

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3779409号  
(P3779409)

(45) 発行日 平成18年5月31日(2006.5.31)

(24) 登録日 平成18年3月10日(2006.3.10)

(51) Int. Cl.		F I		
<b>CO9K 11/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9K 11/08		G
<b>CO9K 11/80</b>	<b>(2006.01)</b>	CO9K 11/80	CPB	
<b>HO1J 61/44</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1J 61/44		N
<b>HO1J 61/46</b>	<b>(2006.01)</b>	HO1J 61/46		

請求項の数 7 (全 8 頁)

<p>(21) 出願番号 特願平9-9645                  (22) 出願日 平成9年1月22日(1997.1.22)                  (65) 公開番号 特開平10-204429                  (43) 公開日 平成10年8月4日(1998.8.4)                  審査請求日 平成16年1月21日(2004.1.21)</p>	<p>(73) 特許権者 000003078                  株式会社東芝                  東京都港区芝浦一丁目1番1号                  (74) 代理人 100078662                  弁理士 津国 肇                  (74) 代理人 100072279                  弁理士 渡邊 睦雄                  (72) 発明者 竹村 博文                  静岡県榛原郡吉田町川尻3583-5 株                  株式会社東芝 大井川センター内                  審査官 井上 千弥子</p>
--	---

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蛍光体粒子および蛍光ランプ

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

発光ピーク波長が440～460nmにあり、分子式が $a(Ba, Mg, Eu)O \cdot bAl_2O_3$ または $a(Ba, Mg, Eu, Mn)O \cdot bAl_2O_3$ (式中、a、bはそれぞれ正の数であり、 $2 \leq b/a \leq 3$ である)で示される青色発光蛍光体粒子であって、粒子表面に $SiO_2$ 粉末を付着させた後に、熱処理することを特徴とする蛍光体粒子。

【請求項2】

青色発光蛍光体粒子が、 $3(Ba, Mg, Eu)O \cdot 8Al_2O_3$ または $3(Ba, Mg, Eu, Mn)O \cdot 8Al_2O_3$ である、請求項1記載の蛍光体粒子。

【請求項3】

$SiO_2$ 粉末の付着量が、蛍光体粒子100重量部に対して0.01～1.0重量部である、請求項1記載の蛍光体粒子。

【請求項4】

$SiO_2$ 粉末の粒子径が、1～500nmである、請求項1記載の蛍光体粒子。

【請求項5】

$SiO_2$ 粉末を付着させた後、300以上の温度で熱処理を行った、請求項1記載の蛍光体粒子。

【請求項6】

$SiO_2$ 粉末を付着させた後、還元性雰囲気中、800以上の温度で熱処理を行った、請求項3記載の蛍光体粒子。

## 【請求項7】

蛍光体層として請求項1記載の蛍光体粒子を、少なくとも発光ピークの波長が530～550nmの緑色発光蛍光体および発光ピークの波長が600～620nmの赤色発光蛍光体とともに用いる蛍光ランプ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は蛍光ランプ用蛍光体粒子およびそれを用いる蛍光ランプに関し、さらに詳しくは、蛍光ランプ用三波長蛍光体に用いる、劣化特性が改善された青色発光蛍光体粒子、およびそれを用いる蛍光ランプに関する。

10

## 【0002】

## 【従来の技術】

青色、緑色、赤色の3色にそれぞれ発光する蛍光体を混合した三波長蛍光体を蛍光体層に使用した三波長型蛍光ランプは、効率および演色性が高いという特徴を有し、現在、一般照明ランプの主流となっている。また、液晶ディスプレイの普及に伴い、液晶ディスプレイパネルに使用されている液晶バックライトとして、三波長蛍光体を使用した冷陰極蛍光ランプも急速に生産量が増大している。このような背景において、照明および表示装置に対する要求性能は急速に高まっており、三波長蛍光体のさらなる性能改善が要求されている。

## 【0003】

20

従来、三波長蛍光体用の青色発光蛍光体としては、 $3(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Eu})\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$  で示されるユウロピウム付活アルミン酸塩蛍光体、および $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Eu})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$  で示されるユウロピウム付活ハロリン酸塩蛍光体が、一般に使用されている。また、前者の演色性が改善された、 $3(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Eu}, \text{Mn})\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$  で示されるユウロピウム付活アルミン酸塩蛍光体もまた、一般に使用されている。

## 【0004】

ハロリン酸塩蛍光体は劣化速度が小さいので、蛍光ランプ点灯中の変色が小さいという特徴をもつが、発光効率の点でアルミン酸塩蛍光体に劣る。また、三波長蛍光体に混合したときの色むらは、ハロリン酸塩蛍光体の方が少ない。このため、青色蛍光体として両者の特徴を生かすため、使用する蛍光ランプに要求される特性により使い分けることや、アルミン酸塩蛍光体とハロリン酸塩蛍光体を混合して使用するという手段が取られていた。

30

## 【0005】

上記アルミン酸塩蛍光体は、発光効率が高く、輝度が大きいのが、青色発光蛍光体としてアルミン酸塩蛍光体を用いる三波長蛍光体の従来技術には、次に示すいくつかの問題点があった。

## 【0006】

第1の問題点は、三波長蛍光体をガラスバルブに塗布して蛍光ランプを製造する際に、混合蛍光体が分離して色むらが発生することである。すなわち、緑色発光蛍光体粒子および赤色発光蛍光体粒子とともに三波長蛍光体のスラリーを調製して塗布し、乾燥して蛍光体層を形成する過程で、アルミン酸塩蛍光体粒子は沈降速度が相対的に小さいので、併用する他の蛍光体粒子から分離して、色むらの原因となる。粒子径の小さいアルミン酸塩蛍光体粒子を用いることにより、この沈降速度を他の蛍光体粒子とそろえることは可能であるが、粒子径が過小となって輝度が低下する。

40

## 【0007】

第2の問題点は、青色、緑色、赤色の3色の蛍光体が、蛍光ランプ点灯中の相互の劣化特性に差があり、青色発光蛍光体の劣化速度が大きいので、蛍光ランプの発光色が、点灯中に変化してしまうことである。

## 【0008】

これらの問題点は、従来あまり問題にされていなかったが、照明器具に対する要求性能がより高度になってきたこと、および液晶ディスプレイ用バックライトのように、発光色そ

50

のものの特性を重視する蛍光ランプが増えてきたことにより、改善すべき重要な性能の一つとして見られるようになった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上述のように、蛍光ランプに対する要求性能が高まってきており、効率が高く、かつ色むらおよび点灯中の変色が小さい三波長蛍光体が求められている。この要求に応えるために、上記のような高い発光効率を有するアルミン酸塩青色蛍光体粒子を、その劣化特性、ならびに該蛍光体粒子を緑色および赤色蛍光体粒子と混合して三波長蛍光体を得る際の混合性を改善して用いることが求められている。

【0010】

本発明は、このような状況に対応するために、発光効率が高く、かつ三波長蛍光体として使用したときに色むらが少なく、蛍光ランプ点灯中の変色が小さい青色蛍光体粒子を提供することを目的としている。また、発光効率が高く、色むらが少なく、点灯中の変色が小さい三波長蛍光ランプを提供することを目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決するために検討を重ねた結果、特定のアルミン酸塩青色蛍光体の表面に $\text{SiO}_2$ 粉末を付着させ、さらに熱処理することによって、課題を解決しうることを見出して、本発明を完成するに至った。

【0012】

すなわち、本発明の蛍光体粒子は、発光ピーク波長が $440 \sim 460 \text{ nm}$ にあり、分子式が $a(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Eu})\text{O} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3$ または $a(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Eu}, \text{Mn})\text{O} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3$  (式中、 $a$ 、 $b$ はそれぞれ正の数であり、 $2 \leq b/a \leq 3$ である)で示される青色発光蛍光体粒子であって、粒子表面に $\text{SiO}_2$ 粉末を付着させた後に、熱処理することを特徴とする。また、本発明の蛍光ランプは、蛍光体層として上記の蛍光体粒子を用いたものである。

【0013】

【発明の実施の形態】

本発明に用いられる青色発光蛍光体は、発光ピーク波長が $440 \sim 460 \text{ nm}$ にあるアルミン酸塩蛍光体粒子で、分子式が $a(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Eu})\text{O} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3$ または $a(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Eu}, \text{Mn})\text{O} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3$  (式中、 $a$ 、 $b$ は前述のとおり)で示され、代表的には $3(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Eu})\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ または $3(\text{Ba}, \text{Mg}, \text{Eu}, \text{Mn})\text{O} \cdot 8\text{Al}_2\text{O}_3$ である。

【0014】

蛍光体粒子の表面に付着される $\text{SiO}_2$ 粉末は、優れた塗膜品位が得られることから、粒子径が $1 \sim 500 \text{ nm}$ のものが好ましい。このような $\text{SiO}_2$ 粉末としては、煙霧質シリカが例示される。

【0015】

該 $\text{SiO}_2$ 粉末の量は、輝度が高く、色むらが少なく、点灯による発色の変化が少ない蛍光体粒子を得るために、処理される蛍光体粒子 $100$ 重量部に対して $0.01 \sim 1.0$ 重量部が好ましく、 $0.1 \sim 0.5$ 重量部がさらに好ましい。

【0016】

本発明の蛍光体粒子は、たとえば次のようにして製造できる。すなわち、公知の方法で製造した、上記の分子式で示されるアルミン酸塩系青色発光蛍光体粒子を水中に分散させ、ついで $\text{SiO}_2$ 粉末を投入して、十分に攪拌した後、蛍光体粒子をろ過によって回収して乾燥し、ふるい分けして、 $\text{SiO}_2$ 粉末を付着させた青色発光蛍光体粒子が得られる。

【0017】

このようにして $\text{SiO}_2$ 粉末を付着させた蛍光体粒子は、さらに熱処理することによって、 $\text{SiO}_2$ 粉末が蛍光体粒子表面にさらに強固に結合し、該粉末が蛍光体粒子表面から剝離することを防止でき、色むらや点灯による変色をさらに少なくすることができる。熱処

10

20

30

40

50

理は、300 以上で行うことが好ましく、 $\text{SiO}_2$  粉末を付着させても輝度が低下しないことから、フォーミングガスのような還元性雰囲気中、800 以上で行うことが特に好ましい。なお、蛍光体粒子の焼結を防ぐために、熱処理温度は1,200 以下が好ましい。熱処理時間は、0.5 ~ 3 時間でよい。

#### 【0018】

このようにして得られた本発明の青色発光蛍光体粒子は、通常、発光ピーク波長が530 ~ 550 nmにある緑色発光蛍光体粒子、たとえば(La, Ce, Tb)PO<sub>4</sub> 蛍光体粒子、および発光ピーク波長が600 ~ 620 nmにある赤色発光蛍光体粒子、たとえば(Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蛍光体粒子と混合して、三波長蛍光体を調製する。この三波長蛍光体をペースト化して、ガラス管の内面に塗布、乾燥して発光体層を形成させ、口金、電極などを配設し、脱気してアルゴンなどの希ガスと少量の水銀を封入して、蛍光ランプを作製することができる。

10

#### 【0019】

##### 【作用】

アルミン酸塩青色発光蛍光体粒子の表面に付着した $\text{SiO}_2$  粉末は、該蛍光体粒子の沈降速度を大きくして、上記の緑色および赤色発光蛍光体粒子と沈降速度をそろえることができ、色むらの防止に寄与する。また、該蛍光体表面に保護層を形成するので、蛍光体粒子表面が水銀蒸気を含む管内で紫外線照射を受け、該表面の結晶性が低下して非発光層が形成されることを、該保護層によって防止できる。更に、熱処理することによって、 $\text{SiO}_2$  粉末が蛍光体粒子表面にさらに強固に結合し、該粉末が蛍光体粒子表面から剥離することを防止でき、色むらや点灯による変色をさらに少なくすることができ、 $\text{SiO}_2$  粉末を付着させても輝度が低下しない。

20

#### 【0020】

##### 【実施例】

以下、実施例および比較例によって、本発明をさらに詳細に説明する。これらの例で、部は重量部を表す、本発明は、これらの実施例によって限定されるものではない。

#### 【0021】

$\text{SiO}_2$  粉末を付着させる蛍光体粒子として、従来法によって製造された、粒子径3 μmの青色発光蛍光体3(Ba, Mg, Eu)O · 8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子を用いた。また、このペースト蛍光体粒子をそのまま比較例試料として用いた。 $\text{SiO}_2$  粉末として、粒子径12 nmの煙霧質シリカを用いた。

30

#### 【0022】

各実施例で作製した $\text{SiO}_2$  粉末を付着した青色発光蛍光体または比較例試料30重量%、緑色発光蛍光体(La, Ce, Tb)PO<sub>4</sub> 粒子30重量%、および赤色発光蛍光体(Y, Eu)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子40重量%を混合して、三波長蛍光体を調製し、常法によりペースト化して、塗布、乾燥する工程を経て、三波長蛍光ランプ(FL40SS EX-N/37)を作製し、下記の評価に供した。蛍光体塗布面の状態は、検査の結果、いずれも良好であった。本発明の蛍光体粒子の評価データは、すべて該比較例試料の値を100とする相対値で表した。

#### 【0023】

(1) 色むら：管端から5 cmまでを残して、それ以外を黒い布で覆い、両端部の発光を比較した。それぞれの色度を測定し、両端部の発光の色度座標上の距離を、比較例試料と比較した。

40

#### 【0024】

(2) 点灯後の変色：蛍光ランプ全体の発光色について、初期と1,000 時間点灯後との色度を測定し、色度座標上の距離を、比較例試料と比較した。

#### 【0025】

(3) 全光束：蛍光ランプの全光束を、積分球を用いて測定し、比較例試料と比較した。

#### 【0026】

##### 比較例1 (熱処理なし)

従来法による上記の青色発光蛍光体粒子100部を、純水300部の中に分散させ、つ

50

いで上記の  $\text{SiO}_2$  粉末 0.5 部を加えて、十分に攪拌した。ろ過によって蛍光体粒子を回収し、乾燥し、ふるい分けして、 $\text{SiO}_2$  粉末が付着した実施例 1 の青色発光蛍光体粒子を得た。分析の結果、蛍光体粒子に  $\text{SiO}_2$  が 0.5 重量% 存在することを確認した。また、電子顕微鏡写真により、蛍光体粒子表面に  $\text{SiO}_2$  粉末が存在することを確認した。この蛍光体粒子から、前述のように三波長蛍光体を調製して、評価に供した。その結果は、表 1 のとおりであった。

【0027】

実施例 2 (熱処理：大気中、400 )

実施例 1 と同様の青色発光蛍光体 100 部と  $\text{SiO}_2$  粉末 0.5 部とを用い、実施例 1 と同様に、乾燥までを行って、 $\text{SiO}_2$  粉末が付着した蛍光体粒子を得た。これを大気中、400 で 1 時間の熱処理を行い、取り出して放冷後、ふるい分けして、実施例 2 の青色発光蛍光体粒子を得た。分析および電子顕微鏡写真により、該粒子表面に 0.5 重量% の  $\text{SiO}_2$  粒子が付着していることを確認した。以下、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果は、表 1 のとおりであった。

10

【0028】

実施例 3 (熱処理：還元雰囲気中、1,000 )

熱処理条件をフォーミングガス雰囲気中、1,000 で 1 時間とした以外は実施例 2 と同様に、実施例 3 の青色発光蛍光体粒子を得た。分析および電子顕微鏡写真により、該粒子表面に 0.5 重量% の  $\text{SiO}_2$  粒子が付着していることを確認した。以下、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果は、表 1 のとおりであった。

20

【0029】

比較例・実施例 4 ~ 18

$\text{SiO}_2$  粉末の付着量を 0.01 ~ 1.0 部の間で変化させた以外は比較例 1 及び実施例 2 ~ 3 のいずれかと同様に、熱処理なし、大気中において 400 で熱処理、またはフォーミングガス雰囲気中において 1,000 で熱処理のいずれかの条件により、 $\text{SiO}_2$  が付着した青色発光蛍光体粒子を得た。以下、比較例 1 と同様の評価を行った。その結果は、表 1 のとおりであった。

【0030】

【表 1】

表1

実施例 比較例 No.	SiO <sub>2</sub> 粉末 付着量 (部)	熱 処 理		評 価 結 果 (相対値)		
		雰 囲 気	温 度 (°C)	色むら	点灯後の変色 (1,000h)	全光束
比較例 1	0.5	—	—	20	35	99.5
実施例 2	0.5	大気中	400	10	25	98.0
実施例 3	0.5	還元性*	1,000	10	25	100.0
比較例 4	0.01	—	—	50	60	99.0
実施例 5	0.01	大気中	400	30	45	100.0
実施例 6	0.01	還元性*	1,000	30	45	100.0
比較例 7	0.05	—	—	40	50	99.8
実施例 8	0.05	大気中	400	28	40	98.5
実施例 9	0.05	還元性*	1,000	28	40	100.0
比較例 10	0.1	—	—	30	40	99.7
実施例 11	0.1	大気中	400	20	30	98.3
実施例 12	0.1	還元性*	1,000	20	30	100.0
比較例 13	0.3	—	—	25	38	99.6
実施例 14	0.3	大気中	400	15	25	98.0
実施例 15	0.3	還元性*	1,000	15	25	100.0
比較例 16	1.0	—	—	20	30	99.0
実施例 17	1.0	大気中	400	10	25	97.0
実施例 18	1.0	還元性*	1,000	10	25	99.0
比較例試料	—	—	—	100	100	100.0

(注) \* : フォーミングガス中

## 【0031】

表1から明らかのように、本発明によってSiO<sub>2</sub>粉末を付着させた青色発光蛍光体3(Ba, Mg, Eu)O·8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子は、未処理の同蛍光体粒子に比べて、色むらおよび点灯後の変色を著しく低減できた。同一の付着量のSiO<sub>2</sub>粉末を付着させた試料と比較すると、熱処理により、色むらと点灯後の変色はさらに低減している。蛍光体層の外観および全光束は、SiO<sub>2</sub>粉末を付着させない蛍光体粉末とほぼ同等であった。全光束については、SiO<sub>2</sub>粉末の付着で僅かな低下が認められるが、還元性雰囲気中、1,000で熱処理することにより、回復することが確認された。大気中、400で熱処理した場合は、全光束の若干の低下があるが、ユウロピウム付活ハロリン酸塩蛍光体(Sr, Ca, Ba, Eu)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>の全光束が、従来の3(Ba, Mg, Eu)O·8Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蛍光体の全光束より3%低いことを考えると、この全光束は、このようなハロリン酸塩蛍光体を用いる場合に比べて遜色がない。

## 【0032】

## 【発明の効果】

本発明の蛍光体粒子は、高い発光効率を有するとともに、その劣化特性が改善され、点

10

20

30

40

50

灯中の変色（輝度の低下）が大幅に低減され、また、他の蛍光体と混合して三波長蛍光体を調製した際に分離を生じない。したがって、本発明の蛍光体粒子を青色蛍光体として得られた三波長蛍光体を用いた蛍光ランプは、点灯による発色の安定性が優れている。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平08 - 339761 (JP, A)  
特開平04 - 270781 (JP, A)  
特開平08 - 319483 (JP, A)  
特開昭63 - 056593 (JP, A)  
特開昭55 - 164281 (JP, A)  
特開平6 - 17048 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C09K11/00-11/89