末焼結技術，電子放電物質含浸技術の進歩は，特殊放電ランプの品質に大きく寄与している。

表 1 は，各種放電ランプ用金属材料の種類をまとめたものであり，それぞれの要求特性に見合った金属材料が用いられている。

参 考 文 献

- (1) 小笹 稔：照学誌 53-11 (昭43) 55～58
- (2) 関戸又勝ほか：東芝レビュー 21-1 (昭41) 13～19
- (3) 清水省吾ほか：東芝レビュー 26-4 (昭46) 531～535

- (4) 辻川正弘ほか：ナショナルテクニカルレポート 15-6 (昭42) 656～662
- (5) 染谷 彰ほか：東芝レビュー 27-9 (昭47) 801～804
- (6) 秋山良三ほか：公開特許公報 特開昭51-48585
- (7) 高柳栄一ほか：特許公報 昭53-726
- (8) J. H. DAY : Lighting Res. Tech. 5-1 (1973) 36～40
- (9) D. M. Moon et al : Metallurgical Transactions 2-Aug. (1971) 2115～2122
- (10) 小倉伸一ほか：東芝レビュー 28-12 (昭48) 1386～1391 (受付1979年12月19日)

けい光ランプ用けい光体†

正 会 員 谷 水 伸 吉*

1. ま え が き

254 nm 励起の白色 けい光体に的を絞って述べる。けい光ランプの紫外線変換効率は約60%¹⁾であり，量子効率1のけい光体で，254 nm 光をほぼ倍波長の可視光に変えるだけで，けい光体の励起に使われるこの波長の光エネルギーの約半分は熱損失となる。けい光ランプ用けい光体は次のような制約を受ける。(1) 吸収帯とマッチングのよい選択励起が許されない，(2) 水銀輝線を加えた分光分布に対して 1m/W, R_a などの最適化を要する，(3) 放電空間に露出し 185 nm 光も同時に受光するなど。

ここでは，けい光体組成を考える立場からルミネセンスと効率に着目して，白色けい光体の最近の研究動向を紹介し将来への課題を探ってみたい。

2. けい光体の効率

けい光体のエネルギー効率は，「発光エネルギー/吸収されたエネルギー」で定義され，量子効率（以下 q と略称）は，「発光フォトン数/吸収されたフォトン数」で定義される²⁾。励起波長が一定のけい光ランプでは q が重要であり，実用けい光体の多くは $q \geq 0.7$ ，最近の混合白色けい光体では $q \geq 0.8$ である。 q の最適化には 254 nm (4.89 eV) 近くで，吸収波長とその強度の調整容易なものが望ましく，この波長域で母体が透明なりん酸塩，けい酸塩，アルミン酸塩などの酸素酸塩がしばしば利用される（図 1）。母体に導入した各種の発光イオン（付活剤イオン）³⁾ による q を予測する一般論はないが，母体の結晶構造ならびに発光イオン配置が決まれば，分光学的データを用いて放射，非放射の遷移確率を見積り⁴⁾， q 向上の可否を論じることができる。254 nm 近くに発光イオン(A)の吸収帯がない場合には，A とは別のイオン（増感剤イオン，S）を導入

図 1 Hg^0 の発光遷移とけい光体の固有吸収，特性吸収，発光領域

して，S が励起光を吸収して量子力学的な共鳴でそのエネルギーをAに伝達する方法がとられる。

なお， $q=1$ は上限ではない。S から複数個のAに同時にエネルギー伝達させる方法⁵⁾（まだ実証されていない）や，1個のA内でカスケード式に複数個のフォトンを出させる方法で $q>1$ は可能である。 $LaF_3:Pr^{3+}$ の $q_{185}=1.4$ は後者の例⁶⁾ であるが色調調整に限界がある。

3. 一組成で白色光を出すけい光体

$Ca_{10}(PO_4)_6X_2:Sb, Mn[X=F, Cl]$ は，1948年ごろからけい光ランプに適用され，現在も広く利用されているけい光体である。鉱物 apatite の母体構造をとり， $X=F$ では Mn^{2+} は O^{2-} に囲まれた C_3 対称の格子点 (Ca I) を，また Sb^{3+} は F^- に隣接した C_{1h} 対称の格子点 (Ca II) を優先置換する（両格子点の数の比は Ca I / Ca II = 4/6）。実用けい光体の組成は F rich であり， Mn^{2+} の約 7 割は Ca I を占める。254 nm 光は Sb^{3+} が吸収して一部は青色に発光し，残りは Mn^{2+} に伝達されて黄色に発光するため，補色をなす両光で白色光が得られる。 $Sb^{3+} \rightarrow Mn^{2+}$ 伝達は最近

† Phosphors for Fluorescent Lamps

* 株式会社製作所中央研究所

Shinkichi Tanimizu

換相互作用と同定⁷⁾されており、伝達確率は Sb^{3+} の許容遷移確率よりも5けた大きく前述の S-A 間伝達が効率よく行なわれていることを示す。最高の q は $q_{210} \approx 0.85$ であるから q 向上の余地は全くないわけではない。

$2(2 \cdot 3 + 1) = 14$ 種の希土類元素(RE)のうち、 RE^{3+} 内遷移だけで白色が得られるものに Dy^{3+} がある。 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Dy}^{3+}$ では、254 nm 光は母体が吸収して Dy^{3+} による青色、黄色、深赤色の光を同時に放出し、 $\text{Sb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ 系の温白色並の色度点が得られるが $q=0.3^8)$ と低く、 Dy^{3+} 濃度を増すと $\text{Dy}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ 相が共生し q は向上しない。一方、 $\text{YPxV}_{1-x}\text{O}_4 : \text{Dy}^{3+}$ では、 $x=0$ のとき $q=0.65^9)$ (図 2(a))であり、 x を増すと VO_4^{3-} の青色発光が加わり、 q はむしろ低下する。白色けい光体の王座が今日でも $\text{Sb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ 系にある理由の一つが伺われよう。

図 2 一組成で白色を出すけい光体(実線)と混合白色けい光体(破線)の分光分布

4. 混合して白色光を出すけい光体

1970 年ごろから lm/W と R_a の最適化試算が活発となり、黒体放射に近い分光分布をとらなくても、両者の向上が可能と予見され、その指針に沿って新しい希土類けい光体が登場した。以下に代表的な単色成分けい光体の特性について述べる。

(1) 青色けい光体

Eu^{2+} 発光の多くは母体構造に敏感な f-d 遷移のため、発光帯形状の調整裕度が大きく、所要の青成分を得るのに適している。青色と黄色の 2 色混合の試算では、 $\text{Eu}^{2+}\text{-Mn}^{2+}$ 系を用いると、前述の $\text{Sb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ 系の 113% の $\text{lm/W}^{10)}$ が期待でき(図 2(b))、その青成分に $\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}$ を用いたものが実用化されている。このけい光体の吸収と発光は共に Eu^{2+} 内で起こる。 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27} : \text{Eu}$ は $\beta\text{-alumina}$ の母体構造をとり、(Ba, O)層と spinel ブロックの交互配

列で構成される。吸収と発光はやはり Ba^{2+} を置換した Eu^{2+} 内で起こる。 $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 伝達は Eu^{2+} の許容遷移確率より 3 けた大きい¹¹⁾。りん酸塩とほう酸塩の混晶系では $2(\text{Sr, Eu})\text{O} \cdot 0.84\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.16\text{B}_2\text{O}_3$ が明るく、 $R_a=99$ のランプ¹²⁾その他の青緑色成分に適用されている。

(2) 緑色けい光体

Tb^{3+} と Mn^{2+} が代表的な発光イオンである。 Tb^{3+} 付活では、(a) f-f 吸収、(b) f-d 吸収、(c) $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 伝達、(d) 母体増感のうち(b)、(c)がよく利用される。 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19} : \text{Tb}$ の母体は、磁性体でよく知られた magnetoplumbite 構造をとり、 $\text{Tb/Ce}=1/2$ のとき、(Ce, Tb) 層内の Ce は六角形状網目の節点、Tb は六角形の中心に配置する規則配列が完成し最大の q が得られる¹¹⁾。層内では $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ 伝達よりも(c)の $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 伝達(双極子—4 重極子間相互作用)が優先する。最近の解析¹³⁾では伝達は $9.7 \text{ \AA}$ 離れた層間でも起こっている。

一方、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce, Tb}$ では(c)よりも(b)が優先し、単色ランプでは上記アルミン酸塩よりも高い $\text{lm/W}^{14)}$ が得られる。 Tb^{3+} 発光は青緑色から赤色域まで分布することからも推察できるように、3 色混合の緑成分は狭帯域に限定されない。試算では $q=0.8$ 、半値幅 70 nm の緑成分を用いて 79 lm/W 、 $R_a=92^{15)}$ が期待できる。 Tb^{3+} を用いないこの種のけい光体の出現が望まれる。

(3) 赤色けい光体

Eu^{3+} と Mn^{4+} が代表的な発光イオンである。 Eu^{3+} 付活では、 Eu^{3+} と Y^{3+} のイオン半径がほぼ等しいため Y_2O_3 、 YVO_4 、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ などの Y 化合物がよく知られており、3 色混合の赤成分には $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移が短波長域にある $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ が広く使われている。母体に Y を含みけい光体は高価である。以上述べたけい光体の励起、発光の諸特性を表 1 にまとめた。

5. けい光体の劣化

実装けい光体の主な劣化因子に次の 3 項がある。(1) 製膜時のペーキングに起因するもの、(2) 185 nm 励起で生成したカラーセンタによる着色、(3) 水銀付着物。 $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2 : \text{Sb, Mn}$ について、生粉から 100 時間点灯に至る効率低下の配分を追跡した一例では、(1) 25%、(2) 63%、(3) 12% となり(2)の比率が大きく、なお改善余地は残されている。混合けい光体では、各けい光体の劣化特性が一樣でないために生じる色ずれの問題がある。apatite 系母体では 3 で述べた Ca II に隣接するハロゲン欠陥¹⁶⁾が、また $\beta\text{-alumina}$ 系母体では、(Ba, O)層内での不規則イオン配列¹⁷⁾が少なくとも結晶構造上からは劣化因子となりやすい。結晶単位胞に含まれるイオンの数が多い酸素酸塩母体では、欠陥を埋める代わりに、添加剤で欠陥の電場を制御する手法も有効である。

6. けい光膜

けい光膜からの発光出力は、254 nm 光の吸収率、可視

表 1 代表的なけい光体の励起特性と発光特性（数値は発光イオン濃度により若干変化する）

組	成	発光色	発光ピーク波長 (nm)	励起帯ピーク波長 (nm)	量子効率	色 度 座 標		100 h 1m/W (FL40)	発光イオンの点群対称	S-A伝達のタイプと確率
						x	y			
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{X}_2 : \text{Sb}^{3+}, \text{Mn}^{2+} [\text{X}=\text{F}, \text{Cl}]$	白		480 580	170 210 250	0.8	~0.40	~0.41	78	$\text{C}_3, \text{C}_{1h}$	交換相互作用 10^{11}sec^{-1}
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3 : \text{Dy}^{3+}$	白	{	490	250	0.3	0.439	0.416	—	C_{1h}	
$\text{YVO}_4 : \text{Dy}^{3+}$			580 685	200 250	0.65	0.439	0.416	—	D_{2d}	
$\text{Sr}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2 : \text{Eu}^{2+}$	青		446	265	0.8	0.152	0.027	12	$\text{C}_3, \text{C}_{1h}$	
$\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+}$	青		454	170 250	0.8	0.146	0.075	24	C_3	双極子-双極子 10^8sec^{-1}
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$	緑		525	200 245	0.7	0.218	0.716	94	C_3	
$\text{CeMgAl}_4\text{O}_{19} : \text{Tb}^{3+}$	緑		543	165 205 270	0.8	0.338	0.563	117	C_3	双極子-4重極子 10^8sec^{-1}
$\text{Y}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$	緑		543	250 305 360	—	0.342	0.547	130	—	
$\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$	赤		611	210 240	0.85	0.659	0.337	71	$\text{C}_2, \text{C}_{3i}$	

変換効率，発光の取り出し効率の積で与えられるから，組成と製法が定まってもランプ実装に際しては粒径，膜厚，結着剤などについて，詳細な検討がなされる．一般に 254 nm 光の 1 ～ 3 % はガラス管で失われるから，管壁に紫外線反射層を設ける方法は有効であるが，層厚の設定条件が厳しくなり広くは利用されていない．

一方，白色物質を併用して発光の取り出し効率を下げることなく，けい光体の実着量を低減させる試み¹⁸⁾がある．この手法は，高価な希土類けい光体の実着量低減に有用であり，白色物質に安定で安価な $\text{Sb}^{3+}\text{-Mn}^{2+}$ 系の白色けい光体利用される¹⁹⁾．

7. あ と が き

けい光ランプの熱損失を赤外可視変換けい光体を用いて低減させる提案がかつて行なわれた²⁰⁾．しかし，CIE 京都大会でも議論²¹⁾されたように，在来の $\text{Yb}^{3+}\text{-Er}^{3+}$ 系を用いる限りでは励起波長，効率，温度特性の諸点で実用化にはほど遠い．他方，演色性の面では分光分布の最適化基準をどこに求めるかによって，けい光体への要求性能は今後多様化するであろう．“A retina is already thinking about the light”²²⁾であるだけに，最適化の方向づけの困難さが予想されるが，この点については視覚と視環境研究委員会の活動に期待したい．いずれにしても最近話題の多い高演色けい光ランプ²³⁾は，従来の照明用けい光体の特性を見直すよいターゲットを提供している．希土類けい光体特有の線状発光が唯一の解でないとすれば，発光イオン自体の見直しも価格，資源問題とも絡んで，今後検討されてよい課題の一つと思われる．

参 考 文 献

(1) J. M. Anderson et al: Physics Today **32**-10 (1979) 32
(2) A. Brill et al: J. Res. Nat. Bur. Stand. **80A**-3(1976)401
(3) G. Blasse et al: Philips tech. Rev. **31**-10 (1970) 303

(4) For example, see R. C. Powell: in “Luminescence of Inorganic Solids”, B. di Bartolo, Ed., Plenum Press, New York (1978) 547
(5) D. L. Dexter: Phys. Rev. **108**-3 (1957) 630
(6) W. W. Piper et al: J. Luminescence **8** (1974) 344
(7) T. F. Soules et al.: Phys. Rev. **B7**-4 (1973) 1657
(8) J. L. Sommerdijk et al.: J. Electrochem. Soc. **122**-7 (1975) 952
(9) J. L. Sommerdijk et al.: Philips Res. Rep. **32**-3(1977)149
(10) W. W. Piper: Electrochem. Soc. Mtg., Abstract No. 338A (1978) 842
(11) J. L. Sommerdijk et al.: Philips tech. Rev. **37** 9/10 (1977) 221
(12) 村上ほか: 照学誌 **63**-5 (昭54) 252
(13) A. L. N. Stevels et al.: J. Luminescence **18/19**(1979)809
(14) M. Watanabe et al.: Electrochem. Soc. Mtg., Abstract No. 225 (1979) 578
(15) J. J. Opstelten et al.: Philips tech. Rev. **35**-11/12(1975) 361
(16) S. Tanimizu et al.: Electrochem. Soc. Mtg., Abstract No. 96 (1974) 236
(17) A. L. N. Stevels: J. Luminescence **17** (1978) 121
(18) J. W. ter Vrugt: Light. Res. Technol. **7**-1 (1975) 23
(19) 日本特許公報: 昭53-867 (1978)
(20) Invited Lecture: “Light Sources Now and Tomorrow”, given by J. R. Morin(29th May, 1974, Tokyo Section, Illum. Engng. Inst. Jpn.)
(21) B. Kühl: “Trends in the Development of Light Sources”, General Paper 03, 19th Session CIE (23rd August, 1979, Kyoto) and related discussions
(22) R. P. Feynman et al.: “The Feynman Lectures on Physics”, Vol. 1, Addison-Wesley, Massachusetts (1963) Chapter 35-10
(23) 光源・関連装置研究会資料 LS-79-6~10 (昭54)

(受付1979年11月26日)