ランプ用蛍光体[†]

専門会員 神 谷 茂*

1. ま え が き

希土類金属イオン付活蛍光体の開発，実用化により，蛍光ランプは新しい発展期を迎えている．新しい蛍光体の開発や品質改良が活発に行なわれるようになり，長い間蛍光ランプ用の主流であったハロリン酸カルシウム蛍光体は，主役の座を希土類付活の蛍光体に譲りつつある．

ランプ用材料としての希土類付活蛍光体の特長は，

(a) 狭帯域発光であるため，所望の波長に発輝エネルギーを集中できる．

(b) 短波長紫外線に対して安定で，高温特性も良いので，高負荷設計の蛍光ランプや高圧水銀ランプの色補正用に使用できる．

ことである．しかしながらその反面

(a) 高価格である．

(b) ランプ製造工程で，不安定な要素をもつ蛍光体がある．また混合使用の場合，劣化率の違いが，広帯域発光の蛍光体に比べて，点灯中の色変化に対して顕著に影響する．

など今後さらに検討を必要とする課題がある．

本報では蛍光ランプ用を中心に，現在実用化されている蛍光体についてのレビューと，今後の改良課題について述べる．

2. Eu^{3+} 付活蛍光体

希土類イオンの発光には，4f 殻内の遷移によるものと，5d 殻から4f 殻への遷移によるものがあるが， Eu^{3+} による発光は $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ 遷移によるものである．結晶母体としては Y_2O_3 と YVO_4 および $\text{Y(PV)}\text{O}_4$ があり，前者は蛍光ランプ用に後者は高圧水銀ランプ用に使われている．

図1に Y_2O_3 と YVO_4 の常温における励起スペクトルと分光分布を示した． $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 蛍光体は 253.7 nm の紫外線励起で効率よく発光し，その発光のピークは約 611 nm にある．蛍光ランプの赤色発光用として，唯一実用化されている希土類付活蛍光体であり，3波長形蛍光ランプには不可欠の蛍光体である．温度特性も比較的良く，短波

図1 Eu^{3+} 付活蛍光体の励起スペクトルと分光分布
(a) Y_2O_3 (b) YVO_4

長紫外線によるカラーセンターの生成も少ない安定な蛍光体なので，管壁負荷の大きいコンパクト形蛍光ランプの赤成分として必須の蛍光体となっている¹⁾．また最近市販されている色温度 5000 K の普通形昼白色蛍光ランプには，ハロリン酸カルシウム蛍光体の演色性，および効率改善のために，少量の $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ 蛍光体が添加されている．

$\text{YVO}_4 : \text{Eu}^{3+}$ や $\text{Y(VP)}\text{O}_4 : \text{Eu}^{3+}$ も 253.7 nm の紫外線により発光するが，発光ピークが 619 nm にあり，611 nm に発光ピークをもつ $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{3+}$ より視感効率的に不利なため，蛍光ランプ用としては実用化されていない．これらの蛍光体は，特に高温特性がすぐれているために，高圧水銀ランプの色補正用として用いられている．高温においては，励起スペクトルは長波長側にシフトする²⁾ ので，高圧水銀ランプの 365 nm 紫外線によっても効率良く発光し，透明形ランプに比し約10%の効率向上と演色性改善をもたらす．626 nm に発光ピークをもつ $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ も演色性改善の意味から興味ある蛍光体である³⁾ が，まだ実用化されていない．その他， Eu^{3+} 付活の蛍光体としては，ハロけい酸ランタン⁴⁾，ほう酸アルミニウム⁵⁾，ほう酸ランタン・マグネシウム⁶⁾ などの研究報告があるが，実用化の見通しはむずかしい．

3. Tb^{3+} および $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 付活蛍光体

Tb^{3+} の発光は， $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ の遷移によるもので，主遷移である $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ により，ほぼ 543 nm にピークを有する緑色発光を示す．増感剤として Ce^{3+} を用いることにより，発光効率が増加するので，現在実用化されているのはすべ

[†] Lamp Phosphors

* 松下電子工業㈱照明事業部

Shigeru Kamiya

て $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ の共付活蛍光体である。代表例として Y_2SiO_5 ⁷⁾, $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ ⁸⁾, LaPO_4 ⁹⁾, $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ ¹⁰⁾ があげられる。 LaPO_4 の変形として、りん酸基の一部をけい酸基により置換したものも報告されている¹¹⁾。

図 2 各種 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 付活蛍光体の分光分布

図 3 各種 $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ 付活蛍光体の励起スペクトル
(a) Y_2SiO_5 (b) $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$
(c) LaPO_4 (d) $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$

図 2 にこれらの蛍光体の分光分布を、図 3 に励起スペクトルを一括して示した。図 2 から明らかなように、きわめて類似した分光分布をもっており、スペクトルの微細構造とサブ発光の強度分布に若干の相違があるだけである。 Tb^{3+} 発光の蛍光体は、まず CdS 系のドラムをもった PPC 複写機の露光用蛍光ランプに用いられた。現在では 3 波長形蛍光ランプの主要蛍光体となっている。

複写機用ランプは、一般に高負荷で用いられるが、 Tb^{3+} 発光蛍光体は、従来用いられていた $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ や $\text{MgGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ 蛍光体に比し、遙かにすぐれた働程特性をもっている¹²⁾。またシャープな主発光スペクトルが CdS の分光感度特性と良くマッチするために、実効率は $\text{ZnSiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ に比し約 2 倍にも達する。 Tb^{3+} 発光の蛍光体は、ファクシミリ の原稿照明用蛍光ランプにも用いられている。最近のファクシミリでは、MOS や CCD のような固体素子により原稿読み取りが行なわれているが、 Tb^{3+} の発光は、これらの撮像素子の感度特性とよくマッチし、かつドロップアウトカラーの観点からも好ましいからである¹³⁾。

3 波長形蛍光ランプの緑成分として、これらの蛍光体を用いられる場合、サブ発光のわずかな強度の違いがランプ

の演色性に影響を与える¹⁴⁾。 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ への遷移による約 490nm 付近の発光が大きいほど Ra 値は高くなる。また $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ の遷移による長波長側の発光が強いほど、赤色成分となる $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の添加量が少なく済むが、反面演色評価数特に R 9 の低下をもたらす。

4. Eu^{2+} 付活蛍光体

Eu^{2+} の発光は、 $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ 遷移に基づく。 $5d$ 軌道のため、結晶場の変化に対して発光や励起特性が敏感に対応する。このためかなり広い波長範囲にわたって、種々の母体組成の蛍光体が開発され、実用に供せられている。ここでは、応用分野別に主要な蛍光体にしぼって述べる。

4.1 ジアゾ複写機用蛍光ランプ用蛍光体

希土類付活蛍光体の蛍光ランプへの最初の実用は、ジアゾ複写機用蛍光ランプであった。 Pb 付活の MgSrBaSi - silicate や MgCaarsenate にかわって、1966 年に Eu^{2+} 付活の $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$ ¹⁵⁾¹⁶⁾ が、希土類付活蛍光体として始めて量産スケールの蛍光ランプに用いられた。その後、より効率の高い $(\text{SrMg})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ¹⁷⁾, および $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ¹⁷⁾ が開発さ

図 4 ジアゾ複写機用各種 Eu^{2+} 付活蛍光体の分光分布
(a) $(\text{SrMg})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (b) $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$
(c) $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7$

れた。これらの蛍光体の分光分布を一括して図 4 に示した。ジアゾ印画紙の分光感度の点からは、 $(\text{SrMg})_2\text{P}_2\text{O}_7$ のほうが好ましいが、高負荷でのランプ働程のすぐれている $\text{Sr}_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ が、現在主流になっている。

4.2 3 波長形蛍光ランプ用蛍光体

3 波長形蛍光ランプの青色成分用として、現在実用化されているのはアルミン酸塩系とハロリン酸塩系である。前

図 5 BaMg -aluminate: Eu^{2+} 蛍光体の母体組成と分光分布の関係

者に属するものは、Ba Mg-Aluminate 蛍光体⁸⁾で、3波長形蛍光ランプに最初に使用された。3波長用としては Ba Mg₂Al₁₆O₂₇ の組成が一般的であるが、Al₂O₃ と金属成分比や Eu 濃度によって分光分布、および励起スペクトルが変化する¹⁸⁾。

図 5 に各組成に対応する分光分布を示した。ハロリン酸塩系では、Sr を含むアルカリ土類金属のクロロアパタイトが主流である。純粋なクロロリン酸ストロンチウム Sr₁₀(PO₄)₆Cl₂: Eu²⁺ は、ほぼ 447 nm にピークをもつシャープな発光を示す¹⁹⁾ が、Sr の一部を Ca で置換していくと、ピークは長波長側にシフトし、長波長側にすそをひいた分光分布を示すようになる。Ca がほぼ 1 モルのときに発光ピークは 452 nm になる²⁰⁾、Ba で置換した場合は、短波長側へシフトすると考えられるが、Sr-Ba 系についての系統的な報告例はない。[Sr-Ca-Ba 系では、Ca、Ba をそれぞれ 1 モル含む場合、発光ピークは約 445 nm になる²⁰⁾。少量の Ba の添加は、ランプの働程特性を改善するといわれる。またリン酸基の一部をほう酸基で置換することにより、発輝強度が増加することが報告されている²⁰⁾。

図 6 に Sr-Ca クロロアパタイト系の蛍光体の分光分布を示した。

図 6 Sr-Ca-Chloro apatite: Eu²⁺ 蛍光体の母体組成と分光分布の関係

3波長形蛍光ランプの青成分として使用するときには、分光分布がきわめて重要である。一般的には、発光ピークが長波長にあるほど、発光半値幅が大きいほど Ra は良くなるが効率は低下し、発光ピークが短波長で、発光半値幅が小さいほど Ra は低下するが効率は上昇する。両者のバランスのとれた分光分布をもつ母体組成の選択が重要である¹⁸⁾²⁰⁾。

4.3 高演色形蛍光ランプ用蛍光体

Eu²⁺ の遷移は一般にストークスシフトが小さく、励起帯の長波長端と発光帯の短波長端が重なっている。このため長波長紫外線だけでなく、青色光の一部までが吸収される場合がある。高演色性の蛍光ランプを得る上で、青色部の水銀輝線が妨げとなるため、従来はこれら輝線をカットするためのフィルタ層と、発光を受け持つ蛍光体層からなる二重塗膜構造が、JIS の演色 AAA クラスの高演色性蛍光ランプに適用されていた。しかしながらフィルタ層は単に水銀輝線を吸収するだけでなく、蛍光体からの発光をも

吸収してしまうため高効率を得ることが困難であった。蛍光ランプの演色性を高める上で 490 nm 付近の発光はきわめて重要である。したがって、ほぼ 490 nm 付近にピークをもち、しかも青色部の水銀輝線を吸収するような蛍光体があれば、高演色性ランプの効率を向上させることが可能になる。Eu²⁺ 付活蛍光体の中で、このような条件を満たす蛍光体が幾つか実用化されている。これらは、2 SrO·0.84 P₂O₅·0.16 B₂O₃: Eu²⁺²¹⁾、(Ba Ca Mg)₁₀(PO₄)₆Cl₂: Eu²⁺²²⁾ および Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu²⁺²³⁾²⁴⁾ である。これらの蛍光体の反射スペクトルは、母体組成比または Eu 濃度によって変えることができるので、適切な水銀輝線カット率のものを得ることができる。

図 7 演色 AAA ランプに用いられる Eu²⁺ 付活青緑色蛍光体の励起スペクトルと分光分布
(a) 2 SrO·0.84 P₂O₅·0.16 B₂O₃
(b) (Ba Ca Mg)₁₀(PO₄)₆Cl₂
(c) Sr₄Al₁₄O₂₅

図 7 に各蛍光体の励起スペクトルと分光分布を示した。これらの蛍光体を、(Sr Mg)₃(PO₄)₂: Sn²⁺ 蛍光体を含む他の蛍光体と混合使用することにより、色温度 5000 K の場合 Ra 99 で、従来の二層構造のものに比して約 20% 効率の高い演色 AAA ランプが実現できている。発光半値幅の大きい (Ba Ca Mg)₁₀(PO₄)₆Cl₂: Eu²⁺ では、(Sr Mg)₃(PO₄)₂: Sn²⁺ 蛍光体との組み合わせだけでこの特性が得られ²²⁾、ランプ製造上は容易であるが、高価な希土類付活蛍光体の使用量は多い。

一方 Sr₄Al₁₄O₂₅: Eu²⁺ は、発光半値幅が小さいため (Sr Mg)₃(PO₄)₂: Sn²⁺ との混合だけでは高演色性が得られず、さらに別種の蛍光体を混合する必要がある。多種類の蛍光体を混合使用するため、ランプの製造上はやや難点があるが、希土類付活蛍光体の使用量は少なく済む²⁴⁾。いずれの蛍光体を用いても、得られる蛍光ランプの効率、

図 8 Sr₂Si₃O₈·2 SrCl₂: Eu²⁺ の励起スペクトルおよび分光分布
(a) 励起 (b) 発光

演色評価数の間に大差はない。

Eu^{2+} 付活の蛍光体としては、上述のほかに数多くの蛍光体の報告がある。ハロゲン酸蛍光体として、 $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot 2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ ²⁵⁾ が、高温特性が良いため高圧水銀ランプの色補正用に用いられている²⁶⁾。この蛍光体は、図 8 に示すように、200～450 nm に及ぶ広帯域の励起スペクトルをもち、発光のピークは約 490 nm にある。高演色蛍光ランプの青緑成分としても検討された³⁾ が、働特性が良くないので実用化には至っていない。このほか $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ ²⁷⁾、 $(\text{Sr Ba})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}$ ²⁸⁾ など実用に供せられた例もあるようだが、ここでは割愛する。

5. $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ および $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ 付活蛍光体

一般に Mn^{2+} の $d-d$ 遷移は禁制遷移であり、 Mn^{2+} の直接励起による発光はほとんどないが、 Eu^{2+} や Ce^{3+} からの非放射的エネルギー遷移により、いわゆる二重付活される蛍光体がある。 $\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 共付活蛍光体としては、 $\text{BaMg}_2\text{Al}_6\text{O}_{27} : \text{Eu}^{2+} : \text{Mn}^{2+}$ ⁸⁾ がある。Mn は Mg の位置を占め、515 nm 付近にピークをもつ緑色発光を示す。Mn 濃度が少ないときはほとんど Eu^{2+} の発光であるが、Mn 濃度が増加するにつれて Eu^{2+} の発光は減少し、 Mn^{2+} の発光が増加する。図 9 に Mn 量の変化に対応する発光の分光分布を示した。

図 9 $\text{Ba}_{0.8}\text{Mg}_{2-x}\text{Al}_6\text{O}_{27} : \text{Eu}_{0.2} : \text{Mn}_x$ の分光分布
(a) $x=0.07$ (b) $x=0.2$ (c) $x=0.4$

この蛍光体はきわめて安定であり、高負荷の Se ドラム系 PPC 複写機用蛍光ランプに使用され、すぐれた働特性を示す¹²⁾。また 570 nm に発光ピークをもつ高効率ハロゲン酸カルシウム蛍光体の色補正に用いると、通常の 580 nm ピークのハロゲン酸カルシウムと同等の Ra で約 6 % の光束向上を得ることができる²⁹⁾。この蛍光体は、長波長まで励起スペクトルがのびており、かつ高温特性がすぐれているので、高色温度の演色改善形高圧水銀ランプにも用いられている³⁰⁾。このほかに $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+} : \text{Mn}^{2+}$ の報告³¹⁾があるが割愛する。

Mn^{2+} の発光は Ce^{3+} との共付活によっても生ずる。代表例として $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Ce}^{3+} : \text{Mn}^{2+}$ がある²¹⁾。この蛍光体は一般式 $\text{LnMgB}_5\text{O}_{10}$ で示されるが、Ln が Gd のときに Mn 量が少なくても高い Mn^{2+} 発光が得られるので、 Ce^{3+} から Mn^{2+} へのエネルギー伝達に Gd^{3+} が寄与していると考えられている。 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Ce}^{3+} : \text{Mn}^{2+}$

図 10 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10} : \text{Ce}^{3+} : \text{Mn}^{2+}$ の分光分布

は、図 10 に示すようにピーク波長約 630 nm で発光半値幅約 80 nm の橙色発光を示す。 Mn^{2+} の発光としては、最も長波長の発光である。3. で述べたように $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ は $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}$ によっても効率の良い緑色発光が得られる。 $\text{GdMgB}_5\text{O}_{10}$ を $\text{Ce}^{3+}-\text{Tb}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ で共付活すると、 Tb^{3+} の発光と Mn^{2+} 発光が共存し、その発光比は、 $\text{Tb}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ の量比によって定まってくる。この蛍光体を 4.3 で述べた $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25} : \text{Eu}^{2+}$ およびハロゲン酸カルシウム蛍光体と組み合わせて、色温度 3000～5000 K の範囲で、 $\text{Ra} \approx 95$ 、効率 $\approx 66 \text{ lm/W}$ の蛍光ランプが開発されている³²⁾。このほかに、Sr-フロロアパタイトを $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ で共付活した蛍光体が報告されている³³⁾。

$\text{Eu}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}-\text{Mn}^{2+}$ の共付活は、多くの母体組成で実現する可能性をもっており、今後の新蛍光体開発の一つの焦点となるであろう。

6. あとがき

以上、最近とみに脚光をあびている希土類付活の蛍光体について概説を試みた。古くからある Ce^{3+} 単独付活蛍光体についてはふれなかったが、YAG : Ce^{3+} のように今後に応用が期待できる蛍光体もある。

希土類蛍光体が、蛍光ランプに本格的に使用されるようになってからまだ日は浅いが、その応用範囲は急速に広がっている。しかしその反面、蛍光体およびランプ製造プロセスの上で技術が確立しているとはいえない。粉末ではきわめてすぐれた特性をもっているのに、蛍光ランプに適用するとその特性を十分に発揮できない蛍光体も多い。

新しい蛍光体が今後も次々と開発されるであろうが、それと同時に、ランプ製造プロセスで安定な蛍光体と希土類付活蛍光体のもつ特性を最大限引き出すランプ製造プロセスの改良も重要である。

3 波長形蛍光ランプの特性向上には、特に Eu^{2+} 発光の青色蛍光体の改良が重要である。また演色性をそれほど必要としない場所での高効率蛍光ランプ用に、570 nm と 446 nm 付近にピークをもつ狭い発輝帯の蛍光体も望まれる。

蛍光体の製造プロセスの改良や量産によって、将来のコストダウンは期待できるとしても、希土類付活蛍光体は高価である。結晶組成から考えて、これはやむを得ないことである。したがっていかに少量の使用で最大限の特性を引き出せるかが、蛍光ランプ設計上最も重要な課題となって

くる。

活発な研究開発により、次々と新しい希土類付活蛍光体が開発され、それが新しいランプを生んでいくことを期待して結びとする。

参 考 文 献

- (1) 神谷ほか：National Tech. Rep. 27-3 (昭56) 11
- (2) 大田ほか：三菱電機技報 42-8 (昭43) 1081
- (3) 秋山ほか：昭56照学全国大会 (昭56) 5
- (4) Lehman, W. et al: J. Electrochem. Soc. 125-3 (1978) 445
- (5) Kellendonk, F. et al: J. Appl. Phys. 52-11(1981)6864
- (6) Fouassier, C. et al: J. Luminescence 23-3, 4 (1981) 405
- (7) 河本ほか：東芝レビュー 33-7 (昭53) 596
- (8) Verstegen, J. M. P. J: J. Electrochem. Soc. 121-12 (1974) 1623
- (9) 中島ほか：第186回蛍光体同学会講演予稿 (昭56) 1
- (10) de Hair, J. Th. W et al: 3rd International Symposium on the Science and Technology of Light Sources (1983) No. 54
- (11) 木村ほか：東芝レビュー 37-2 (昭57) 110
- (12) 能見ほか：National Tech. Rep. 23-4 (昭52) 562
- (13) 西山ほか：National Tech. Rep. 24-4 (昭53) 714
- (14) 柴田ほか：昭59照学全国大会 (昭59) 13
- (15) Wanmaker, W. L. et al: Philips Res. Rep. 22-4 (1967) 355
- (16) Hoffman, M. V: J. Electrochem. Soc. 115-5 (1968) 560
- (17) Wanmaker, W. L. et al: Philips Res. Rep. 23-4(1968) 362
- (18) 岩間ほか：National Tech. Rep. 27-3 (昭56) 37
- (19) Palila, F. C. et al: J. Electrochem. Soc. 115-10(1968) 1076
- (20) Nakamoto, M. et al: IES Annual Conference No.15 (1982) Atlanta
- (21) 村上ほか：第173回蛍光体同学会講演予稿 (昭53) 1
- (22) 田屋ほか：第192回蛍光体同学会講演予稿 (昭57) 11
- (23) Van Kemenade, J. T. C. et al: Spring Meeting of the Electrochem. Soc., SAN FRANCISCO, abstract No.607 (1983)
- (24) 岩間ほか：第201回蛍光体同学会講演予稿 (昭59) 15
- (25) Burrus, H. L. et al: J. Luminescence 3-6 (1971) 467
- (26) 栗津ほか：照学誌 60-1 (昭51) 8
- (27) Blasse, G. et al: Philips Res. Rep. 23-2 (1968) 189
- (28) Laud, K. R et al: J. Electrochem. Soc., 118-6 (1971) 918
- (29) 柴田ほか：昭56照学全国大会 (昭56) 16
- (30) 岩間ほか：照学誌 60-1 (昭51) 41
- (31) Barry, T. L.: J. Electrochem. Soc., 115-7 (1968) 733
- (32) Von Kemende, J. T. C. et al: CIE 20th Session '83 (1983) D 702/1
- (33) Pappalardo, R. G. et al: J. Electrochem. Soc., 130-10 (1983) 2087

(受付1984年8月21日)

×

×

×

×