

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2009 年 12 月 3 日(03.12.2009)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2009/145200 A1

- (51) 国際特許分類:
H01J 61/35 (2006.01) H01J 65/00 (2006.01)
H01J 61/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/059626
- (22) 国際出願日: 2009 年 5 月 26 日(26.05.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-142911 2008 年 5 月 30 日(30.05.2008) JP
特願 2008-300978 2008 年 11 月 26 日(26.11.2008) JP
特願 2009-092082 2009 年 4 月 6 日(06.04.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社 (Asahi Glass Company, Limited.) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 暁 (WATANABE Satoru) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 和弘 (ITO Kazuhiro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 宮川 直通 (MIYAKAWA Naomichi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 渡辺 一成 (WATANABE Kazunari) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 節郎 (ITO Setsuro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目 1 2 番 1 号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI Shohei et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目 7 番 1 3 号 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FLUORESCENT LAMP

(54) 発明の名称: 蛍光ランプ

(57) Abstract: Provided is a fluorescent lamp, which comprises a discharge space enclosed by glass containing discharge gas, a discharge electrode and a fluorescent element and which contains a mayenite compound in at least a portion of the inner face contacting with the discharge gas. The fluorescent lamp is excellent in the efficiency of an ultraviolet ray emission from the discharge gas and in discharge characteristics such as a discharge starting voltage or a discharge keeping voltage, chemically stable and excellent in resistances to oxidation and sputtering, and can spare the electric power consumption.

(57) 要約: 本発明は、放電ガスを含むガラスで囲まれた放電空間と、放電電極と、蛍光体とを備え、さらに前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部にマイエナイト型化合物を備える蛍光ランプに関する。本発明の蛍光ランプによれば、放電ガスからの紫外線発光の効率が良好で、かつ放電開始電圧や放電維持電圧などの放電特性が良好で、化学的に安定で、耐酸化性にも優れ、耐スパッタ性にも優れ、省電力が可能な蛍光ランプが提供される。



WO 2009/145200 A1

明 細 書

発明の名称： 蛍光ランプ

技術分野

[0001] 本発明は蛍光ランプに関する。

背景技術

[0002] 現在、蛍光ランプは照明、表示装置のバックライト、各種生産工程での光照射などの用途に用いられている。このような蛍光ランプは、通常、放電ガスを含む電子管を有しており、キセノンランプ、水銀ランプ、メタルハライドランプ、冷陰極蛍光ランプ、熱陰極蛍光ランプ、セミホット蛍光ランプ、平面蛍光ランプ、外部電極式希ガス蛍光ランプ、誘電体バリア放電エキシマランプなどが知られている。

[0003] このような蛍光ランプの中で、主としてアーク放電を行う蛍光ランプでは、陽イオン衝撃によって陰極が熱せられて熱電子アーク放電に至るが、点灯開始のための電圧を低減して始動性を向上させるために、陰極材料として、水銀などの発光用ガスの他に始動用ガスとして封入された希ガス（主にアルゴンガス）の励起による二次電子放出係数が大きいものが求められていた。

また、主としてグロー放電を行う蛍光ランプでは、陰極付近に生ずる陰極降下（電位差）が大きく、発光効率が低下するという問題があった。これに対して、前記電子管においては陰極の二次電子放出特性を向上させると上記の陰極降下を低減できるので、二次電子放出係数が大きく、電子管の製造に適した化学的に安定な陰極材料が求められていた。

また、キセノン（X e）ガスを封入した蛍光ランプでは、X e濃度を上げることによって紫外線の発光効率を向上させることができるが、放電電圧が高くなるという問題があり、電子放出特性に優れた電極または誘電体材料が求められていた。従来、電極としてN iやM oが放電電極の材料として用いられてきたが、電子放出特性が不十分であった。これに対して、電極表面に電子放出特性に優れた物質であるセシウム（C s）を配置することが提案さ

れたが（特許文献 1 参照）、十分な電子放出特性が得ることは困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開 2 0 0 1 － 3 3 2 2 1 2 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 本発明は、放電ガスからの紫外線発光の効率が良好で、かつ蛍光ランプにおける放電開始電圧や放電維持電圧などの放電特性が良好で、化学的に安定で、耐酸化性にも優れ、耐スパッタ性にも優れ、省電力が可能な蛍光ランプを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、放電ガスを含むガラスで囲まれた放電空間と、放電電極と蛍光体とを備え、さらに前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部にマイエナイト型化合物を備える蛍光ランプを提供する。

発明の効果

[0007] 本発明の蛍光ランプは、マイエナイト型化合物の電子放出特性が優れているため、紫外線発光の効率が高く、放電効率が高く、放電電圧が低く放電特性が良好で、化学的に安定で、耐酸化性にも優れ、耐スパッタ性にも優れている。

図面の簡単な説明

[0008] [図1] 図 1 は、本発明の一態様である冷陰極蛍光管の概略断面図である。

[図2A] 図 2 A は、本発明の別の態様である液晶用バックライト用外部電極式蛍光ランプの概略外観図である。

[図2B] 図 2 B は、その軸方向における概略断面図である。

[図3] 図 3 は、本発明の別の態様であるコピー機用外部電極式蛍光ランプの概略断面図（斜視図）である。

[図4] 図4は、本発明の別の態様である平面蛍光ランプの概略断面図である。

[図5] 図5は、実施例において測定した、導電性マイエナイトのコレクタ電圧と二次電子放出係数(γ)との関係図である。

[図6] 図6は、オープンセル放電測定装置を説明するための図である。

[図7] 図7は、実施例における放電開始電圧および二次電子放出係数測定結果を示す図である。

[図8] 図8は、実施例における試料Aの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図9] 図9は、実施例における試料Eの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図10] 図10は、実施例における試料Fの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図11] 図11は、実施例における試料Gの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図12] 図12は、実施例における試料Hの陰極降下電圧測定結果を示す図である。

[図13] 図13は、実施例における冷陰極蛍光ランプの発光効率を示す図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明の蛍光ランプについて説明する。

本発明の蛍光ランプは、放電ガスを含むガラスで囲まれた放電空間と、放電電極と蛍光体とを備え、さらに前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部にマイエナイト型化合物を備える蛍光ランプである。

すなわち、本発明の蛍光ランプは、内部に空間を有する管状または容器状のガラス、放電電極、蛍光体およびマイエナイト型化合物を有しており、前記ガラスの内部の空間には放電ガスが満たされ、前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部に前記マイエナイト型化合物を備える蛍光ランプである。

[0010] 本発明の蛍光ランプの形態や各々の構成要素の位置関係は、マイエナイト型化合物の位置以外については特に限定されず、放電電極間に電圧を印加することで管状または容器状のガラスの内部に電界を発生させ、正イオン化した原子を陰極に衝突させて二次電子を放出させ、二次電子を放電ガスに衝突させることで紫外線を発生させ、紫外線を蛍光体によって可視光に変換することで発光させることができるものであればよい。例えば従来公知の蛍光ランプと同様であってよい。例えば両端が密閉されたガラス管であって、その両端の内部または外部に放電電極を有し、内部は放電ガスで充たされており、ガラス管の内面に蛍光体が塗布されており、所定の部位にマイエナイト型化合物を有するものが挙げられる。

[0011] マイエナイト型化合物は、オージェ過程を経たイオン励起の二次電子放出特性、すなわちポテンシャル放出において優れた特性をもつので、低電圧放電中の二次電子放出係数が高い。すなわち、マイエナイト型化合物は電子放出特性、特に低電圧放電中のイオン励起の二次電子放出特性に優れているので、放電開始のための電圧を低減することによって、点灯回路を簡便で安価なものとして、始動性に優れた蛍光ランプを作製できる。

また、熱電子放出においても、通常の金属電極と同程度に良好な熱電子放出特性を示すので、熱陰極型電子管の電極材料としても用いることができる。

特に、マイエナイト型化合物として後述する導電性マイエナイトを放電空間の内部に配置すると、二次電子放出係数が高いので放電ガス（ペニング混合ガス等）の紫外線発光効率が向上し、あわせて放電電圧、陰極降下電圧が低下するという効果も奏する。そして、蛍光ランプが省電力化され、放電用の回路を安価にできる。なお、導電性マイエナイトの仕事関数は概略 2 eV であるので、ポテンシャル放出による二次電子放出係数大きい。

[0012] 本発明の蛍光ランプにおいて放電ガスは特に限定されず、例えば従来公知の放電ガスを用いることができ、不活性ガス等を用いることができる。また、He、Ne、Ar、Kr、XeおよびRnからなる群から選ばれた少なく

とも1種の希ガスを含有することが好ましく、さらに水銀を含有していても良い。

本発明の蛍光ランプにおいて放電電極は、放電空間に放電を生じさせるためのものであって導電材料を含むものである。また、ガラス管の内部に存する場合は二次電子放出係数が大きいことが好ましい。また、スパッタリングに対する耐久性が高いものであることが好ましい。

本発明の蛍光ランプにおいて蛍光体は特に限定されず、例えば従来公知のものを用いることができる。例えば希土類蛍光体やハロリン酸系蛍光体が挙げられる。具体的には $Y_2O_3:Eu$ 、 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ 、 $LaPO_4:Ce, Tb$ 、 $Zn_2SiO_4:Mn$ 、 $Y_2SiO_4:Tb$ 、 $(Sr, Ca, Ba, Mg)_5(PO_4)_3Cl:Eu$ 、 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu, Mn$ などが挙げられる。

[0013] 本発明の蛍光ランプは内部にマイエナイト型化合物を備える。具体的には前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部にマイエナイト型化合物を備える。ここで内面とは、放電ガスと接している面を意味するものとし、具体的にはガラス管およびガラス管内部に存する放電電極、蛍光体、その他の物（例えば誘電体層）における前記放電ガスと接している表面を意味するものとする。マイエナイト型化合物はこのような内面の上に（例えば層状で）存在していてもよいし、このような内面を形成していてもよい。すなわちガラス管、ガラス管内部に存する放電電極、蛍光体、誘電体層に（例えば粒子状で）含まれており、内面に露出しているものであってもよい。マイエナイト型化合物はこのような内面の少なくとも一部に存在するので、マイエナイト型化合物も放電ガスに接することとなる。そして、放電ガス中で発生したイオンまたは電子が前記マイエナイト型化合物に衝突するので、前記マイエナイト型化合物から二次電子が放出される。

[0014] マイエナイト型化合物について説明する。

本発明においてマイエナイト型化合物とは、ケージ（籠）構造を有する $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ （以下「C12A7」ともいう。）およびC12A7と

同等の結晶構造を有する化合物（同型化合物）であることが好ましい。

そして、そのケージの中に酸素イオンを包接しており、 $C_{12}A_7$ 結晶格子の骨格と骨格により形成されるケージ構造が保持される範囲で、骨格またはケージ中の陽イオンまたは陰イオンの一部が置換された化合物であってもよい。このケージ中に包接されている酸素イオンを、通例に従い、以下ではフリー酸素イオンともいう。

また、本発明においてマイエナイト型化合物は、フリー酸素イオンの一部または全てが電子で置換され、または置換された電子の一部がさらに陰イオンで置換されたものであってもよい。また、このようにフリー酸素イオンの一部または全てが電子で置換されて、電子密度が $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上となったものであることが好ましい。このような電子密度となったマイエナイト型化合物を、本発明では「導電性マイエナイト」ともいう。

また、本発明においてマイエナイト型化合物は、Ca、AlおよびO（酸素）からなる $C_{12}A_7$ 結晶の結晶構造を有している限り、Ca、AlおよびOから選ばれる少なくとも1種の原子の一部ないし全部が他の原子や原子団に置換されていてもよい。例えばCaの一部はMg、Sr、Baなどの原子で置換されていてもよく、Alの一部はSi、Ge、BまたはGaなどで置換されていてもよい。前記マイエナイト型化合物が、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、これらの混晶化合物またはこれらの同型化合物であることが好ましい。また、フリー酸素の少なくとも一部が、前記フリー酸素よりも電子親和力が小さい原子の陰イオンで置換されていてもよい。

陰イオンとしてはハロゲンイオン、水素陰イオン、酸素イオン、水酸イオンなどが挙げられる。

[0015] 前記マイエナイト型化合物として、具体的には下記の（１）～（４）などの化合物が例示されるが、これらに限定されない。

（１） $C_{12}A_7$ 化合物の骨格のCaの一部がマグネシウムやストロンチウムに置換された混晶である、カルシウムマグネシウムアルミネート（ Ca_{1-y}M

$g_y)_{12}A_{14}O_{33}$ やカルシウムストロンチウムアルミネート $Ca_{12-z}Sr_zAl_{14}O_{33}$ 。なお、 y や z は 0.1 以下が好ましい。

(2) シリコン置換型マイエナイトである $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{35}$ 。

(3) ケージ中のフリー酸素イオンが H^- 、 H_2^- 、 H^{2-} 、 O^- 、 O_2^- 、 OH^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 S^{2-} または Au^- などの陰イオンによって置換された、例えば、 $Ca_{12}Al_{14}O_{32} : 2OH^-$ または $Ca_{12}Al_{14}O_{32} : 2F^-$ 。このようなマイエナイト型化合物は、耐熱性が高いため、 $400^\circ C$ を超えるような封着などを必要とする蛍光ランプの製造に適している。

(4) 陽イオンと陰イオンがともに置換された、例えばワダライト $Ca_{12}Al_{10}Si_4O_{32} : 6Cl^-$ 。

[0016] 前記導電性マイエナイトの電子密度は $1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることがより好ましく、 $1.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることがさらに好ましい。二次電子放出能がより高くなり、紫外線発光効率がより向上し、放電電圧がより低下するからである。また、電子密度が高すぎると、前記導電性マイエナイトの製造が煩雑となるので、 $7.0 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることが好ましく、 $4.6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることがより好ましく、 $2.3 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0017] 前記導電性マイエナイトの電子密度は、電子スピン共鳴装置を用いて測定したスピン密度の測定値を意味する。ただし、ここでのスピン密度の測定値が 10^{19} cm^{-3} を超えた場合は、導電性マイエナイトのケージ中の電子による光吸収の強度を分光光度計を用いて測定し、 2.8 eV での吸収係数を求めた後、この吸収係数が電子密度に比例することを利用して、導電性マイエナイトの電子密度を定量することができる。また、導電性マイエナイトが粉末等であり、光度計によって透過スペクトルを測定し難い場合、積分球を使用して光拡散スペクトルを測定し、クベルカムンク法によって求めた値から導電性マイエナイトの電子密度を定量できる。

[0018] 本発明の蛍光ランプにおけるマイエナイト型化合物を備える部分、例えば

誘電体層や放電電極におけるマイエナイト型化合物を含む部分やマイエナイト型化合物自体は、二次電子放出係数 γ が0.05以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましく、0.2以上であることがさらに好ましい。二次電子が多いと放電ガス中で、放電ガス分子または原子の電離が容易となり、放電開始電圧が低下したり、陰極効果電圧が低減されるからである。例えば放電ガスがXeを含む場合であると、二次電子によって、より低い印加電圧で、Xe原子が電離して、放電プラズマが生成する結果、Xeからの紫外線放出が行われることにより、紫外線発光の効率が向上する。そして、蛍光ランプの発光効率が高いなど、良好な放電特性の蛍光ランプを得ることができる。

ここで、二次電子放出係数 γ は導電性マイエナイトの電子密度を調整することで調整することができる。例えば電子密度を $1.0 \times 10^{19} / \text{cm}^3$ とすると、イオンのエネルギーを600 eVとしたときに、Xeイオンの二次電子放出係数 γ を0.15とすることができる。また、例えば電子密度を $1.0 \times 10^{21} / \text{cm}^3$ とすると、二次電子放出係数 γ を0.18とすることができる。

[0019] 前記マイエナイト型化合物は、例えば、以下のように製造することができる。

初めに炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを、CaOおよびAl₂O₃の酸化物換算のモル比で12:7程度（例えば11.8:7.2~12.2:6.8）となるように調合し、常温、常圧の空气中で1200~1350℃程度の温度で6時間程度保持し、固相反応させた後室温まで冷却する。このようにしてマイエナイト型化合物を製造することができる。

[0020] また、さらに、以下のような処理を行うことで導電性マイエナイトを製造することができる。

上記のようにして得られたマイエナイト型化合物の焼結物をタングステンカーバイド製遊星ミルなどを用いて粉碎した後、加圧成形してペレット状にし、再び1200~1350℃に加熱して焼結体を得る。次に得られた焼結

体をカーボン、金属チタン、金属カルシウム、金属アルミニウム等の粉末または破片状の還元剤と共に蓋付き容器に入れ、容器内を低酸素分圧に保った状態で、 $600 \sim 1415^{\circ}\text{C}$ に保持し、その後冷却すると導電性マイエナイト粒子を得ることができる。この温度が 1415°C 以下であるとマイエナイト型化合物が熔融し難く、安価な装置で処理できるので好ましい。 600°C 以上であると、マイエナイト型化合物のケージ中からフリー酸素イオンを引き抜く反応の速度が比較的速く、導電性マイエナイトを比較的早く得られるので好ましい。カーボン、金属チタン、金属カルシウム、金属アルミニウム等の還元剤からなる蓋付き容器（例えばカーボン製の蓋付き容器）に前記焼結体を入れて処理しても、同様に導電性マイエナイトを得ることができる。また、ここで容器内の酸素分圧を調整することで、得られる導電性マイエナイトの電子密度を調整することができる。

[0021] 次に、本発明の蛍光ランプの好ましい実施態様について図を用いて説明する。

[0022] <冷陰極蛍光管（CCFL）>

図1は本発明の蛍光ランプの実施態様の1つである冷陰極蛍光管を示す概略断面図である。図1に示す態様を、以下では態様1ともいう。

図1に示す冷陰極蛍光管11は、管状のガラス管12の両端に放電電極13が封着され、ガラス管12内の放電空間15には水銀を含む希ガスである放電ガス16が封入されて構成され、ガラス管12の内面には蛍光体14が塗布されている。また、放電電極13はカップ131とリード線132とからなるものであり、カップ131は円筒状であって末端部が円錐状で、当該末端部においてリード線132と溶接等され電氣的に繋がっている。リード線132は、図1に示すようにガラス管12の内部から外部まで出ている。

そして、放電ガス16と接する内面、具体的には蛍光体14の表面およびカップ131の表面に層状のマイエナイト型化合物17が配置されている。

[0023] 本発明の蛍光ランプの一態様である冷陰極蛍光管は、図1に示した態様1と異なるものであってもよい。例えばマイエナイト型化合物は図1に示した

部分の一部だけ存在していてもよい。例えば蛍光体 14 の表面には存在せず、カップ 131 の内壁のみにマイエナイト型化合物が存在していてもよい。また、例えばカップ 131 は末端部が半球状のものであってもよく、また筒状、棒状、線状、コイル状、中空状のものであってもよい。また、マイエナイト型化合物 17 は放電ガス 16 に接する内面であれば、蛍光体 14 およびカップ 131 以外の部分（ガラス管 12、リード線 132）に配置されていてもよい。また、マイエナイト型化合物 17 はカップ 131 やリード線 132 に含まれており、それらを構成する材料の一部になっていることが好ましい。すなわち、放電ガスと接する内面の少なくとも一部に蛍光体が配置され、前記放電空間内に一对の前記放電電極が対向配置され、前記放電電極が前記マイエナイト型化合物を含む蛍光ランプであることが好ましい。また、マイエナイト型化合物 17 は蛍光体 14 やガラス管 12 に含まれており、それらを構成する材料の一部になってもよい。

[0024] また、冷陰極蛍光管の大きさは特に限定されない。例えば外径が 2.0 ～ 5.0 mm 程度で、軸方向の全長が 300 ～ 2000 mm 程度のものが挙げられる。

[0025] また、放電電極 13 は中空の金属製円筒であるカップ 131 を有し、さらにカップ 131 がマイエナイト型化合物 17 で被覆されていることが好ましい。このように円筒形状とすることで、マイエナイト型化合物 17 の保持面積を大きくすることができるためである。さらにカップ 131 の内壁のみがマイエナイト型化合物 17 で被覆されていると好ましい。中空状のカップ 131 においては、主としてカップ 131 の内側で放電が起こるためである。このように円筒状のカップ 131 の内側のみを被覆すると、放電時にスパッタリングが生じた場合に、放電ガス 16 やガラス管 12 を汚染することがない。

[0026] また、放電電極（態様 1 の場合であればカップ 131 およびリード線 132）は、焼結して作製したマイエナイト型化合物を含有する金属であってよく、放電電極がバルク体のマイエナイト型化合物であってもよい。このよう

な構造とするとスパッタ耐性に優れた放電電極となる。このとき十分な放電効率を得るためには、マイエナイト型化合物の導電率は 10^{-3} S/cm 以上とすることが好ましい。マイエナイト型化合物は、セラミック材料であるので、ガラスとの封着特性に優れており、このような構造も作製が可能である。

[0027] このような冷陰極蛍光管の製造方法は特に限定されない。例えば通常用いられるウェットプロセスによって、粉末状のマイエナイト型化合物を溶媒等と混合した後、スプレーコートやディップコートを用いて所望の箇所に塗布する方法を用いたり、真空蒸着、電子ビーム蒸着、スパッタリング、溶射などの物理蒸着法を用いてマイエナイト型化合物を放電ガスと接する内部の少なくとも一部に付ける。具体的には、例えば蛍光体、溶媒およびバインダーからなるスラリーを調製し、ディップコートなどによりガラス管の内壁に塗布した後、 $200\sim 800^{\circ}\text{C}$ で $20\sim 30$ 分間保持する熱処理を行ってバインダーを除去することで、ガラス管内壁に蛍光体を配置する。蛍光体にマイエナイト型化合物を含有させる場合には、上記スラリーにマイエナイト型化合物粉末を混合すればよい。

[0028] ここで粉末状のマイエナイト型化合物を得るためには、例えばマイエナイト型化合物を金属やセラミックスなどのハンマ、ローラまたはボールなどを用いて材料に機械的に圧縮およびせん断および摩擦力を加えて粉碎する。この際、タングステンカーバイドのボールを使った遊星ミルを用いると、マイエナイト型化合物の粗粒に異物が混入せず、 $50\mu\text{m}$ 以下の粒径を持つ粗粒にすることが可能である。このようにして得られたマイエナイト型化合物は、ボールミルやジェットミルを用いて平均粒径 $20\mu\text{m}$ 以下のさらに細かい粒子に粉碎することが可能である。これらの $20\mu\text{m}$ 以下の粒子を有機溶媒またはビヒクルと混合してスラリーまたはペーストを作製することも可能であるが、 $50\mu\text{m}$ 以下に粗粉碎したマイエナイト型化合物を有機溶媒と混合してビーズ粉碎を行うと、より細かい、円換算径が $5\mu\text{m}$ 以下のマイエナイト型化合物粉末の分散した分散溶液が作製できる。ビーズ粉碎には、例えば酸化ジルコニウムビーズを用いることができる。また、上記粉碎時に溶媒と

して、炭素原子数が１もしくは２の水酸基を有する化合物である、例えばアルコール類、エーテルを使用した場合、マイエナイト型化合物がこれらと反応し、分解してしまうおそれがある。このためアルコール系またはエーテル系の溶媒としては、炭素原子数３以上のものが好ましい。これらを用いると粉砕が容易に行えるのでこれらの溶媒を単独または混合して用いられる。

[0029] 粉末状のマイエナイト型化合物を、上記のようなウェットプロセスや物理蒸着法等の方法や、CVD等の化学蒸着法やゾルゲル法を適用して冷陰極蛍光管における所望の箇所に塗布した後、当該冷陰極蛍光管を低酸素分圧の雰囲気中で500～1415℃に保持すると、粉末状のマイエナイト型化合物の付着性が良好となり好ましい。また、このような熱処理を行うと、マイエナイト型化合物が導電性となり高い電子放出特性を発現するので好ましい。

[0030] このような熱処理においては、酸素分圧を、下記式（a）で示される P_{O_2} よりも低くすることが好ましい。式（a）においてTは雰囲気ガス温度であり、酸素分圧（ P_{O_2} ）の単位はPaである。

$$P_{O_2} = 1.0^5 \times \exp \left[\left\{ -7.9 \times 10^4 / (T + 273) \right\} + 14.4 \right] \dots$$

式（a）

[0031] また、上記の粉末状のマイエナイト型化合物に代えて、マイエナイト型化合物と同等の組成を有する原料混合粉、仮焼粉、ガラス、非晶質物の粉末、すなわち粉末状のマイエナイト型化合物の前駆体を用いて同様に処理すると、前記熱処理の過程でマイエナイト型化合物を得ることができ、作製工程を少なくすることができるので好ましい。この場合、前記冷陰極蛍光管を低酸素分圧の雰囲気中で保持する温度は、上記と同様に500～1415℃であってよいが、800～1415℃とすることが好ましく、950～1300℃とすることがより好ましい。

なお、ここで用いる原料混合粉としては、C12A7化合物を構成する単体元素の化合物、例えば炭酸カルシウム、酸化アルミニウムを所定の組成比で混合して用いてもよく、また、CaとAlとの比が例えば3：1や1：1のカルシウムアルミネート化合物を用いてもよい。また、2種以上のCa／

A l 比のカルシウムアルミネート化合物を用いてもよい。

[0032] なお、放電電極を作製するには、ニッケル、モリブデン、タングステンなど金属部材で円筒状に形成されたカップにレーザー溶接、抵抗加熱などの方法でリード線を取り付けた後、カップにディップコート、スプレーコートなどでマイエナイト型化合物を含有するスラリーを塗布した後、80～500℃に保持する。このとき雰囲気の不活性ガスまたは真空とすることでマイエナイト型化合物の特性劣化を防ぐことができるが、空气中で保持することも可能である。

[0033] ここで放電電極が多孔質体であると、マイエナイト型化合物の付着性が高まり、耐久性が向上するので好ましい。

[0034] このようにして得たマイエナイト型化合物が配置された放電電極等を、ガラス管に挿入して、封着した後、Ti-Hg合金などからなるHgゲッターを挿入し、ガラス管内部を排気した後、ArやNeなどの希ガスを封入する。その後、熱処理によるゲッター活性化を行い、Hgガスを放出させる。

このようにして冷陰極蛍光管を得ることができる。

[0035] マイエナイト型化合物が配置された放電電極がプラズマに暴露されると、マイエナイト型化合物は導電性マイエナイトに変化して電子放出特性が向上するため好ましい。プラズマがマイエナイト型化合物の結晶体の表面に接触することより（すなわち、プラズマ処理により）、マイエナイト化合物の結晶体の主に表面部分が導電性マイエナイトに変化する。プラズマ処理の条件により導電性マイエナイトに変化する部分の表面からの深さが変化する。表面部分のみが導電性マイエナイトに変化したマイエナイト型化合物の結晶体として使用することができる。

[0036] このようなプラズマとしては、希ガス中で生成した放電プラズマを用いることが簡便なため好ましい。希ガスとしてはアルゴン、キセノン、ヘリウム、ネオンおよびクリプトンから選ばれる少なくとも1種の希ガスを使用できる。アルゴン、キセノンおよびそれらの混合ガスがより好ましく、アルゴンがさらに好ましい。希ガスは、他の不活性なガスと併用することもできる。

[0037] プラズマ処理としてはグロー放電により発生させたプラズマを用いた処理が好ましい。

この場合の雰囲気圧力としては、通常のグロー放電プラズマが発生する圧力、すなわち0.1～1000Pa程度の圧力が好ましい。このような圧力となるように、雰囲気中に導入されるガスの流量を調節することが好ましい。

グロー放電を用いたプラズマ処理としては、例えばスパッタ装置を用いたプラズマ処理が挙げられる。スパッタ装置のターゲットにマイエナイト型化合物の結晶体を使用してスパッタ処理を行うことにより、発生したプラズマがターゲットであるマイエナイト型化合物の結晶体に接触し、その表面が導電性マイエナイトに変化する。このようなプラズマ処理法では、マイエナイト型化合物中のフリー酸素イオンが、選択スパッタリングにより効果的に電子に置換される。

[0038] <外部電極式蛍光ランプ（E E F L）>

次に図2Aおよび図2Bを用いて説明する。

図2Aおよび図2Bは本発明の蛍光ランプの実施態様の1つである外部電極式蛍光ランプを示す概略図である。図2Aは概略外観図であり、図2Bは軸方向における概略断面図である。図2Aおよび図2Bに示す態様を、以下では態様2ともいう。

[0039] 図2Aおよび図2Bに示す外部電極式蛍光ランプ21は、放電ガス26を含むガラス管22で囲まれた放電空間25と、放電電極23と、蛍光体24とを備え、さらに放電ガス26と接する内面に層状のマイエナイト型化合物27を備える蛍光ランプであって、放電空間25を囲むガラス管22の外面の両端部に一对の放電電極23（23a、23b）が配置され、放電ガス26と接する内面の少なくとも一部に蛍光体24およびマイエナイト型化合物27が配置されたものである。

[0040] ここで放電電極23はガラス管22の両端部の外表面に設けられた導電性を有する膜状の外部電極である。態様2では外部電極は、図2Aおよび図2Bに示すように、ガラス管22の端部外周面にその全周にわたって形成され

ている。外部電極は、ガラス管 2 2 の内部空間に放電を発生させるための外部電源に、例えばリード線とクリップ端子を介して接続される。そして、外部電極に高周波電圧を印加することによって、外部電極式蛍光ランプ 2 1 は点灯する。

[0041] マイエナイト型化合物 2 7 は、ガラス管 2 2 の内壁において、一方の放電電極（放電電極 2 3 a）がガラス管 2 2 を被覆する部分のガラス管 2 2 の内壁部と、この内壁部から他方の放電電極（放電電極 2 3 b）の方向に 3 0 m m の領域に、配置されることが好ましい。また、放電電極 2 3 b とマイエナイト型化合物 2 7 の好ましい配置は放電電極 2 3 a と同様である。

マイエナイト型化合物 2 7 をこのように配置すると、イオンのフラックスが多い領域が、スパッタリング耐性に優れたマイエナイト型化合物により被覆されるので、ランプの寿命が長くなるほか、良好な二次電子放出効果が得られ、発光効率が向上し、さらに放電開始電圧が低下する。

[0042] 本発明の蛍光ランプの実施態様の 1 つである外部電極式蛍光ランプは、図 2 A および図 2 B に示す態様 2 と異なるものであってもよい。

例えば、図 2 A および図 2 B に示すような両端が開放された円筒状の放電電極（外部電極）でなく、ガラス管 2 2 の封止部分にわたって電極を形成してもよい。また、図 2 A および図 2 B に示すような直管型のガラス管 2 2 ではなく、種々の形状のものとすることができ、例えば L 字形状や U 字形状であってもよい。また、ガラス管 2 2 の全長、外径および内径は特に限定されるものではなく、例えば外径 4 m m 、内径 3 m m のものなどを使用できる。また、ガラス管 2 を構成するガラス材料は特に限定されるものではない。

[0043] 外部電極式蛍光ランプの製造方法は特に限定されず、例えば従来公知の方法で製造することができる。例えば、ガラス管の内面に蛍光体およびマイエナイト型化合物を含むペーストを塗布、乾燥後、焼成した後、通常の方法で封止し、内部に水銀が析出されたガラス管の端部の外表面に有機金属ペースト等を塗付、焼成して放電電極（外部電極）を形成する。そして、通常の方法でガラス管の内部の放電空間に析出された水銀を拡散する。

また、例えば、蛍光体、溶媒およびバインダーからなるスラリーを調製し、ディップコートなどによりガラス管の内壁に塗布した後、乾燥、焼成を行って、バインダーを除去して、ガラス管内壁に蛍光体を配置する。このガラス管の一方の端部を封止した後、もう一方の端部側に水銀放出合金を挿入し、排気した後、希ガスを導入して封止する。次に水銀放出合金を高周波加熱して水銀を放出させたあと、水銀放出合金の挿入部よりも内側の位置で封止する。このガラス管の外表面に一对の放電電極を形成することにより、外部電極式蛍光ランプが完成する。放電電極は導電性テープによってガラス管外表面を被覆するか、金属ペーストをスクリーン印刷や転写印刷などにより塗布した後、焼成して形成する。

[0044] また、蛍光体上にマイエナイト型化合物を配置するには、マイエナイト型化合物を含有するスラリーを蛍光体の内面上に塗布することで可能となる。また、マイエナイト型化合物を含有するスラリーをガラス管に塗布した後に、蛍光体、溶媒およびバインダーからなるスラリーを塗布することにより、ガラス管の内面上にマイエナイト型化合物が配置され、蛍光体がマイエナイト型化合物を被覆する構造とすることもできる。蛍光体にマイエナイト型化合物を含有させる場合には、上記スラリーにマイエナイト型化合物粉末を混合すればよい。

[0045] 図3は上記で説明した外部電極式蛍光ランプであって、別の態様を示す概略図である。

図3に示す態様の外部電極式蛍光ランプは開口部（アパーチャ： α ）を有しており、主としてコピー機等に用いられる。

図3に示す態様を、以下では態様3ともいう。

[0046] 図3に示す外部電極式蛍光ランプ31は、放電ガス36を含むガラス32で囲まれた放電空間35と、放電電極33と、蛍光体34とを備え、全体がチューブ39に囲われた蛍光ランプであって、放電空間35を囲む管状のガラス32の外面に一对の放電電極33（33a、33b）が配置され、放電ガス36と接する内面の少なくとも一部に、粒子状のマイエナイト型化合物

を含む蛍光体 3 4 が配置されたものである。

[0047] 本発明の外部電極式蛍光ランプにおいては、マイエナイト型化合物が配置されたとき、その投影面積がガラス管内壁の面積の 30%以下とすることが、光取り出しの効率が向上するため好ましい。この投影面積は、20%以下であることがより好ましく、10%以下であることがさらに好ましい。

このような領域にマイエナイト型化合物が備えられると、マイエナイト型化合物からの電子放出効果によって、外部電極式蛍光ランプの放電開始電圧が低下し、発光効率が増大する。特に好ましい実施形態の 1 つでは、前記放電ガスは Xe を含む混合ガスである。この場合、前記 Xe の濃度は 20%超であることが好ましい。マイエナイト型化合物は、Xe 励起の二次電子放出特性に優れるので、放電ガス中の Xe 濃度が大きいほど放電開始電圧低下の効果が顕著となる。

[0048] <平面蛍光ランプ (FFL)>

図 4 は本発明の蛍光ランプの実施態様の 1 つである平面ランプを示す概略断面図である。図 4 に示す態様を、以下では態様 4 ともいう。

[0049] 図 4 に示す平面蛍光ランプ 4 1 は、放電ガス 4 6 を含むガラス容器 4 2 で囲まれた放電空間 4 5 と、放電電極 4 3 と、層状の蛍光体 4 4 とを備え、さらに放電ガス 4 6 と接する内面に層状のマイエナイト型化合物 4 7 を備える蛍光ランプであって、ガラス容器 4 2 の 2 つの主面である前面ガラス基板 4 2 1 および背面ガラス基板 4 2 2 が放電空間 4 5 を介して対向しており、放電電極 4 3 a および放電電極 4 3 b が背面ガラス基板 4 2 2 の表面に形成されており、放電電極 4 3 が誘電体層 4 8 に被覆されており、誘電体層 4 8 に層状のマイエナイト型化合物 4 7 がついた蛍光ランプである。

[0050] 本発明の蛍光ランプの実施態様の 1 つである平面蛍光ランプは、図 4 に示す態様 4 と異なるものであってもよい。

例えば、放電電極 4 3 は前面ガラス基板 4 2 1 または背面ガラス基板 4 2 2 の少なくとも一方の表面に形成されていてよい。すなわち、放電電極 4 3 は前面ガラス基板 4 2 1 および／または背面ガラス基板 4 2 2 の表面の少な

くとも一部に形成されていてよい。また、マイエナイト型化合物 4 7 はガラス容器 4 2 で囲まれた放電空間 4 5 の前面ガラス基板 4 2 1 の内面上に配置された蛍光体 4 4 に含有されていてもよい。また、マイエナイト型化合物 4 7 は誘電体層 4 8 に含有されていてもよく、誘電体層 4 8 の表面上に配置されていてもよい。

[0051] 平面蛍光ランプの製造方法は特に限定されず、例えば従来公知の方法で製造することができる。例えば、背面ガラス基板 4 2 2 の表面上に、導電材料からなる一組の放電電極 4 3 を形成した後、誘電体層 4 8 をガラスフリットなどを用いて形成する。また、マイエナイト型化合物 4 7、蛍光体 4 4、溶媒およびバインダーからなるスラリーを調製し、スプレーコートまたはスクリーン印刷などの方法より前面ガラス基板 4 2 1 の内壁に塗布した後、乾燥、焼成を行ってバインダーを除去して、ガラス容器の内面上にマイエナイト型化合物 4 7 が含有された蛍光体 4 4 を形成する。そして、前面ガラス基板 4 2 1 と背面ガラス基板 4 2 2 を封着した後、Ne と Xe の混合ガスなどの希ガスを封入することにより、平面蛍光ランプを得ることができる。

[0052] またマイエナイト型化合物 4 7 が誘電体層 4 8 上に配置された平面蛍光ランプ 4 1 を作製するには、背面ガラス基板 4 2 2 上に、導電材料からなる一組の放電電極 4 3 を形成した後、誘電体層 4 8 をガラスフリットなどを用いて形成し、マイエナイト型化合物 4 7 を含有するペーストまたはスラリーをスクリーン印刷、スピコート、スプレーコートなどを用いて塗布し、その後 80 ～ 500℃ に保持する。このとき雰囲気の不活性ガスまたは真空とすることでマイエナイト型化合物 4 7 の特性劣化を防ぐことができるが、空气中で保持することも可能である。その後、蛍光体、溶媒およびバインダーからなるスラリーを調製し、スプレーコートまたはスクリーン印刷などの方法により前面ガラス基板 4 2 1 の内壁に塗布した後、乾燥、焼成を行ってバインダーを除去して、ガラス容器 4 2 の内側表面にマイエナイト型化合物 4 7 が含有された蛍光体 4 4 を形成する。前面ガラス基板 4 2 1 と背面ガラス基板 4 2 2 を封着した後、放電ガス 4 6 として Ne と Xe の混合ガスなどの希

ガスを封入して、平面蛍光ランプ 4 1 を得ることができる。

[0053] また、膜状のマイエナイト型化合物を誘電体層の表面に形成するためには、マイエナイト型化合物の粉末を溶媒と混合しスラリーまたはペースト状にし、誘電体層上に塗布し、焼成することによって得ることができる。塗布方法としては、スプレーコート、ダイコート、ロールコート、ディップコート、カーテンコート、スピンコート、グラビアコートなどが挙げられるが、スピンコート、スプレーコートが粉末密度をより簡便かつ的確に操作できる点から特に好ましい。塗布膜の好ましい焼成条件は、スラリーの成分の有機物が分解し、マイエナイト型化合物が薄膜層と十分に固着される $100 \sim 800^{\circ}\text{C}$ が好ましい。

マイエナイト型化合物として導電性マイエナイトを用いる場合には、導電性マイエナイトの酸化作用が促進されないような温度が好ましい。その際には、 $100 \sim 600^{\circ}\text{C}$ の温度範囲が好ましい。また、焼成時間は 10 分程度が好ましい。

[0054] 本発明では、オープンセル放電測定を行い放電開始電圧、陰極降下電圧、二次電子放出係数 γ を測定できる。

オープンセル放電測定装置は例えば図 6 に示す態様である。オープンセル放電測定装置では、真空チャンバ内で 2 つの試料（試料 1、試料 2）を対向させ、Ar または Xe などの希ガスを導入したのち、両試料間に交流または直流電圧を印加する。そして、試料間に放電を生じさせ、放電開始電圧、陰極降下電圧、二次電子放出係数 γ を測定することができる。

実施例

[0055] 以下、実施例によって本発明を説明する。

（Al 還元バルク電子密度 $10^{21}/\text{cm}^{-3}$ の γ ）

炭酸カルシウムと酸化アルミニウムをモル比で 12 : 7 となるように混合して、大気中で 1300°C で 6 時間保持し $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物を作製した。この粉末を 1 軸プレス機を用いて成型体とし、該成型体を空気中で 1350°C で 3 時間保持して、焼結体を作製した。この焼結体は白色であり

、電流電圧計を用いて導電性を測定したところ、導電性は示さない絶縁体であった。この焼結体を金属アルミニウムと一緒に蓋付きアルミナ容器に入れ、真空炉中で 1300°C まで昇温して10時間保持した後、室温まで徐冷した。得られた熱処理物は黒茶色を呈し、X線回折測定によりマイエナイト型化合物であることが確認された。日立製U3500を用いて測定した光吸収スペクトルから、電子密度が $1.4 \times 10^{21} / \text{cm}^{-3}$ であることがわかった。*van der Pauw*の方法により $120 \text{ S} / \text{cm}$ の電気伝導率を有することがわかった。また、得られた熱処理物の電子スピン共鳴（以下ESR）シグナルをJEOL社 JES-TE300で測定したところ、 $10^{21} / \text{cm}^3$ 超の高い電子濃度の導電性マイエナイト型化合物に特徴的な g 値 1.994 を有する非対称形であることがわかった。ここで得られたものは導電性マイエナイトであり、以下試料Aともいう。

[0056] 次に試料Aを、二次電子放出特性測定装置内にターゲットとして設置した。装置内の真空度を約 10^{-5} Pa として、 Ne^{+} または Xe^{+} を、加速電圧 600 eV として照射したところ、図5に示すような二次電子放出特性が得られた。コレクタ電圧が概略 70 V 以上のとき γ 値が飽和することから、放出された二次電子のすべてが捕獲されたことを示している。図5に示すように、このときの二次電子放出係数 γ の値は、コレクタ電圧が 70 V で、 Ne^{+} 励起による場合は 0.31 で、 Xe^{+} 励起による場合は 0.22 であった。

[0057] 次に、図6に示すオープンセル放電測定装置を用いて、試料Aの放電開始電圧、二次電子放出係数および陰極降下電圧を測定した。

[0058] <放電開始電圧測定試験（その1）>

初めに、陰極として試料Aおよび陽極として金属Moを、約 0.4 mm の間隔で対向させた状態で真空チャンバ内に設置した。ここで陰極および陽極の設置には、シリカガラス製の試料用治具を用いた。次に、真空チャンバ内を約 10^{-4} Pa まで排気した後、キセノンガスを導入した。そして、 1 kHz の交流電圧を印加して放電開始電圧を測定したところ、 Pd 積が約 $1.05 \text{ torr} \cdot \text{cm}$ のとき 308 V であった。ここで、 P は真空チャンバ内のガ

ス圧、 d は陰極－陽極間の距離である。

次に、陰極と陽極とを入れ換えて（すなわち、陰極として金属Moを用い、陽極として試料Aを用いて）、同様の測定を行った。その結果、同一のPd積のときの放電開始電圧は334Vであった。これより、試料Aを陰極として用いることで26Vの電圧低減効果が得られることが分かった。

[0059] <二次電子放出係数測定試験（その1）>

次に、上記のように陰極として試料Aまたは金属Moを用いた場合の各々について、圧力を種々変化させて、図7に示すようなパッシェンカーブを得た。パッシェンの法則から、試料Aの二次電子放出係数（ $\gamma_{Mo}(Xe)$ ）と、金属Moの二次電子放出係数（ $\gamma_A(Xe)$ ）との比（ $\gamma_A(Xe)/\gamma_{Mo}(Xe)$ ）を求めたところ、2.0であった。

[0060] <陰極降下電圧（その1）>

次に、上記のように陰極として試料Aまたは金属Moを用いた場合の各々について、陰極－陽極間電圧の時間変化を測定した。その結果、試料Aを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約308Vであった（図8参照）。また、ガス圧および陰極－陽極間距離を全く同様として、金属Moを陰極として用いた場合は、陰極降下電圧は約318Vであった。これより試料Aを陰極として用いると陰極降下電圧が低減されることが分かった。

[0061] <放電開始電圧測定試験（その2）>

次に、キセノンガスに代えてアルゴンガスを導入して、上記の放電開始電圧測定試験（その1）と同様に放電開始電圧を測定した。その結果、Pd積が約0.89 torr・cmのとき、試料Aを陰極として用いた場合の放電開始電圧は238V、金属Moを陰極として用いた場合の放電開始電圧は256Vであり、18Vの電圧低減効果が得られることが分かった。

[0062] <二次電子放出係数測定試験（その2）>

同様にキセノンガスに代えてアルゴンガスを導入して、上記の二次電子放出係数測定試験（その1）と同様の操作を行った。そして、試料Aおよび金属Moについてパッシェンカーブを得た。その結果、 $\gamma_A(Ar)/\gamma_{Mo}$

(A_r)の値は1.8であった。

[0063] <陰極降下電圧（その2）>

同様にキセノンガスに代えてアルゴンガスを導入して、上記の陰極降下電圧（その1）と同様の操作を行った。その結果、試料Aを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約216Vであり、金属Moを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約224Vであった。

これより、試料Aを陰極として用いると陰極降下電圧が低減されることが分かった。

[0064] 試料A（導電性マイエナイト）を用いて、図1～図4を用いて説明した態様1～4に係る蛍光ランプを製造する。これらの態様の本発明の蛍光ランプは、マイエナイト型化合物の電子放出特性が優れているため、紫外線発光の効率が高く、放電効率が高く、放電電圧が低く放電特性が良好で、化学的に安定で、耐酸化性にも優れ、耐スパッタ性にも優れている。

[0065] 次に、粉末状のマイエナイト型化合物である試料を作成し、上記と同様の試験を行った。

[0066] 初めに、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムをモル比で12：7となるように混合して、大気中で1300℃で6時間保持しC12A7化合物を作製した。この粉末を1軸プレス機を用いて成型体とし、該成型体を、空気中で、1350℃で3時間保持して、焼結密度が99%超の焼結体を作製した。この焼結体は、白色で、導電性を示さない絶縁体であった。この焼結体を蓋付のカーボン坩堝内に保持した後、窒素を通じた管状炉に入れ、1300℃で3時間保持した後、室温まで冷却した。得られた化合物は、緑色を呈していた。該化合物について、X線回折、光拡散反射スペクトル、ESRの測定を行って、該化合物が、約 $1.0^{20}/\text{cm}^3$ の電子濃度を有する導電性マイエナイトであることを確認した（以下、試料Bともいう）。

[0067] 次に、この導電性のマイエナイト型化合物を、2-プロパノールおよび直径0.1mmの酸化ジルコニアビーズとともに粉碎容器に入れた。これら質量比は試料B：2-プロパノール：酸化ジルコニアビーズ＝1：9：75と

した。この粉碎容器を600回転／時の回転速度で24時間保持した後、内容物をろ過して試料Bを含むスラリーを作製した。また、遠心沈降機を用いて当該スラリー中における試料Bの濃度を調整し、スラリーAを得た。このスラリーAにおける導電性マイエナイト（試料B）の平均粒径を粒径分布測定装置（Microtrac社製、UPA150）を用いて測定しところ、800nmであった。

[0068] 次に、スピコート法によって金属モリブデン板上にスラリーAをコートし、試料Bの粒子が表面に付着した金属モリブデン板（以下、試料Cともいう）を得た。試料Cの表面を光学顕微鏡を用いて観察して、粒子の単位面積当りの存在個数（数密度）を計測したところ、粒子の数密度は約0.06個/ μm^2 であった。

[0069] このような試料Cを用いて、上記と同様な放電開始電圧測定試験および陰極降下電圧測定試験に供した。

[0070] <放電開始電圧測定試験（その3）>

陰極として試料Cおよび陽極として金属Moを、約0.7mmの間隔で対向させた状態で真空チャンバ内に設置した。次に、真空チャンバ内を約 10^{-4} Paまで排気した後、アルゴンガスを導入した。そして、1kHzの交流電圧を印加して放電開始電圧を測定したところ、Pd積が約1.79torr・cmのとき200Vであった。

次に、陰極と陽極とを入れ換えて同様の測定を行った。その結果、同一のPd積のときの放電開始電圧は214Vであった。これより、試料Cを陰極として用いることで14Vの電圧低減効果が得られたことが分かった。

[0071] <陰極降下電圧（その3）>

次に、上記の陰極降下電圧（その1）と同様の操作を行った。その結果、試料Cを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約192Vであり、金属Moを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約200Vであった。これより、試料Cを陰極として用いると陰極降下電圧が低減されることが分かった。

[0072] 次に、別の態様のマイエナイト型化合物の試料を作成し、上記と同様の試

験を行った。

[0073] 初めに、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを、 CaO および Al_2O_3 の酸化物換算のモル比で12:7となるように調合し、混合した。得られた混合物を空气中において1300℃で6時間程度保持し、固相反応させた後室温まで冷却した。そして得られた焼結物をボールミルを用いて粉砕した後、加圧成形してペレット状にし、再び1350℃に加熱して焼結体を得た。得られた焼結体を蓋付きカーボン容器に入れ、容器内を低酸素分圧に保った状態で、1200～1300℃に2時間保持した後、冷却して導電性マイエナイト型化合物を作製した（以下、試料Dともいう）。さらに、試料Dをボールミルを用いて粉砕して粉末とし、ニトロセルロースおよびテルピネオールと混合してペーストとした。そしてスクリーン印刷機を用いて金属タングステン基板上の表面に塗布した後、空气中において500℃で30分間焼成し、その後、さらに真空中においてカーボン容器中で、1200～1300℃で30分間保持することにより、導電性マイエナイト型化合物が膜状に表面に付着した、タングステン基板を得た（以下、試料Eともいう）。

[0074] <放電開始電圧測定試験（その4）>

放電開始電圧測定試験（その1）と同様の方法で、陰極として試料Eおよび陽極として金属Moを、約1.3mmの間隔で対向させた状態で真空チャンバ内に設置した。次に、真空チャンバ内を約 10^{-4} Paまで排気した後、アルゴンガスを導入した。そして、1kHzの交流電圧を印加して放電開始電圧を測定したところ、Pd積が約1.66torr・cmのとき242Vであった。

次に、陰極と陽極とを入れ換えて同様の測定を行った。その結果、同一のPd積のときの放電開始電圧は272Vであった。これより、試料Eを陰極として用いることで30Vの電圧低減効果が得られたことが分かった。

[0075] <陰極降下電圧（その4）>

次に、上記の陰極降下電圧（その1）と同様の操作を行った。その結果、試料Eを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約196Vであり、金属M

oを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約248Vであった。これより、試料Eを陰極として用いると陰極降下電圧が低減されることが分かった（図9）。

[0076] 次に、試料Eに代えて、導電性マイエナイト型化合物を塗布する前の、金属タングステン基板を陰極として、上記の放電開始電圧測定（その4）および陰極降下電圧（その4）と同様の測定を行ったところ、放電開始電圧は260V、陰極降下電圧は230Vであった。

[0077] <放電開始電圧測定試験（その5）>

金属タングステン基板の代わりに金属モリブデン基板を用いたこと以外は、試料Eを得る場合と同様の方法で、試料Fを得た。

[0078] 放電開始電圧測定試験（その1）と同様の方法で、陰極として試料Fおよび陽極として金属Moを、約0.39mmの間隔で対向させた状態で真空チャンバ内に設置した。次に、真空チャンバ内を約 10^{-4} Paまで排気した後、アルゴンガスを導入した。そして、1kHzの交流電圧を印加して放電開始電圧を測定したところ、Pd積が約 $1.48\text{ torr}\cdot\text{cm}$ のとき228Vであった。

次に、陰極と陽極とを入れ換えて同様の測定を行った。その結果、同一のPd積のときの放電開始電圧は278Vであった。これより、試料Fを陰極として用いることで50Vの電圧低減効果が得られたことが分かった。

[0079] <陰極降下電圧（その5）>

次に、上記の陰極降下電圧（その1）と同様の操作を行った。その結果、試料Fを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約178Vであり、金属Moを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約248Vであった。これより、試料Fを陰極として用いると陰極降下電圧が低減されることが分かった（図10）。

<放電開始電圧測定試験（その6）>

金属タングステン基板の代わりに金属ニッケル基板を用いたこと以外は、試料Eを得る場合と同様の方法で、試料Gを得た。

放電開始電圧測定試験（その１）と同様の方法で、陰極として試料Gおよび陽極として金属Moを、約0.16mmの間隔で対向させた状態で真空チャンバ内に設置した。次に、真空チャンバ内を約 10^{-4} Paまで排気した後、アルゴンガスを導入した。そして、10Hzの交流電圧を印加して放電開始電圧を測定したところ、Pd積が約3.45 torr・cmのとき212Vであった。

次に、陰極と陽極とを入れ換えて同様の測定を行った。その結果、同一のPd積のときの放電開始電圧は248Vであった。これより、試料Gを陰極として用いることで36Vの電圧低減効果が得られたことが分かった。

<陰極降下電圧（その6）>

次に、上記の陰極降下電圧（その１）と同様の操作を行った。その結果、試料Gを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約164Vであり、金属Moを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約208Vであった。これより、試料Gを陰極として用いると陰極降下電圧が低減されることが分かった（図11）。

<放電開始電圧測定試験（その7）>

金属タングステン基板の代わりに金属コバルト基板を用いたこと以外は、試料Eを得る場合と同様の方法で、試料Hを得た。

放電開始電圧測定試験（その１）と同様の方法で、陰極として試料Hおよび陽極として金属Moを、約1.3mmの間隔で対向させた状態で真空チャンバ内に設置した。次に、真空チャンバ内を約 10^{-4} Paまで排気した後、アルゴンガスを導入した。そして、10Hzの交流電圧を印加して放電開始電圧を測定したところ、Pd積が約2.22 torr・cmのとき248Vであった。

次に、陰極と陽極とを入れ換えて同様の測定を行った。その結果、同一のPd積のときの放電開始電圧は268Vであった。これより、試料Hを陰極として用いることで20Vの電圧低減効果が得られたことが分かった。

<陰極降下電圧（その7）>

次に、上記の陰極降下電圧（その１）と同様の操作を行った。その結果、試料Hを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約178Vであり、金属Moを陰極として用いた場合の陰極降下電圧は約240Vであった。これより、試料Hを陰極として用いると陰極降下電圧が低減されることが分かった（図12）。

[0080] 次に、図1に示したものと同様の放電ランプであって、導電性マイエナイト型化合物からなる放電電極を用いたものと、その代わりに金属モリブデンからなる放電電極を用いたものを作製し、各々の陰極降下電圧および放電開始電圧を測定して比較した。

[0081] <放電ランプ作製（その１）>

初めに、導電性マイエナイト型化合物を放電電極として用いて、図1と同様の放電ランプを作製した。この放電ランプは、ガラス管の両端に放電電極が封着され、ガラス管内の放電空間には放電ガスとしてArガスが封入されて構成されている。ただし、ガラス管の内面には蛍光体14は塗布されていない。そして、一方の端の放電電極は、導電性マイエナイト型化合物からなるカップと、カップに固定されたねじつきのニッケル製のピンと、このピンに溶接されたKovar製のリード線とからなるものであり、カップは円筒状であって、外径8mm、内径5mm、長さ16mm、深さ5mmであり、円筒状の窪みであるhollow部を有している。また、リード線はガラス管の内部から外部まで出ている。また、他方の端の放電電極は、金属ニッケルからなるカップが用いられている他は、上記の一方の端の放電電極と同様である。これら2つの放電電極は1cmの間隔でhollow部を対向させて配置されている。この放電ランプは、放電ガスと接する内面に、マイエナイト型化合物が配置されている。

[0082] このような放電ランプを以下の手順で作製した。

初めに、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを、CaOおよびAl₂O₃の酸化物換算のモル比で12：7となるように調合し、混合した。得られた混合物を空气中において1300℃で6時間程度保持し、固相反応させた後

室温まで冷却した。そして得られた焼結物をボールミルを用いて粉碎した後、加圧成形してペレット状にし、再び1350℃に加熱して焼結体を得た。

次に、得られた焼結体を切削加工してカップ状に成型した後、蓋つきのカーボン容器に入れ、真空中において1200～1300℃で6時間保持した。

次に、得られた導電性マイエナイト型化合物からなるカップを、円盤状ガラス（以下、ステムともいう）に封着されたリード線部と接続した。火炎旋盤を用いて、このステムとガラス管の端部とを接合して、一体のガラス管とした。また、ガラス管のもう一方の端には、ニッケルからなるカップを有する放電電極、リード線およびステムを、同様な操作で接合した。このガラス管を排気台に設置して、ステム部に設けられた排気管を用いて、油拡散ポンプにより、 10^{-6} Torr に排気した後、500℃で3時間保持して、真空加熱排気を行った。さらに、ガラス管内にArガスを5 Torrの圧力で導入した後、排気管を封じて、放電ランプを作製した（以下、放電ランプAともいう）。

[0083] 次に、放電ランプAに直流電圧を印加して放電ランプAを放電させた。ここで、導電性マイエナイト型化合物からなる放電電極を陰極とした。さらに印加電圧を変化させて、最低放電維持電圧を測定したところ、110Vであった。この放電ランプは、電極間隔が1cmであり、陽光柱もほぼ生じていないことから、このときの陰極降下電圧は110Vである。また、印加電圧を10Hzのパルス形状として、放電開始電圧を測定したところ、310Vであった。

[0084] <放電ランプ作製（その2）>

放電電極として、マイエナイト型化合物に代えて、同形状に加工した金属モリブデンを用い、かつ、金属モリブデンにあらかじめ1000℃での真空熱処理を行ったこと以外は、上記の<放電ランプ作製（その1）>と同様の操作を行って、放電ランプを作製した（以下、放電ランプBともいう）。この放電ランプの陰極降下電圧は170Vであった。また、放電開始電圧は、33

6 Vであった。

[0085] 上記の放電ランプAおよびBの陰極降下電圧および放電開始電圧の比較から、マイエナイト型化合物を放電ランプに用いると、陰極降下電圧および放電開始電圧が低下することがわかった。

[0086] <放電ランプ作製（その3）>

放電ガスとして、Arに代えて、Xeを用いたこと以外は、<放電ランプ作製（その1）>と同様の操作を行って放電ランプを作製した（以下、放電ランプCともいう）。

そして、<放電ランプ作製（その1）>と同様に、導電性マイエナイト型化合物からなる放電電極を陰極とし、直流電圧を印加して、放電ランプCを放電させた。さらに印加電圧を変化させて、最低放電維持電圧を測定したところ150Vであった。この放電ランプは電極間隔が1cmであり、陽光柱もほぼ生じていないことから、陰極降下電圧は150Vである。

また、印加電圧を10Hzのパルス形状として、放電開始電圧を測定したところ342Vであった。

[0087] <放電ランプ作製（その4）>

放電電極として、マイエナイト型化合物に代えて、同形状に加工したモリブデン金属を用いて、かつ、モリブデン金属にあらかじめ1000℃での真空熱処理を行ったこと以外は、上記の<放電ランプ作製（その3）>と同様の操作を行って、放電ランプを作製した（以下、放電ランプDともいう）。この放電ランプの陰極降下電圧は198Vであった。また、放電開始電圧は、440Vであった。

[0088] 上記の放電ランプCおよびDの陰極降下電圧および放電開始電圧の比較から、マイエナイト型化合物を放電ランプに用いると、陰極降下電圧および放電開始電圧が低下することがわかった。

次に、図1に示したものと同様の放電ランプの一形態である冷陰極蛍光ランプであって、導電性マイエナイト型化合物からなる放電電極を用いたものと、その代わりに金属モリブデンからなる放電電極を用いたものを作製し、

各々の最低放電維持電圧、管電流、発光輝度および発光効率を測定して比較した。

[0089] <冷陰極蛍光ランプ作製(その1)>

初めに、導電性マイエナイト型化合物を放電電極として用いて、図1と同様の放電ランプである冷陰極蛍光ランプを作製した。この冷陰極蛍光ランプは、ガラス管の両端に放電電極が封着され、ガラス管内の放電空間には放電ガスとしてArガスが封入されて構成されている。ガラス管は外径3mm、内径2mmであり、ガラス管の内面には蛍光体が塗布されていて、蛍光体が塗布された領域の長さは15cmであった。そして、放電電極は、直径0.8mm、長さ6mmの円筒状の導電性マイエナイト型化合物と、マイエナイト型化合物を固定する、外径1mm、内径0.8mmのニッケル製のスリーブと、このスリーブに溶接されたKovar製のリード線とからなるものである。また、リード線はガラス管の内部から外部まで出ている。これら2つの放電電極は約16cmの間隔で導電性マイエナイト型化合物を対向させて配置されている。この放電ランプは、放電ガスと接する内面に、マイエナイト型化合物が配置されている。

[0090] このような冷陰極蛍光ランプを以下の手順で作製した。

初めに、炭酸カルシウムと酸化アルミニウムとを、CaOおよびAl₂O₃の酸化物換算のモル比で12:7となるように調合し、混合した。得られた混合物を空气中において1300℃で6時間程度保持し、固相反応させた後室温まで冷却した。そして得られた焼結物をボールミルを用いて粉砕した後、加圧成形してペレット状にし、再び1350℃に加熱して焼結体を得た。

次に、得られた焼結体を切削加工してカップ状に成型した後、蓋つきのカーボン容器に入れ、真空中において1200～1300℃で6時間保持した。

次に、得られた導電性マイエナイト型化合物からなる放電電極を、ガラス管の一方の端に封着した。このガラス管を排気台に設置して、ガラス管の放電電極が封着されていない、もう一方の端を用いて、油拡散ポンプにより、

1.0×10^{-6} Torr に排気した後、 500°C で3時間保持して、真空加熱排気を行った。さらに、ガラス管内に水銀およびArガスを30 Torrの圧力で導入した後、あらかじめガラス管の端部に設置した導電性マイエナイト型化合物からなる放電電極を封着して、冷陰極蛍光ランプを作製した(以下、冷陰極蛍光ランプAともいう)。

[0091] 次に、冷陰極蛍光ランプAと $108\text{ k}\Omega$ の抵抗を直列に接続したのち、方形波のパルス電圧(周期 $50\text{ }\mu\text{s}$ 、デューティ比0.4)を、各放電電極が交互に陰極となるように印加して、冷陰極蛍光ランプAを放電させた。印加電圧を変化させて、最低放電維持電圧を測定したところ、 540 V であった。また、管電流および輝度を測定し、発光効率を求めたところ(図13)、印加電圧が 1 kV のときの冷陰極蛍光ランプAの発光効率は、 71 lm/W であることがわかった。

[0092] <冷陰極蛍光ランプ作製(その2)>

放電電極として、マイエナイト型化合物に代えて、同形状に加工した金属モリブデンを用い、かつ、金属モリブデンにあらかじめ 1000°C での真空熱処理を行ったこと以外は、上記の<冷陰極蛍光ランプ作製(その1)>と同様の操作を行って、冷陰極蛍光ランプを作製した(以下、冷陰極蛍光ランプBともいう)。この冷陰極蛍光ランプの最低放電維持電圧は、 580 V であった。また、管電流および輝度を測定し、発光効率を求めたところ(図13)、印加電圧が 1 kV のときの冷陰極蛍光ランプBの発光効率は、 65 lm/W であった。

上記の冷陰極蛍光ランプAおよびBの最低放電維持電圧および発光効率の比較から、マイエナイト型化合物を放電ランプに用いると、最低放電維持電圧が低下し、発光効率が高くなることがわかった。

[0093] 本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは、当業者にとって明らかである。

本出願は、2008年5月30日出願の日本特許出願2008-1429

１１、２００８年１１月２６日出願の日本特許出願２００８－３００９７８
および２００９年４月６日出願の日本特許出願２００９－０９２０８２に基
づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

産業上の利用可能性

[0094] 本発明により、放電ガスを含むガラスで囲まれた放電空間と、放電電極と、
蛍光体とを備え、前記放電空間内部の少なくとも一部にマイエナイト型化
合物が配置されている蛍光ランプの製作が簡便化され、二次電子放出係数が
高いため放電特性の良好な蛍光ランプが得られ、蛍光ランプの省電力化が実
現される。

符号の説明

[0095] １１、２１、３１、４１ 冷陰極蛍光管
１２、２２、３２、４２ ガラス管
４２１ 前面ガラス基板
４２２ 背面ガラス基板
１３、２３（ａ、ｂ）、３３（ａ、ｂ）、４３（ａ、ｂ） 放電電極
１３１ カップ
１３２ リード線
１４、２４、３４、４４ 蛍光体
１５、２５、３５、４５ 放電空間
１６、２６、３６、４６ 放電ガス
１７、２７、３７ マイエナイト型化合物
３８ 反射膜
３９ チューブ
４８ 誘電体層

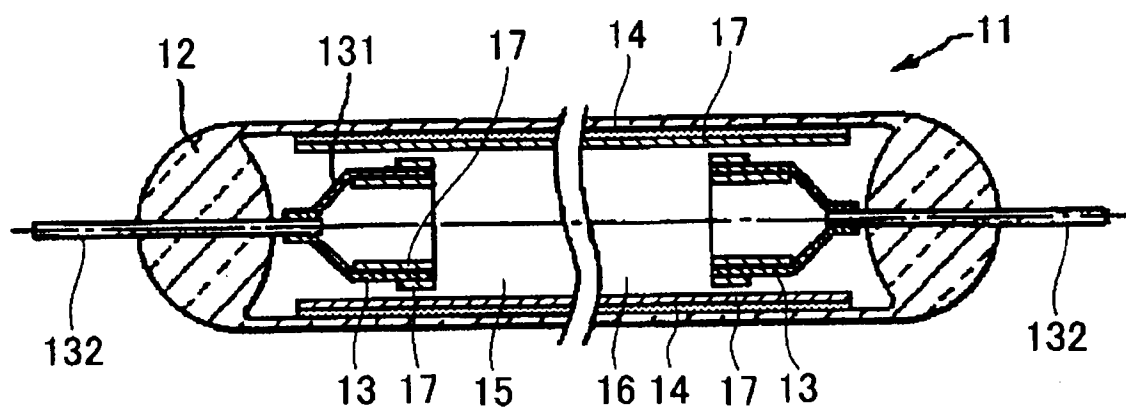
請求の範囲

- [請求項1] 放電ガスを含むガラスで囲まれた放電空間と、放電電極と、蛍光体とを備え、さらに前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部にマイエナイト型化合物を備える蛍光ランプ。
- [請求項2] 前記放電空間を介して対向する前面ガラス基板および背面ガラス基板と、前記前面ガラス基板または前記背面ガラス基板の少なくとも一方の表面に形成された放電電極と、前記放電電極を被覆する誘電体層とを備え、前記誘電体層が前記マイエナイト型化合物を含む、請求項1に記載の蛍光ランプ。
- [請求項3] 前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部に蛍光体が配置され、前記放電空間内に一对の前記放電電極が対向配置され、前記マイエナイト型化合物が前記誘電体層に含有されている、もしくは前記誘電体層の表面上に配置されている、請求項1に記載の蛍光ランプ。
- [請求項4] 前記放電空間を囲む前記ガラスがガラス管であり、前記ガラス管の外面に一对の前記放電電極が配置され、前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部に蛍光体および前記マイエナイト型化合物が配置されている請求項1に記載の蛍光ランプ。
- [請求項5] 前記マイエナイト型化合物が、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、これらの混晶化合物またはこれらの同型化合物である、請求項1～4のいずれかに記載の蛍光ランプ。
- [請求項6] 前記マイエナイト型化合物が含有するAlの一部が、Si、Ge、BまたはGaで置換されている、請求項1～5のいずれかに記載の蛍光ランプ。
- [請求項7] 前記マイエナイト型化合物が、それを構成するフリー酸素の少なくとも一部が電子で置換され、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上の電子密度を有している、請求項1～6のいずれかに記載の蛍光ランプ。
- [請求項8] 前記マイエナイト型化合物が、それを構成するフリー酸素の少なくとも一部が前記フリー酸素よりも電子親和力が小さい原子の陰イオン

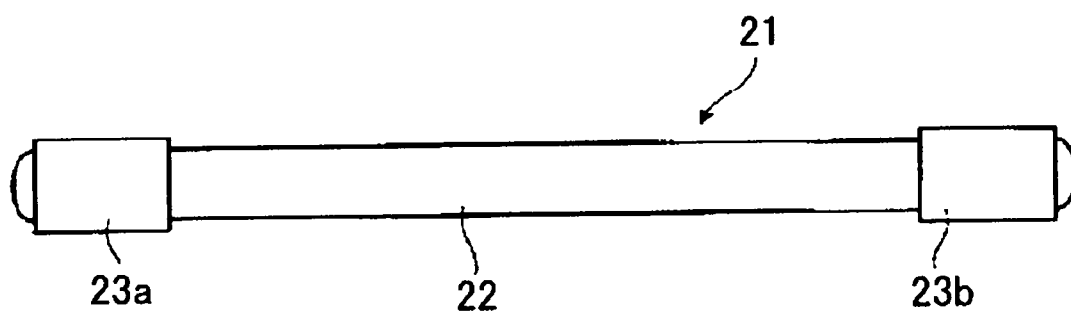
で置換されている、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の蛍光ランプ。

[請求項9] 前記放電ガスが、H e、N e、A r、K r およびX eからなる群から選ばれる少なくとも 1 つの元素を含む、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の蛍光ランプ。

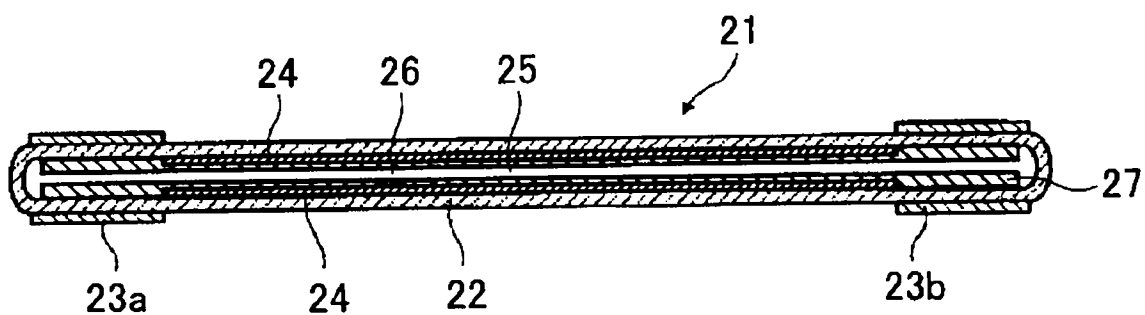
[図1]



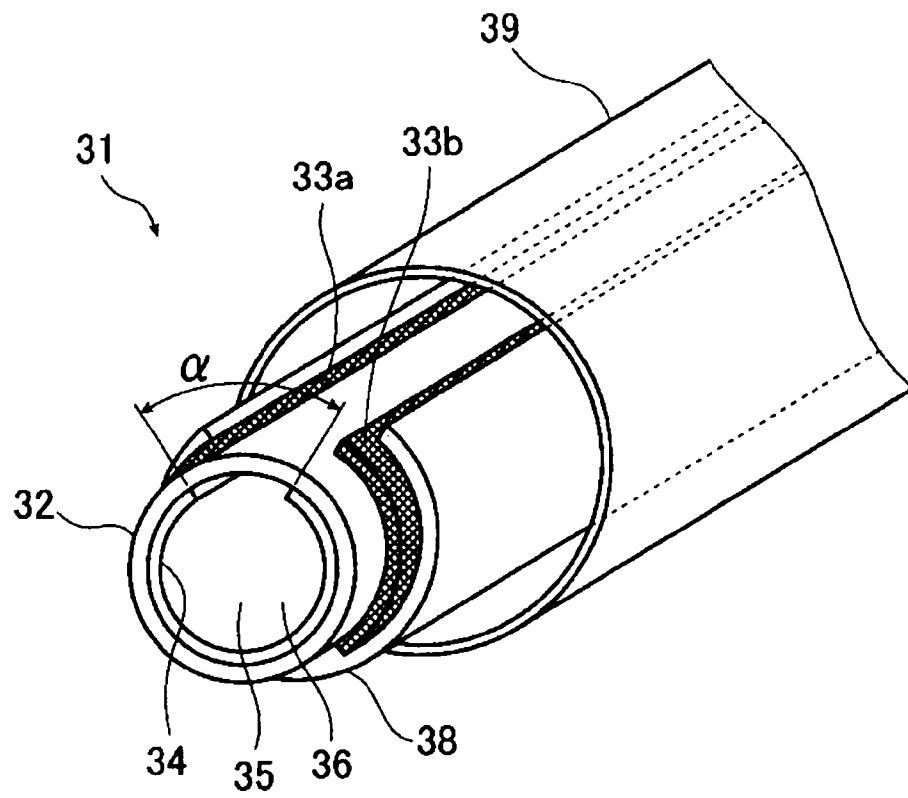
[図2A]



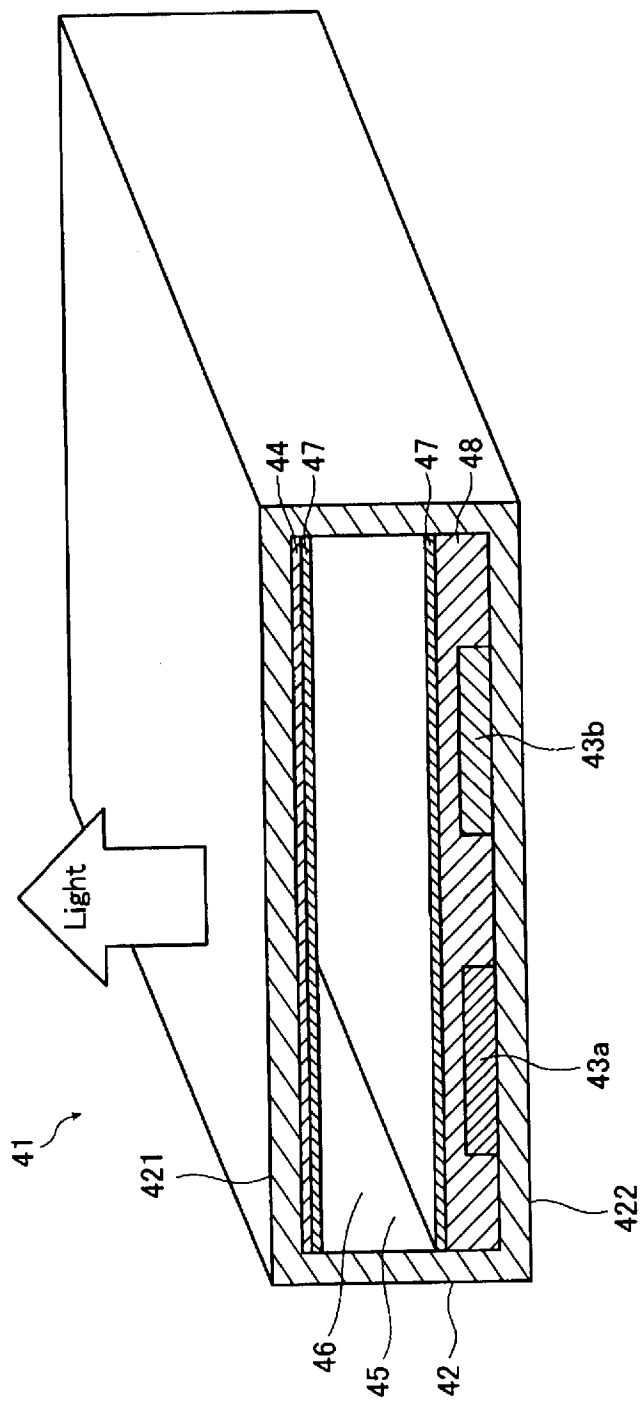
[図2B]



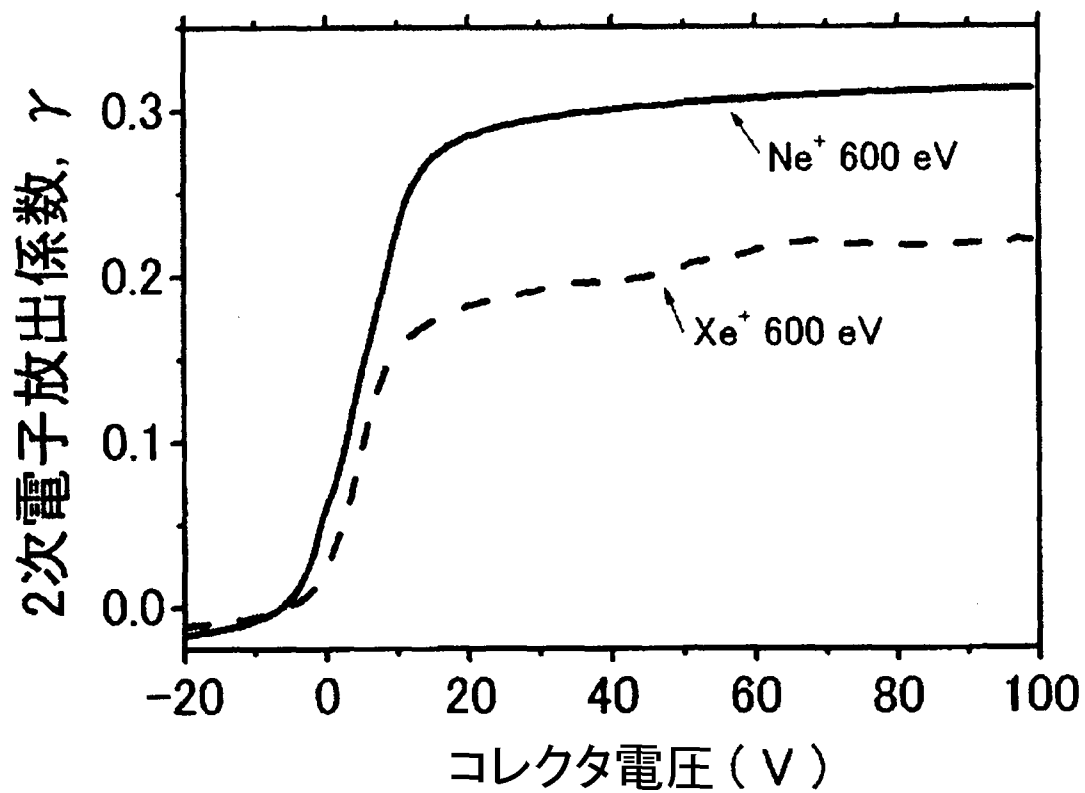
[図3]



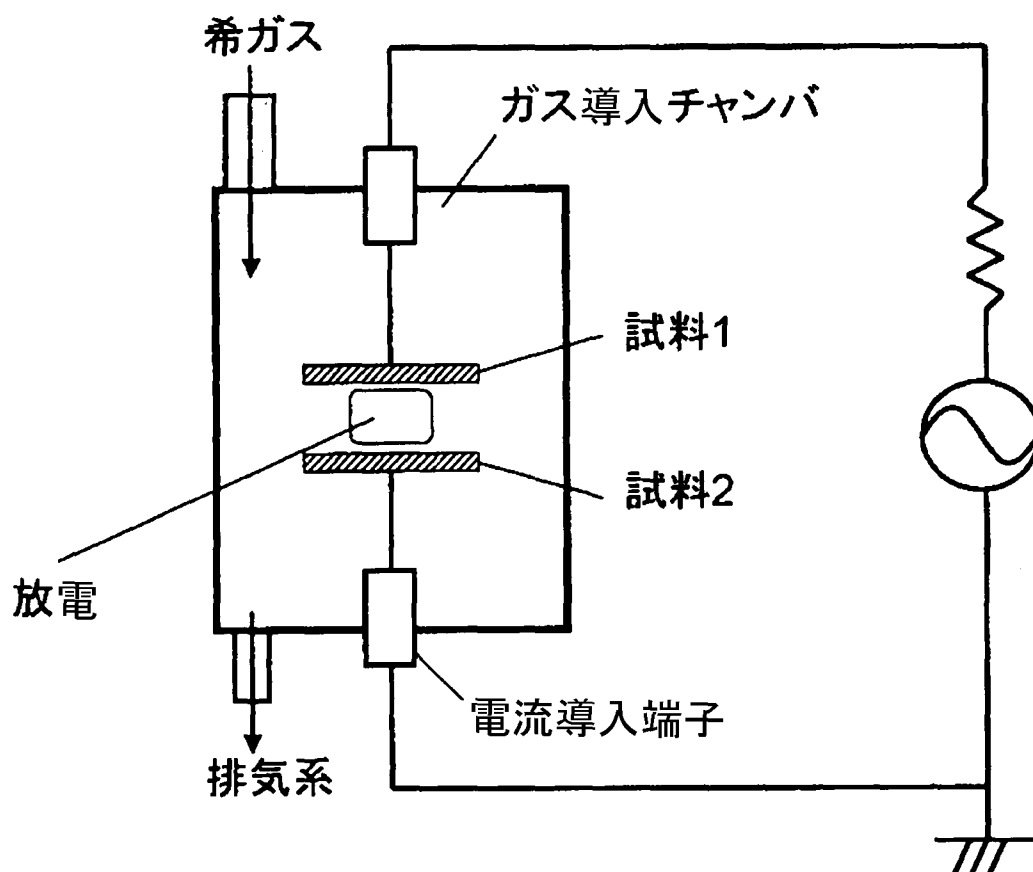
[図4]



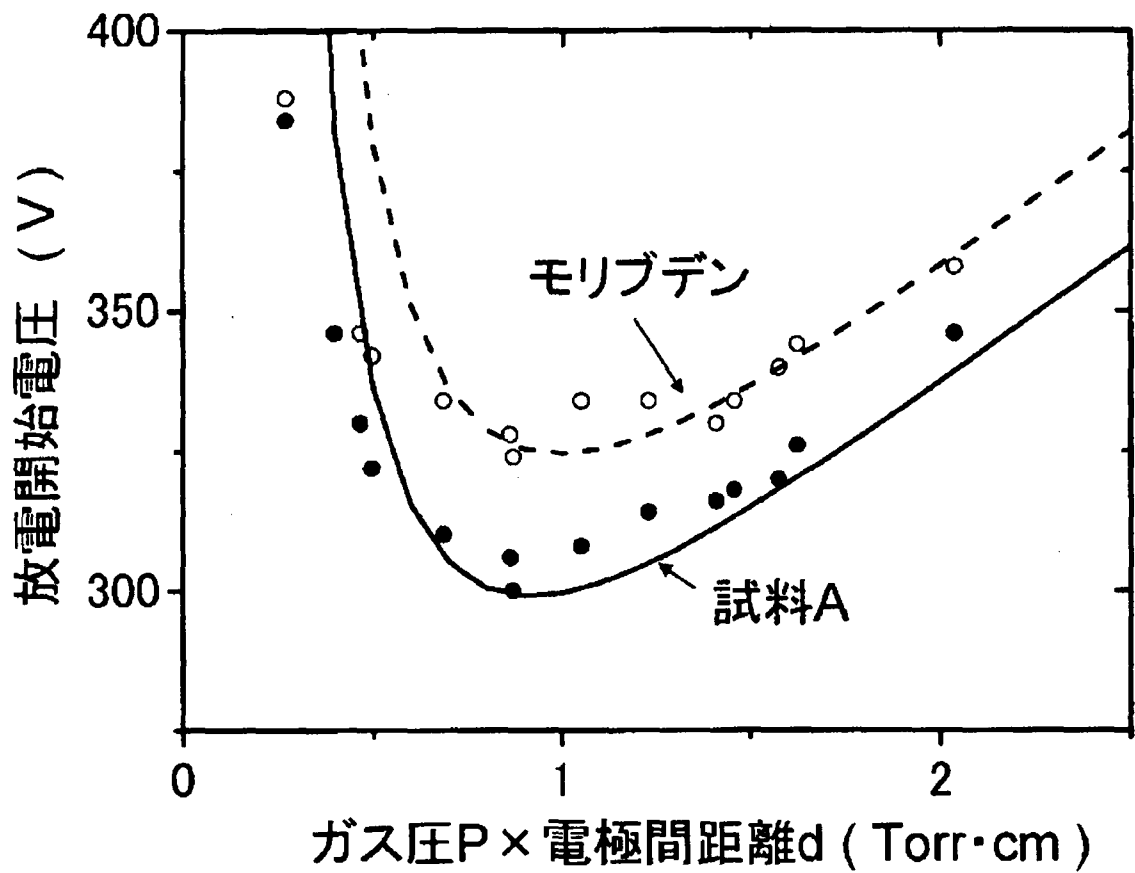
[図5]



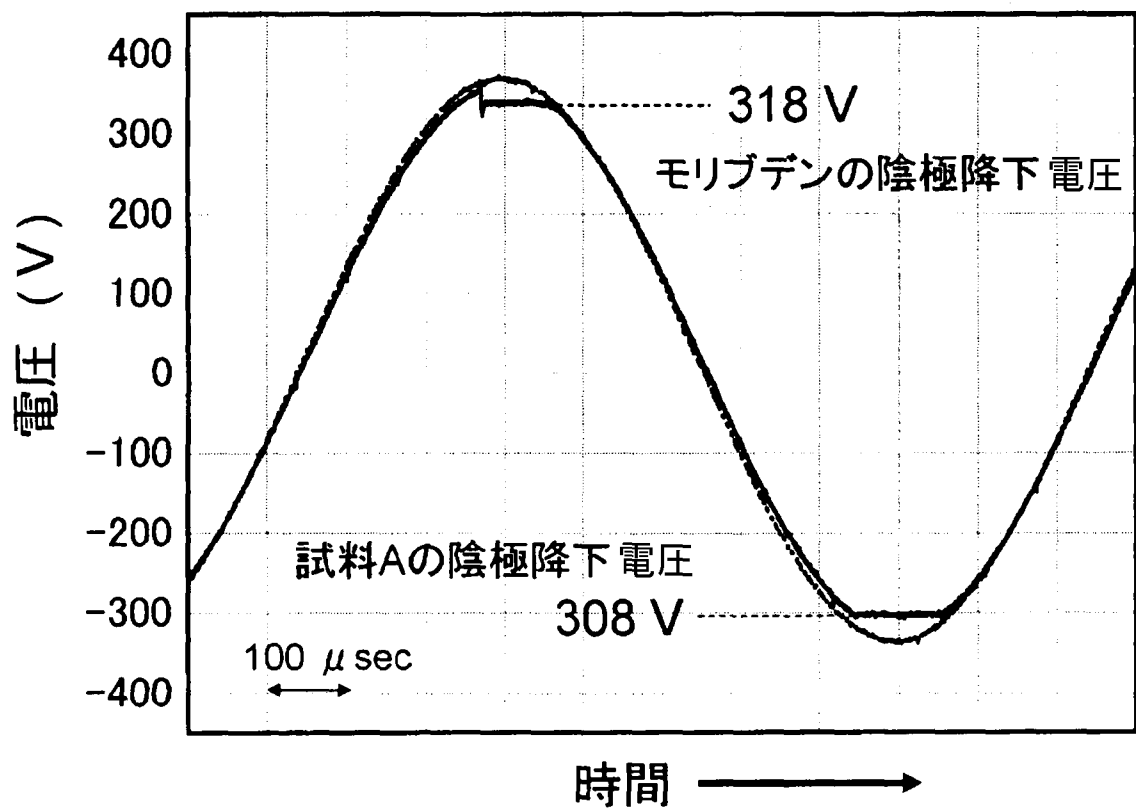
[図6]



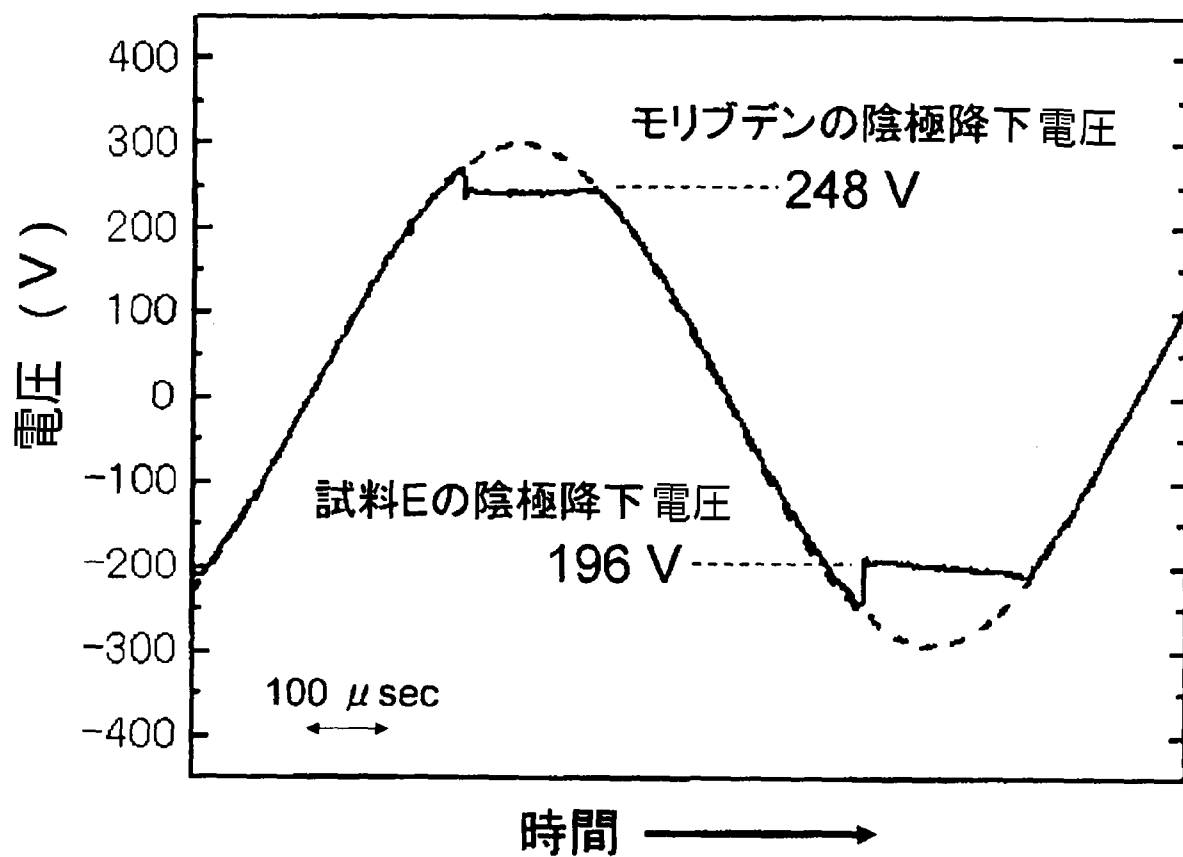
[図7]



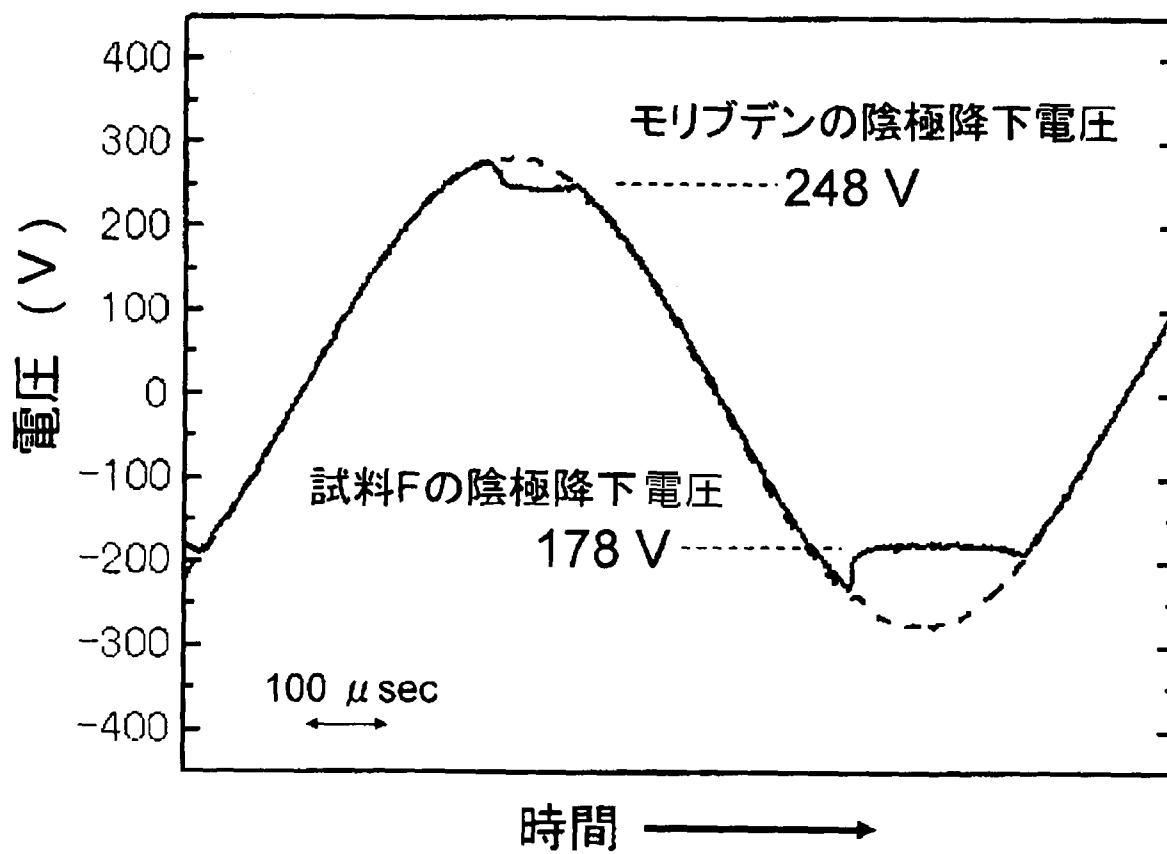
[図8]



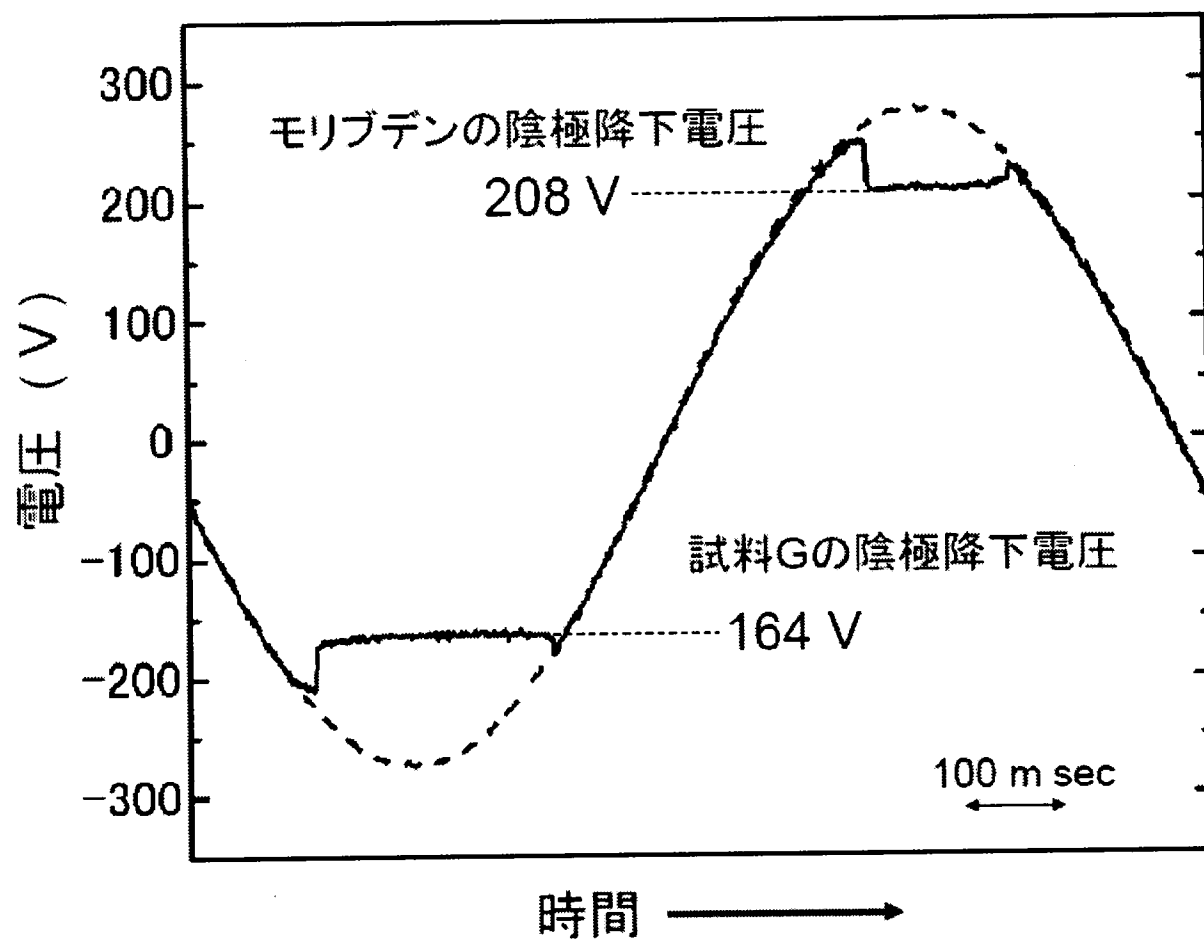
[図9]



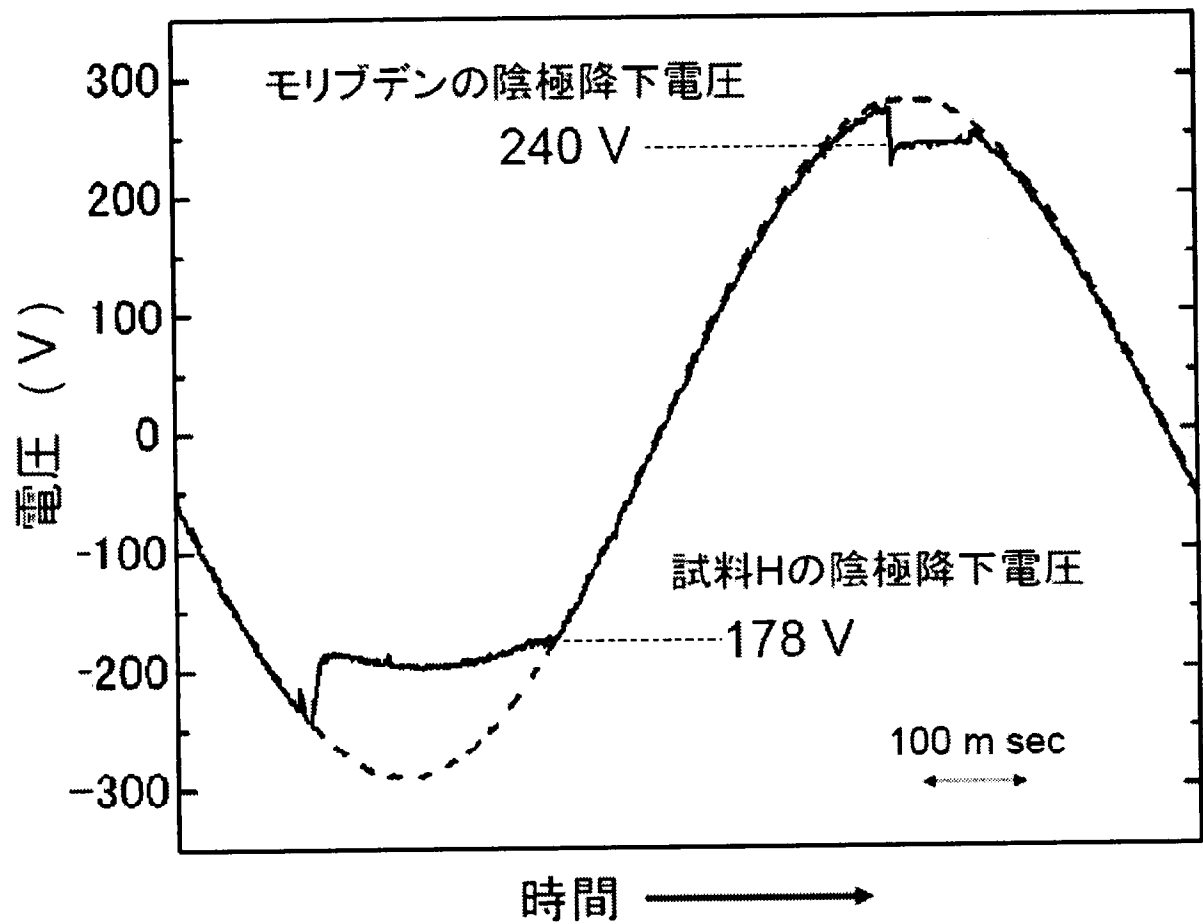
[図10]



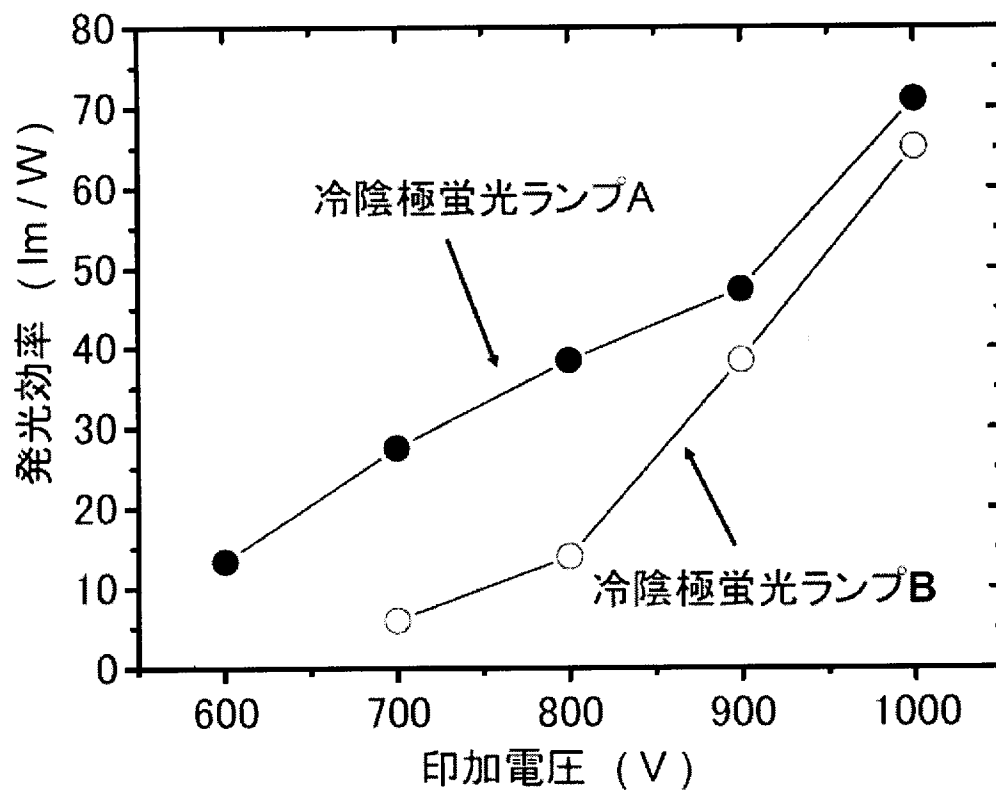
[図11]



[図12]



[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01J61/35(2006.01) i, H01J61/30(2006.01) i, H01J65/00(2006.01) i

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)

H01J61/00-H01J61/98, H01J63/00-63/08, H01J65/00-65/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
X A	WO 2006/112455 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 26 October, 2006 (26.10.06), Par. Nos. [0048] to [0049]; Fig. 8 & US 2008/0252194 A1 & EP 1876628 A1 & KR 10-2007-0120962 A & CN 101160638 A	1, 9 2, 5-8
P, X P, A	JP 2009-059643 A (Pioneer Corp.), 19 March, 2009 (19.03.09), Par. No. [0010]; Fig. 1 (Family: none)	1, 9 2, 5-8
A	JP 5-275065 A (Toshiba Lighting & Technology Corp.), 22 October, 1993 (22.10.93), Par. No. [0007] (Family: none)	1-2, 5-9

☒ 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 application or patent 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
30 July, 2009 (30.07.09)

Date of mailing of the international search report
11 August, 2009 (11.08.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059626

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2007-077283 A (Ulvac, Inc.), 29 March, 2007 (29.03.07), Par. No. [0005] (Family: none)	1-2, 5-9
A	JP 2008-047434 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 28 February, 2008 (28.02.08), Par. No. [0008] (Family: none)	1-2, 5-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059626

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

For the following reasons, this international patent application contains the seven inventions which do not comply with the requirement of unity of invention.

Main invention: "claim 1", "claim 2", "the portion of claims 5 - 9 sharing the invention specifying matter of claim 2", and "the portion of claim 9 according to only claim 1";

Second invention: "claim 3", and "the portion of claims 5 - 9 sharing the invention specifying matter of claim 3";

Third invention: "claim 4", and "the portion of claims 5 - 9 sharing the invention specifying matter of claim 4"; (continued to extra sheet)

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
"Claim 1", "claim 2", "the portion of claims 5 - 9 sharing the invention specifying matter of claim 2", and "the portion of claim 9 according to only claim 1"

Remark on Protest
the

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Fourth invention: "the portion of claim 5 according to only claim 1", and "the portion of claims 6 - 9 not sharing the invention specifying matter of claim 2, the invention specifying matter of claim 3 or the invention specifying matter of claim 4, but sharing the invention specifying matter of claim 5";

Fifth invention: "the portion of claim 6 according to only claim 1", and "the portion of claims 7 - 9 not sharing the invention specifying matter of claim 2, the invention specifying matter of claim 3, the invention specifying matter of claim 4 or the invention specifying matter of claim 5, but sharing the invention specifying matter of claim 6";

Sixth invention: "the portion of claim 7 according to only claim 1", and "the portion of claims 8 - 9 not sharing the invention specifying matter of claim 2, the invention specifying matter of claim 3, the invention specifying matter of claim 4, the invention specifying matter of claim 5 or the invention specifying matter of claim 6, but sharing the invention specifying matter of claim 7"; and

Seventh invention: "the portion of claim 8 according to only claim 1", and "the portion of claims 9 not sharing the invention specifying matter of claim 2, the invention specifying matter of claim 3, the invention specifying matter of claim 4, the invention specifying matter of claim 5, the invention specifying matter of claim 6 or the invention specifying matter of claim 7, but sharing the invention specifying matter of claim 8."

It is clarified that the technical feature of the invention of claim 1 is not novel, since it is disclosed in Document of WO 2006/112455A1, [0048] - [0049], Fig. 8.

Hence, the technical feature of claim 1 is not the "special technical feature" within the meaning of PCT Rule 13.2, second sentence.

So long as the "claim 2" and the "portion of claims 5 - 9 sharing the invention specifying matter of claim 2" are compared with the aforementioned prior art, the "special technical feature" of the main invention is "including a front glass substrate and a back glass substrate facing each other through said discharge space, a discharge electrode formed on the surface of at least one of said front glass substrate or said back glass substrate, and a dielectric layer for covering said discharge electrode, wherein said dielectric layer contains said mayenite compound."

So long as the second invention and the aforementioned prior art are compared, on the other hand, the "(tentative) special technical feature" of the second invention is "wherein a fluorescent element is arranged in at least a portion of the inner face contacting with said discharge gas, wherein a pair of said discharge electrodes is arranged to face each other in said discharge space, and wherein said mayenite compound is contained in said dielectric layer or arranged on the surface of said dielectric layer."

So long as the third invention and the aforementioned prior art are compared, the "(tentative) special technical feature" of the third invention is "said glass enclosing said discharge space is a glass tube, a pair of said discharge electrodes is arranged on the outer face of said glass tube, and the fluorescent element and said mayenite compound are arranged on at least a portion of the inner face contacting with said discharge gas."

(continued to next extra sheet)

So long as the fourth invention and the aforementioned prior art are compared, the "(tentative) special technical feature" of the fourth invention is "said mayenite compound is a chemical compound of $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, their mixed crystal compound, or a chemical compound of a similar type."

So long as the fifth invention and the aforementioned prior art are compared, the "(tentative) special technical feature" of the fifth invention is "Al contained by said mayenite compound is substituted for the portion thereof by Si, Ge, B or Ga."

So long as the sixth invention and the aforementioned prior art are compared, the "(tentative) special technical feature" of the sixth invention is "said mayenite compound is substituted by electrons for at least a portion of free oxygen composing the mayenite compound so that it has an electron density of $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$."

So long as the seventh invention and the aforementioned prior art are compared, the "(tentative) special technical feature" of the seventh invention is "said mayenite compound is substituted for at least a portion of the free oxygen composing the mayenite compound by the negative ions of atoms having a lower electron affinity than that of said free oxygen."

Those main and second to seventh inventions are not so technically related as to involve one or two or more of the same or corresponding special technical features.

Here, the "portion of claim 9 according to only claim 1" is made to belong to the main invention, since it is a mere addition of the well-known technique to claim 1.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. H01J61/35 (2006.01)i, H01J61/30 (2006.01)i, H01J65/00 (2006.01)i

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 (I P C))

Int.Cl. H01J61/00-H01J61/98, H01J63/00-63/08, H01J65/00-65/08

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

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 年

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 請求項の番号
X A	WO 2006/112455 A1 (旭硝子株式会社) 2006.10.26, [0048]-[0049]、 図 8 & US 2008/0252194 A1 & EP 1876628 A1 & KR 10-2007-0120962 A & CN 101160638 A	1, 9 2, 5-8
P, X P, A	JP 2009-059643 A (パイオニア株式会社) 2009.03.19, 【0010】、 図 1 (ファミリーなし)	1, 9 2, 5-8
A	JP 5-275065 A (東芝ライテック株式会社) 1993.10.22, 【0007】 (ファミリーなし)	1-2, 5-9

☒ 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」国際出願日前の出願または特許であるが、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

3 0 . 0 7 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 1 . 0 8 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

鳥居 祐樹

2 G

4 0 7 0

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 2 6

C (続き) . 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 請求項の番号
A	JP 2007-077283 A (株式会社アルバック) 2007. 03. 29, 【0 0 0 5】 (ファミリーなし)	1-2, 5-9
A	JP 2008-047434 A (旭硝子株式会社) 2008. 02. 28, 【0 0 0 8】 (フ ァミリーなし)	1-2, 5-9

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

以下の理由により、この国際出願は発明の単一性の要件を満たさない7つの発明を含む。

主発明：「請求項1」、「請求項2」、「請求項5～9のうち、請求項2の発明特定事項を共有する部分」、「請求項9のうち、請求項1にのみ従属する部分」

第2発明：「請求項3」、「請求項5～9のうち、請求項3の発明特定事項を共有する部分」

第3発明：「請求項4」、「請求項5～9のうち、請求項4の発明特定事項を共有する部分」

第4発明：「請求項5のうち、請求項1にのみ従属する部分」、「請求項6～9のうち、請求項2の発明特定事項、請求項3の発明特定事項、又は、請求項4の発明特定事項を共有せず、請求項5の発明特定事項を共有する部分」

（特別ページへ続く）

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

「請求項1」、「請求項2」、「請求項5～9のうち、請求項2の発明特定事項を共有する部分」、「請求項9のうち、請求項1にのみ従属する部分」

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

(第 I I I 欄続き)

- 第5発明：「請求項6のうち、請求項1にのみ従属する部分」、「請求項7～9のうち、請求項2の発明特定事項、請求項3の発明特定事項、請求項4の発明特定事項、又は、請求項5の発明特定事項を共有せず、請求項6の発明特定事項を共有する部分」
- 第6発明：「請求項7のうち、請求項1にのみ従属する部分」、「請求項8～9のうち、請求項2の発明特定事項、請求項3の発明特定事項、請求項4の発明特定事項、請求項5の発明特定事項、又は、請求項6の発明特定事項を共有せず、請求項7の発明特定事項を共有する部分」
- 第7発明：「請求項8のうち、請求項1にのみ従属する部分」、「請求項9のうち、請求項2の発明特定事項、請求項3の発明特定事項、請求項4の発明特定事項、請求項5の発明特定事項、請求項6の発明特定事項、又は、請求項7の発明特定事項を共有せず、請求項8の発明特定事項を共有する部分」

請求項1に係る発明の技術的特徴は、文献 W02006/112455A1, [0048]-[0049], 図8に開示されているから新規でないことが明らかとなった。

したがって、請求項1の技術的特徴は、PCT規則13.2の第2文の意味において「特別な技術的特徴」とは認められない。

そして、「請求項2」、「請求項5～9のうち、請求項2の発明特定事項を共有する部分」と、上記先行技術とを比較する限りにおいて、主発明の「特別な技術的特徴」は、「前記放電空間を介して対向する前面ガラス基板および背面ガラス基板と、前記前面ガラス基板または前記背面ガラス基板の少なくとも一方の表面に形成された放電電極と、前記放電電極を被覆する誘電体層とを備え、前記誘電体層が前記マイエナイト型化合物を含む」ことである。

一方、第2発明と上記先行技術とを比較する限りにおいて、第2発明の「(当座の) 特別な技術的特徴」は「前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部に蛍光体が配置され、前記放電空間内に一对の前記放電電極が対向配置され、前記マイエナイト型化合物が前記誘電体層に含有されている、もしくは前記誘電体層の表面上に配置されている」ことである。

第3発明と上記先行技術とを比較する限りにおいて、第3発明の「(当座の) 特別な技術的特徴」は「前記放電空間を囲む前記ガラスがガラス管であり、前記ガラス管の外面に一对の前記放電電極が配置され、前記放電ガスと接する内面の少なくとも一部に蛍光体および前記マイエナイト型化合物が配置されている」ことである。

第4発明と上記先行技術とを比較する限りにおいて、第4発明の「(当座の) 特別な技術的特徴」は「前記マイエナイト型化合物が、 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、 $12\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ 化合物、これらの混晶化合物またはこれらの同型化合物である」ことである。

第5発明と上記先行技術とを比較する限りにおいて、第5発明の「(当座の) 特別な技術的特徴」は「前記マイエナイト型化合物が含有するAlの一部が、Si、Ge、BまたはGaで置換されている」ことである。

第6発明と上記先行技術とを比較する限りにおいて、第6発明の「(当座の) 特別な技術的特徴」は「前記マイエナイト型化合物が、それを構成するフリー酸素の少なくとも一部が電子で置換され、 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 以上の電子密度を有している」ことである。

第7発明と上記先行技術とを比較する限りにおいて、第7発明の「(当座の) 特別な技術的特徴」は「前記マイエナイト型化合物が、それを構成するフリー酸素の少なくとも一部が前記フリー酸素よりも電子親和力が小さい原子の陰イオンで置換されている」ことである。

これら主発明と第2～7発明との間に1又は2以上の同一又は対応する特別な技術的特徴を含む技術的な関係が存在するとは認められない。

なお、「請求項9のうち、請求項1にのみ従属する部分」は、請求項1に周知技術を付加したものにすぎないため、主発明に属するとした。