

氏名	ひさむね たか ゆき 久宗孝之		
授与学位	博士 (工学)		
学位授与年月日	平成12年9月13日		
学位授与の根拠法規	学位規則第4条第1項		
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻		
学位論文題目	アルカリ土類金属アルミン酸塩による蛍光体の開発		
指導教官	東北大学教授 遠藤 忠		
論文審査委員	主査	東北大学教授 遠藤 忠	東北大学教授 奥脇 昭嗣
		東北大学教授 黒川 洋一	

## 論文内容要旨

蛍光ランプにおいて、かつては、トレードオフの関係にあると考えられていた高効率と高演色を両立させた3波長域発光形蛍光ランプが発表され、約30年経った。この間、三波長域発光形蛍光ランプは、その特性の良さから、日本の環形蛍光ランプの約80%を占めるまでに普及した。従って、3波長域発光形蛍光ランプの特性向上を目途した様々な努力がなされてきたが、特に、ランプの効率、演色性、寿命といったランプの性能を左右する蛍光体に関しては、数多くの開発研究が散見される。通称BAMもしくはBAM:Euと呼ばれる2価のユーロピウム付活バリウムマグネシウムアルミン酸塩蛍光体が、3波長域発光形蛍光ランプの青色成分として優れることは、3波長域発光形蛍光ランプの開発当初から明らかであった。

同じく30年程前に最初のカラープラズマディスプレイ(PDP)は発表されたが、その技術的課題の大きさから実用化には時間を要し、量産が開始されたのはつい最近である。将来のマルチメディア社会で必要とされる薄型大画面ディスプレイの本命と囑望され、精力的な技術開発がなされた結果、その進展はめざましい。ここでも、PDPの色度、効率、寿命といった性能を左右する蛍光体の特性向上に対する期待は大きい。PDPの開発当初、既知の様々な蛍光体の真空紫外線励起下における発光特性が検討され、PDP用蛍光体の青色としてBAM:Euが、緑色として2価のマンガン付活バリウムアルミン酸塩蛍光体(当時の表記法でBaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn)がふさわしいと考えられていた。

BAM:Euの開発当初は、化学組成や結晶構造に関して十分な知見がなく、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を不純物として含んだ蛍光体粉末でも、その発光効率が比較的高かったことから、Ba:Mg:Alの比率を広い範囲で変化させることができるものとされていた。その結果、経験的に3波長域発光形蛍光ランプ用にはBaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>:Euが最適組成と考えられた。一方、BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn蛍光体に関してもBaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>という化学組成をもつ結晶が存在するものと長く思われてきた。しかし、BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>がBaプアなアルミン酸塩とBaリッチなアルミン酸塩の混合物であること、従来のBaMg<sub>2</sub>Al<sub>16</sub>O<sub>27</sub>は化学量論組成であるBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>と、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やMgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>といった不純物相を含むこと、BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>とBaプアなアルミン酸塩の結晶構造は、β-アルミナ構造であり固溶体を形成できることなどが次第に明らかになった。こうした背景にもかかわらず、3波長域発光形蛍光ランプやPDP用の蛍光体として最適なアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体を化学量論的な組成として見直すことはほとんどなかった。

本研究では、3波長域発光形蛍光ランプの青色発光成分、PDPの緑色発光成分に用いられているEu<sup>2+</sup>および/或いはMn<sup>2+</sup>付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体に関して、化学量論的な組成比での固溶置換を行い、発光特性を評価し、結晶構造との相関性を体系的に明らかにすることによって、それぞれの応用面で最も適した化学組成からなる蛍光体を新たに設計し、合成法を確立して実用に供することのできることを示した。

第1章“緒論”では、Eu<sup>2+</sup>および/或いはMn<sup>2+</sup>付活蛍光体の発光機構、3波長域発光形蛍光ランプおよびプラズマディスプレイの原理、六方晶系アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体に関する既往の研究、さらに六方晶系アルカリ土類アルミン酸塩の結晶構造について概説すると共に、本研究の背景および目的と概要について述べた。

第2章“ランプ用蛍光体の評価法”では、ランプ用蛍光体の評価に必要な短紫外線励起下の発光特性の評価法について述べた。

蛍光分光光度計による発光スペクトルの測定では、粉末試料の固定の仕方によって、信号強度が変動する。そのため、異なった試料間でのスペクトルを相互に比較することが困難であった。そこで輝度計を用いた相対輝度測定値のスペクトル補正によって、異なった粉体試料間でのスペクトルを比較検討することが可能であることを実証した。また、短紫外線励起下での発光の温度依存性を評価する装置を新たに作製した。さらに青色、緑色、赤色の各蛍光体を適宜混合した3波長域発光形蛍光ランプ用蛍光体の発光スペクトルをシミュレーションし、その光束と演色性を予測する表計算プログラムを開発した。これらの内容について詳述した。

第3章“PDP用蛍光体の発光特性評価方法”では、PDP用蛍光体の評価に必要な真空紫外線励起下の発光特性の評価法について述べた。

従来、適当な光源が無いことから困難であった真空紫外線励起下での発光特性を容易に評価するため、Kr<sub>2</sub>\*エキシマーランプを光源とした装置を新たに設計・製作した。はじめに、Kr<sub>2</sub>\*エキシマーランプの特性に関して、真空紫外線励起下での発光の測定装置の光源として利用可能かについて検討した。ついで、この装置を用いた発光スペクトルの測定法と色度計算法について調査した。また、輝度の測定法についても検討した。さらに、蛍光体の残光特性の測定法と、以上述べた発光特性の温度依存性を測定する方法について検討した結果を示す。

第4章“青色および青緑色発光Ba·Sr·Mgアルミン酸塩蛍光体の短紫外線励起発光特性”では、Ba<sub>1- $\alpha$</sub> ·Sr <sub>$\alpha$</sub> ·Eu <sub>$\beta$</sub> ·Mg<sub>1- $\gamma$</sub> ·Mn <sub>$\gamma$</sub> ·Al<sub>10</sub>O<sub>17</sub>蛍光体について $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ を変化させ、発光スペクトルと輝度の温度依存性を測定し、結晶構造との相関性を明らかにした内容について述べた。

結果として、 $\alpha$ 、 $\beta$ を増すほどEu<sup>2+</sup>発光のピーク波長が長波長側にシフトすると共に、温度を上げたときの輝度低下が著しくなることがわかった。 $\beta$ -アルミナ構造の中間層に存在するBa<sup>2+</sup>をよりイオン半径の小さいSr<sup>2+</sup>やEu<sup>2+</sup>に置換すると、 $\beta$ -アルミナ構造における中間層の間の距離が縮まる。これが、上述の変化の原因であることを配位座標モデルによって説明した。

また、Eu<sup>2+</sup>置換の場合、Eu<sup>2+</sup>が付活剤でもあることから、付活剤濃度が増すことにより輝度が向上

することや濃度消光の起こることを明らかにした。

また、 $\gamma$ を増した場合、 $\beta$ -アルミナ構造におけるスピネル層の  $Mg^{2+}$ を  $Mn^{2+}$ で置換することになり、 $Mn^{2+}$ は、 $Eu^{2+}$ から空間的に離れていることから、 $Eu^{2+}$ 発光のピーク波長のシフトや温度依存性は認められなかった。しかし、 $Eu^{2+}$ から  $Mn^{2+}$ へのエネルギー伝達は起こり、 $Eu^{2+}$ の発光は減じ、 $Mn^{2+}$ の発光は増大することがわかった。

第5章“青色および青緑色発光 Ba-Sr-Mg アルミン酸塩蛍光体を用いた3波長域発光形蛍光ランプの特性”では、第4章で作製した蛍光体を青色成分として用いた3波長域発光形蛍光ランプの発光スペクトルをシミュレーションし、その光束と演色性を予測した結果について述べた。

従来のBAMに比べて、 $Sr^{2+}$ 、 $Eu^{2+}$ 置換量を増加させ  $Mn^{2+}$ を共付活することにより、光束を犠牲にすることなく  $R_a$ を上昇させることが可能であり、色温度6500Kのランプでは  $R_a=90$ の達成できると予測したシミュレーション結果について述べた。例えば、従来の  $R_a=88$ 用青色蛍光体

$Ba_{0.9}Eu_{0.1}Mg_{0.98}Mn_{0.02}Al_{10}O_{17}$ に代え、 $Ba_{0.6}Sr_{0.3}Eu_{0.1}Mg_{0.985}Mn_{0.015}Al_{10}O_{17}$ を用いると、従来品と光束は同じで、 $R_a$ を2ポイント上げることができた。また、 $Ba_{0.8}Eu_{0.2}Mg_{0.985}Mn_{0.015}Al_{10}O_{17}$ を用いると、光束を2%、 $R_a$ を2ポイント上げれることを示し、前者の方法は、高価なEu濃度の増加を伴わないので、コスト面で有利で、後者の方法は、最上の特性を得るのに有効であることを示した。

さらに、D色の40Wスリムライン蛍光ランプを作製し、ランプ特性を測定し、実際にSr置換により、 $R_a$ が従来品に比べ2ポイント増加することを確認した。従って、今回行ったシミュレーションが、蛍光ランプ用に最適な蛍光体を設計する作業仮説を与えるに、十分な実用レベルにあることを述べた。

また、付録では、特殊演色評価数  $R_t$ 、色域面積比  $G_a$ および3波長放射束比  $R_l$ のシミュレーション結果について述べた。

第6章“PDP用緑色発光 Ba-Sr-Mg アルミン酸塩蛍光体の開発”では、Baプアなアルミン酸塩と、Mgの一部または全部をMnで置換したBAMの固溶体 $(1-\alpha)(0.82BaO \cdot 6Al_2O_3) \cdot \alpha BaMg_{1-\beta}Mn_{\beta}Al_{10}O_{17}$ を作製し、さらにこの固溶体中の  $Ba^{2+}$ の  $Sr^{2+}$ 置換を試みて、これらの物質に関する146nm励起下の発光特性を述べた。

従来のPDP用緑色蛍光体  $BaAl_{12}O_{19} \cdot Mn^{2+}$ に比べ、10%以上輝度が高いBAMプアな固溶体 ( $\alpha=0.12$ ,  $\beta=1.0$ )とBAMリッチな固溶体 ( $\alpha=0.92$ ,  $\beta=0.13$ )の存在を明らかにした。これは従来品が不純物相を含むためと考えられる。またこの固溶体は、BAM成分の  $Ba^{2+}$ のみ  $Sr^{2+}$ 置換が可能であると考えられる。BAMリッチな固溶体の  $Ba^{2+}$ 50-80%を  $Sr^{2+}$ 置換することにより、輝度が一層向上することを初めて見いだした。その一例の組成は、 $Ba_{0.49}Sr_{0.50}Mg_{0.80}Mn_{0.12}Al_{10.2}O_{17.21}$ である。この本研究で得た蛍光体は、 $BaAl_{12}O_{19} \cdot Mn^{2+}$ と比べ、輝度は、17%高く、色度は、色純度の良い緑色 ( $x=0.142$ ,  $y=0.749$ )となり、1/10残光は同等(14ms)な新規なPDP用緑色蛍光体となり得ることを示した。

第7章“総括”では、 $Eu^{2+}$ および/或いは  $Mn^{2+}$ 付活 Ba-Sr-Mg アルミン酸塩蛍光体の発光特性を総括し、3波長域発光形蛍光ランプ用およびPDP用に最適な蛍光体の設計指針についてまとめた。

以上述べたように、本研究では、 $\beta$ -アルミナ構造の2価のEuおよび/或いは2価のMn付活

Ba-Sr-Mg アルミン酸塩蛍光体について、化学量論組成比に基づいた体系的な合成条件を試行錯誤し、3 波長域発光形蛍光ランプないしは PDP に最適な蛍光体の開発に供した。本研究によって、化学組成が最適化されたことより、3 波長域発光形蛍光ランプ用青色蛍光体、ならびに新規に開発した PDP 用緑色蛍光体については、実用化がなされている。

本研究では、蛍光体の応用面に沿った発光特性の評価法についても検討、開発した。これは今後の蛍光体の開発研究に適用可能な新たに提案できる手法である。特に、蛍光体の輝度と発光スペクトルの測定結果から 3 波長域発光形蛍光ランプの特性をシミュレーションするプログラムは、3 波長域発光形蛍光ランプ用蛍光体の設計には不可欠なものとなっている。さらに、エキシマーランプを用いた真空紫外線励起下の様々な発光特性の測定法に関しても、今後、益々活発となるだろう PDP 用蛍光体の開発研究に広く役立つものと考えられる。

## 論文審査の要旨

最近の情報・通信技術の著しい発展にあつては、3波長域発光形蛍光ランプやプラズマディスプレイ (PDP) 用蛍光体として最適な性能を有するアルカリ土類アルミン酸塩蛍光体に関する合成的研究が必要不可欠である。これまでも、この蛍光体の化学組成や結晶構造に関しての知見が少なく、 $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$  蛍光体に関しては  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}$  という化学組成の結晶が存在する、化学量論組成である  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  と、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  といった不純物相を含む、 $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}$  と Ba プアなアルミン酸塩の結晶構造は  $\beta$ -アルミナ型構造であるなど、実用化のための設計指針を得るまでには至っていない。著者は  $\text{Eu}^{2+}$  および / 或いは  $\text{Mn}^{2+}$  付活アルカリ土類アルミン酸塩蛍光体に関して、化学量論的な組成比での固溶置換を行い、発光特性を評価すると共に、結晶構造との相関を体系的に明らかにすることによって、それぞれの応用面に最も適した蛍光体を材料設計し実用化できることを実証した。本論文は、その研究成果についてまとめたもので、全文7章よりなる。

第1章は“緒論”であり、本研究の背景および目的と概要について述べている。

第2章は、ランプ用蛍光体の評価に必要な短紫外線励起下での発光特性の評価法について述べている。

第3章は、PDP用蛍光体の評価に必要な真空紫外線励起下の発光特性の評価法について述べている。

第4章は、青色および青緑色発光 Ba-Sr-Mg アルミン酸塩蛍光体、 $\text{Ba}_{1-\alpha-\beta}\text{Sr}_\alpha\text{Eu}_\beta\text{Mg}_{1-\gamma}\text{Mn}_\gamma\text{Al}_{10}\text{O}_{17}$  について  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  を変化させ、発光スペクトルと輝度の温度依存性を測定し、結晶構造との相関性を明らかにした内容を述べている。結果として、 $\alpha$ 、 $\beta$  を増加させるほど  $\text{Eu}^{2+}$  発光のピーク波長が長波長側にシフトすると共に、温度を上げたときの輝度低下が著しいことを明らかにしている。また、 $\gamma$  を増加させた場合、 $\beta$ -アルミナ構造におけるスピネル層の  $\text{Mg}^{2+}$  を  $\text{Mn}^{2+}$  で置換することになって、 $\text{Eu}^{2+}$  から  $\text{Mn}^{2+}$  へのエネルギー伝達がおこり、 $\text{Eu}^{2+}$  の発光は低下、 $\text{Mn}^{2+}$  の発光が増大することを初めて見出している。

第5章は、3波長域発光形蛍光ランプにこの蛍光体を用いた際の光束と演色性のシミュレーション結果について述べている。 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$  置換量を増加させ  $\text{Mn}^{2+}$  を共付活することにより、3波長放射束比  $R_a$  が、光束を犠牲にすることなく大きくなるとことを予測し、本シミュレーションの有効性を実証している。

第6章は、Ba プアなアルミン酸塩と、Mg の一部または全部を Mn で置換した固溶体を作製し、さらにこの固溶体の  $\text{Ba}^{2+}$  を  $\text{Sr}^{2+}$  で置換して、146nm 励起下の発光特性を調べた結果を述べている。従来の  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}^{2+}$  に比べ、10%以上輝度が高い BAM プアな固溶体 ( $\alpha=0.12$ ,  $\beta=1.0$ ) と BAM リッチな固溶体 ( $\alpha=0.92$ ,  $\beta=0.13$ ) の存在を明らかにすると共に、 $\text{Ba}^{2+}$  を一部  $\text{Sr}^{2+}$  で置換することにより、一層輝度の向上することを初めて知見している。また、色純度の高い緑色 ( $x=0.142$ ,  $y=0.749$ ) で、かつ残光の短い (14msec) PDP 用として最適な緑色蛍光体となり得ることを実証している。

第7章は、“総括”である。

以上要するに本論文は、 $\beta$ -アルミナ構造からなる  $\text{Eu}^{2+}$  および / もしくは  $\text{Mn}^{2+}$  を付活した Ba-Sr-Mg アルミン酸塩について、化学組成の最適化によって3波長域発光形蛍光ランプ用もしくは PDP 用蛍光体として、実用化レベルにあるものが新しく開発されたことを示すもので、情報通信工学のみならず材料化学工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として合格と認める。