螢光体から見た材料開発*

西村 俊夫
高原 武

Technical Development Tendency on Inorganic Phosphor*

Toshio NISHIMURA and Takeshi TAKAHARA

Abstract

Technical development tendency on inorganic phosphors is explained. The search of new host crystals, the crystal composition, the technology of crystal growth, and the control of crystal shape or habit have been investigated with practical view of improving the luminescence efficiency of inorganic phosphors.

1. はじめに

エレクトロニクス分野に応用されている螢光体の技術進歩から見た材料開発の方向を、筆者等が従事して来た範囲で述べ紹介する。

螢光体は紫外線、X線、電子線等の照射により発光する無機結晶材料であり、例えば $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ の様に一般に表記され、 Zn_2SiO_4 は母体結晶、 Mn^{2+} イオンは付活剤と呼称される。螢光体は歴史的には天然鉱物からの知見を基に工業的な開発実用化がなされてきたとみられるが、実用化当初の詳細は不明である。

螢光体は現在螢光ランプ、ブラウン管、シンチレータ、電場発光素子、X線増感紙等に応用され、これら応用製品の性能を決定する重要な構成材料となっており、発光スペクトル、発光効率等の特性が実用性を決定する性能因子である。

螢光体の技術開発をこれらの性能因子とから無機結晶材料の視点から考察すると

- A. 結晶構造からの類推による新規結晶の合成
- B. 純粋結晶の育成
- C. 結晶組成の制御
- D. 結晶形状の制御

に大別される。これらの項目につき、実用的見地に基づく技術開発状況を以下に説明する。

* 1982年6月2日 日本鉱物学会30周年記念シンポジウムにおいて講演

** 東京芝浦電気株式会社 要素部品事業部

Electron Tube and Device Division, Toshiba Corporation, 72, Horikawacho, Saiwai-ku, Kawasaki 210

図1 Mn^{2+} , Tb^{3+} イオン付活蛍光体の発光スペクトル

$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$	Zn^{2+} , Mn^{2+} , 4 配位
↓	
$\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$	スピネル
↓	
$\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$	スピネル
↓	
$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{BaO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgAl}_2\text{O}_4$)	スピネルブロック構造
↓	
$\text{BaMg}_2\text{Al}_{16}\text{O}_{27}:\text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ($\text{BaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MgAl}_2\text{O}_4$)	スピネルブロック構造

表1 Mn^{2+} 付活緑色発光蛍光体の発展過程

2. 蛍光体の技術開発

2-A 結晶構造からの類推による新規結晶の合成

図-15の比視感度曲線から判る様に、緑色発光蛍光体は、蛍光ランプ、ブラウン管での重要な性能因子である明るさを決定する事から集中的に技術開発が行われてきている。特に酸素酸塩緑色発光蛍光体を中心に、マンガン Mn^{2+} イオン、テルビウム Tb^{3+} イオン付活剤を使用し発光効率向上を目的に、新規母体結晶の探索及び蛍光体合成技術の開発が行われてきた。

Mn^{2+} イオンは母体結晶の結晶場に影響され、図-1② $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の様に、4 配位のサ

図2 (Ce³⁺, Tb³⁺)MgAl₁₁O₁₉ 蛍光体の結晶構造概略図

	CaWO ₄	CdWO ₄	ZnWO ₄	MgWO ₄	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂
アフターグロー (3msec後)	1～5%	≤0.005	≤0.005	——	≤0.005
発光ピーク波長 (nm)	430	480	480	480	480
融 点 (°C)	1535	1325	1225	1358	1050
感 度		38	27.6		12
比 重	6.0	7.9	7.8	6.6	7.13
へき開性	なし	あり	あり	あり	なし

表2 各種シンチレータ結晶特性

イトに位置する Zn²⁺ イオンの一部を置換すると緑色部に発光し、図-1④ Ca₁₀(PO₄)₆(F, Cl)₂: Sb³⁺, Mn²⁺ 蛍光体の様な 6 配位のサイトに位置する Ca²⁺ イオンの一部を置換すると、橙色部に発光する。Tb³⁺ イオンは母体結晶の結晶場にほとんど影響されず、図-1③ の様な特徴的な線スペクトル発光を持ち、母体結晶中の Tb³⁺ イオン濃度により線スペクトルの強度比が変化するが一般に緑色部に強い発光を持つ。

2-A-1 Mn²⁺ イオン付活緑色発光蛍光体

Mn²⁺ イオン付活緑色発光蛍光体として発光効率向上及び応用の多様性から表1に示す各種の蛍光体が開発されてきた。

Mn²⁺ イオンを置換しうる 4 配位のサイトをもつ母体結晶は限定されており、スピネル及びスピネルブロック構造をもつ結晶の有効性が、これら一連の技術開発過程で明らかにされつつある。

さらに、最近では、ユーロピウム Eu²⁺ イオンを共付活剤として使用し、Mn²⁺ イオンの緑色発光効率を改良した BaMg₂Al₁₆O₂₇: Eu²⁺, Mn²⁺ 蛍光体も開発されている。Eu²⁺, Mn²⁺ イオン共付活蛍光体の場合、発光効率と結晶構造との関係は明確でないが、Ba²⁺(Eu²⁺)—Mg²⁺(Mn²⁺) の原子間距離が関係していると見られ、出来るだけ短い母体結晶が高発光効率を示すと予想されている。

図3 CdO-WO₃系相図

最高圧力 10,000 bar

最高温度 1750°C

HIP (Hot Isostatic Pressing Equipment)

図4 HLP 装置概略図

表1のスピネル及びスピネルブロック構造をもつ結晶ではイオンは4配位及び6配位の二種のサイトに位置し、 Mg^{2+} イオンを置換するイオンは、スピネルの結晶構造解析から、6配位のサイトに入り易いとされ、これら Mg^{2+} イオン付活蛍光体の発光スペクトル解析から Mn^{2+} のイオンは4配位のサイトに位置する推定とは異っており興味深い問題点を含んでいる。

Mn^{2+} イオン付活緑色発光蛍光体の技術開発では、スピネルを基本とした新規組成結晶の探索及び基礎的ではあるが、結晶構造と Mn^{2+} イオンへのエネルギーの伝達機構の解明が最も重要な課題となっている。

2-A-2 Tb^{3+} イオン付活緑色発光蛍光体

Eu^{2+} , Mn^{2+} イオン共付活蛍光体の開発過程で、緑色発光蛍光体として高発光効率の $(Ce^{3+}, Tb^{3+})MgAl_{11}O_{19}$ 蛍光体が開発された。 $(Ce^{3+}, Tb^{3+})MgAl_{11}O_{19}$ 蛍光体は図2の様な層状の結晶構造を持ち、既知の $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ ガーネット蛍光体と比較して、2倍以上の発光効率を示す。 $(Ce^{3+}, Tb^{3+})MgAl_{11}O_{19}$ 蛍光体が高発光効率を示す理由は母体結晶中に $(Ce^{3+}, Tb^{3+})-O$ 層が存在する事により局部的に Tb^{3+} イオン濃度が高く出来る事と $(Ce^{3+}, Tb^{3+})-(Ce^{3+}, Tb^{3+})$ の原子間距離が5~6 Å と $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ 蛍光体の $Y^{3+}(Tb^{3+})-Y^{3+}(Tb^{3+})$ 原子間距離約4 Å に比して大きく、母体結晶中の Tb^{3+} 高濃化による発光効率の低下が少い事も合わせてもつと推定される。これらの推定は Mn^{2+} 付活のスピネルブロック構造をもつ蛍光体でも成立すると見られ層状構造をもつ新規母体結晶の探索が今後さらに重要となりつつある。

2-2 純粋結晶の育成

最近の CT (Computed Tomography) 技術の進歩により受光部に使用されるシンチレータ結晶の高性能化が重要な開発テーマになりつつある。CT 用シンチレータ結晶としては付活剤イオンを含まない表2に示す純粋型の $CaWO_4$, $CdWO_4$, $ZnWO_4$, $MgWO_4$, $Bi_4Ge_3O_{12}$ 単結晶蛍光体が有効とされている。

シンチレータ結晶では、X線励起後の発光の持続時間、いわゆるアフターグローが長いと実用上問題になる。特に CaWO_4 結晶では、表2に示す様に最も長く問題とされている。 CaWO_4 結晶での長アフターグローは CaWO_4 結晶中の不純物濃度、結晶の完全性に関係していると見られており、超高純度の CaWO_4 単結晶でのアフターグローの評価が単結晶育成技術開発と共に興味を持たれている。表2に示す感度、アフターグローを考慮すると、現在の所、 CdWO_4 、 ZnWO_4 結晶が最も実用性が高い。 CdO-WO_3 、 ZnO-WO_3 系の相図は明確でないが、図3に示す CdO-WO_3 系では CdWO_4 結晶はコングルエント組成となっておらず、引上法による単結晶育成技術では大型均一結晶が得られにくい。

このため引上法に代る新しい工業的なレベルでの単結晶育成技術の開発、例えば図4に示す、HIP法によりほとんど単結晶に近い CdWO_4 、 ZnWO_4 結晶の合成技術開発が興味持たれている。

2-3 結晶組成の制御

蛍光体の発光効率率は組成、特に母体結晶中の構成金属元素イオン及び付活剤を考慮したストイキオメトリイに関係がある。実用蛍光体はストイキオメトリック組成あるいは非ストイキオメトリック組成のいずれかで最高発光効率を持つ。表3に実用蛍光体をこれらの組成分類により示す。非ストイキオメトリック組成の蛍光体でも、付活剤を含む構成金属元素イオンが不足あるいは過剰で最高発光効率を示すものにさらに分類される。図5に示す $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の例で見ると、 $n=1.9$ で最高発光効率を示し、ストイキオメトリック組成からずれており、現在十分な説明が出来ていない。その他 MgWO_4 蛍光体でも大幅にストイキオメトリック組成からずれており、結晶中の格子欠陥が発光効率に影響を与えるというよりは別の根本的な問題が潜んでいると考えられ、検討が必要となっている。

2-4 結晶形状の制御

蛍光ランプ、ブラウン管用蛍光体は通常平均粒度数 μm の粉末結晶の集合体である蛍光面として使用され、蛍光体の結晶形状は蛍光体での実発光効率に大きな影響を与えている。図6に示す様な板状もしくは球状粉末結晶蛍光体を使用すると蛍光面の充填密度が大きくなり易く、かつ実発光効率が高くなる事が実験的に確認されており、蛍光体粉末結晶形状の制御が実用的に重要な技術となっている。

実用蛍光体は表4に示す様に主原材料に付活剤等を拡散させて合成される拡散形蛍光体と溶融フラックス中で合成される溶融形蛍光体に分類される。蛍光ランプに大量使用されている $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 拡散形蛍光体は通常図7に示すプロセスで合成されており、粉末結晶形状制

図5 $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体の組成と発光効率の関係

	ストイキオメトリック組成	非ストイキオメトリック組成
Phosphate	$\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ $(\text{Sr}, \text{Mg})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}(\text{P})$ $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}(\text{P})$ $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}(\text{P})$
Silicate		$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}(\text{P})$ $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})\text{SiO}_3:\text{Pb}^{2+}(\text{R})$ $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}(\text{P})$ $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}(\text{P})$
Tungstate	CaWO_4	$\text{MgWO}_4(\text{R})$
Arsenate		$\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{Mn}^{4+}(\text{R})$
Oxide	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\text{ZnO}(\text{R})$
Sulfide	$\text{ZnS}:\text{Cu}^{1+}, \text{Au}^{1+}, \text{Al}^{3+}$ $\text{ZnS}:\text{Ag}^{+1}, \text{Cl}^{-1}$	
Germanate		$\text{Mg}_4\text{GeO}_6\text{F}:\text{Mn}^{4+}(\text{R})$
Vanadate	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	
Oxy-Sulfide	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	
Borate		$\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Mn}^{2+}(\text{P})$

注) P : 金属元素イオン不足

R : 金属元素イオン過剰

表 3 実用蛍光体の組成による分類

	拡散形	溶融形
Phosphate	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ $(\text{Sr}, \text{Mg})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$	$(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$
Silicate	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mg})\text{SiO}_3:\text{Pb}^{2+}$	$\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Pb}^{2+}$ $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$
Tungstate		CaWO_4 MgWO_4
Arsenate		$\text{Mg}_6\text{As}_2\text{O}_{11}:\text{Mn}^{4+}$
Oxide	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
Sulfide		$\text{ZnS}:\text{Cu}^{1+}, \text{Al}^{3+}$ $\text{ZnS}:\text{Ag}^{1+}, \text{Cl}^{-1}$
Germanate	$\text{Mg}_4\text{GeO}_6\text{F}:\text{Mn}^{4+}$	
Vanadate	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$
Oxy-Sulfide		$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$
Borate		$\text{Cd}_2\text{B}_2\text{O}_5:\text{Mn}^{2+}$

表 4 実用蛍光体の合成方法による分類

図6 蛍光ランプ，ブラウン管蛍光面構造

図7 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体合成プロセス

御，特に板状，球状への結晶形状制御は，主原材料粉 CaHPO_4 粉末結晶形状制御より，可能とな
 ってきている。 CaHPO_4 粉末結晶形状制御は特殊な工夫により図8左図の様な板状及び球状への
 制御が工業的なレベルで確立されており，板状及び球状 CaHPO_4 粉末結晶に付活剤等を拡散させ，
 図8右図の様なほぼ板状及び球状に近い $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl})_2:\text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$ 蛍光体を合成している。
 他の実用蛍光体についても，拡散形，溶融形の特徴を十分に利用し，上記の様な結晶形状制御技術
 の開発が実用的に急務となっている。

図8 板状，球状蛍光体

3. むすび

蛍光体から見た材料開発の一つの方向を紹介して見た。蛍光体の場合工業的な見地に基づく材料合成技術及び材料評価が優先される為か，基礎的な分野からの，フィードバックが若干弱くなっている。

本稿に概説した項目の十分な現象理解と及び今後の新規分野の開拓には他分野からの新しい知識の導入と蛍光体の基礎的な分野及び材料評価の強化により進めねばならないと考えている。

〔討 論〕

西村俊夫氏の講演についての討論は，時間の都合上出来なかったことをおわび申し上げます。(司会)