

博士論文

大画面動画対応液晶表示装置用光源の
高輝度・高速応答化技術に関する研究

High Luminescence and Optical Fast-response Technology
for Cold Cathode Fluorescent Lamp
with Large-size Liquid Crystal Display

横浜国立大学大学院

理工学府

沖代 賢次

Kenji Okishiro

2021年9月

目次

第1章 序論.....	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 LCD用光源CCFLの研究開発指針.....	7
1.2.1 CCFLの発光原理.....	7
1.2.2 照明用光源HCFLとの比較.....	9
1.2.3 研究開発の目標と指針.....	10
1.3 LCD用光源CCFLの発光特性.....	12
1.3.1 CCFLの輝度応答特性.....	12
1.3.2 CCFLの紫外線放射特性.....	14
1.4 CCFL用蛍光体材料の開発.....	18
1.4.1 高速応答緑色蛍光体の探索.....	18
1.4.2 緑色蛍光体LaPO ₄ :Tb,Ceの高輝度化.....	21
1.4.3 赤色蛍光体Y ₂ O ₃ :Euの高輝度化.....	23
1.5 本論文の構成.....	25
参考文献.....	27
第2章 CCFL発光特性の定量化.....	30
2.1 輝度応答特性に関わる因子抽出とその定量化.....	30
2.1.1 輝度応答特性の分類とその支配因子.....	30
2.1.2 輝度応答特性評価方法.....	32
2.1.3 輝度応答特性評価結果.....	37

2.1.4	輝度応答特性に関する考察	43
2.1.5	輝度応答特性に起因する色度変化	45
2.2	紫外線放射特性の定量化	52
2.2.1	185nm 紫外線評価方法	52
2.2.2	評価結果と 185nm 紫外線寄与率の見積もり	60
2.2.3	CCFL 用蛍光体材料開発指針	66
2.3	結論	67
	参考文献	69
第 3 章 蛍光体材料特性の向上		70
3.1	緑色蛍光体の高速応答材料探索	70
3.1.1	高速緑色蛍光体の探索指針	70
3.1.2	緑色蛍光体と応答特性評価	73
3.1.3	結果と考察	78
3.1.4	高速応答緑色蛍光体の開発指針と課題	87
3.2	緑色蛍光体の高輝度化	88
3.2.1	LaPO ₄ :Tb,Ce の高輝度化に向けた予備組成検討	88
3.2.2	新組成比 LaPO ₄ :Tb,Ce の合成と評価	92
3.2.3	結果と考察	96
3.2.4	高輝度 LaPO ₄ :Tb,Ce のまとめと今後の課題	102
3.3	赤色蛍光体の高輝度化	104
3.3.1	Gd 置換赤色蛍光体(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu	104
3.3.2	(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu の合成と評価	105

3.3.3	結果と考察	108
3.3.4	(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu を用いた CCFL 試作	120
3.3.5	(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu における今後の課題	122
3.4	結論	123
	参考文献	126
第 4 章	高性能 CCFL の設計	128
4.1	高性能 CCFL に向けた課題とその対応策	128
4.2	混合緑色蛍光体による高速応答化と高輝度化の両立	128
4.3	管電流制御による色度変化抑制	131
4.4	今後の光源開発	134
4.5	結論	135
	参考文献	137
第 5 章	結論	138
	謝辞	142
	研究業績	143

第 1 章 序 論

1.1 研究背景

液晶表示装置（LCD：Liquid Crystal Display）は、軽量・薄型・低消費電力といった特長を活かし、時計、携帯電話などの小型表示装置から、ノート PC（Personal Computer）、また、ブラウン管（CRT：Cathode Ray Tube）に替わるデスクトップ型モニタなど中型表示装置まで、様々な分野でその市場を拡大してきた。そして 2000 年頃からは、液晶テレビ（TV：Television）に代表される動画対応 LCD の開発が加速された。同じ時期に、動画対応フラットパネルディスプレイ（FPD：Flat Panel Display）として、プラズマディスプレイ（PDP：Plasma Display Panel）や有機 EL ディスプレイ（OLED：Organic Light Emitted Display）など他の FPD も提案され、LCD の競合として、性能及び価格競争が繰り広げられた。FPD の世界市場は 2000 年前後では約 1 兆円であったが、2020 年頃には約 10 兆円まで拡大しており¹⁾、日常生活のあらゆる場面に浸透した重要な産業となっている。

LCD の構成概略図を図 1-1 に示した。LCD は光源と反射板や拡散板などから成るバックライトユニットと、液晶素子とから構成される。光源からの白色光を液晶素子で透過率調整し、さらに液晶素子内に形成されたカラーフィルタ（CF：Color Filter）で 3 色 RGB（Red-Green-Blue）に分光することで、カラー表示を実現している。一例として、図 1-2 に白色光光源の発光スペクトルと、RGB 各々の CF 分光特性（透過率）を示す。ここで、LCD 用光源には一般的に冷陰極管（CCFL：Cold Cathode Fluorescent Lamp）が用いられており、その構造や発光原理についての詳細は 1.2 で述べる。

表 1-1 に LCD への要求特性の変遷をまとめた。1990 年代前半までは、LCD の用途はノート PC が主流であり、2000 年前後にはデスクトップ PC 用モニタとして、さらにそ

の後は TV 用途へと拡大した。それに伴って、LCD への要求特性も変化してきた。特に、モニタから TV へ用途が拡大し、静止画性能から動画性能へと変わる中で、LCD へ要求される特性は大きく変化した。静止画性能で要求された広視野角化や高色再現に加え、動画性能に直接影響する高速応答化、高輝度化、高コントラスト化などが要求されるようになった。当初は、これら LCD の要求特性を液晶素子側の技術で開発が進められていたが、2005 年頃以降は、LCD 全体設計として、光源にも新たな特性向上が要求されるようになった。光源については、特に 2 つの特性、(1) 高速応答化、(2) 高輝度化、が課題として求められた。2 つの課題に関して、以下、その詳細を述べる。

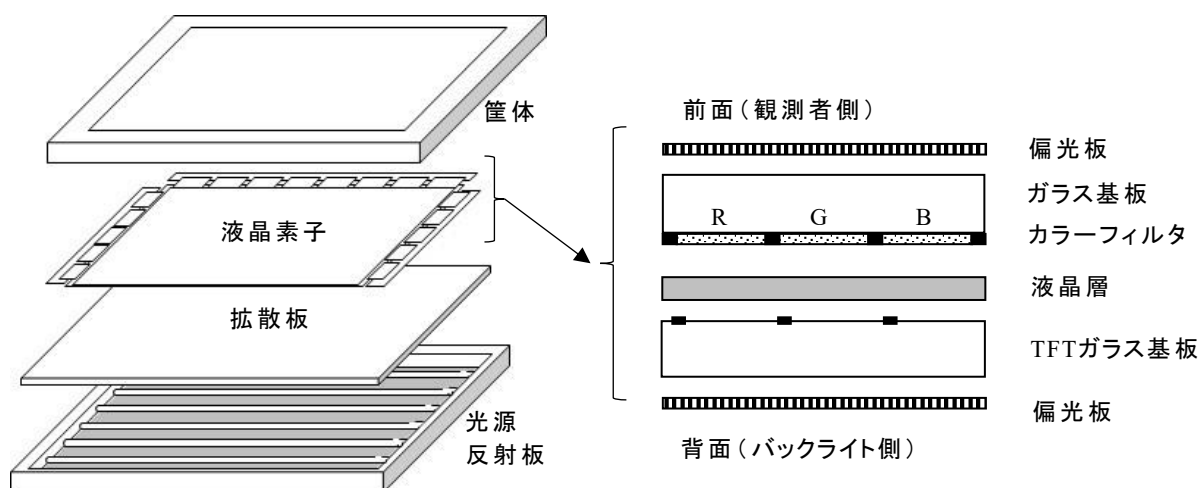


図 1-1 液晶ディスプレイの構成と概略図（左：分解斜視図、右：液晶素子断面図）

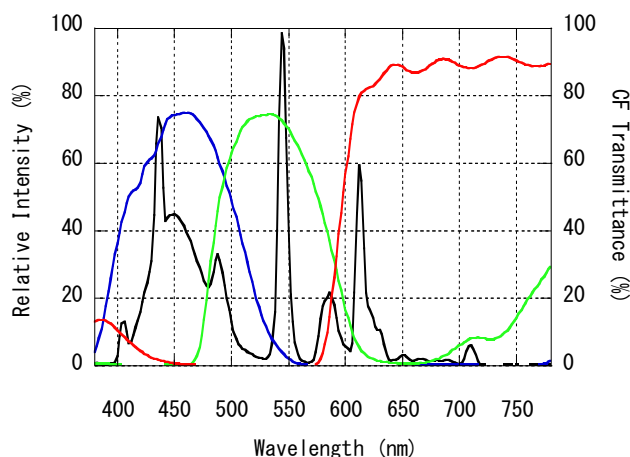






図 1-2 LCD 用光源の発光スペクトル（黒）と CF 分光透過率特性（青緑赤）

表 1-1 LCD の変遷と要求特性

年代	～1995	～	2000	2005	2008～
用途 (サイズ)	ノート PC (～12inch)		PC モニタ (～18inch)	TV (～24inch) (～32inch)	大画面 TV (42inch～)
					
要求性能	静止画性能			動画性能	
LCD	大画面 広視野角 高色再現			大画面 高速応答 高輝度	
光源				低電力 (高輝度)	高速応答 高輝度 高色再現

*画像については、各種 Web ページ³²⁾より引用

(1) 光源の高速応答化

従来の LCD は、動画像を表示した場合に、画像の輪郭部分にぼやけ（動画ぼやけ）を生じ、動画性能が低いことが大きな問題であった。この動画ぼやけは、液晶の応答時間が遅いことが原因とされてきたが、これはより本質的な LCD 特有のホールド型表示に起因するものであることが示された²⁾³⁾。ホールド型表示では、表示方式が仮定している積分経路と人間の視線の積分経路が一致しないために動画ぼやけを生じる。このホールド型表示に対する方式として、CRT でのインパルス型表示がある。図 1-3 に、このホールド型表示とインパルス型表示を比較し、図 1-4 で、その動画ぼやけの発生について説明する。なお、この動画ぼやけ及びその発生原理については、各種文献⁴⁾にも詳しい。

図 1-3 の上段に示すように、CRT では画像を表示する 1 フレームの中で、一定時間だけ発光するインパルス型で画像を表示している。一方、LCD では、その下段に示すように 1 フレーム内で常時発光を保持したホールド型で画像を表示している。この表

示原理の違いが動画ぼやけの発生原理に大きく影響する。

上記の表示原理の違いによる動画ぼやけ発生原理について、図 1-4 を用いて説明する⁴⁾。ここでは、最も単純な画像表示として、白背景の中に黒画像を表示し、その黒画像を画面左から右へ一定速度で動かす例を示す(図 1-4 左上)。この時、黒画像と白背景の輪郭部分(エッジ部)を拡大し、さらに、そのエッジ部の画素(水平方向 1 行分)を時系列に示したものが図 1-4 である。

このような画像を LCD で表示した場合(図 1.4 左)には、ホールド型表示から 1 フレーム内で一定の輝度が表示されるため、1 フレーム毎に輝度が変化し、結果として階段状の表示となる。なお、単純化のために、ここでは液晶の応答時間はゼロとしている。この表示に対して、人間の視線移動は図 1.4 に示す斜め直線上を移動し、この視線移動の中で輝度を積算した値を認識する。その結果として、黒画像と白背景の輪郭部分に白と黒の中間輝度として認識する領域が生じ、これが動画ぼやけとなる。

一方、CRT で表示した場合(図 1.4 右)には、インパルス型表示のために、1 フレーム内の一定時間だけ表示され、それ以外の時間は黒として表示(表示が無い)される。このとき、視線追従後の輝度積算値も中間輝度がほとんどなく、その結果として、動画ぼやけが発生しない。このことからわかるように、LCD では液晶の応答時間がゼロという理想的な状態でも動画ぼやけは発生し、これはホールド型表示特有の課題であることがわかる。

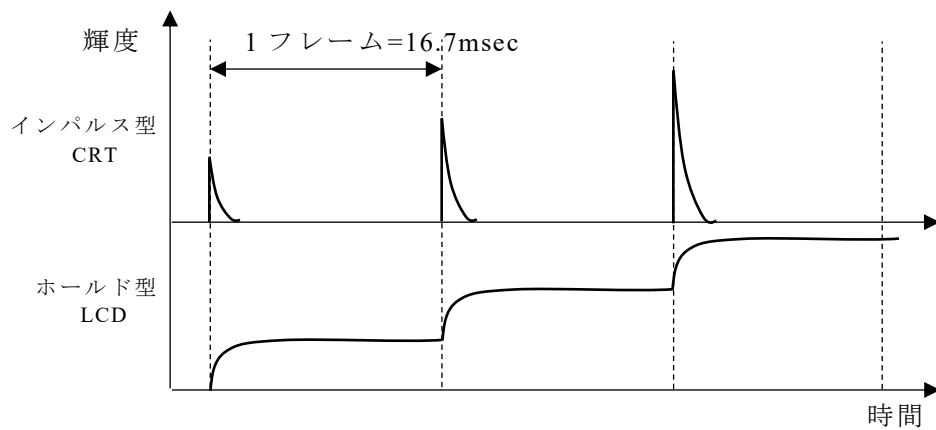


図 1-3 ホールド型表示とインパルス型表示の発光タイミングの比較

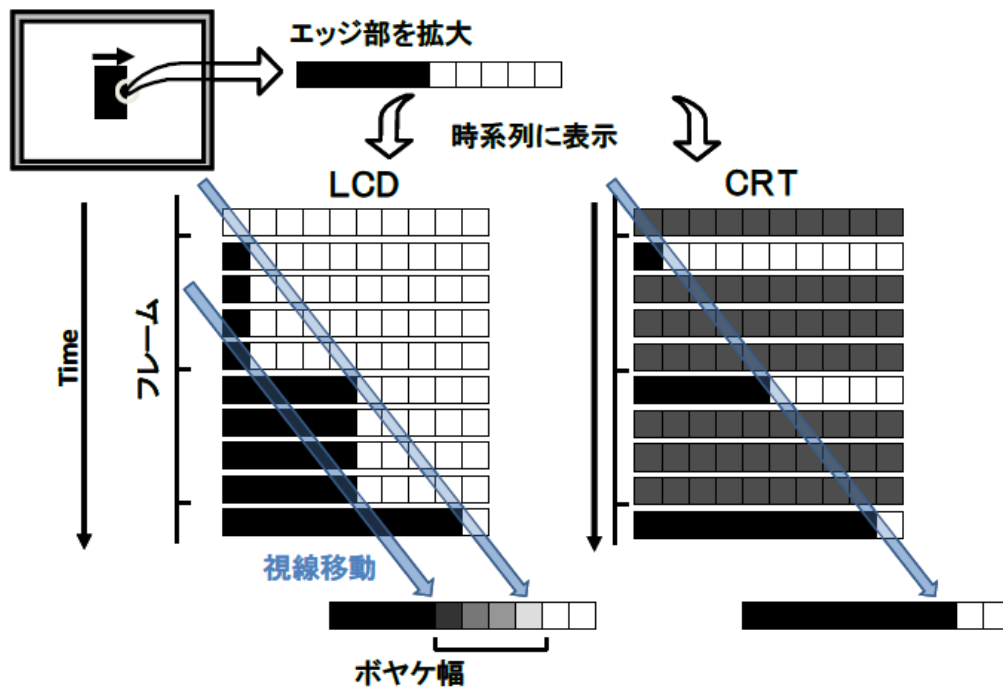


図 1-4 LCD と CRT における動画ぼやけ発生原理⁴⁾

この知見に基づき、LCD の動画ぼやけを改善する手段として、1 フレーム内のある一定時間のみ表示を行う間欠表示法が提案された⁵⁾。これはインパルス型表示を模擬した表示方法である。間欠表示法では、1 フレーム内での表示時間を短くし、表示時間以外の時間に黒い画像を表示し、視覚系で認識される輝度の積算値を小さくすること

で動画ぼやけを改善できる。

間欠表示法の具体的手段として、黒挿入駆動やブリンクバックライト方式が検討された⁶⁻¹³⁾。黒挿入駆動は、液晶素子側で対応する手段であり、1フレーム内に黒レベルの信号を書き込むことにより間欠表示を実現する。一方、ブリンクバックライト方式は、光源側で対応する手段であり、図 1-5 に示すように、これまで常時点灯していた光源を 1 フレーム内で点滅させることにより間欠表示を実現する。このブリンクバックライト方式は、特に 30~40 インチ以上の大型液晶 TV で必要であり、黒挿入駆動との組合せも含め、動画性能向上に向け特に重要な技術である¹⁴⁾。

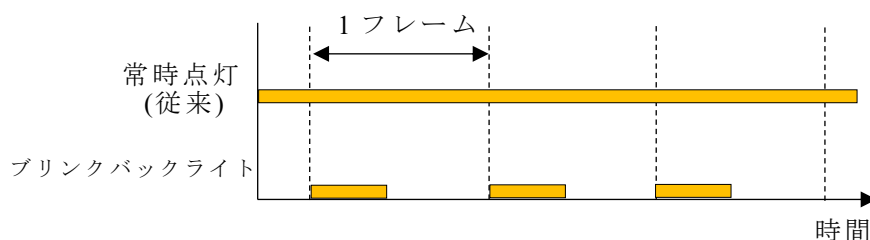


図 1-5 ブリンクバックライトの概念図

このブリンクバックライト方式を採用する場合に、光源の高速応答化が第一の課題となる。ブリンクバックライト方式では、1フレーム内で点灯と消灯を繰り返すが、1フレーム内で点灯している期間の比率を Duty 比と定義している。過去の検討で、動画ぼやけに関する詳細な検討がなされており、Duty50% (点灯が $8.3\text{msec}=16.7 \times 0.5$) で、より動画ぼやけを抑制できることが示されている⁴⁾。

さらに、それら検討の中で、動画ぼやけの改善が確認される一方で、同時に本方式特有の新たな課題も抽出された。即ち、表示した動画像が二重になって見えるゴーストと呼ばれる現象である。このゴースト現象には、液晶素子側での液晶応答速度や走査速度が、その発生に関わる因子として抽出されたが、これら液晶素子側の因子に加え、

光源の応答速度も大きく関与していることが示された^{6,7)}。光源の高速応答化は LCD 動画性能向上には必須の技術であることが指摘された¹³⁾。

(2) 光源の高輝度化

次に高輝度化について述べる。高輝度化は、LCD としては以前からある恒久的な課題の一つである。図 1-1 の LCD 構成からわかるように、光源からの光が画面側に出射するまでに色々な機能部材を透過する。その過程で各機能部材に光が吸収され、実際に画像の輝度として利用されるのは、光源からの光の一部である。さらに、上記で述べたように、動画性能向上のためのブリンクバックライト方式の採用は、LCD としての輝度が低下する。従って、LCD の高輝度化には、液晶素子での光利用効率向上はもちろんだが、光源そのものの高輝度化が必須である。本研究では、光源の高輝度化を第二の課題として設定した。なお、光源を高輝度化し、それを従来同等の輝度で利用する場合には、そのエネルギーを消費電力低減に割り振ることも可能である。

1.2 LCD 用光源 CCFL の研究開発指針

1.2.1 CCFL の発光原理

LCD のバックライトユニットに配置される光源としては、一般に 3 波長の CCFL が利用されてきた。CCFL の構造とその発光原理を図 1-6 を用いて説明する。図 1-6 は CCFL の長軸方向の断面概略図である。図に示すように蛍光管（ガラス管内径は 2-5mm 程度）内には水銀（Hg）と希ガス（アルゴン（Ar）、ネオン（Ne）など）が封入されている。また、管両端にはニッケルなどの電極（板状もしくはカップ状）が配置され、ガラス管の内壁には 3 色 RGB に対応する 3 種類の蛍光体が塗布されている。

CCFL を発光させるために、まず管両端の電極間に高電圧（例えば 1kV 程度）を印加

する。これにより、管内のわずかな電子が電極方向へ加速され電極に衝突する。このとき、電極から 2 次電子が放出され、放電が開始する。そして、放電により移動する電子が Hg 原子と衝突することにより Hg が励起状態となり、その基底状態へ戻る際に紫外光を発光する。この紫外光が励起源として各蛍光体を励起し、蛍光体固有の可視光を発光する。なお、CCFL の駆動については、始動電圧が非常に高いため昇圧回路を含む専用のインバータが必要であり、周波数 30k-40kHz、電圧 700-1kV で駆動している。

蛍光体には一般に表 1-2 に記載の 3 種類の蛍光体が用いられている。蛍光体の通例表記として「:」印より前方は母体材料組成を、後方は発光中心を示し、母体材料の一部の原子を発光中心で置換していることを意味する。例えば、赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ では、 Y_2O_3 が母体材料であり、そのイットリウム Y の一部を発光中心であるユーロピウム Eu で置換している。また、緑色蛍光体 $LaPO_4:Tb^{3+},Ce^{3+}$ では、 $LaPO_4$ が母体材料であり、そのランタン La の一部をテルビウム Tb とセリウム Ce で置換している。この場合、発光中心は Tb であり、Ce は発光効率を向上させるために添加された増感剤と呼ばれるものである。

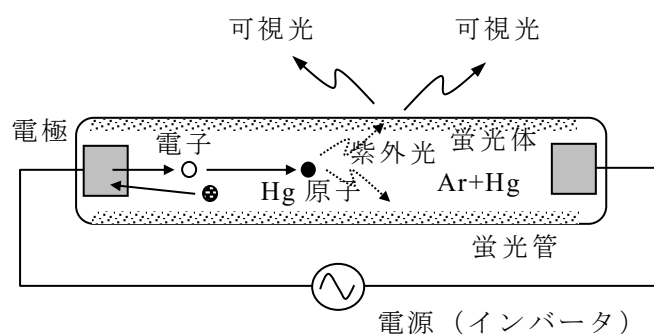


図 1-6 CCFL の構成と発光原理

表 1-2 現行 CCFL の蛍光体材料

色	材料組成式
赤	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$
緑	$\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$
青	$\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$

1.2.2 照明用光源 HCFL との比較

CCFL と同様の原理で発光する光源として、主に照明用途として利用される熱陰極管 (HCFL : Hot Cathode Fluorescent Lamp) がある。CCFL との大きな違いは、管の両端に配置された電子源としてフィラメントを備えている点である。HCFL ではフィラメントからの熱電子が Hg を励起し、その Hg からの紫外線によって、管内壁に配置された蛍光体を発光させる。また、この電子源の違いが、表 1-3 に示すような HCFL と CCFL の特徴差に現れる。HCFL の用途によって、管径、駆動電圧や寿命などが異なる場合があるが、表では代表的な値を記載している。

表 1-3 CCFL と HCFL の比較

項目	CCFL	HCFL
発光効率 (駆動電圧)	低 (700-1k V)	高 (70-140 V)
管径	3-5 mm	20-30 mm
寿命	50000 hr	6000-10000 hr

光源としての寿命については、殆ど電子源の寿命で決まり、HCFL ではフィラメントであるために、CCFL に比較して、その寿命はかなり短い。また、フィラメントには、ある一定以上の長さ（もしくは幅）が必要であるために、構造的に HCFL では管径が太くなってしまふ。特に LCD では、ディスプレイとして薄型構造や長寿命が要求されることから、光源としては、その特長を活かして CCFL が利用されている。

なお、HCFLの駆動については、過去には電源周波数（50Hzもしくは60Hz）に対応した点滅点灯であったが、フリッカー（ちらつき）などの課題があり、現在ではCCFLと同様にインバータを用いて30k-40kHzでの駆動となっている。

1.2.3 研究開発の目標と指針

本節では、先の2つの課題、光源の（1）高速応答化、（2）高輝度化、に対して、本研究の開発指針を述べる。また、その目標値について述べる。

（1）高速応答化の研究開発指針

1.1で述べたように、LCDでの動画ぼやけを改善するためには、少なくとも1フレーム内でDuty50%とすることが必要である。すなわち、1フレーム=16.7msecの半分の8.3msec毎に点灯と消灯を繰り返す必要がある。この時、点灯と消灯の切り替えに必要な時間（応答時間）は短いほど望ましい。しかしながら、光源の点灯/消灯の切り替えには、残光などの現象が見られ、一般的には一定の応答時間を有する。人間の視覚が、1/300sec（=3.3msec）以内に生じる光信号波形の違いを認識できない⁵⁾ことを考慮すると、少なくとも3.3msecまで応答時間を高速化できれば、視覚的には問題ないと考えられる。本研究における光源の高速応答化は、この3.3msec以内の応答特性をめざした。

1.2で述べたCCFLの発光原理から、光源の応答特性は、光源駆動回路の応答特性、紫外線発光の応答特性、蛍光体発光の応答特性、の複合的な現象として観測される。さらに、蛍光体には3種類RGBの蛍光体材料が用いられていることから、それぞれの応答特性が合わさった現象として、白色光源の応答特性が現れる。

本研究では、光源の高速応答化に対して、次のステップで検討を進めた。

① 現行CCFLの応答特性の把握、及び応答特性要素の切り分けと課題抽出

② 上記を踏まえた蛍光体応答特性の改善

現行 CCFL の現状を把握するために、白色 CCFL での応答特性を評価した。また、先に述べた複合的な要素を切り分けるために、各要素での応答特性を抽出できる要素検討を実施し、駆動回路の応答特性、紫外線発光の応答特性、蛍光体発光（3色 RGB）の応答特性を切り分けた。

詳細は後述するが、この検討の中で緑色蛍光体の応答特性が課題であることが明確となったため、本研究では、光源の高速応答化には、緑蛍光体の高速応答化が必須と考え、その研究開発を進めた。

（2）高輝度化の研究開発指針

1.1 でも述べたように、LCD 及びその光源としては、高輝度化は恒久的な課題である。一般に、輝度は高ければ高いほどよい。また、光源として高輝度化できれば、その性能を別の特性に割り振ることができる。例えば、高輝度化の後に、LCD としては従来同等の輝度でもよい場合には、その光源の高輝度化分を、低消費電力に割り当てられる。また、先に示した光源の原理から考えると、使用する蛍光体量を減らすことができる、あるいは、Hg 量を減らすことができるなど、部材低減による低コスト化も期待できる。

視覚感度の識別限界は、輝度については 1%とされている。人間の様々な感覚に対する感度の法則としてウェーバーの法則があるが、この法則は輝度についても検討されている。白色輝度レベルを L 、その変化量を ΔL とした場合に、その識別限界 $\Delta L/L=0.01$ と言われている¹⁵⁾。これをもとに、本研究での輝度向上は、光源として 1%以上の向上を目標とした。

1.2 で述べた CCFL の発光原理から考えると、光源としての輝度は、主には管内で発

生する紫外線放射特性と、それを可視光に変換する蛍光体の発光特性に大きく依存する。しかしながら、先に述べたように、CCFLの発光原理は、基本的には以前より日常的に利用されてきた照明用途のHCFLと殆ど同じ原理であり、その高輝度化かについては、様々な研究が進められてきた。そこで、本研究では、光源の高輝度化に向けて、特にHCFLとの構造の違い、具体的には管径が非常に小さいという点に着目して、次のステップで研究を進めた。なお、各ステップの詳細については、それぞれ1.3及び1.4で述べる。

- ① 紫外線放射特性の検討（特に紫外線放射波長とその強度比）
- ② 上記紫外線放射特性に合わせた蛍光体材料組成の検討

上記のような視点でのLCD用CCFLの研究開発はこれまでほとんどなかった。光源の高速応答化については、LCDでの表示特性を理解した上での課題となるため、バックライト、光源、蛍光体材料が、それぞれのメーカーで個別に開発を進めているサプライチェーンの中では、横断的に俯瞰して研究開発する状況にはなかった。また、光源の高輝度化については、先にも述べたように、CCFLと同様の発光原理を有するHCFLで、開発する要素はほとんどないと考えられていた。本研究では、その点を再度見直すことにより、上記の視点で研究開発を進めた。

1.3 LCD用光源CCFLの発光特性

1.3.1 CCFLの輝度応答特性

図1-7にCCFLの輝度応答測定結果を示す。上部に示しているのはブリンク信号であり、この電圧によりCCFLのオン（点灯）・オフ（消灯）を決定する。下部に示しているのは輝度応答結果であり、グラフ縦軸の相対強度は、Duty比100%で点灯（常時点

灯) した場合の光強度を 100%とした相対値で示している。ここで、Duty 比というのは、ある周期期間の中で、その対象動作を行う期間の時間的な比率を示すものである。例えば、1 フレーム (駆動周波数 60Hz=16.7msec) で、光源を常時点灯する場合には、Duty 比 100%となり、1 フレームで半分の時間 (8.3msec) だけを点灯する場合には、Duty 比 50%と表現する。図 1-7 では、駆動条件は 60Hz、Duty 比 50%点灯、管電流 6mA である。測定は 60°Cに保った恒温槽内で CCFL を点灯し、CCFL からの光を恒温槽外側に配置した光電子増倍管により検知した。図からわかるように、ブリンク信号に対して輝度立上り、立下りは、理想的には破線で示す応答となるが、実際には実線で示すように十分に追従できていない。輝度が 90%変化する時間を応答時間 τ と定義すると、 $\tau_{on}(0 \rightarrow 90) \doteq 5\text{msec}$ 、 $\tau_{off}(100 \rightarrow 10) \doteq 6\text{msec}$ である。また、時定数 ($1/e$ 変化する時間) で定義すると約 1msec である。輝度立ち上がりでは、応答が遅いために所定の輝度 (図 1-7 で相対輝度 100%) に達しない。これは Duty 比が小さい場合に顕著となる。同様に、輝度立下りでは、応答が遅いために輝度が完全にゼロ (図 1-7 で相対輝度 0%) にならない。これは Duty 比が大きい場合に顕著となる。

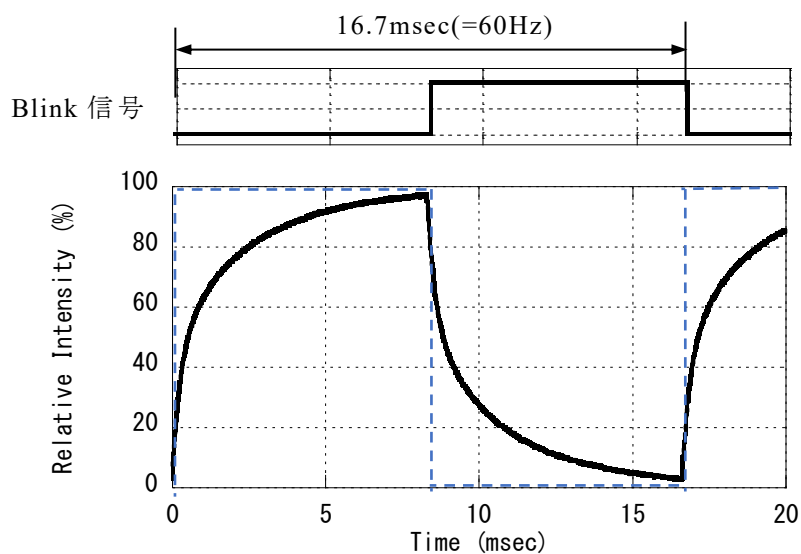


図 1-7 CCFL 輝度応答 (Duty 50%点灯)

文献¹²⁾では、この CCFL の輝度応答が動画ぼやけやゴースト現象の発生に影響することを示し、さらなる動画性能向上には CCFL の高速応答化が必要であることを指摘している。2.1 では、CCFL の輝度応答に関わる因子の抽出とその定量化について検討した。なお、1.2.1 で述べた CCFL の発光原理に基づき、各因子ごとに分割し、それぞれの応答特性を定量的に評価した検討はこれまでにない。

1.3.2 CCFL の紫外線放射特性

一般に CCFL や家庭用照明で広く利用されている HCFL などの水銀ランプでは、水銀から主に波長 254nm の紫外線が放射される。しかし、図 1-8 に示すように、水銀にはいくつかの励起準位があり¹⁶⁾、波長 254nm 以外の紫外線 (185, 297, 313, 365nm) も同時に放射される。図 1-8 には紫外線放射に関する励起準位のみを示した。

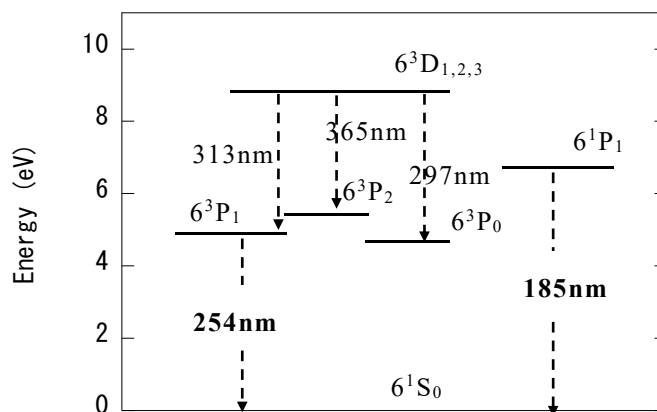


図 1-8 水銀 Hg の励起準位と放射紫外線

水銀ランプの中でも、HCFL については、紫外線放射特性に関するいくつかの検討がある。これら検討の中で、φ26mm 管蛍光ランプでは、297, 313, 365nm の放射は無視できる程度に僅かであり、また 185nm と 254nm 紫外線放射比率は $P_{185}/P_{254} \sim 0.10$ 程度で

あることが分かっている¹⁷⁾。ただし、この比率は管径、ガス組成、ガス圧、管壁温度によって変わる。特に管径が小さくなる場合には、電子温度が高くなり 6^3P_1 より励起準位の高い 6^1P_1 からの 185nm 紫外線放射の比率が高くなる。例えば、P. Anderer の検討¹⁸⁾によれば、50°C近傍では $\phi 22.8\text{mm}$ 管において、放射率[W/m]比で $P_{185}/P_{254} \sim 0.20$ であるのに対し、 $\phi 9.5\text{mm}$ 管では $P_{185}/P_{254} \sim 0.30$ と大きくなることが報告されている。

一方、CCFL のように非常に細い管において、紫外線放射特性を詳細に検討した例はこれまでになかった。CCFL では HCFL に比べ管径が 1/10 程度に小さく ($\phi 3 \sim 4\text{mm}$)、またガス組成やガス圧、さらには投入電力も大きく異なる。そのため、HCFL とは異なる紫外線放射特性を有すると予想できる。特に HCFL での管径依存性や実使用環境温度から考えれば、CCFL では 185nm 紫外線放射の比率が非常に高くなると考えられる。また、185nm 紫外線の水銀による自己吸収を考慮し、185nm 紫外線が管内壁の蛍光体まで到達する確率を考えても、管径の小さい CCFL では 185nm 紫外線の影響が大きくなることが予想できる。

図 1-9 に CCFL の発光特性（光束、輝度）に影響する主な因子と、その関係についての概略図を示した。これまでの CCFL 用蛍光体の開発は、HCFL と同様に、254nm 紫外線による励起を考え、254nm 紫外線励起での蛍光体発光特性のみを考慮して、材料選択や組成の最適化が進められてきた。しかし、実際の CCFL 管内では各種紫外線が発生し、図 1-9 に示すように、CCFL 管内での蛍光体発光特性は、各種紫外線の励起によって現われる蛍光体発光特性の総和として考えられる。従って、蛍光体の開発は、各種紫外線励起による発光特性と、その寄与を考慮して材料選択や組成の最適化を進める必要がある。なお、ここで述べる蛍光体発光特性とは、輝度や温度特性のことである。

そこで、第 2 章 2.2 では今後の CCFL 用蛍光体の開発指針を明確にするために、CCFL 管内で発生する各種紫外線の蛍光体発光特性に対する寄与率について検討した。特に

185nm と 254nm 紫外線励起の寄与率について検討した。先に述べたように放射紫外線には、その他 297, 313, 365nm 紫外線もあるが、CCFL でも HCFL と同様に、これら紫外線の寄与はほとんどない。このことは、以下で述べる予備検討で確認した。なお、本検討で述べる寄与率とは、CCFL 管内での蛍光体発光特性に対して、各紫外線励起による発光特性が寄与する割合であり、各種紫外線が蛍光体の励起に関わる度合いを示したものである。例えば、185nm 紫外線励起による蛍光体の発光特性で、CCFL 管内での蛍光体発光特性をどの程度の割合で説明できるかを示す指標である。CCFL 管内で放射される各種紫外線の強度比率、あるいはエネルギー比率を直接示した値ではない。今後の CCFL 用蛍光体の開発指針を得るためには、この寄与率を明らかにすることで十分である。

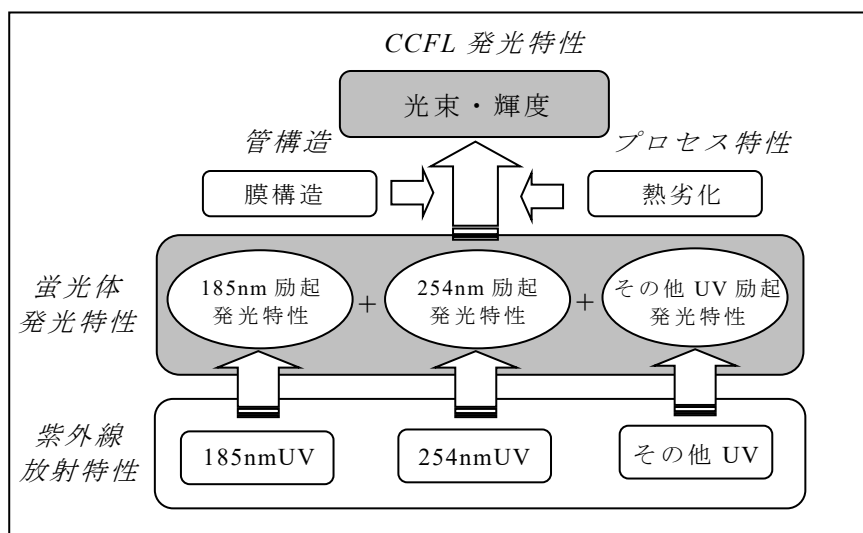


図 1-9 CCFL 発光特性とそれに関する因子

CCFL 紫外線放射特性の予備検討について述べる。周知のように、200～400nm の波長領域の紫外線は、大気中でも容易に測定することができる。そこで、外部電極管を利

用し、その放射スペクトルを 220~400nm の範囲で測定した。外部電極管の詳細は 2.1.3 で述べるが、発光原理が CCFL と殆ど同じであり、CCFL と同様の紫外線放射スペクトルを有すると考えられる。

ここで用いた外部電極管には、石英ガラス管 ($\phi 4 \times 300 \text{mm}$) を利用し、内部には放電媒体として Hg (2~3mg) と希ガス (Ar/Ne=90/10, 70Torr (9.3kPa)) を封入した。また、紫外線を外部に取り出せるように管内壁には蛍光体を塗布していない。測定にはファイバーマルチチャンネル分光器 USB2000 (Ocean Optics 社製) を用いた。図 1-10 に室温下での測定結果を示す。この結果より、297, 313, 365nm 紫外線は 254nm 紫外線強度 [$\mu\text{W}/\text{cm}^2 \text{nm}$] に比べると非常に小さい (およそ 2%以下) ことがわかる。また、光源が実際の LCD 内で使用した場合に想定される環境温度が 40°C の場合にも、殆ど同様のスペクトル結果が得られた。従って、実際の駆動環境下においても、波長 254nm 以外の紫外線の蛍光体への影響は小さく、これら紫外線の励起による蛍光体発光特性はほとんど無視できる。蛍光体開発においては、特に考慮する必要はない。

本研究では、現行の CCFL における 185nm 紫外線と 254nm 紫外線の発光強度比率を評価するために、2.2.1 で述べるように、従来と異なる簡便な手法を提案した。また、この検討で得られた紫外線放射特性をもとに、1.4 で述べる蛍光体材料の高輝度化に向けた検討につなげる。

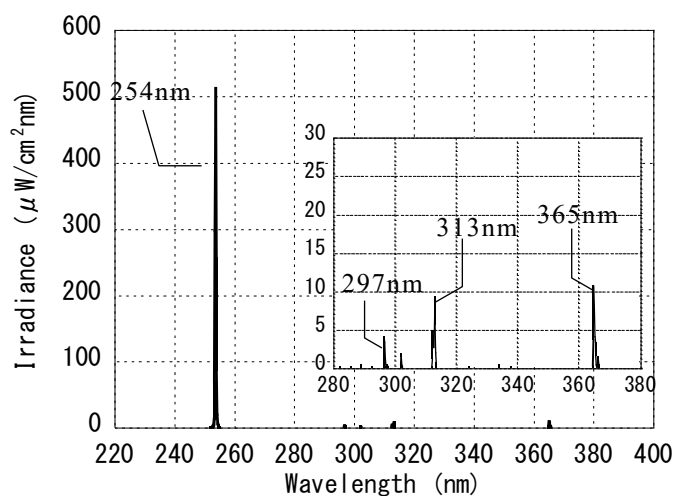


図 1-10 外部電極石英管の紫外線放射スペクトル

1.4 CCFL 用蛍光体材料の開発

1.4.1 高速応答緑色蛍光体の探索

現在 CCFL に利用されている蛍光体と、各蛍光体の応答時間を表 1-4 に示した。応答時間は 2.1 で述べる測定系において実測した応答時間であり、輝度 90%変化に要する時間として定義している。すなわち、図 1-11 に示すように、励起光源（紫外光源）を常時点灯させた場合の蛍光体輝度を 100%として、輝度 0%から 90%まで変化するのに要する時間を立上り時間 τ_{on} とし、輝度 100%から 10%まで変化するのに要する時間を立下り時間 τ_{off} と定義している。なお、本測定系では蛍光体単独の応答時間と励起光源の応答時間を切り分けて測定することが困難であるため、表 1-4 で示す応答時間には励起光源の応答特性も含まれる。詳細は 2.1 で述べるが、励起光源の応答時間が立上り、立下りとも約 0.5msecであることを考慮すると、蛍光体単独での応答時間は測定した応答時間から 0.5msec を差し引いた値（表中()内に示す値）に殆ど等しいと考えられる。

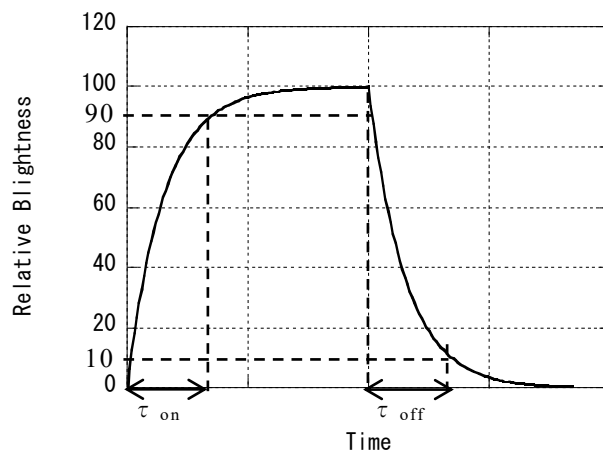


図 1-11 輝度立上がり時間 τ_{on} と立下り時間 τ_{off} の定義

表 1-4 現行 CCFL の蛍光体材料と応答時間

色	材料組成式	応答時間	
		τ_{on} [msec]	τ_{off} [msec]
赤	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	3.2 (2.7)	3.0 (2.5)
緑	$LaPO_4:Tb^{3+},Ce^{3+}$	5.2 (4.7)	6.3 (5.8)
青	$BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	0.6 (<0.1)	0.6 (<0.1)

表 1-4 からわかるように、蛍光体によって応答時間は大きく異なる。青蛍光体は、励起光源の応答時間に殆ど等しく、蛍光体単独としては 0.1msec 以下と非常に早い応答である。また、赤蛍光体及び緑蛍光体の応答時間は共に msec オーダーであり、特に緑蛍光体の応答時間は 5~6msec と長い。即ち CCFL の応答特性は、緑蛍光体の応答特性で決まり、今後の CCFL 高速化に向けて緑蛍光体の高速応答化が必須である。

緑蛍光体の高速応答化は、その応答時間が短いほど望ましい。しかし、人間の目が 1/300 秒 ($\approx 3.3msec$) 以内に生じる光信号波形の違いを認識できない⁵⁾ことを考慮すると、少なくとも赤蛍光体の応答時間程度 ($\sim 3msec$) まで高速応答化できれば、視覚的に問題ないと考えられる。このことから、本研究では少なくとも 3msec 程度以下の応答時間を有する緑蛍光体を探索し、この探索結果から高速応答緑蛍光体の開発指針

を得ることを目的とした。以下に蛍光体の応答特性について述べる。

蛍光体など原子からの光の減衰時間 τ_{mn} は一般に (1.1) 式のように、発光遷移確率 $A_{m \rightarrow n}$ の逆数として記述できる^{17, 19)}。さらに $A_{m \rightarrow n}$ は (1.2) 式のように、電気双極子遷移確率 $A(E1)$ (第一項)、磁気双極子遷移確率 $A(M1)$ (第二項)、四重極子遷移確率 $A(E2)$ (第三項) の総和で表される^{17, 19)}。添え字 $m \rightarrow n$ は、エネルギー準位 m からエネルギー準位 n への遷移を意味する。なお、各遷移確率は、自由電子を仮定し $I_{mn} \sim 0.5 \text{ \AA}$ (水素原子軌道半径程度)、 $\omega_0 \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (可視光各周波数) とすると、 $A(E1) \sim 10^8 \text{ s}^{-1}$ 、 $A(M1) \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 、 $A(E2) \sim 10 \text{ s}^{-1}$ と概算できる。

$$\tau_{mn} = \frac{1}{A_{m \rightarrow n}} \quad (1.1)$$

$$\begin{aligned} A_{m \rightarrow n} &= A(E1) + A(M1) + A(E2) \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{4\omega_{mn}^3}{3\hbar c^3} \left\{ |(e\mathbf{r})_{mn}|^2 + \left| \left(\frac{e}{2mc} \mathbf{r} \times \mathbf{p} \right)_{mn} \right|^2 + \frac{3\pi\omega_{mn}^2}{40c^2} |(e\mathbf{r} \cdot \mathbf{r})_{mn}|^2 \right\} \end{aligned} \quad (1.2)$$

蛍光体の応答特性は主に発光中心に大きく影響されるが、これは発光中心の原子により (1.2) 式における各遷移確率が大きく異なるからである。遷移確率には原子の選択則が影響する。

ここで、各蛍光体発光中心について考える。青色蛍光体で用いられるユーロピウム Eu^{2+} の発光は $f-d$ 遷移によるものであり、選択則から電気双極子遷移 (E1) は許容される。また、磁気双極子遷移 (M1)、四重極子遷移 (E2) も同時に許容される。従って、応答時間は最も確率の高い電気双極子遷移 (E1) の確率で殆ど決まり、 $\tau \sim 10^{-8} \text{ sec}$ となる。これに対して、緑色蛍光体で用いられるテルビウム Tb^{3+} は $f-f$ 遷移によるものであり、E1 遷移に対して禁制 ($A(E1)=0$) (パリティ禁制) である。M1 遷移、E2 遷

移は許容される。従って、応答時間は殆ど M1 遷移確率で決まり、 $\tau \sim 10^{-3} \text{sec}$ となる。赤色蛍光体で用いられる Eu^{3+} も Tb^{3+} と同様に E1 遷移が禁制であるため、 $\tau \sim 10^{-3} \text{sec}$ となる。これらの値は、表 1-4 の評価結果と桁として一致しており、矛盾しない。

しかしながら、実際の原子（発光中心）は結晶中に存在し、結晶場の影響を受ける。このとき、f-f 遷移の場合でも選択則が緩和され、部分的に E1 遷移が許容されることがある。この場合には $A(E1) > 0$ となることから、同じ原子からの発光でも τ は小さくなる。すなわち、Tb 付活蛍光体において、桁違いの高速応答化の実現は難しいが、母体材料の選択により現行品 $\text{LaPO}_4:\text{Tb,Ce}$ より高速応答化できる可能性がある。

本研究では、この応答特性の考え方を基に、3.1 に述べる指針に従って高速応答緑蛍光体の探索を進めた。

1.4.2 緑色蛍光体 $\text{LaPO}_4:\text{Tb,Ce}$ の高輝度化

現在、CCFL の緑色蛍光体には $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ （略号 LAP）が利用されている。LAP は以前から家庭用蛍光ランプでも利用され、結晶構造や発光メカニズムについて様々な研究がなされている^{17), 20)-24)}。

LAP の発光中心は Tb であり、La の一部を置換して母体結晶中に導入される。また、この蛍光体には Ce が添加されており、これは Tb の増感剤として作用している。発光は Tb の 5d-4f 遷移に起因するものであり、図 1-12 に示す発光スペクトルを有する。波長 545nm 近傍に半値幅の狭い主ピーク（エネルギー遷移 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ ）を持ち、さらにその両サイド 490nm 近傍（ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ）、590nm 近傍（ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ）、625nm 近傍（ $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ）にサブピークを有する。

図 1-13 に測定した LAP の励起スペクトルを示す。励起スペクトルは、蛍光体発光強度の励起光波長依存性を示したものである。図 1-13 より励起光波長が 150nm から

300nm で、殆ど一様に発光することがわかる。文献²⁴⁾によれば、これら Tb の発光過程は励起光波長によって異なることがわかっている。励起光波長 160nm 以下は母体材料 LaPO₄ の吸収があり、母体材料から Tb へのエネルギー伝達により発光を生じる。また、励起光波長 160nm から 220nm の範囲では、Tb の直接吸収による発光が主である。さらに励起光波長 205nm 以上では、増感剤である Ce の吸収を生じ、Ce から Tb へのエネルギー伝達による発光が主となる。

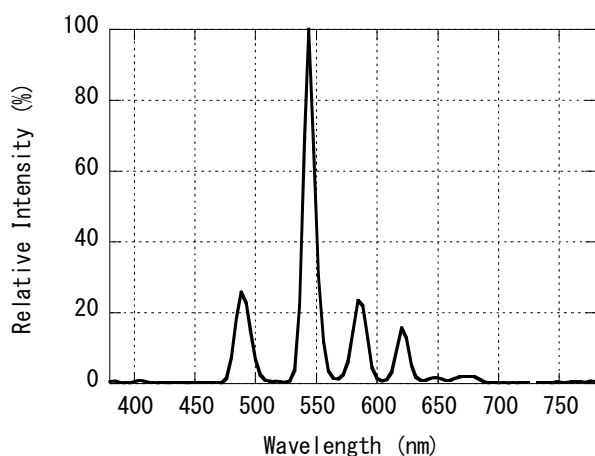


図 1-12 LAP の発光スペクトル(254nm 励起)

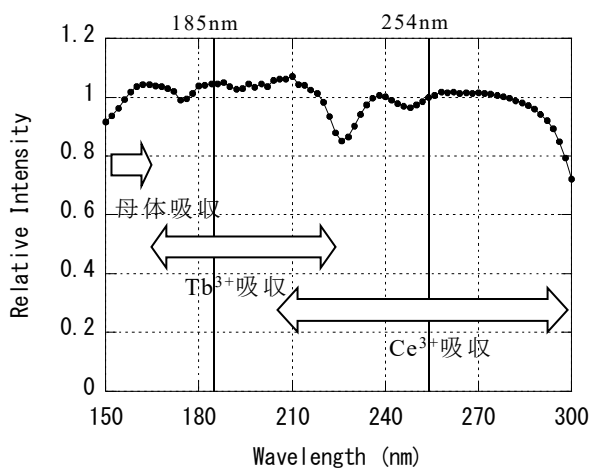


図 1-13 LAP の励起スペクトル

CCFL 用蛍光体の開発では、後述する 2.2 の結果を踏まえ、以下に示す 3 点に着目する必要がある。

- ① 254nm 紫外線励起における発光特性
- ② 185nm 真空紫外線励起における発光特性
- ③ 各励起波長における発光特性の温度依存性（蛍光体温度特性）

管径の大きな家庭用蛍光ランプ（φ～30mm）では、管内部で主に 254nm 紫外線が放射されるため、①に着目して検討が進められてきた。そして、これまでの CCFL 用蛍光体の開発では、家庭用蛍光ランプと同様に①にのみ着目して進められてきた。しか

し、CCFLのように管径が小さい場合（ $\phi \sim 5\text{mm}$ 以下）には2.2の検討結果や他の文献^{18) 25)}であるように、185nm真空紫外線励起による発光特性の寄与が大きいため、②についても考慮する必要がある。CCFL用蛍光体では、①と②を両立させることが望ましいが、家庭用蛍光ランプと殆ど同一組成比の材料が利用されていることを考えると、現行のLAPはCCFL用に最適化された組成ではない可能性がある。

また、CCFL用蛍光体では、③に述べた蛍光体温度特性も重要である。CCFLはバックライトユニット内での点灯時にその管面温度が 60°C 以上まで上昇し、さらに電極近傍では 80°C から 100°C 程度まで上昇することもある。蛍光体は同一励起波長においても蛍光体の温度によって発光特性が変化するため、実際に利用される環境温度での発光特性を考慮する必要がある。

3.2では、上記3点を考慮して、CCFL用LAPの組成について検討した。なお、検討を進めるに当たり、まずは予備検討として、上記①②に着目し、過去に入手した各種LAPの組成比と輝度との関係について検討した。その予備検討により、CCFL高輝度化に向けたLAP組成の指針を得ることができる。

1.4.3 赤色蛍光体 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の高輝度化

現在、CCFL用赤色蛍光体として $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ が利用されている。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ は従来から家庭用蛍光ランプの赤色蛍光体として利用され、結晶構造や発光メカニズムについて様々な研究が成されている^{17),26)–31)}。

母体結晶 Y_2O_3 は立方晶に属し、Yは対称位置の異なる2種類の位置 C_2 及び $\text{S}_6(\text{C}_{3i})$ にある。発光中心 Eu^{3+} はYの一部を置換して、母体結晶中に導入される。この時、 Eu^{3+} は C_2 及び S_6 位置におよそ3:1の占有比率で導入される²⁹⁾。発光は図1-14に示すように611nm近傍にピークを有する幅の狭いスペクトルとなる。これは、主に C_2 位置の

Eu³⁺に由来する ⁵D₀→⁷F₂ に起因する発光である。また、S₆位置の Eu³⁺に由来する発光も生じるが、励起スペクトルの詳細な検討から S₆位置と C₂位置にある Eu³⁺の ⁵D₀準位間に確率の高いエネルギー伝達があり、どちらの位置の Eu³⁺が励起されても発光は主に C₂位置から生じることがわかっている³⁰⁾。

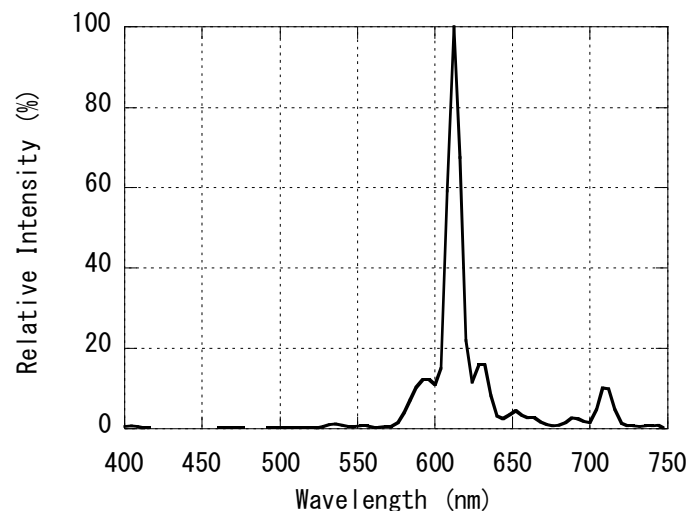


図 1-14 Y₂O₃:Eu³⁺の発光スペクトル (254nm 励起)

また、紫外線で励起した場合の Y₂O₃:Eu³⁺の応答特性については、立上り応答時間 τ_{on} 、立下り応答時間 τ_{off} とも約 3msec 程度である (詳細は 2.1 にて記載。応答時定数としては 1msec 程度)。これは、CCFL で利用されている青色蛍光体 BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ ($\tau \leq 0.6\text{msec}$) に比較すると非常に長い応答時間である。この応答時間は、Eu³⁺の発光が f-f 遷移であることに起因する¹⁹⁾。f-f 遷移では、結晶場の影響により、電気双極子遷移が部分的に許容される場合もあるが、基本的には禁制遷移であり、これが長時間応答の要因となっている。さらに、Y₂O₃:Eu³⁺では Eu³⁺が導入される S₆位置が、反転中心であることにも起因すると考えられる。反転中心では、結晶構造的な位置の対称性から、原子の振動が抑制されて電気双極子モーメントがゼロとなる。すなわち、電

気双極子遷移確率はゼロとなる³⁰⁾。その結果として応答時間が長くなると考えられる。

本研究では、 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の高輝度化を第一の目的とし、Yの一部をGdで置換した $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ を対象に2.2で検討したCCFLの紫外線放射特性に着目して検討を進めた。また、応答特性についても検討した。本研究の詳細は、3.3に述べる。

1.5 本論文の構成

本論文では大画面LCD向けCCFLの高輝度化、高速応答化を目的に、CCFLの発光特性を検討し、それを踏まえた蛍光体材料の開発及び検討した内容について述べる。本論文は5章から構成され、各章の構成と関係を図1-15に示した。

第1章では本研究の背景と目的について述べた。特にLCDの進化および、それに対応した光源の技術動向とその課題について述べた。

第2章ではCCFLの発光特性の検討を行い、その発光特性に関わる因子の抽出を検討した。特に、CCFLの応答特性に関わる因子について検討し、さらにCCFL内で発生する紫外線特性の定量化について検討した。また第3章では、この第2章で得られたCCFLでの紫外線発光特性に基づき、CCFLの発光特性を向上させるために蛍光体材料の高速応答材料の探索および、高輝度化について検討した。

さらに第4章では、第2章と第3章の結果に基づき、現在のCCFLの課題を解決する高性能CCFLの構成について設計した。また、今後の光源開発についても述べる。

第5章では上記研究成果を総括した。

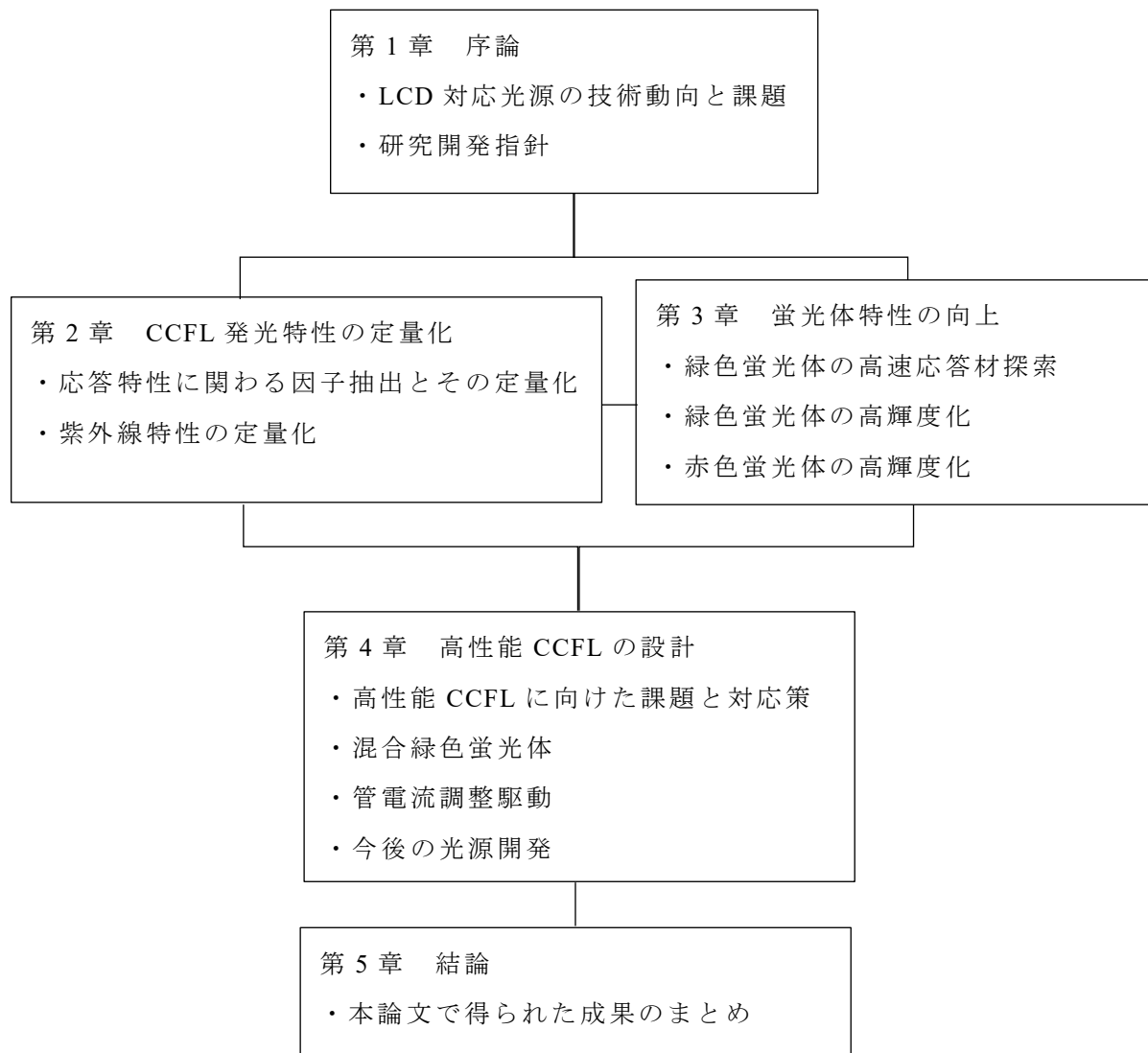


図 1-15 本研究の取り組みと各章関係

参考文献

- 1) EE Times Japan, <https://eetimes.jp/ee/articles/2004/03/news033.html> (閲覧 2021.5.7)
- 2) 石黒、栗田：8倍速 CRT によるホールド発光型ディスプレイの動画質に関する検討：信学技法, EID96-4, p19 (1996)
- 3) 齊藤、栗田：ホールド型ディスプレイの動画表示における観視メカニズムの検討：映情学技法, 22, 17, p19 (1998)
- 4) 山本恒典：液晶材料特性と液晶ディスプレイの動画表示特性に関する研究：横浜国立大学学位論文 (2012)
- 5) 栗田：液晶ディスプレイで生じる原理的な動画質劣化とその改善法：信学技法, EID99-10, p13 (2000)
- 6) 中村、末岡、三和、野口：パイセルを用いた新動画対応 LCD：液晶学会誌, 3, 2, p99 (1999)
- 7) H. Nakamura, K. Miwa, M. Noguchi, Y. Watanabe, J. Mamiya : A Novel Wide-Viewing-Angle Motion-Picture LCD : SID 98 DIGEST, p143 (1998)
- 8) K. Kumagawa, A. Takimoto, H. Wakemoto : Fast Response OCB-LCD for TV Applications : SID 02 DIGEST, p1288 (2002)
- 9) J. Someya, M. Yamakawa, N. Okuda, T. Kimura, M. Yoshida, E. Gofuku : Reduction of Memory Capacity in Feedforward Driving by Image Compression : SID 02 DIGEST, p72 (2002)
- 10) J. Hirakata, A. Shingai, Y. Tanaka, K. Ono, T. Furuhashi : Super-TFT-LCD for Moving Picture Images with the Blink Backlight System : SID 01 DIGEST, p990 (2001)
- 11) J. Hirakata, A. Shingai, Y. Tanaka, K. Ono, T. Furuhashi : Improvement of the Response Time of Super Thin Film Transistor Liquid Crystal Display by using a Backlight

- System : J.J.A.P., Vol. 42, Part1, No. 4A, p1623 (2003)
- 12) H. Nitta, T. Maeda, K. Kawabe, J. Hirakata : Liquid crystal display apparatus : US Patent 7113163B2
- 13) 山本、荒谷、米谷 : 液晶表示装置 : 特許第 3618066 号 (日)
- 14) 大和田 : 「S-IPS」を採用した大型テレビ向け最新パネル技術 : flat-panel display 2003 実務編 (日経 BP 社) (2003)
- 15) 大田登 : 色彩光学 (第 2 版) : 東京電機大学出版局 (2001)
- 16) 例えば、W. Elenbaas : Philips Technical Library LIGHT SOURCES : MACMILLAN PRESS LTD. (1972)
- 17) 蛍光体同学会編 : 蛍光体ハンドブック : オーム社 (1987)
- 18) P. Anderer : The radiation of low-pressure Hg-Ar discharges in tubes of small diameters : J. Appl. Phys., 69(3), p1224 (1991)
- 19) 小林洋志 : 発光の物理 : 朝倉書店 (2000)
- 20) R. C. L. Mooney : X-ray Diffraction Study of Cerous Phosphate and Related Crystals. I. Hexagonal Modification : Acta Cryst., 3, p337 (1950)
- 21) R.C. Ropp : Phosphors Based on Rare Earth Phosphates Fast Decay Phosphors : J. Electrochem. Soc., 115, p531 (1968)
- 22) R. C. Ropp : Phosphors Based on Rare Earth Phosphates : J. Electrochem. Soc., 115, p841 (1968)
- 23) G. Blasse, A. Bril : Energy Transfer in Tb^{3+} -Activated Cerium(III) Compounds : J. Chem. Phys., 51, p3252 (1969)
- 24) J. C. Bourcet, F. K. Fong : Quantum Efficiency of Diffusion Limited Energy Transfer in $La_{1-x-y}Ce_xTb_yPO_4$: J. Chem. Phys., 60, p34 (1974)

- 25) 谷水、中野：細管の Hg 共鳴線強度比から見た希土類蛍光体の励起特性：第 196 回
蛍光体同学会予稿, p19 (1983)
- 26) K.A. Wickersheim, R.A. Lefever : Luminescent Behavior of the Rare Earths in Yttrium
Oxide and Related Hosts : J. Electrochem. Soc., 111, p47 (1964)
- 27) R.C. Ropp : Energy Transfer in Tb⁺³ and Eu⁺³ Activated Y₂O₃ : J. Opt. Soc. Am., 57,
p213 (1967)
- 28) M.J. Fuller : The Quenching of Y₂O₃:Eu Luminescence by Cerium : J. Electrochem.
Soc., 128, p1381 (1981)
- 29) Y. Kotera, T. Higashi et. Al. : The Effect of La Substitution in Eu³⁺ Activated Y₂O₃
Phosphors on Their Luminescent Property : J. Luminescence 31/32, p709 (1984)
- 30) R.B. Hunt Jr., R.G. Pappalardo : Fast Excited-State Relaxation of Eu – Eu Pairs in
Commercial Y₂O₃:Eu³⁺ Phosphors : J. Luminescence, 34, p133 (1985)
- 31) M. Buijs, A. Meyerink, G. Blasse : Energy Transfer Between Eu³⁺ Ions in a Lattice with
Two Different Crystallographic Sites: Y₂O₃:Eu³⁺, Gd₂O₃:Eu³⁺ and Eu₂O₃ : J.
Luminescence, 37, p9 (1987)
- 32) 各種画像引用元 (閲覧 2021.5.7)
<https://www.hitachi.co.jp/New/cnews/9901/0111.html>、<https://av.hitachi.co.jp/tv/>
<https://kadenfan.hitachi.co.jp/support/av/>

第 2 章 CCFL 発光特性の定量化

2.1 輝度応答特性に関わる因子抽出とその定量化

2.1.1 輝度応答特性の分類とその支配因子

CCFL の発光原理から、本研究では CCFL 輝度応答を以下 3 つの応答特性に分類した。さらに、各応答特性において、影響すると考えられる因子について抽出し、図 2-1 にまとめた。

- ① 管電流応答特性：ブリンク信号などのようなタイミング信号に合わせて、インバータから電極へ高電圧が印加され、放電電流が安定するまでの応答特性
- ② 紫外光応答特性：放電電流が安定し、先に述べた一連の過程で Hg 原子より紫外光が発光されるまでの応答特性
- ③ 蛍光体応答特性：蛍光体に紫外光が照射されてから、可視光が発光されるまでの応答特性

管電流応答特性では、ブリンク信号のタイミングに合わせて、インバータから電圧が供給されるので、インバータの回路定数が影響すると考えられる。また、先に述べた電子の衝突を考えると、電子の加速度に影響する印加電圧や、衝突確率に影響するガス圧が因子として考えられる。さらに電極からの 2 次電子の発生を考えると電極材料（あるいはエミッタ材）が因子として考えられる。蛍光管の管径や長さも電子の加速度、衝突確率に影響すると考えられる。

紫外光応答特性では、加速された電子による Hg 原子への衝突を考えると、Hg ガス圧、電流振幅などが因子として考えられる。また、蛍光管の管径や長さも衝突確率に関

係し、因子として考えられる。

蛍光体応答特性は、各色の蛍光体材料の応答特性で決まり、当然 3 色 RGB で異なる。この発光は蛍光体内での電子遷移過程により生じるものであり、CCFL 構造などには依存しない。

さらに、これらの特性は CCFL の環境、すなわち温度が影響すると考えられる。Hg 原子からの紫外光発光過程や蛍光体からの可視光発光過程は、エネルギー準位間の遷移過程であり、CCFL 管自身の温度も影響すると考えられる。CCFL の温度は、その周囲温度、管電流振幅、点灯 Duty に影響される。管電流を大きくすることにより、CCFL の温度は上昇する。また Duty を大きくすることは、1 フレーム内での平均電流を大きくしたことに相当し、CCFL の温度を上昇させることになる。

これらの応答特性が全て含まれた結果として CCFL の輝度応答特性が決まる。すなわち、CCFL 輝度応答は、これら 3 つの過程における応答特性とその温度依存性を全て含んだ結果である。

本研究では、CCFL の輝度応答特性を検討するにあたり、①から③に示す応答特性に切り分け、応答時間を定量的に検討した。また、CCFL の環境として、周囲温度と点灯 Duty を変化させた場合の、これら応答特性の変化について検討した。なお、本研究では、先に述べた応答特性の切り分けとその定量化を第一の目的とし、各応答特性に寄与すると考えられる詳細な因子については現行 CCFL での条件を用いた。

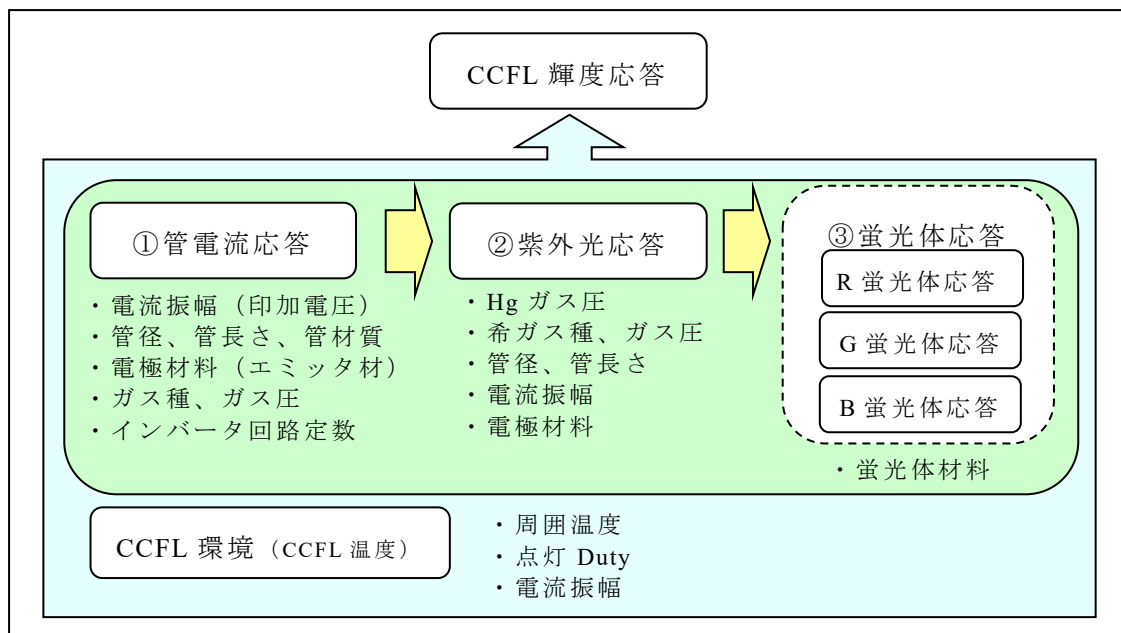


図 2-1 CCFL 輝度応答特性の分類とそれに関わると考えられる支配因子

2.1.2 輝度応答特性評価方法

<外部電極管>

紫外光の応答特性を評価するために、外部に電極を有する外部電極管を作製した。

図 2-2 に長軸方向の管断面概略図を示した。外部電極管は、管として石英ガラスを用い、その中にガスを封入し、電極は管外部の両端に配置した構造である。本検討のように管内部で発生した紫外光を外部に取り出すためには、管として紫外光を十分に透過できる石英ガラスが望ましい。しかし、石英ガラスは、融点が非常に高いために、一般の CCFL のように内部に電極を形成する管では、管両端を封じ切る際に電極を溶かしてしまう。従って、本研究では紫外光の応答特性を評価するために、石英ガラスを用いた外部電極管を作製した。

本研究で用いた外部電極管の詳細は以下のとおりである。管は外径 3mm、内径 1.8±0.2mm、長さ 310mm である。管内には希ガスとして Ne/Ar (比率 95/5%) と、Hg (2

～3mg) を封入し、その封入ガス圧は 9.3 KPa (70 Torr) とした。そして、紫外光を管外部に取出せるように、管内壁には蛍光体を塗布していない。また、管の両端に銅箔テープを巻きつけ、それを外部電極とした。なお、外部電極管は日立ディスプレイデバイスに作製を依頼した。

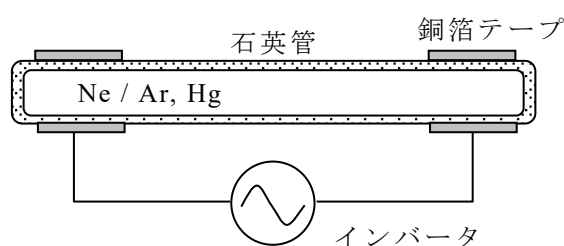


図 2-2 外部電極管の断面概略図

<単色蛍光管>

各色での蛍光体応答特性を切り分けるために、RGB 単色蛍光管を作製した。蛍光管はコパールガラスであり、サイズは外径 2.6mm、内径 2.0mm、長さ 310mm である。15 インチモニタ用 CCFL と同じ構造であり、管内壁に蛍光体を各 1 種類のみ塗布している点で異なる。各色の蛍光体には表 2-1 で示すように、現行製品で利用されている材料を用いた。管内には希ガスとして Ne / Ar (比率 95 / 5%) と、Hg (3mg) を封入している。なお、本蛍光管についても日立ディスプレイデバイスに作製を依頼した。

また、15 インチモニタ用 CCFL (白色蛍光管) を評価の標準品として用いた。なお、標準品では RGB 蛍光体の混合比率 (重量比) は表 2-1 のとおりである。

表 2-1 蛍光体材料

色	材料組成式	混合比率 (wt%)
R	$Y_2O_3:Eu^{3+}$	35.9
G	$LaPO_4:Tb^{3+}, Ce^{3+}$	24.4
B	$(Ba,Sr)MgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$	39.7

< 蛍光管の駆動と測定系 >

図 2-3 に CCFL の駆動系及び測定系をまとめて示す。本節では、蛍光管の駆動について述べ、測定系については次節で述べる。

まず、単色蛍光管及び白色蛍光管を駆動する場合について述べる。図 2-3 に示すように、蛍光管には、それをブリンク方式で駆動するためのインバータ HIU-742A (ハリソン東芝社製) 改良品 (IVT-1) を接続する。そして、このインバータには DC 電源 6455A (METRONIX 社製) より 12V と、パルスジェネレータ SG-4105 (IWATSU 社製) よりブリンク信号 (0-10V の矩形波) を入力する。ブリンク信号のタイミングに合わせて蛍光管は点滅し、実際にはブリンク信号が 0V で蛍光管が点灯し、10V で消灯する。なお、ブリンク信号の周波数は 60Hz とし、Duty は 25% から 100% の間で変化させた。Duty100% は常時点灯を意味する。

一方、外部電極管を用いる場合には、管自体が容量を形成するために、HIU-742A 回路内にあるバラストコンデンサが不要となる。従って、外部電極管を駆動させる場合には、バラストコンデンサを取り外した HIU-742A 改良品 (IVT-2) を用いた。

なお、本検討で用いたインバータ HIU-742A は、実際に製品の LCD バックライトに搭載されているインバータとは異なる。HIU-742A では、単管での点灯が可能であり、今回のような検討には利用しやすい。一方、製品のインバータは複数の管が接続されていないと点灯できず、評価用としては不便である。このインバータの違いを考え、両インバータにおける管電流応答特性を評価したが、応答特性に関しては殆ど同程度で

あった。そこで、実験の都合から、インバータとして HIU-742A を利用した。

次に蛍光管駆動時の周囲温度について述べる。蛍光管は図に示すように、恒温槽内に配置し、恒温槽の温度を制御することにより、周囲温度を変化させた。CCFL 周囲温度は 25℃、60℃、80℃と変化させた。通常の CCFL では、管内の Hg 蒸気圧の関係で、管温度が 60～70℃で最大輝度に達する。このことから CCFL での最適温度条件下での応答特性を評価するために、周囲温度として 60℃を選択した。また、日立ディスプレイズでの 32"LCD-TV 試作機のバックライト評価において、蛍光管温度が 90℃近くまで上昇するという結果から、管自身の温度上昇も考慮して周囲温度 80℃を選択した。なお、CCFL 表面、恒温槽内、インバータ、恒温槽外の各点における温度は T 型熱電対を利用し、データロガー NR-250 (Keyence 社製) により経時変化を確認した。応答評価はこれらの温度が安定してから進めた。

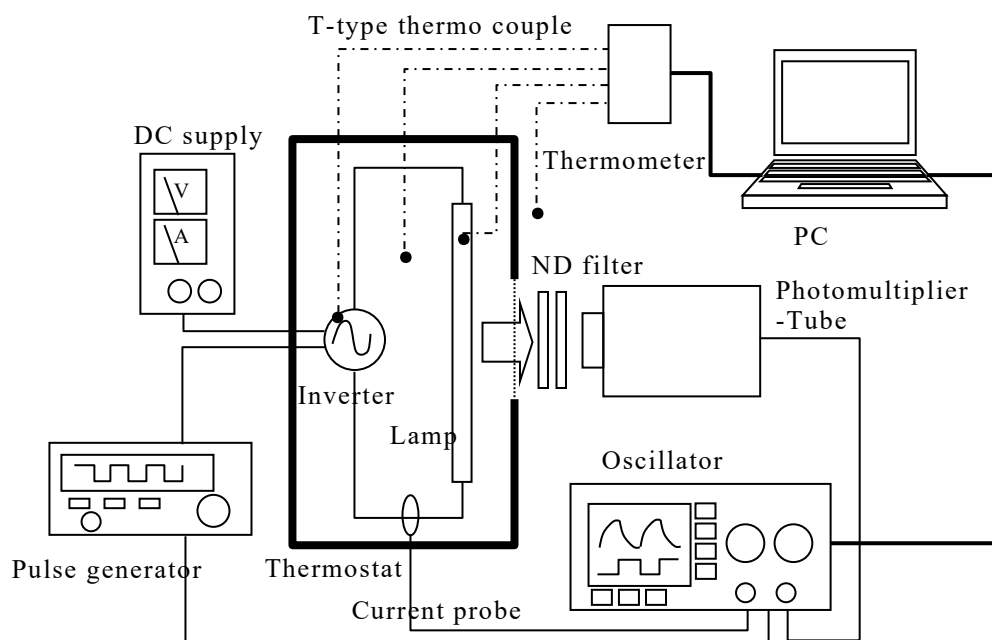


図 2-3 応答評価測定系

<管電流応答特性評価>

管電流の測定には、電流プローブ TCP202 型（日本テクトロニクス社製）を用い、これをデジタルオシロスコープ TDS3032（日本テクトロニクス社製）に接続することにより読み取った。管電流は一般に数 mA 程度であるので、本電流プローブの測定範囲及び精度で十分である。なお、電流プローブは、蛍光管の高電圧側に配置した。

<輝度応答特性評価>

紫外光応答特性の評価には蛍光管として先に述べた外部電極管を用いた。また単色輝度応答特性評価には、単色蛍光管を用いた。

紫外光及び単色蛍光管の輝度応答の測定には、光検知器として光電子増倍管：サイドオン型 R3896（浜松ホトニクス製）を用いた。この光電子増倍管は、受光波長範囲が 185nm から 900nm と広く、感度も高い。また、応答時間も 2.2nsec と非常に短い。本研究のように紫外領域から可視領域の広い範囲で光学応答を測定するには、非常に適した光電子増倍管である。この増倍管からの出力電圧をデジタルオシロスコープ TDS3032（日本テクトロニクス社製）により読み取った。なお、光電子増倍管と CCFL との間には光電子増倍管に入射される光の光量を調整するため ND フィルタを配置した。また、外部電極管を利用して紫外光の応答を測定するときには、紫外光用の ND フィルタに加え、光電子増倍管と外部電極との間に可視吸収フィルタ（紫外透過）を配置した。水銀による発光には、蛍光体を励起する 254nm をメインとする紫外光に加え、435nm 近傍など可視領域の光も含まれる。このような光は蛍光体の励起には無関係であり、できるだけ除去したいためである。

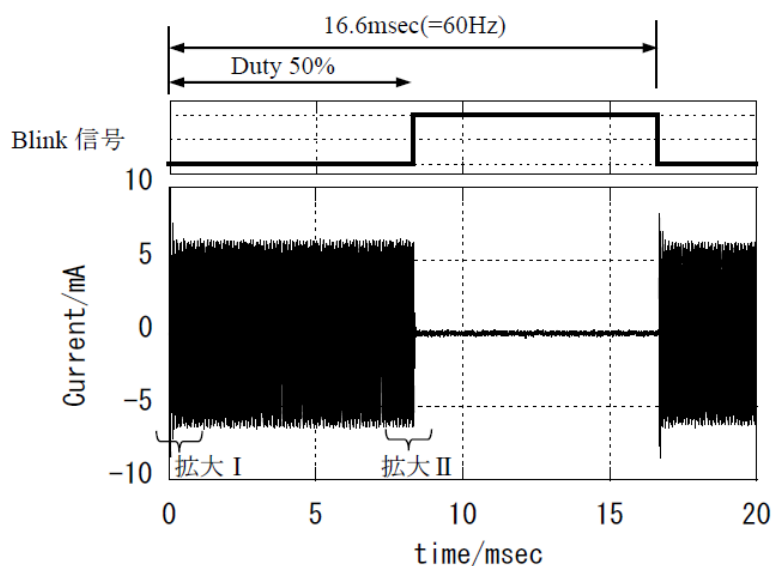
2.1.3 輝度応答特性評価結果

<管電流応答評価結果>

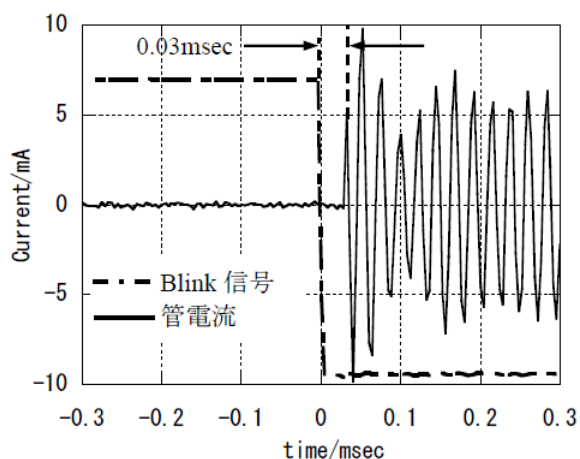
図 2-4 に、室温（25℃）にて評価した管電流測定結果を示す。なお、図 2-4（b）と（c）は図 2-5（a）における電流立ち上がり及び立下り近傍の拡大図である。赤色の曲線はブリンク信号を示す。

図からわかるように、電流の立上りでは、ブリンク信号の入力に伴い、およそ 0.03msec の遅延時間を生じる。一方、電流立下りでは、ブリンク信号の入力から振幅が徐々に減衰し、その減衰時間は 0.07msec である。この立上り及び立下り特性は、Duty を変化させた場合、また管の周囲温度を室温から 60℃まで変化させた場合においてもほとんど変化がなく、この温度範囲においては温度依存性を示さないことがわかった。周囲温度 80℃については電流プローブの動作補償温度を大きく超えるため評価できなかった。

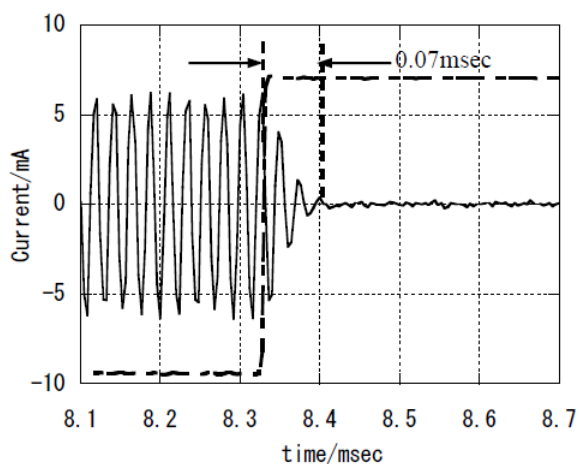
さらに、同一のインバータを用いて、材質、サイズの異なる蛍光管においても評価したが、立上り時の遅延時間及び立下り時の減衰時間はほとんど変わらなかった。すなわち、2.1.1 において、管電流応答特性に影響する因子として、蛍光管の材質やサイズを挙げたが、ほとんど影響しないと考えられる。そして、管電流における遅延時間及び減衰時間は、後述する紫外光や蛍光体の発光及び消光に要する応答時間に比べ、一桁小さいために CCFL 輝度応答に関わる因子としては無視できる。



(a) 管電流応答特性（全体）



(b) 管電流立上り（拡大 I）



(c) 管電流立下り（拡大 II）

図 2-4 管電流応答測定結果

< 紫外光応答特性 >

図 2-5 に外部電極管を用いた紫外光応答評価結果を示した。グラフ縦軸は相対強度であり、各温度における Duty100%での発光強度を 100%として規格化した値である。なお、Duty により最大到達値が異なっていることがわかる。これは Duty により入力電

力が変化し、これに伴い管温度が変化、すなわち紫外光量が変化するためである。

これらの結果から、指数関数式を用いてフィッティングすることにより応答時間（時定数：強度が $1/e$ まで変化する時間）を求めた。立上り時間 τ_{on} 及び立下り時間 τ_{off} を表 2-2 にまとめた。

表 2-2 からわかるように、紫外線応答は、時定数で 0.2 から 0.3msec である。これは発光強度 90%変化で定義した応答時間であり、立上り/立下りとも 0.5msec である。紫外光発光応答の時定数は Duty や、CCFL の通常の使用環境温度では、有意な差は見えなかった。

表 2-2 紫外光応答時定数（単位 msec）

周囲温度	25℃		60℃		80℃	
Duty/%	τ_{on}	τ_{off}	τ_{on}	τ_{off}	τ_{on}	τ_{off}
25	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
40	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3	0.3
50	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3
60	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
80	0.2	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3

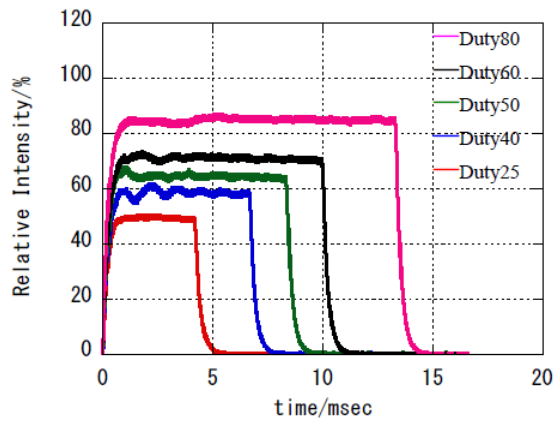
< 単色管輝度応答評価結果 >

図 2-6 から図 2-8 に単色管での輝度応答評価の結果を示す。各図において、上段より環境温度が室温（25℃）、60℃、80℃における Duty 依存性である。また、表 2-3 に、フィッティングで求めた時定数 τ_{on} 及び τ_{off} をまとめた。なお、ここでは単色管の応答を評価しているために、応答時定数には紫外光応答特性も含まれていることになる。

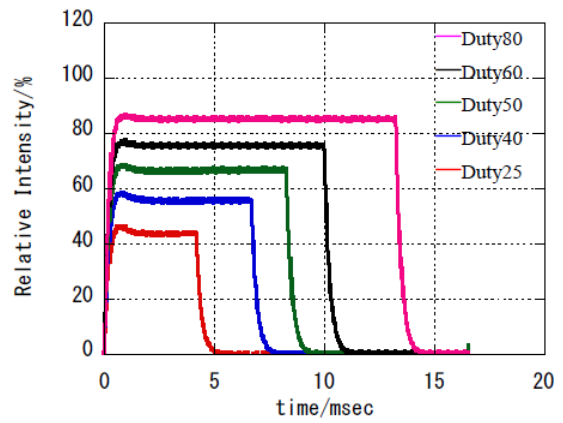
青色蛍光管の応答は立上り、立下りとも 0.2 から 0.3msec である。青色蛍光管の立上り、立下り時定数が紫外発光の時定数と同程度であることから、青色蛍光体単体の応答時定数はかなり短く、主に紫外光の発光応答で決まることがわかる。また、温度依存性もほとんど見られない。

緑色蛍光管の立上り、立下り時定数は 3.0 から 3.2msec である。他の蛍光管の応答特性に比べ非常に長く、CCFL の応答特性に最も影響している。一方、赤色蛍光体は 1.0 から 1.2msec である。そして、これらは CCFL が使用される温度範囲や Duty の変化ではほとんど変化しないことがわかった。

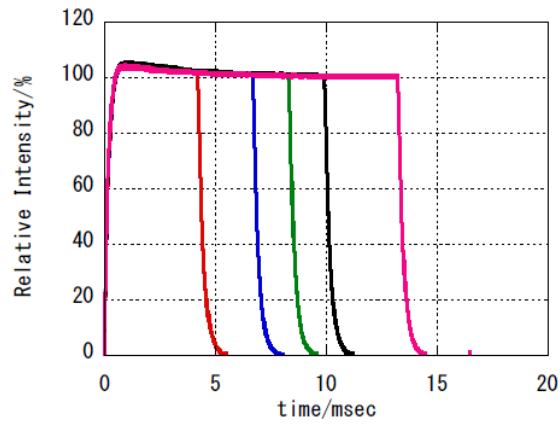
先にも述べたように、これらの応答時定数は紫外光応答過程と蛍光体応答過程が同時に含まれたものである。従って、表 2-3 に示した値から、紫外光応答時定数(約 0.2msec)を差し引いた値が、蛍光体応答時定数に殆ど等しいと考えてよい。これより緑蛍光体及び赤色蛍光体の応答時定数は、各々約 3.0msec、1.0msec であることがわかる。



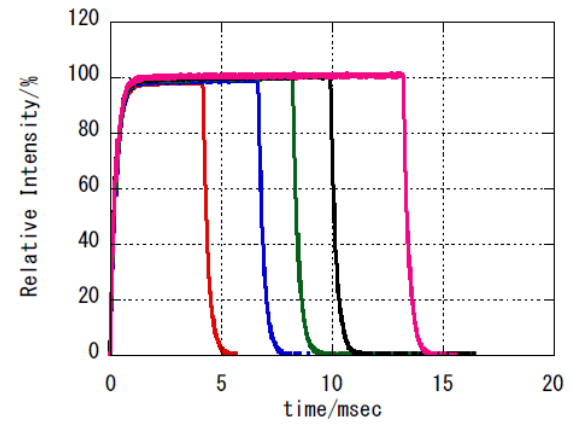
(a) 周囲温度 25°C



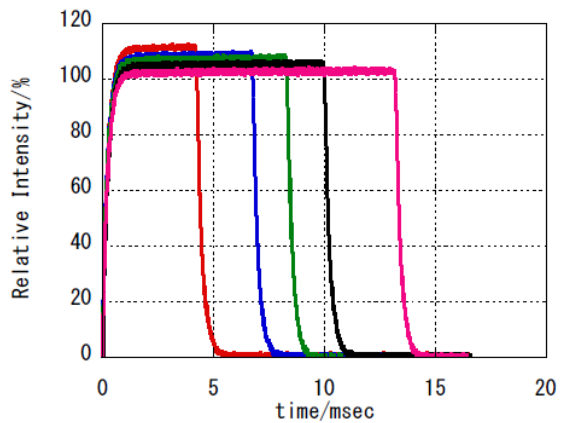
(a) 周囲温度 25°C



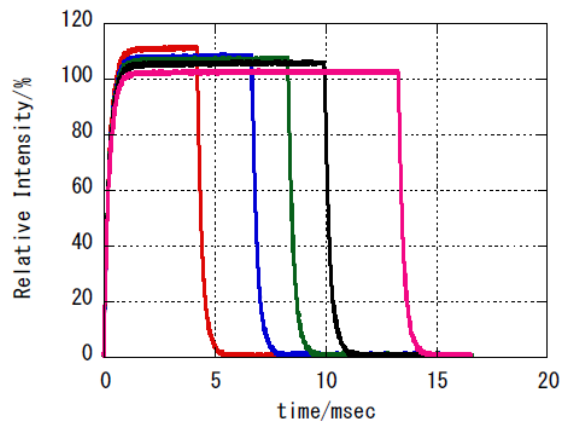
(b) 周囲温度 60°C



(b) 周囲温度 60°C



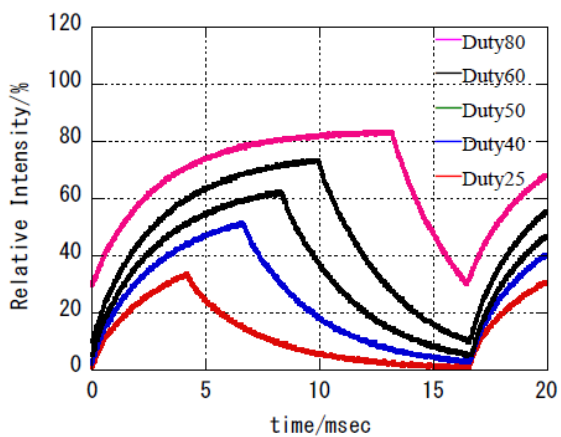
(c) 周囲温度 80°C



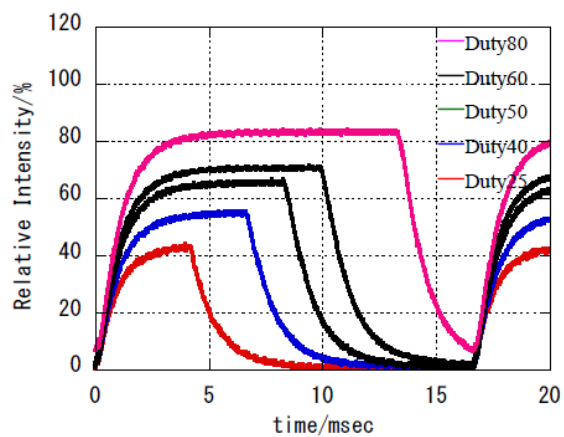
(c) 周囲温度 80°C

図 2-5 紫外光応答の Duty 依存性

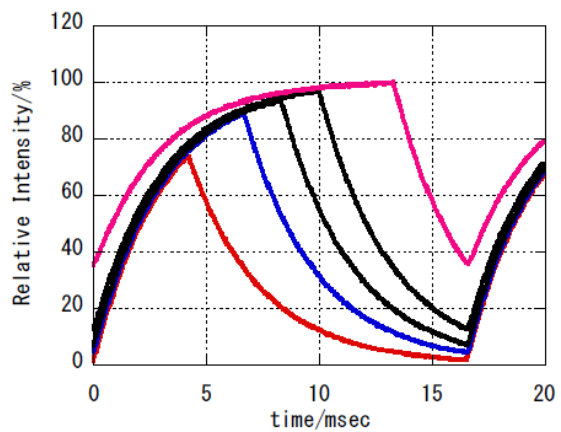
図 2-6 青蛍光管輝度応答の Duty 依存性



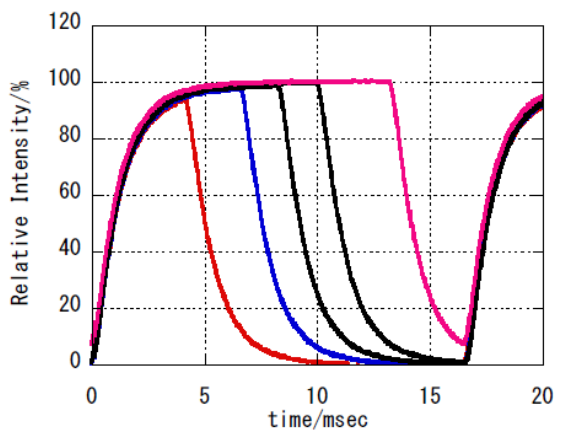
(a) 周囲温度 25°C



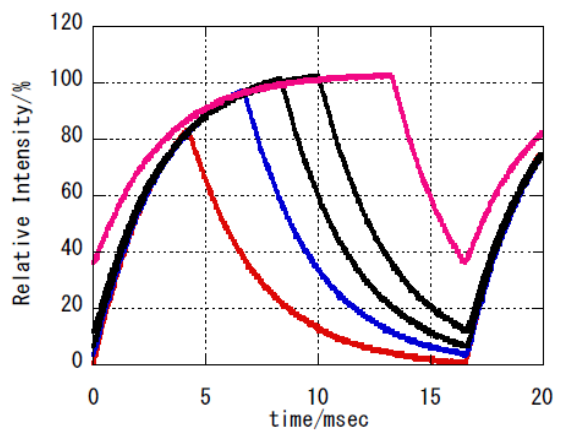
(a) 周囲温度 25°C



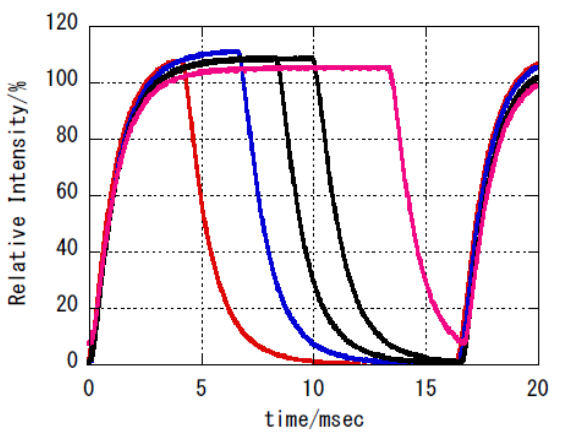
(b) 周囲温度 60°C



(b) 周囲温度 60°C



(c) 周囲温度 80°C



(c) 周囲温度 80°C

図 2-7 緑蛍光管輝度応答の Duty 依存性

図 2-8 赤蛍光管輝度応答の Duty 依存性

表 2-3 蛍光管応答時定数 (単位 msec)

蛍光管色	周囲温度	25℃		60℃		80℃	
	Duty/%	τ_{on}	τ_{off}	τ_{on}	τ_{off}	τ_{on}	τ_{off}
青色	25	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
	40	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
	50	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
	60	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2
	80	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2
緑色	25	2.3	3.2	2.9	3.2	3.1	3.2
	40	2.7	3.2	3.0	3.2	3.1	3.2
	50	2.8	3.3	2.9	3.2	3.0	3.1
	60	2.8	3.4	2.9	3.2	3.0	3.1
	80	2.9	3.2	3.0	3.2	3.0	3.2
赤色	25	0.9	1.1	1.0	1.2	1.2	1.2
	40	1.0	1.2	1.0	1.2	1.2	1.2
	50	1.0	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2
	60	1.1	1.2	1.1	1.2	1.2	1.2
	80	1.1	1.3	1.2	1.3	1.2	1.3

2.1.4 輝度応答特性に関する考察

CCFLの輝度応答について以下の結果を得た。

- ① 管電流応答は立上り、立下りで遅延及び減衰時間を生じるが、紫外光や蛍光体応答に比べ非常に短い時間であり、CCFL輝度応答特性を考える場合には殆ど無視できる。
- ② 紫外光応答は立上り、立下りとも時定数は約 0.2msec であり、通常使用する CCFL の周囲温度や Duty では、それらの依存性をほとんど示さない。
- ③ 青色蛍光管の応答は紫外光応答時定数と同じであり、青色蛍光体の応答は非常に速い。従って、CCFLにおける青色の応答は紫外光応答特性で決まる。また、通常使用する CCFL の周囲温度や Duty では、それらの依存性をほとんど示さない。
- ④ 赤色蛍光管、緑色蛍光管ではそれぞれ応答時定数は、約 1msec、3msec である。紫外光応答時定数より長く、CCFLにおける赤色及び緑色の応答は、蛍光体応答特性

で決まる。また、通常使用する CCFL の周囲温度や Duty では、それらの依存性をほとんど示さない。

- ⑤ 特に緑色蛍光管の応答が遅く、CCFL の応答特性は緑色蛍光体の応答特性で決まる。今後、CCFL の高速応答化には、緑色蛍光体の応答特性改善が優先であるが、ここでは、紫外光応答の高速化と各蛍光体応答の高速化について考えた。

まずは紫外光の応答特性について述べる。ここで対象としている紫外光は、主に Hg 原子の 6^3P_1 から 6^1S_0 への遷移による 254nm の紫外放射であり、この遷移に関する時定数は次の関係が示されている¹⁻²⁾。

$$\log \tau = A \log(k_0 R) \quad (2-1)$$

ここで、 k_0 は 254nm 放射に対する吸収係数であり、主に基底状態と励起状態の電子密度や状態数が関係する。また、 R は管径である。係数 A は Hg と共に封入される希ガス (Ar など) 量に影響され、希ガスが混入されることにより A は小さくなる。

これらのことから考えると、管径を小さくし、希ガスを混入することで、紫外光の応答速度を速くできる。しかし、今後の大型 LCD に向けた CCFL の長尺化を考えると、CCFL の機械的強度や蛍光体塗布プロセスなどから管径は大きくなると考えられる。これは紫外応答が遅くなる方向である。実際、松下電器社では 2.6mm 管 (管長 1000mm) での試作をしており、NEC ライティング社では 5mm 管 (管長 1200mm) での試作をしている。なお、管径は応答だけでなく紫外光の発光効率にも影響し、電子衝突確率の関係から最適管径があり、径が大きすぎる場合にも、小さすぎる場合にも効率は低下する³⁾。従って、今後の CCFL については、発光効率と応答速度などの性能とプロセスを考慮して、それらを両立できる最適設計が必要である。

一方、蛍光体材料の応答特性は、蛍光体内の電子遷移により生じるため、紫外光応答特性のように CCFL 構造には依存しないと考えられる。従って、蛍光体材料の高速化については CCFL 構造の最適化とは別途進める必要がある。その中でも特に緑色蛍光体の応答特性は CCFL 応答特性を左右する最大の支配因子であり、その高速応答化は必須である。

詳細は 3.1 で述べるが、現行の緑色蛍光体として用いられている $\text{LaPO}_4:\text{Tb}^{3+},\text{Ce}^{3+}$ の応答特性は、発光中心 Tb^{3+} に依存する。この Tb^{3+} の電子遷移は $f-f$ 遷移であり、これは禁制遷移であるために、応答時定数は msec オーダーと比較的長い。また、赤色蛍光体として用いられている $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の発光中心 Eu^{3+} も同様に禁制遷移であるために応答時定数は比較的長い。これに対して、青色蛍光体 $(\text{Ba},\text{Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ の発光中心 Eu^{2+} は $d-f$ 遷移であり、これは許容遷移であるために、応答時定数は $1\mu\text{sec}$ 程度と非常に短い^{3,4)}。これらのことから、例えば、 Eu^{2+} を発光中心とする緑色蛍光体が望まれるが、現在ある Eu^{2+} 系緑色蛍光体では輝度、色度や信頼性などの課題もあり、実用化には至っていない。今後さらなる検討が必要である。

2.1.5 輝度応答特性に起因する色度変化

CCFL の輝度応答特性に関わる蛍光体材料の応答を考えると、CCFL の色度変化がブリンクバックライト特有の問題になると考えられる。この色度変化は、ブリンクバックライト方式の導入により、CCFL を 1 フレーム内で点滅させることで初めて生じる問題である。

RGB 各蛍光体の発光応答特性が異なることは先に述べた。このとき、輝度立ち上がりや輝度立下り時には、常時点灯時に設定している白色から色度が大きくずれることが予想される。すなわち、輝度立ち上がり時には、応答速度の速い蛍光体の色が主に観

測され、輝度立下り時には、応答速度の遅い蛍光体の色が主に観測される。これを考えると、立ち上がりでは青色が観測され、立下りでは緑色が観測されることになる。このような色度変化は、動画像の輪郭部が色付く現象として観測される。実際、この動画像の輪郭部の色付きはバックライトを 1 フレーム内で点滅させた場合にのみ観測され、ブリンクバックライト方式特有の新たな課題である。ここでは、ブリンクバックライト方式を導入した時の CCFL の色度変化についても検討した。

まず、色度変化の評価方法について考える。一般に色度計は、発光体からの光強度スペクトルを時間積分し、これに人間の視感度を乗じて算出される。各種色度計について調査した結果、最小積分時間はアナログ出力で 20msec 程度（ミノルタ CL200）であった。しかし、人間の視神経の伝達が $1/300\text{sec}$ ($=3.33\text{msec}$) で行われているとされていることを考えると、本研究では数 msec の時間幅での色度変化を考える必要があり、このような色度計を利用することができない。そこで、本研究では 3.2 で得た RGB 単色管の輝度応答データをもとに以下の手順で色度を算出し、1 フレーム内の色度変化について検討した。以下、算出手順について図 2-9 を用いて説明する。図 2-9 は Duty50% 点灯での模式図である。

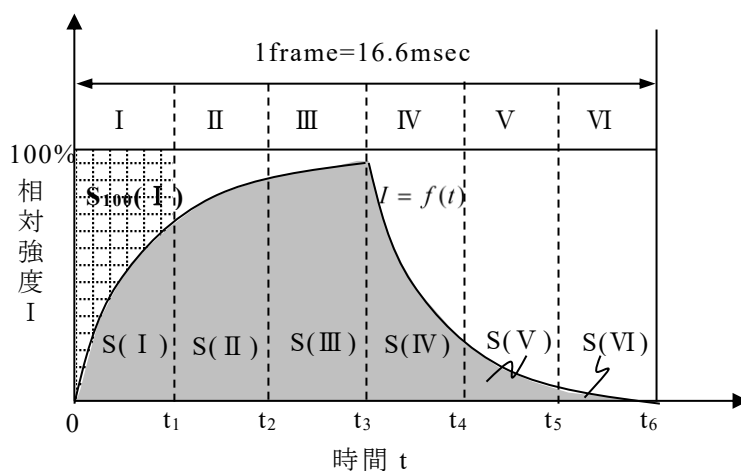


図 2-9 色度計算を説明するための図

色度算出の手順

- (1) RGB 単色管の光学応答データから、1 フレームを 6 つの時間域 (I ~ VI) に分割して考える。これは先に述べたように、人間の視神経の伝達が 1/300sec (=3.33msec) であることから、輝度積分時間をこれに近い 2.77msec (=6 分割) とした。これら各時間域 (I ~ VI) での色度を算出し、1 フレーム内での色度変化として考えた。以下、各色において同様の計算を行う。
- (2) 各時間域での輝度面積 $S(I) \sim S(VI)$ を算出する。ここで相対強度 I の時間変化が $I = f(t)$ で表されるとすると、期間 I での面積 $S(I)$ は、次のように算出できる。同様に期間 II から VI の面積 $S(II)$ から $S(VI)$ も計算できる。以下、各期間における算出方法は同じであるので、期間 I について説明する。ここで、 $t_1 = 16.6/6 = 2.77$ [msec] である。

$$S(I) = \int_0^{t_1} f(t) dt \quad (2-2)$$

- (3) Duty100%時の輝度面積 $S_{100}(I)$ ($=t_1 \times 100$) で規格化し、相対値 $E(I)$ を求める。さらに、現行の CCFL では、RGB の輝度比率が R:G:B=20:65:15 で構成されていることから、混合した場合の RGB の各輝度 $Y_R(I)$ 、 $Y_G(I)$ 、 $Y_B(I)$ は次の式で算出できる。

$$E(I) = \frac{S(I)}{S_{100}(I)} \times 100 \quad (2-3)$$

$$\begin{aligned} Y_R(I) &= 20 \times E_R(I) \\ Y_G(I) &= 65 \times E_G(I) \\ Y_B(I) &= 15 \times E_B(I) \end{aligned} \quad (2-4)$$

- (4) 各色の色度はあらかじめ常時点灯した単色管の測定により、表 2-2 に示す x , y が与えられているので混合した場合の色度は次のように算出できる。(2-7) では記載を簡略化するために期間を示す (I) を省略している。

$$X_R(\text{I}) = \frac{x_R \times Y_R(\text{I})}{y_R} \quad X_G(\text{I}) = \frac{x_G \times Y_G(\text{I})}{y_G} \quad X_B(\text{I}) = \frac{x_B \times Y_B(\text{I})}{y_B} \quad (2-5)$$

$$Z_R(\text{I}) = \frac{(1-x_R-y_R) \times Y_R(\text{I})}{y_R} \quad Z_G(\text{I}) = \frac{(1-x_G-y_G) \times Y_G(\text{I})}{y_G} \quad Z_B(\text{I}) = \frac{(1-x_B-y_B) \times Y_B(\text{I})}{y_B} \quad (2-6)$$

$$x(\text{I}) = \frac{X_R + X_G + X_B}{X_R + Y_R + Z_R + X_G + Y_G + Z_G + X_B + Y_B + Z_B} \quad (2-7)$$

$$y(\text{I}) = \frac{Y_R + Y_G + Y_B}{X_R + Y_R + Z_R + X_G + Y_G + Z_G + X_B + Y_B + Z_B}$$

表 2-4 RGB 単色管色度

	x	y
R	0.5789	0.3293
G	0.3286	0.5286
B	0.1554	0.0898

- (5) 各時間領域（I～VI）において、それぞれ上記に従って色度を算出し、1フレーム内での色度変化を得る。また、それぞれの Duty におけるデータを用いて色度変化を計算することで、色度変化の Duty 依存を得ることができる。

最近では色度として、 x, y （CIE1931）ではなく、より人間の視覚感覚に近いことから u', v' （CIE1976）を用いることがある。そこで、本報告書では u', v' の値も記すことにする。なお、 x, y から u', v' への変換は以下の式に従う。

$$u' = \frac{4x}{-2x+12y+3} \quad v' = \frac{9y}{-2x+12y+3} \quad (2-8)$$

ここからは、実際の評価結果を用いて、CCFL 色度変化について検討する。図 2-10 に

各色の輝度応答を示すとわかるように、各色での輝度応答特性が異なることから、立上り領域と立下り領域で所定の白色から色がずれることになる。立上りでは応答の速い青色が観測され、立下りでは応答の遅い緑色が観測されることになる。

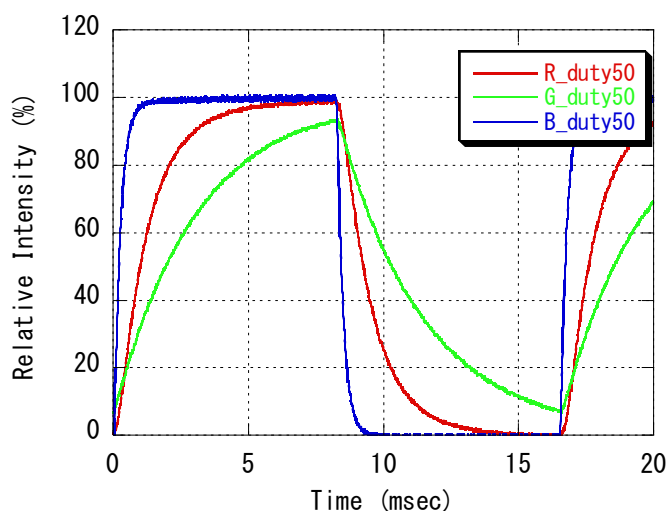


図 2-10 輝度応答 (周囲温度 60°C、Duty50%)

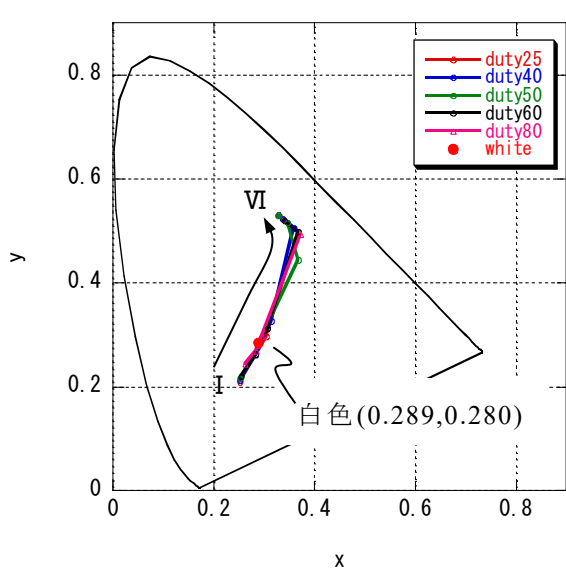
そこで、ブリンクバックライト方式を導入する際に、CCFLの色度が1フレーム内での程度変化するかを計算により求めた。計算結果を表 2-5-1、表 2-5-2 に示した。また、これらの結果を図 2-11 にある色度図で示した。1フレーム内でIからVIの矢印の方向へ変化する。なお、これらのデータは周囲温度 60°Cで評価した結果を示す。その他の温度においても、各色の応答特性がほとんど変化しないことから、色度変化も殆ど同じである。なお、15インチモニタ用 CCFL の規定白色色度は $x, y=0.289, 0.290$ ($u', v'=0.200, 0.436$) である。

表 2-5-1 色度計算結果 1931 CIE (周囲温度 60°C)

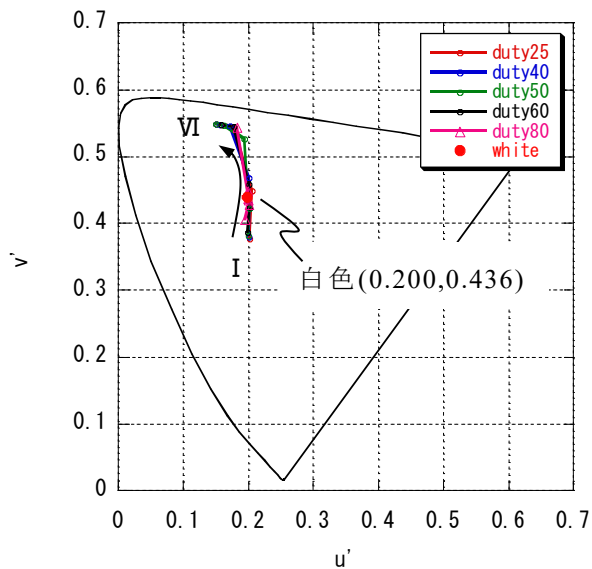
	Duty25%		Duty40%		Duty50%		Duty60%		Duty80%	
	x	y	x	y	x	y	x	y	x	y
I	0.252	0.209	0.253	0.212	0.253	0.215	0.255	0.220	0.263	0.243
II	0.305	0.296	0.283	0.261	0.283	0.262	0.283	0.263	0.285	0.269
III	0.368	0.498	0.315	0.326	0.287	0.277	0.287	0.277	0.288	0.279
IV	0.338	0.521	0.359	0.505	0.368	0.444	0.307	0.312	0.289	0.283
V	0.329	0.529	0.337	0.523	0.347	0.515	0.368	0.498	0.297	0.297
VI	0.329	0.529	0.329	0.529	0.329	0.529	0.341	0.519	0.374	0.493

表 2-5-2 色度計算結果 1976 CIE (周囲温度 60°C)

	Duty25%		Duty40%		Duty50%		Duty60%		Duty80%	
	u'	v'	u'	v'	u'	v'	u'	v'	u'	v'
I	0.202	0.376	0.201	0.379	0.200	0.381	0.199	0.386	0.195)	0.406
II	0.206	0.448	0.203	0.422	0.203	0.422	0.203	0.424	0.201	0.428
III	0.178	0.544	0.201	0.467	0.200	0.433	0.200	0.434	0.200	0.435
IV	0.158	0.547	0.172	0.545	0.194	0.526	0.201	0.458	0.199	0.437
V	0.151	0.548	0.157	0.547	0.163	0.546	0.178	0.544	0.199	0.448
VI	0.151	0.548	0.151	0.548	0.151	0.548	0.159	0.547	0.183	0.543



(a) 1931 CIE



(b) 1976 CIE

図 2-11 1 フレーム内での色度変化

また、これらの結果を元に各時間域における色度のずれ $\Delta u', v'$ を求めた。その結果を表 2-6 にまとめ、色度図を図 2-12 に示した。 $\Delta u', v'$ は色度のずれを表し、ここでは白色点 ($u', v'=0.200, 0.436$) からの距離である。 $\Delta u', v'$ は (2.9) で表される。図 2-12 中 $\Delta u', v'=0$ は白色色度と一致していることを意味する。

$$\Delta u', v' = \sqrt{(\Delta u')^2 + (\Delta v')^2} \quad (2-9)$$

表 2-6 1 フレーム内での色度変化 $\Delta u', v'$

	Duty25%	Duty40%	Duty50%	Duty60%	Duty80%
I	0.060	0.057	0.055	0.049	0.030
II	0.014	0.014	0.014	0.012	0.008
III	0.110	0.031	0.003	0.002	0.001
IV	0.119	0.113	0.091	0.022	0.002
V	0.122	0.119	0.116	0.110	0.012
VI	0.122	0.122	0.122	0.118	0.109

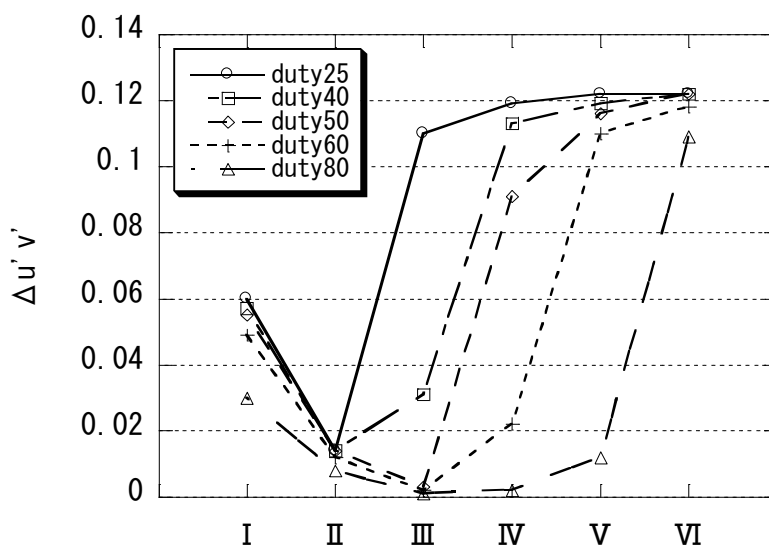


図 2-12 1 フレーム内の色度変化 $\Delta u', v'$

これらの結果から、ブリンクすることにより設定された白色から立上り時には青色側に $\Delta u', v'=0.05$ 程度ずれていることがわかる。また、各 Duty において、立下り直前の期間で白色からの色度変化は最小 ($\Delta u', v'<0.02$) となる。その後、さらに色度は緑色側へ大きく変化し、最終的には緑色蛍光体の残光により、 $\Delta u', v'=0.12$ となる。人間の視覚は、 $\Delta u', v'>0.01$ を認識できるとされており、これを考慮すると図 2-12 から、立上り及び立下り時の色度変化は十分に認識できると考えられる。特に立下りの緑色への色度変化は人間が検知できる色度範囲の 10 倍もの変化であることから、大きな問題である。実際、ブリンクバックライト方式の LCD において、黒背景部分に白色物体を移動させる動画像を表示すると、その端部が緑色に見える。この現象は、ブリンクバックライト方式でのみ生じ、ここで述べている色度変化の結果と一致する。

さらに Duty 依存性を見ると、Duty が小さいほど規定の白色からずれている期間が長い。動画視認性の観点からは、Duty を小さくし、1 フレーム内の点灯時間を短くすることが望ましいが、色度変化の観点からは現行の CCFL を用いる限りでは Duty が大きい方が望ましい。

2.2 紫外線放射特性の定量化

2.2.1 185nm 紫外線評価方法

1.2.3 で述べた 185nm 紫外線の寄与率を求めるためには、CCFL 管内で発生する 185nm 紫外線強度を直接評価できればよい。しかし、185nm 紫外線は、酸素の Schumann-Runge 吸収帯域 (175~195nm 付近) に含まれるため、大気中では吸収係数が大きく⁵⁾、その取扱いが非常に困難である。従って、容易に評価することができない。このような 185nm 紫外線の評価は、これまでの HCFL 紫外線放射特性の検討の中で種々試みられてきた⁶⁾。その代表的な評価法としては、光分解法や UV 積分球法などがある。光分

解法は、185nm 紫外線によるエタノールの光分解反応を利用し、それにより発生する H₂ ガスを定量することで、185nm 紫外線強度を見積もる方法である。また UV 積分球法は、Al+MgF₂ を内壁に蒸着した積分球 (N₂ ガス充填) を使用し、その内部で石英放電管を点灯させて、185nm バンドパスフィルタを通して積分球外部に装着した光電子増倍管 (PMT: Photomultiplier tube) で 185nm 紫外線を測定する方法である。

さらに、これら評価法以外に数値解析による評価法もある。蛍光ランプの紫外線放射に関する数値解析⁷⁻⁹⁾ は、Kenty や Cayless 等によって、その基本的な物理モデルが提案された。その後、Philips 社のグループの研究により、モデルは大きく進歩し、現在ではかなりよい精度で計算結果と実験結果が一致するようになった。しかしながら、これら数値解析を行う場合には、定常状態を仮定しても、原子やイオンの衝突断面積、電離断面積、各準位の原子密度、拡散係数など多くの基礎データを必要とし、さらに複数の速度方程式を解く必要がある。これら基礎データは、管径やガス組成などにより大きく変化するため、数値解析を CCFL に適用するためには、独自の基礎データを予め取得しておく必要がある。

このように、185nm 紫外線の評価法には各種あるが、それぞれ特殊な装置が必要であり、また膨大な費用と労力を要する。本研究では、185nm 紫外線放射強度の絶対値が必要ではなく、185nm と 254nm 紫外線励起による蛍光体発光特性の寄与率のみを必要とすることから、以下で述べる方法を新規に提案し、その手法を用いて、従来より簡便に評価した。

本研究では、蛍光体粉末の輝度データを用いて算出する換算蛍光体輝度 Y_{Phos} を導入し、この値と実際の CCFL 光束 L_{CCFL} を比較することにより 185nm 紫外線励起と 254nm 紫外線励起の寄与率を見積もった。

換算蛍光体輝度 Y_{Phos} を (2-10) のように定義した。ここで、Y_i (i=185, 254, 297, 313,

365nm) は各紫外線で励起した場合の蛍光体輝度である。また、 P_i ($i=185, 254, 297, 313, 365$ nm) は、各種紫外線励起での蛍光体発光特性が、CCFL 管内での蛍光体発光特性に影響する割合であり、先の 2.2.2 で述べた寄与率と同等である。なお、 $\sum P_i=1$ である。

$$Y_{\text{Phos}} = \sum P_i Y_i \quad (2-10)$$

さらに、蛍光体輝度 Y_i は (2-11) に示すように、蛍光体標準輝度 I_i と温度係数 $f_i(T)$ 、感度係数 c_i の積で記述できる。蛍光体標準輝度は、ある温度下での測定輝度であり、本研究では室温下での測定により得られる輝度とした。また、蛍光体は温度によりその輝度が増えるため、温度係数により補正した。さらに蛍光体は、異なる波長の紫外線で励起した場合には、可視光への変換効率が異なる。感度係数は、これを補正するための係数である。なお、本検討では 254nm 励起での輝度を基準とするため $c_{254}=1.0$ とする。

$$Y_i = I_i \times f_i(T) \times c_i \quad (2-11)$$

2.2.2 の予備検討の結果、185nm と 254nm 以外の紫外線放射強度が十分に小さいことから、(2.10) (2-11) より、 Y_{Phos} は (2-12) のように記述できる。ここで、 $P_{185}+P_{254}=1$ である。なお、(2.12) において、寄与率 P_i 以外は、3 章で述べる蛍光体粉末を用いた測定により値を得ることができる。

$$\begin{aligned} Y_{\text{Phos}} &\cong P_{185} \times Y_{185} + P_{254} \times Y_{254} \\ &= P_{185} \times (I_{185} \times f_{185}(T) \times c_{185}) + P_{254} \times (I_{254} \times f_{254}(T) \times c_{254}) \end{aligned} \quad (2-12)$$

このようにして得られた Y_{Phos} と、同じ蛍光体を用いて作製した CCFL の光速 L_{CCFL} を比較することにより P_{185} と P_{254} を決定する。ただし、 Y_{Phos} と L_{CCFL} は直接比較できないので、それぞれ標準蛍光体に対する相対値で表し比較する。各相対値をそれぞれ Y'_{Phos} と L'_{CCFL} とすると、「CCFL 製造過程において、蛍光体の劣化がない」という条件下では、(2.13) を満たすと考えられる。従って、(2-13) を満足するように P_{185} と P_{254} の値を決定することにより、185nm と 254nm 紫外線励起の寄与率を見積もることができる。

$$L'_{\text{CCFL}} - Y'_{\text{Phos}} = 0 \quad (2-13)$$

本研究では、見積もりの精度を上げるために複数の蛍光体材料により、蛍光体粉末評価と CCFL 評価を行い検討した。このとき、(2-14) に示すように偏差 s を定義すれば、理想的には (2-13) から $s=0$ が成り立つ。ここで、 n はデータ数である。この偏差 s を最小とするように、 P_{185} と P_{254} を決定した。以下、これら計算に必要なデータを取得するための測定について述べる。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (L'_{\text{CCFL}}(k) - Y'_{\text{Phos}}(k))^2} \quad (2-14)$$

<評価用蛍光体>

本研究で用いる蛍光体は、①185nm と 254nm 紫外線以外の Hg 紫外線では発光しない、②CCFL 製造過程で輝度及び色度変化がない（プロセス変化がない）、という 2 つの条件を満たすことが望ましい。1.2.3 で述べたように CCFL 管内では 297, 313, 365nm 紫外線の強度は 254nm 紫外線強度に比較すると十分に小さいが、このような紫外線に

において発光する蛍光体材料を用いた場合には、(2-12)での近似が成立しなくなり、見積もりに大きな誤差を生じる。また、CCFL 製造では高温焼成工程（650℃程度）があり、この工程において、輝度や色度変化を生じる材料では、蛍光体粉末輝度と CCFL 光束の比較ができない。即ち、(2-13)に矛盾が生じる。

本研究では、これら 2 つの条件を満足する材料として、表 2-7 に示す蛍光体を選択した。G01 と R01 は、それぞれ量産 CCFL で用いられている材料 $\text{LaPO}_4\text{:Tb,Ce}$ （型番 BD050）（緑）と $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ （型番 BD049）（赤）である。本研究では、これら 2 つを相対値の基準とするための、各色における標準試料とした。なお、CCFL の青色蛍光体として利用されている $(\text{Ba,Sr})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}\text{:Eu}$ は、条件①②ともに満たさないために、本検討には不適當と考え選択しなかった。

次に蛍光体粒径について述べる。本検討では、量産 CCFL で利用されている蛍光体を参考に、粒径が $4\ \mu\text{m}$ 程度（ $\pm 1\ \mu\text{m}$ ）の蛍光体を用いた。一般に蛍光ランプでは、管内部からの光取出し効率の関係で、蛍光体膜厚の最適値がある³⁾。通常の CCFL では粒径が $3\sim 5\ \mu\text{m}$ の蛍光体を利用し、その膜厚を $20\ \mu\text{m}$ 程度（4~5 層）に設定している。粒径が極度に小さい場合、または大きい場合には、その最適膜厚からずれるため、光利用効率が低下し、その結果として見かけ上 CCFL 光束が低下する。このことは、本検討では不都合である。従って本検討では、殆ど同様の粒径を有する蛍光体を選択した。

表 2-7 評価用蛍光体

色	組成	Sample No.	粒径 [μ m]
Green	LaPO ₄ :Tb,Ce	G01	4.5
		G02	2.9
		G03	4.9
		G04	5.0
		G05	3.4
		G06	3.5
		G07	3.8
		G08	3.6
Red	Y ₂ O ₃ :Eu	R01	4.0
	(Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu	R02	4.5
		R03	4.0
		R04	4.0

< 蛍光体粉末評価 >

輝度評価

本評価により、蛍光体標準輝度 I_{185} と I_{254} を得る。輝度評価は、ステンレス製ホルダに詰めた粉末蛍光体に励起光（紫外線）を照射し、蛍光体からの可視光をマルチ分光測色計 PR650（PHOTO RESEARCH 社製）により測定した。なお、本評価は室温下での評価である。

励起光には、CCFL 管内で発生する 254nm 紫外線と 185nm 紫外線を考慮して、2 種類の光源を用いた。254nm 光源には、254nm 紫外線のみを放射できるハンディータイプ UV-Lamp SLUV-6（ASONE 社製）を用いた。また、185nm 光源では、172nm 紫外線を放射できるエキシマランプ UHR20H-172V（ウシオ電機社製）を用いた。現在、185nm の単色光を放射できる光源はなく、この波長に最も近い紫外線を放射できる 172nm エキシマランプで代用した。エキシマランプはピーク波長が 172nm であり、半値幅が 15nm 程度あるために、185nm 励起での輝度評価と同様の結果が得られると考えた。なお、172nm 励起での輝度評価は、真空紫外線を取り扱うため、真空容器内にて行った。

温度特性評価

本評価により、温度係数 $f_{185}(T)$ と $f_{254}(T)$ を得る。蛍光体の温度特性は図 2-13 に示す装置を用いて評価した。測定試料は、Ni メッキした Cu 基板 (20×30×1mm) 上に各種蛍光体を沈降塗布することにより作製した。この試料基板を真空容器内に設置されたヒータ上に固定する。そして、基板温度を温度制御装置により一定速度 (6°C/min) で上昇させながら、254nm 励起光源または 172nm 励起光源から紫外線を照射し、蛍光体からの発光をマルチ分光測色計 PR650 にて測定した。温度係数は、その温度での輝度を室温輝度で除した値とした。なお、測定温度範囲は 30°C から 150°C とした。実際の CCFL 点灯状態において、室温下で点灯した場合には、管面温度は 60°C 程度となり、バックライトユニットなどに組み込んだ場合には、管面温度は 90°C 程度に達する。

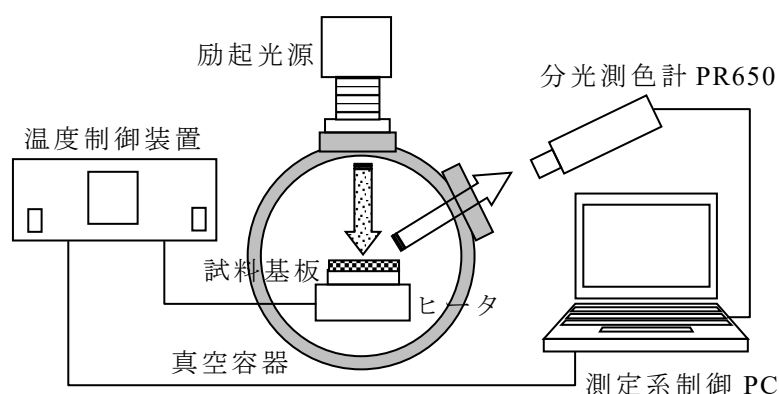


図 2-13 温度特性評価装置

励起スペクトル評価

本評価により、感度係数 c_{185} を得る。なお、先に述べたように本研究では $c_{254}=1$ とする。本評価は各色蛍光体の標準試料である G01 と R01 についてのみ行った。

励起スペクトル装置の測定系を図 2-14 に示す。光源には重水素ランプ L1835 (浜松

ホトニクス社製) を利用し、光源からの光を分光器 ARC504 (ACTRON 社製) により分光して試料に照射する。そして、試料からの可視光を、光電子増倍管 R1104 (浜松ホトニクス) により測定する。励起源として真空紫外領域の波長を取り扱うため、光源から光電子増倍管までの光路は真空内である。また、本測定系では、試料からの可視光は分光していない。しかしながら、本検討で用いた蛍光体は、この範囲の励起紫外線においては、色度が変わらないことから、PMT の出力を比較しても問題ない。なお測定波長範囲は 150nm から 300nm とし、測定間隔 $\Delta \lambda = 2\text{nm}$ とした。

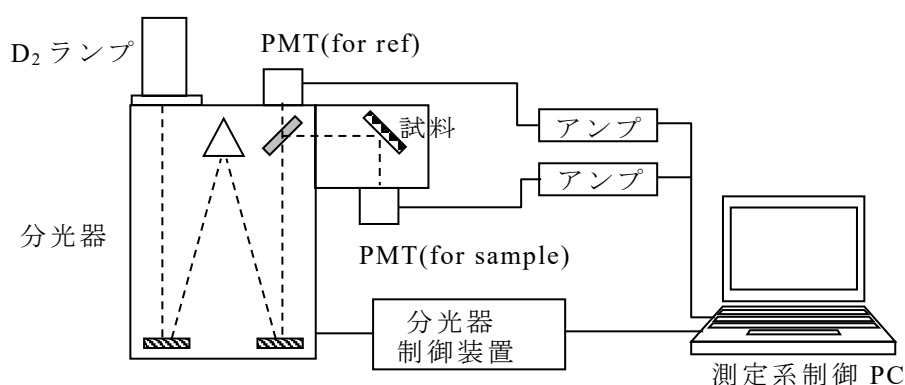


図 2-14 励起スペクトル評価装置測定系

<単色 CCFL の作製と評価>

本評価により、CCFL 光束の相対値 L'_{CCFL} を得る。本検討を行う場合には、白色 CCFL ではなく、単色 CCFL がよい。白色 CCFL の場合には、3 色 RGB の蛍光体を混合するため、その混合比率によって色度がずれた場合には、CCFL 間での光束比較は困難である。

単色 CCFL の作製は、塗布する蛍光体が 1 種類であるだけで、その他の作製手順は通常の CCFL 作製手順に従い日立ディスプレイデバイスの試作ラインにて作製した。

なお、CCFL の仕様は表 2-8 にまとめたとおりである。

表 2-8 CCFL 試作仕様

仕様	
ガラス管	$\phi 3 \times 446\text{mm}$
ガス圧	70Torr (9.3kPa)
希ガス比	Ne/Ar=90/10
水銀量	2~3mg
蛍光体膜厚	~17 μm (実測~15 μm)

CCFL 評価は、CCFL を積分球内で点灯させ、球面光束計 2000 型 NLT3900 (ネムテック) を用いて光束を評価した。管電流は実効値で 6mA とした。各試料において、3 本の CCFL で評価し、その平均によりデータを取得した。各光束は、各色の標準である G01 (緑)、R01 (赤) を用いた CCFL 光束を基準とした相対値で示した。

2.2.2 評価結果と 185nm 紫外線寄与率の見積もり

蛍光体粉末評価結果と CCFL 光束評価結果をまとめて表 2-9 に示した。これらの結果から、254nm 励起での蛍光体発光特性と 172nm 励起での蛍光体発光特性は挙動が大きく異なることが分かる。以下、各データについて述べる。

(1) 輝度評価結果

先に述べたように、蛍光体輝度は各色の標準品 (G01, R01) の輝度を 100% とした相対値で示した。172nm 励起での蛍光体標準輝度を I_{185} と記述している。

(2) 温度特性評価結果

図 2-15 に温度特性評価結果の一例として標準蛍光体 (G01, R01) の測定結果を示し

た。なお、図では、各蛍光体の室温での輝度を 100%として示した。例えば、172nm 紫外線励起の G01 は 100℃までは温度の上昇に伴い輝度が上昇する傾向にあり、60℃では室温の輝度の 1.014 倍 ($f_{254}(60)=1.014$) になる。一方、R01 は温度の上昇に伴い輝度が低下する傾向にあり、60℃では室温の輝度の 0.985 倍 ($f_{185}(60)=0.985$) となる。なお、今回の CCFL 光束評価では、CCFL 温度（管壁温度）が 60℃程度であることから、表 2-9 には 60℃での値を示した。

（3）励起スペクトル測定結果

図 2-16 に標準品である (a) G01 と (b) R01 の励起スペクトルを示した。ここでの縦軸は相対値であり、各蛍光体において 254nm 励起での強度を 1（即ち $c_{254}=1$ ）とした。従って、感度係数 c_{185} は図より 185nm での値を読み取ればよい。すなわち、 $c_{185}(G01)=1.045$ 、 $c_{185}(R01)=0.877$ となる。

（4）単色 CCFL 測定結果

CCFL 光束測定結果においては、各色の標準蛍光体（G01, R01）を用いた CCFL の光束を 100%とした相対値 L'_{CCFL} で示した。

表 2-9 蛍光体粉末評価と CCFL 評価結果

Sample No	蛍光体粉末評価					CCFL 評価
	蛍光体輝度[%]		温度係数 (T=60°C)		感度係数	L'CCFL[%]
	I ₁₈₅	I ₂₅₄	f ₁₈₅	f ₂₅₄	c ₁₈₅	
G01	100.0	100.0	1.014	1.018	1.045	100.0
G02	101.4	104.3	1.009	1.012	1.045	100.0
G03	97.7	105.4	1.018	1.008	1.045	100.0
G04	89.0	89.0	1.017	1.037	1.045	96.3
G05	89.0	101.2	1.039	1.008	1.045	91.3
G06	91.7	102.5	1.039	1.018	1.045	97.0
G07	88.1	102.6	1.030	1.005	1.045	99.7
G08	93.0	99.9	1.022	1.023	1.045	101.2
R01	100.0	100.0	0.985	1.004	0.877	100.0
R02	94.1	105.8	0.984	1.003	0.877	98.5
R03	100.8	103.7	0.993	1.004	0.877	103.4
R04	98.3	105.6	0.984	1.003	0.877	101.6

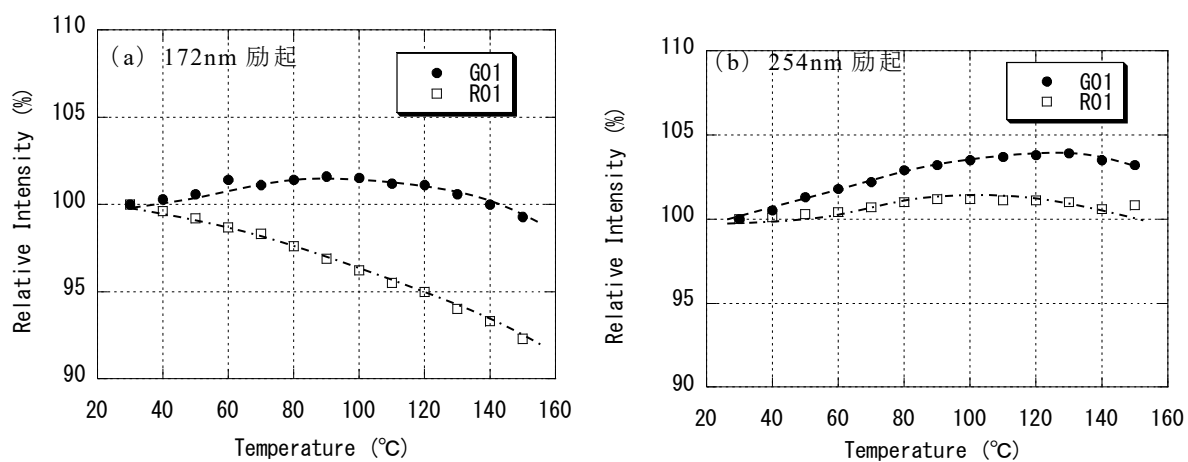


図 2-15 標準蛍光体の温度特性

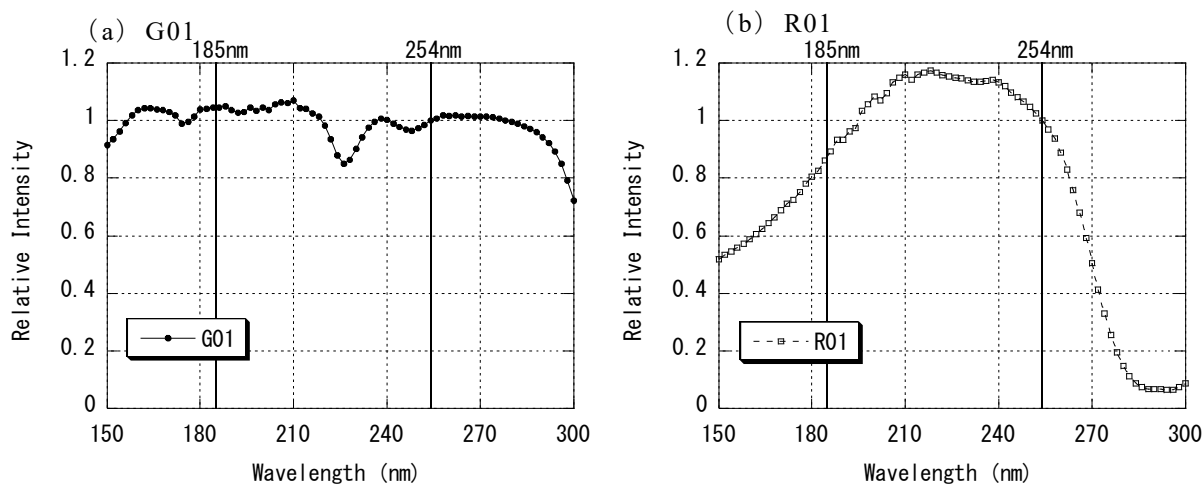


図 2-16 標準蛍光体の励起スペクトル

ここで得られた測定結果を用いて、(2-11) から計算した各紫外線励起における蛍光体輝度 Y_{185} と Y_{254} を表 2-10 に示した。そして、(2-14) で定義した偏差 s が最小となるように、寄与率 P_{185} と P_{254} を決定した。その結果、 $P_{185}/P_{254}=0.39/0.61 \sim 0.47/0.53$ で最小値 $s=3.15$ を得た。実際には測定誤差や CCFL の製造ばらつきなどがあり、今回の測定では蛍光体輝度及び CCFL 光束はそれぞれ $\pm 1\%$ 程度の誤差がある。そのため、寄与率は一意に決まらず、このように幅を持つ結果となった。

ここで得られた結果から、CCFL 管内での蛍光体発光特性のうち、185nm 紫外線励起による蛍光体発光特性は、およそ 40~50% の寄与率であり、その残り 50~60% が 254nm 紫外線励起による特性と見積られる。CCFL 管内で発生する紫外線は、254nm 紫外線に加え、185nm 紫外線の放射比率が非常に高くなっていると考えられる。

表 2-10 に計算結果の一例として、寄与率が $P_{185}/P_{254}=0.45/0.55$ である場合の Y_{Phos} とその相対値 Y'_{Phos} を示した。また、図 2-17 に換算蛍光体輝度 (相対値) Y'_{Phos} と CCFL 光束 (相対値) L'_{CCFL} の関係をプロットした。この図から、換算蛍光体輝度 Y_{Phos} と CCFL 光束 L_{CCFL} は相関があるように見える。なお、理想的には、これらのデータは (2.13) を満たし、各点は破線で示した直線 $L'_{\text{CCFL}}=Y'_{\text{Phos}}$ 上にプロットされる。(2.14) で定義

した偏差 s は、この直線回りでのばらつきを意味する。

次に本結果の有意性を判断する。 $P_{185}=0.45$ 、 $P_{254}=0.55$ の場合に、ピアソンの積率相関係数 r を計算すると $r=0.59$ を得る。相関係数は、2 変数の間の相関度合を表す指数であり、その値が 1 に近いほど相関が強いことを意味する。一般的には相関係数が 0.4～0.7 では、「かなりの相関がある」と見なしてよい。さらに、相関係数の有意性は (2.15) で検討することができる。即ち、ここで求めた相関係数 $r=0.59$ が、(2.15) で算出される r' より大きい場合に、この相関係数は有意であると言える。ここで、 $t(\alpha, (n-2))$ は、 t 分布表より得られる値であり、有意係数 α を 0.05 とすると $t(\alpha, (n-2))=2.228$ と求められる。これより $r'=0.56$ を得る。

$$r \geq r' = \frac{t(\alpha, (n-2))}{\sqrt{n-1+t(\alpha, n-2)^2}} \quad (2-15)$$

本結果では、 $r > r'$ であることより、相関係数 $r=0.59$ は有意であると考えてよい。即ち、 L'_{CCFL} と Y'_{Phos} の相関は、かなり有意な相関があると言える。また、 $P_{185}=0.39 \sim 0.47$ でも、同様の結果が得られ、有意であると考えてよい。以上のことから、今回得られた寄与率 $P_{185}/P_{254}=0.39/0.61 \sim 0.47/0.53$ は、有意な結果であり、CCFL においては、先に述べたように 185nm 紫外線励起の寄与率が 40～50%程度あると考えてよい。また、その残り 50～60%の寄与は 254nm 紫外線励起によるものと考えてよい。

比較のために、図 2-18 に蛍光体粉末の各励起波長 (254nm, 185nm) における輝度 I_{254} 、 I_{185} と CCFL 光束 L'_{CCFL} の関係をプロットした。図 2-17 との比較で明らかのように、CCFL 光束 L_{CCFL} と輝度 I_{254} あるいは I_{185} との間には、ほとんど相関があるようには見受けられない。実際、 I_{254} において、偏差 s と相関係数 r を計算すると、 $s=6.62$ 、 $r=0.34$ であった。図 2-18 の場合に比べ偏差 s が非常に大きく、また相関係数 r も非常に低い。

一方、 I_{185} では $s=5.95$ 、 $r=0.66$ であり、相関係数は高いが、偏差が非常に大きく、あまり相関があるとは言えない。即ち、CCFL 光束 L_{CCFL} を輝度 I_{254} や I_{185} の各々だけで説明することは困難である。

表 2-10 換算蛍光体輝度の計算値 (例)

Sample No	Y_{185}	Y_{254}	$P_{185}/P_{254}=0.45/0.55$	
			Y_{Phos}	Y'_{Phos}
G01	106.0	101.8	103.7	100.0
G02	106.9	105.6	106.2	102.4
G03	103.9	106.2	105.2	101.5
G04	94.6	92.3	93.3	90.0
G05	96.6	102.0	99.6	96.1
G06	99.6	104.3	102.2	98.6
G07	94.8	103.1	99.4	95.9
G08	99.3	102.2	100.9	97.3
R01	86.4	100.4	94.1	100.0
R02	81.2	106.1	94.9	100.9
R03	87.8	104.1	96.8	102.8
R04	84.8	105.9	96.4	102.5

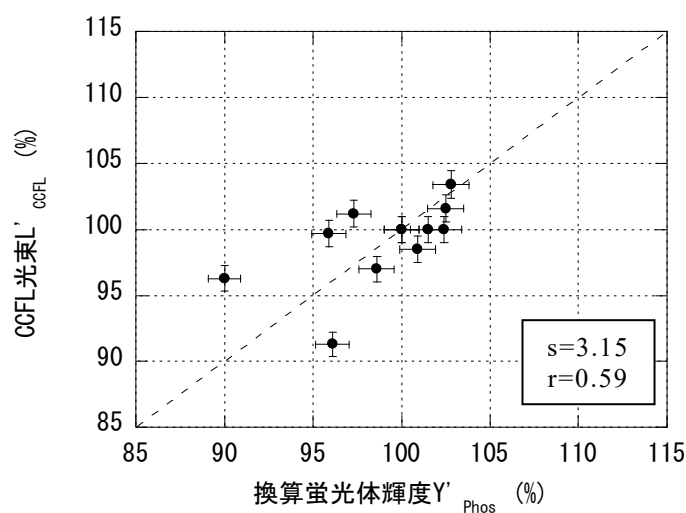


図 2-17 換算蛍光体輝度 Y'_{Phos} と CCFL 光束 L'_{CCFL} との関係

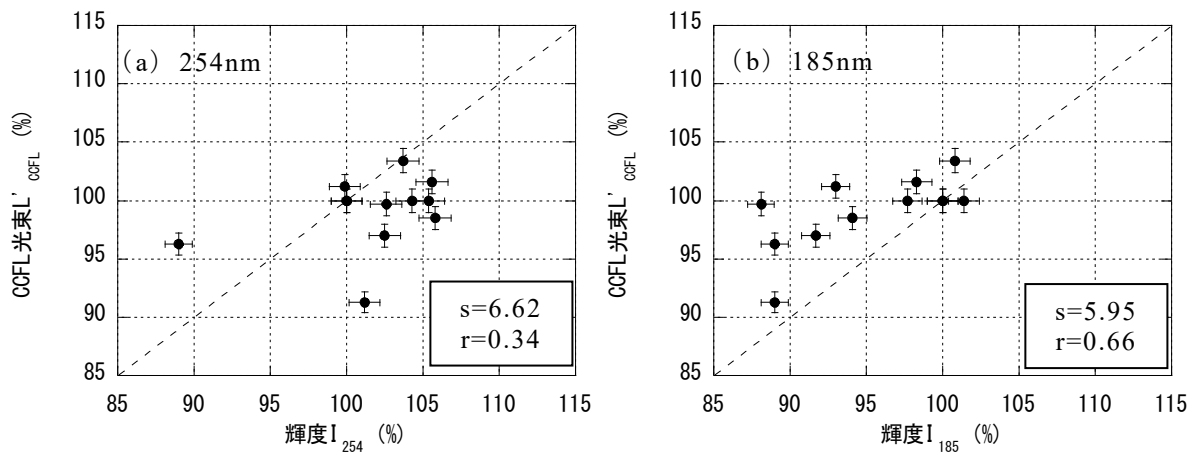


図 2-18 蛍光体標準輝度 I_i と CCFL 光束 L'_{CCFL} との関係

2.2.3 CCFL 用蛍光体材料開発指針

1.2.3 での予備検討の結果と 2.2.2 の検討結果とから、CCFL 管内での蛍光体発光特性には各種紫外線励起による発光特性が影響し、その寄与率について、以下のことが分かった。

- (1) 185nm 紫外線励起の寄与は非常に大きく、その寄与率は 40～50%である
- (2) 254nm 紫外線励起の寄与率は、その残りの 50～60%である
- (3) 297, 313, 365nm 紫外線励起の寄与は、各々 254nm 紫外線励起の約 2%であり、ほとんど寄与しない

ただし、今回得られた結果は、CCFL を室温環境下で点灯させた場合の結果である。実際のバックライトユニット内で CCFL を点灯させた場合には、CCFL 温度はさらに高温になり、P. Anderer の検討結果¹⁰⁾を考慮すると、185nm 紫外線励起の寄与がさらに高くなることも考えられる。

このように、CCFL では 185nm 紫外線の影響が非常に大きく、その励起での蛍光体発光特性を検討することは必須である。これまでの CCFL 用蛍光体の開発では、254nm 紫外線励起での特性が支配的であると考え、254nm 紫外線励起での蛍光体発光特性の

みを検討してきた。しかし、今後の CCFL 用蛍光体の高輝度化に向けては、254nm 紫外線に加え、185nm 紫外線励起における発光特性にも着目し、蛍光体特性向上の検討を進める必要がある。

2.3 結論

2.1 における研究では、LCD 動画性能を向上する上で必須となる CCFL 高速応答化技術の確立を目指し、まずは現行 CCFL の輝度応答特性に関わる因子の抽出と、その定量化を目的とした。さらに、輝度応答特性に起因する色度変化も含めて検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) CCFL 管内で発生する紫外線応答は立上り、立下りとも時定数は約 0.2msec であり、通常使用する CCFL の周囲温度や Duty では、ほとんど変化しない。なお、紫外発光については、効率と応答を両立できる管径の設計が必要である。
- (2) 青色蛍光管の応答は紫外光応答時定数と同じであり、青色蛍光体の応答は非常に速い。従って、CCFL における青色の応答は紫外光応答特性で決まる。赤色蛍光管、緑色蛍光管ではそれぞれ応答時定数は 1msec、3msec である。紫外光応答時定数より長く、CCFL における赤色及び緑色の応答は、蛍光体応答特性で決まる。これらの時定数は、通常使用する CCFL の周囲温度や Duty では、ほとんど変化しない。
- (3) CCFL の応答特性は緑色蛍光体の応答特性で決まり、今後の CCFL の高速応答化には高速応答緑色蛍光体の開発が必須である。
- (4) CCFL の輝度応答に起因する色度変化は、輝度立下り時に最大で $\Delta u', v' = 0.12$ のずれを生じ、緑色側にずれる。これは緑色蛍光体の応答特性が影響するものであり、今後の高速緑色蛍光体の開発により改善できる。

2.2 における研究では、CCFL 高輝度化の足掛かりとなる CCFL 用蛍光体の開発指針を明確にする目的で、CCFL 管内で発生する各種紫外線の蛍光体発光特性に対する寄与率について検討した。そして、以下の結論を得た。

- (1) 185nm 紫外線励起の寄与は非常に大きく、その寄与率は 40～50%である。
- (2) 254nm 紫外線励起の寄与率は、50～60%である。
- (3) 185、254nm 紫外線以外の紫外線(297, 313, 365nm 紫外線)の放射は、各々254nm 紫外線の約 2%と非常に小さく、蛍光体発光特性にほとんど寄与しない。
- (4) 以上から、CCFL 用蛍光体の開発は、254nm 紫外線励起での発光特性に加え、185nm 紫外線励起での発光特性も考慮する必要がある、それを両立できる材料の開発が必要である。

以上の結論を踏まえ、第 3 章では、高速緑色蛍光体の探索、緑色蛍光体、赤色蛍光体の高輝度化について、検討する。

参考文献

- 1) A. V. Phelps : Effect of the Imprisonment of Resonance Radiation on Excitation Experiments : Physical Review, 110, 6, p1362 (1958)
- 2) P. van de Weijer, R. M. M. Cremers : Laser diagnostics for low-pressure mercury discharges : Philips Tech. Rev. 43, No. 3, p62 (1987)
- 3) 蛍光体同学会編 : 蛍光体ハンドブック : オーム社 (1987)
- 4) 小林洋志 : 発光の物理 : 朝倉書店 (2000)
- 5) K. Watanabe, Edward C.Y. Inn, M. Zelikoff : Absorption Coefficients of Oxygen in the Vacuum Ultraviolet : J. Chem. Phys., 21(6), p1026 (1953)
- 6) 谷水、中野 : 細管の Hg 共鳴線強度比から見た希土類蛍光体の励起特性 : 第 196 回 蛍光体同学会予稿, p19 (1983)
- 7) C. Kenty : Production of 2537 Radiation and the Role of Metastable Atoms in an Argon-Mercury Discharge : J. Appl. Phys., 21, p1309 (1950)
- 8) M.A.Cayless : Theory of Low Pressure Mercury Rare-Gas Discharge : Proceedings of the 5th International Conference on Phenomena of Ionized Gases, 1, p262 (1961)
- 9) L. Vriens, R.A.J.Keijser, F.A.S.Ligthart : Ionization Processes in the Positive Column of the Low-Pressure Hg-Ar Discharge : J. Appl. Phys., 49, p3807 (1978)
- 10) P. Anderer : The radiation of low-pressure Hg-Ar discharges in tubes of small diameters : J. Appl. Phys., 69(3), p1224 (1991)
- 11) N. Yokosawa, E. Nakazawa : The Excitation Processes of Sensitized Luminescence in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+},\text{Gd}^{3+}$ Phosphors : Jpn. J. Appl. Phys., 42, p7373 (2003)

第 3 章 蛍光体材料特性の向上

3.1 緑色蛍光体の高速応答材料探索

3.1.1 高速緑色蛍光体の探索指針

ここでは第 2 章の結論に基づき、高速応答可能な緑色蛍光体の探索を行う。まずは、その探索指針を明確にする目的で、以下、発光中心の選択と母体材料の選択について述べる。

< 発光中心の選択 >

波長 500nm から 600nm 程度（緑領域）に発光ピークを有する主な発光中心としてはテルビウム Tb^{3+} 、セリウム Ce^{3+} 、ユーロピウム Eu^{2+} 、マンガン Mn^{2+} が上げられる。その中で 1.3 に述べた応答特性について考えると、 $\tau(Eu^{2+}), \tau(Ce^{3+}) \sim 10^{-8} \text{sec}$ 、 $\tau(Tb^{3+}), \tau(Mn^{2+}) \sim 10^{-3} \text{sec}$ であり、高速緑色蛍光体の発光中心としては Eu^{2+} や Ce^{3+} が望ましい。しかしながら本研究における高速応答緑色蛍光体の探索では以下の点に着目して、 Tb 付活色蛍光体に限定した。

CCFL に利用する緑色蛍光体は、応答特性と同時に色再現性が要求される。発光中心として Eu^{2+} や Ce^{3+} を選択した場合には、応答特性は十分に満足できるが、色再現性で問題を生じることが予測できる。これは、 Eu^{2+} や Ce^{3+} からの発光が f-d 遷移によるもので、非常にブロードなスペクトルを示すことによる。例えば、高速応答緑色蛍光体として知られる $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$ は応答時間が青色蛍光体と同程度 ($\tau < 0.1 \text{msec}$) であるが、図 3-1 に示すように非常にブロードな発光スペクトルを有するため以下の理由により青色純度の低下を生じる。LCD では CCFL からの白色光（3 波長）を、CF (Color Filter) で分光することによりカラー表示を行う。従って、図 3-1 に示す CF 分光特性から、 $SrAl_2O_4:Eu^{2+}$

の発光スペクトルの大部分が緑色 CF だけでなく青色 CF を透過してしまう。これにより、図 3-2 に示す計算結果のように、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ を用いる LCD2 では現行の $\text{LaPO}_4:\text{Tb},\text{Ce}$ を用いる LCD1 に比べ青色度点が緑色側へシフトしてしまう。その結果 NTSC (Natural Television Standards Committee) で規定された青色度点より大きくずれ、青色純度が低下する。

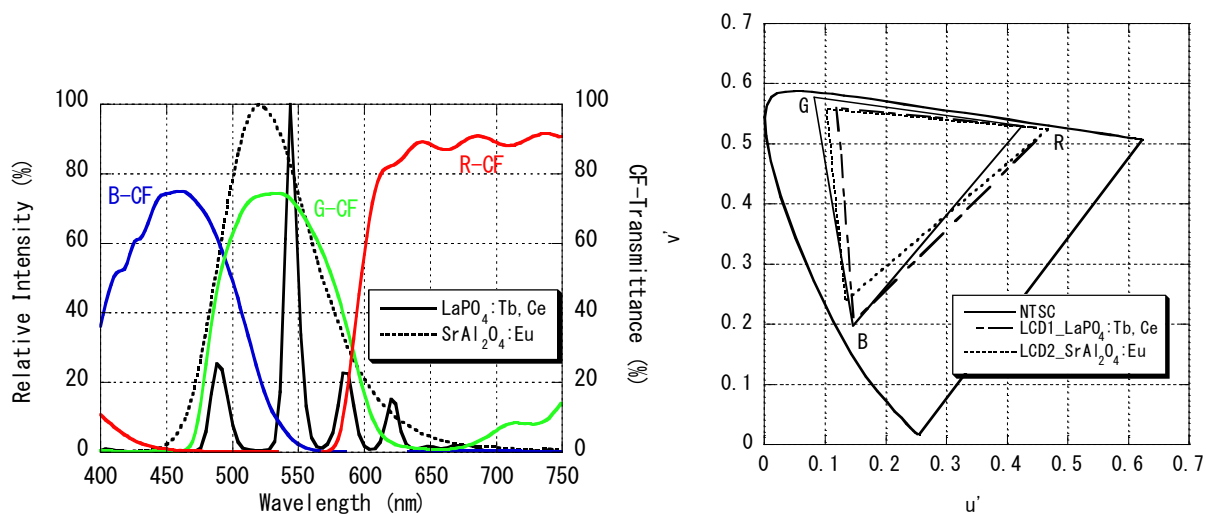


図 3-1 緑蛍光体発光スペクトルと CF 透過特性 図 3-2 色再現性変化 (計算値)

一方、 Tb^{3+} を発光中心とする蛍光体材料は、 Eu^{2+} や Ce^{3+} のような 10^{-8}sec オーダーの高速応答は期待できない。しかし、1.4.1 で述べたように、桁違いの高速応答化は可能性が低いですが、母体材料の選択によっては現行品より高速応答化できる可能性が十分にある。また、色再現性においても、 Tb^{3+} を発光中心とする蛍光体の場合、母体材料を変えても $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ のような青色度への影響は小さいと考えられる。例えば、現行の $\text{LaPO}_4:\text{Tb},\text{Ce}$ では、図 3-1 に示すように、波長 545nm 近傍に主ピーク (エネルギー遷移 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$) をもち、その両サイド 490nm 近傍 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$)、590nm 近傍 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$)、625nm 近傍 ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$) にサブピークを有するスペクトル形状となる。そして、この Tb

発光スペクトルは母体材料の組成にほとんど影響されないため、現行の色再現性を確保できる。母体材料による結晶場の影響は、1.4.1 に述べた遷移確率には大きく影響するが、エネルギー準位にはほとんど影響しないためである。従って、Tb 付活蛍光体では色再現性を低下させることなく応答特性を改善できる可能性がある。

Mn²⁺については、Tb³⁺と同程度の応答時間またはそれ以上であり、さらに発光スペクトルがブロードであることから、Tb³⁺に変えて利用する利点がないと考えた。そこで、本研究における探索対象から除いた。

以上のことから、本研究では高速応答緑蛍光体の対象として Tb 付活蛍光体に限定して検討した。

<母体材料の選択>

母体材料は、Tb³⁺の周囲の結晶場に影響することから非常に重要である。1.4.1 に述べたように結晶場の影響を受けることにより Tb³⁺の E1 遷移が部分的に許容され、高速応答緑蛍光体を得られる可能性がある。

母体材料と応答特性の関係は、定性的には Tb 原子が母体結晶中で占有する位置の対称性で説明できるとされている¹⁾。Tb 原子は母体材料の一部の原子と置換されるが、その置換位置が反転中心である場合には、原子の振動が抑制され電気双極子モーメントはゼロとなる。このとき、E1 遷移が禁止され、発光遷移確率 $A_{m \rightarrow n}$ は M1 遷移で決まる。これにより、1.4 で述べたように応答時間は長くなる。一方、置換位置が反転中心でない場合には、原子振動の抑制がなく、E1 遷移が許容され、応答時間は短くなる。しかし、実際の結晶では必ず格子欠陥が存在し、また発光中心の凝集なども考えられるため、これらの点も考慮する必要がある。

また、定量的には希土類元素の f-f 遷移確率を定式化した Judd-Ofelt 理論^{2,3)}が有

効であると考えられる。Judd-Ofelt 理論では、結晶場の影響を考慮した Judd-Ofelt パラメータを導入して、発光遷移確率 $A_{m \rightarrow n}$ を算出する。この理論を用いて種々の母体結晶における希土類元素の発光に関する応答時間を類推することは可能である。しかし、Judd-Ofelt パラメータは現在蛍光体で利用されている母体材料全てにおいて導出されておらず、その適用は困難である。さらに、文献¹⁾では、希土類元素の中でも Tb^{3+} については矛盾無く本理論で説明することは困難であると指摘されている。

本研究では、紫外線励起用、電子線励起用など過去に検討された材料も含め種々の母体材料を有する Tb 付活蛍光体を対象とし、その応答特性を実測することにより高速応答緑蛍光体を探索した。

3.1.2 緑色蛍光体の応答特性評価

本検討での評価試料を表 3-1 にまとめた。表中の区分 M は、その蛍光体がメーカ合成品であることを意味し、N は本研究者等による合成品であることを意味する。蛍光体の合成法は文献⁴⁾などに従った。表中 P は文献を参考にしたものである。

表 3-1 以外の母体結晶として硫黄 S を含む Sulfate 系がある。しかし、CCFL のように水銀を利用する場合には、母体結晶中の硫黄 S と水銀 Hg との化学反応により、黒色の硫化水銀 HgS を生じる。これは CCFL 輝度劣化要因となるため、今回の探索対象からは除いた。また、参考のために発光中心として Eu^{2+} 、 Ce^{3+} 、 Mn^{2+} を有する蛍光体についても評価した。

応答特性評価は図 3-3 に示す測定系で実施した。任意波形発生装置で生成した信号を高電圧アンプにより増幅し、これを光源に印加して光源を点滅点灯させる。光源の点灯により蛍光体試料には紫外光が照射され、蛍光体試料からの可視光を光電子増倍管で検知する。光電子増倍管からの信号をオシロスコープで観察することにより、蛍

光体の応答特性を評価することができる。以下、各装置の詳細を述べる。

任意波形発生装置 AWG2005 (Tektronix 社製) において、光源に印加する信号波形を生成する。生成信号は、周波数 40kHz、振幅 1V の矩形波とした。また、光源の点滅条件は周波数 20Hz、Duty50%とした。すなわち、光源は 25msec 間隔で点灯と消灯を繰り返す。

次に任意波形発生装置からの信号を高電圧アンプ 10/40 (TREK 社製) で増幅させた。一般に光源に印加される電圧は数百 V から 1kV 程度であり、高電圧アンプが必要となる。本装置は入力信号振幅を 1000 倍に増幅させることができ、最大±10kV まで出力できる。さらに、電流として±40mA まで出力できる。また、本装置の信号応答特性は 700V/ μ sec と非常に高速であるために蛍光体応答評価には適している。高電圧アンプの応答特性が蛍光体の応答程度もしくはそれ以上に遅い場合には、アンプの応答特性のみが観測され、蛍光体の応答特性が観測されない。

光源と蛍光体試料の間には紫外透過可視吸収フィルタ UTVAF-33U (シグマ光機社製) を配置した。光源の詳細は後述するが、水銀励起のランプを利用しているため蛍光体を励起する主波長 254nm の紫外光以外にも可視水銀線 (436nm, 546nm) が存在する。可視光は蛍光体励起には不要であり、紫外透過可視吸収フィルタにより排除した。

表 3-1 評価対象の緑蛍光体

発光中心	母体組成	蛍光体組成	区分*	Lot No.	用途
	現行品	LaPO ₄ :Tb,Ce	M	G1	ランプ (水銀紫外線)
		Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Tb	M	7BB009G	ブラウン管 (電子線)
		Y ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	M	8BB112G	ブラウン管 (電子線)
	Aluminate Gallate	(Y,Gd)(Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	N	YG050	
		Gd ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	N	YG78	
		Y ₄ Al ₂ O ₉ :Tb	N	YAM07	
		CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb	M	Ronrea	ランプ (水銀紫外線)
		Y ₂ SiO ₅ :Tb	M	BG250	ブラウン管 (電子線)
		(Y,Gd) ₂ SiO ₅ :Tb	M	BG211	
	Silicate	(Y,La) ₂ SiO ₅ :Tb	M	BG138G	
		La ₂ SiO ₅ :Tb	M	BG145G	
		Y ₂ Si ₂ O ₇ :Tb	M	BG285-1G	
		Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ :Tb,Li	N		
Tb ³⁺		InBO ₃ :Tb	N		ブラウン管 (電子線)
		GdBO ₃ :Tb	P		
	Borate	LuBO ₃ :Tb	P		
		ScBO ₃ :Tb	P		
		YBO ₃ :Tb	P		
	Phosphate	GdPO ₄ :Tb	P		
		YPO ₄ :Tb	P		
		ScPO ₄ :Tb	P		
		LuPO ₄ :Tb	P		
Halide	LaOCl:Tb	N			ブラウン管 (電子線)
	LaOCl:Tb,Yb	N			
		Y ₂ O ₃ :Tb	M	BG285-2G	
	Oxide	Gd ₂ O ₃ :Tb	N	GdO01	
		La ₂ O ₃ :Tb	N	LaO01	
		Lu ₂ O ₃ :Tb	N	LuO01	
Eu ²⁺	Aluminate	SrAl ₂ O ₄ :Eu	M		
		BaAl ₂ O ₄ :Eu	N		
Ce ³⁺	Aluminate	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	M	BZ002	ブラウン管 (電子線)
		(Y,Gd) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	M	BZ005	
		Gd ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Ce	M	BZ006	
Mn ²⁺	Silicate	Zn ₂ SiO ₄ :Mn	M	P1	ブラウン管 (電子線)

*区分 M : メーカー合成品 N : 自社合成品 P : 文献参考品

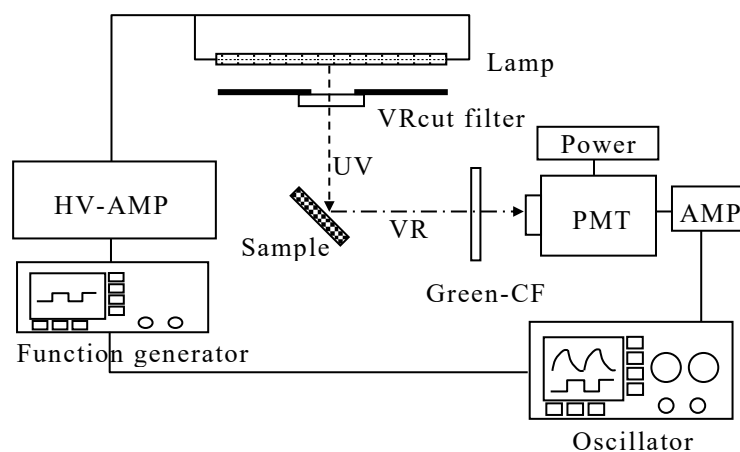


図 3-3 蛍光体輝度応答評価測定系

蛍光体試料からの可視光は、光電子増倍管により検知した。光電子増倍管にはサイドオン型 R3896（浜松ホトニクス製）を用いた。この光電子増倍管は、受光波長範囲が 185nm から 900nm と広く、感度も高い。また、応答時間も 2.2nsec と非常に短い。本研究のように光学応答を測定するには、非常に適した光電子増倍管である。

光電子増倍管からの出力信号は、アンプを通してデジタルオシロスコープ TDS5054（Tektronix 社製）により読み取った。図 3-4 にオシロスコープで得られる信号波形の模式図を示す。縦軸は規格化された光電子増倍管の出力電圧であり、蛍光体の発光強度に相当する。最大到達電圧を 100%として規格化し、10%相対値と 90%相対値を決定する。このとき図に示すように 0%→90%に要する時間を τ_{on} 、100%→10%に要する時間を τ_{off} と定義した。なお、2.1 で示したように紫外光（光源）の立上り及び立下りには 0.5msec 程度要する。本測定で得られる応答時間はこれら光源の応答時間も含んだ値となっている。蛍光体単独の応答時間は、測定値から 0.5msec 差し引いた値と殆ど等しいと考えられる。

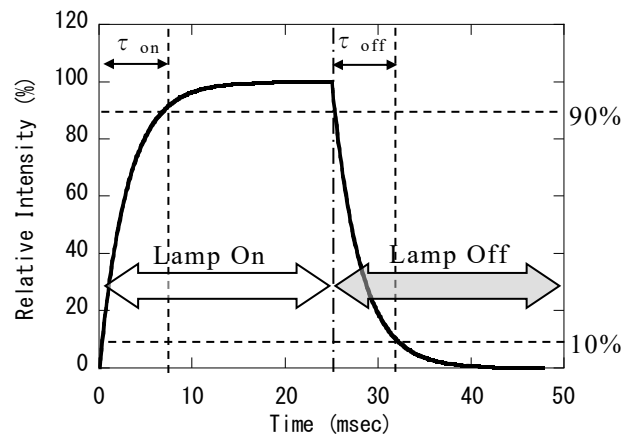


図 3-4 輝度応答時間の定義

蛍光体を励起するための紫外光源には、蛍光体を塗布していない外部電極管を用いた。図 3-5 に管断面の概略図を示すが、2.1 で述べたものと同様である。外部電極管は、管として石英ガラスを用い、その中にガスを封入し、電極は管外部の両端に配置した構造である。本検討のように管内部で発生した紫外光を外部に取り出すためには、管として紫外光を十分に透過できる石英ガラスが望ましい。しかし、石英ガラスは、融点が非常に高いために、一般の CCFL のように内部に電極を形成する管構造では、管両端を封止する際に電極を溶かしてしまう。従って、本研究では石英ガラスを用いた外部電極管を作製した。

本研究で用いた外部電極管の詳細は以下のとおりである。管は外径 3mm、内径 1.8±0.2mm、長さ 310mm である。管内には希ガスとして Ne/Ar (比率 95/5%) と、Hg (2~3mg) を封入し、封入ガス圧は 9.3 kPa (70 Torr) とした。管内壁には紫外光を管外部に取出せるように蛍光体を塗布していない。また、管の両端に銅箔テープを巻きつけ、それを外部電極とした。なお、外部電極管は日立ディスプレイデバイス社にて作製頂いた。

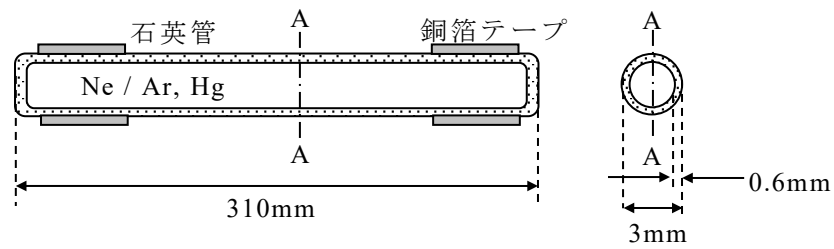


図 3-5 外部電極管の断面概略図

なお、応答測定に加えて、表 3-1 に示す各種蛍光体の発光スペクトルを測定した。発光スペクトルはマルチ分光測色計 PR650 (PHOTO RESEARCH 社製) を用いて、380nm から 780nm の波長領域で測定した。波長分解能は $\Delta \lambda = 4\text{nm}$ である。また、本測定により発光スペクトルと同時に輝度及び CIE 色度を得ることができる。紫外光源には 254nm の紫外光を放射できるハンディタイプの UV-Lamp SLUV-6 (ASONE 社製) を用いた。

3.1.3 結果と考察

< 蛍光体応答特性 >

図 3-6 に蛍光体応答評価結果の例を示した。ここでは、各蛍光体における定常時の発光強度を 100%とした場合の相対値で示している。グラフでは、実際のデータを 10 点間隔でプロットした。ここで得たデータから、3.1.2 の定義に従い応答時間 τ_{on} 、 τ_{off} を決定し、表 3-2 にまとめた。表に示す τ_{on} 及び τ_{off} は 2.1 に述べたように紫外光源の応答時間 (約 0.5msec) が含まれた値であり、蛍光体単独の応答時間はこれらの値から 0.5msec 差し引いた値に殆ど等しいと考えられる。また、「*」で示した一部の蛍光体については文献値^{1, 5)}である。文献では本報告での応答時間と異なる緩和時定数で記述されているため、輝度 90%変化の時間に換算し、さらに励起光源の応答時間 0.5msec を加えた値を示した。なお、次節で述べる発光特性評価において、輝度が非常に低いた

めに応答測定ができなかった場合には表中一で示している。

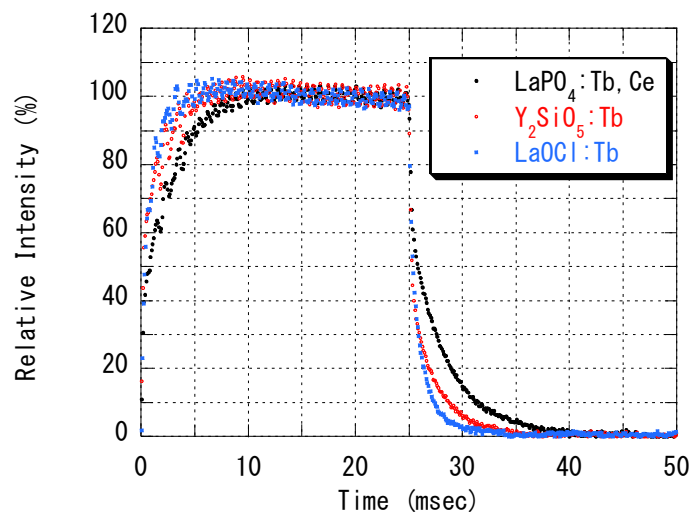


図 3-6 蛍光体応答実測結果

この結果から、各種 Tb 付活蛍光体の応答時間は msec オーダーであるが、母体材料が異なることにより大きく変化することがわかった。Aluminate 系、Silicate 系、Halide 系、Oxide 系のほとんどで現行品 $\text{LaPO}_4\text{:Tb,Ce}$ より速い応答特性を有することがわかった。一方、Borate 系、Phosphate 系では現行品と同等もしくはそれ以上の応答時間を有することがわかった。

Aluminate 系では現行品に比べ僅かに高速であり、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Tb}$ では $\tau_{\text{on}}=3.1\text{msec}$, $\tau_{\text{off}}=4.3\text{msec}$ である。また、部分的に Gd や Ga に置換した蛍光体においても、同程度の応答時間が得られた。Aluminate 系の応答時間としては現行品の 8 割程度である。 $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9\text{:Tb}$ においては、後述する発光スペクトル評価において、輝度が非常に低かったために応答評価から除いた。

Silicate 系では応答時間が 3~4msec 程度であり、現行品と比較して半分程度の応答時間であった。特に $\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Tb}$ は $\tau_{\text{on}}=2.9\text{msec}$, $\tau_{\text{off}}=3.6\text{msec}$ であり、現行の赤蛍光体

と同程度であった。また、部分的に La や Gd に置換した蛍光体や組成の異なる $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Tb}$ においても同程度の応答時間であった。ただし、Silicate 系でも、 $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Tb,Li}$ は現行品より 1.5 倍遅い応答時間であった。

これら評価した蛍光体の中でも、Halide 系と Oxide 系は非常に応答が早く、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ や $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ では応答時間が立上り、立下りとも 2msec 程度またはそれ以下であり、現行品に比べて 1/3 程度の応答時間であった。

一方、Borate 系においては、 $\text{InBO}_3:\text{Tb}$ だけは評価試料として合成したが、紫外光励起ではほとんど発光しなかった。そこで、 $\text{InBO}_3:\text{Tb}$ を含む Borate 系については文献値¹⁾を示した。文献値から、Borate 系の応答時間は現行品以上に長いことがわかった。また、Phosphate 系においても、文献値から現行品と同程度と推測される。

以上の応答評価の結果から考えると、高速緑蛍光体としては、Oxide 系と Halide 系が有望であり、次いで Silicate 系が有望である。ただし、CCFL としては輝度や色度も重要な因子であり、次節で述べる発光特性も合わせて考える必要がある。

参考として評価した Eu^{2+} 付活蛍光体や Ce^{3+} 付活蛍光体は母体材料にほとんど影響されず、応答時間は 0.6msec 未満であり、本測定の限界を超えて高速である。このことは、上記で述べた Eu^{2+} 及び Ce^{3+} の応答速度と矛盾しない。

表 3-2 各種蛍光体の応答特性及び発光特性測定結果と結晶構造

発光 中心	母体分類	蛍光体組成	応答特性*		発光特性		
			τ_{on}	τ_{off}	輝度 [%]	CIE	
			[msec]	[msec]		x	y
	Ref sample	LaPO ₄ :Tb,Ce	5.2	6.3	100.0	0.3441	0.5769
	Aluminate Gallate	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Tb	3.1	4.3	32.1	0.3579	0.5504
		Y ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	3.9	4.8	76.7	0.3579	0.5548
		(Y,Gd)(Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	4.1	4.8	57.4	0.3584	0.5547
		Gd ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	3.0	3.9	41.6	0.3615	0.5553
		Y ₄ Al ₂ O ₉ :Tb	—	—	0.6	0.3151	0.5249
		CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb	4.5	5.4	106.2	0.3288	0.5936
	Silicate	Y ₂ SiO ₅ :Tb	2.9	3.6	81.0	0.3402	0.5780
		(Y,Gd) ₂ SiO ₅ :Tb	3.5	4.3	72.9	0.3404	0.5782
		(Y,La) ₂ SiO ₅ :Tb	2.9	3.8	69.1	0.3364	0.5837
		LaSiO ₅ :Tb	2.8	3.6	71.1	0.3282	0.5961
		Y ₂ Si ₂ O ₇ :Tb	2.9	3.8	41.6	0.3387	0.5790
		Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ :Tb,Li	7.5	9.8	101.6	0.3338	0.5969
Tb ³⁺	Borate	InBO ₃ :Tb*	—	18.0	8.1	0.3292	0.6112
		GdBO ₃ :Tb*		9.2			
		LuBO ₃ :Tb*		20.3			
		ScBO ₃ :Tb*		16.6			
		YBO ₃ :Tb*		10.2			
	Phosphate	GdPO ₄ :Tb	—	—	—	—	—
		YPO ₄ :Tb*		6.5			
		ScPO ₄ :Tb*		6.3			
		LuPO ₄ :Tb*		6.0			
	Halide	LaOCl:Tb	1.8	2.3	77.6	0.3327	0.5783
LaOCl:Tb,Yb		1.8	2.3	58.2	0.3269	0.5619	
Oxide	Y ₂ O ₃ :Tb	1.3	2.0	28.2	0.3350	0.5662	
	Gd ₂ O ₃ :Tb	—	—	—	—	—	
	La ₂ O ₃ :Tb	—	—	—	—	—	
	Lu ₂ O ₃ :Tb	—	—	—	—	—	
Eu ²⁺	Aluminate	SrAl ₂ O ₄ :Eu	<0.6	<0.6	88.3	0.2764	0.5784
		BaAl ₂ O ₄ :Eu	<0.6	<0.6	19.4	0.1872	0.4784
Ce ³⁺	Aluminate	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	<0.6	<0.6	1.5	0.3818	0.5160
		(Y,Gd) ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	<0.6	<0.6	11.6	0.4655	0.5039
		Gd ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Ce	<0.6	<0.6	35.2	0.3996	0.5470
Mn ²⁺	Silicate	Zn ₂ SiO ₄ :Mn	13.4	15.5	74.4	0.2091	0.7094

*応答特性には励起光源の応答特性も含まれる

< 蛍光体発光特性 >

表 3-2 には応答特性と同時に発光特性（相対輝度、色度）の評価結果を示した。また、図 3-7 に例として 3 種の蛍光体における発光スペクトルを示した。現行品 $\text{LaPO}_4:\text{Tb,Ce}$ の最大強度（544nm）を 100%とした相対値で示している。3.1.1 で述べたように Tb 付活蛍光体の発光スペクトル形状は母体材料にほとんど依らないことがわかる。各ピーク強度の比は異なるが、色度に大きな変化はない。輝度については、母体材料により大きく異なり、 $\text{CeMgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Tb}$ と $\text{Ba}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Tb,Li}$ を除いては、現行品より輝度が低い。

Aluminate 系では相対輝度は 40～70%程度であり、色度は x 値が現行品より僅かに大きく、y 値が小さい。Silicate 系、 $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ では相対輝度は 70～80%と高い傾向にあり、色度は y 値が現行品程度である。また、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ では輝度が非常に低く、現行の 30%程度である。

本研究にて評価した蛍光体は電子線励起用蛍光体も含み、紫外線励起用に Tb 濃度が最適化されていない材料もある。従って、電子線励起用蛍光体においても、Tb 濃度の最適化や Ce を増感剤として添加することにより、輝度向上が十分に期待できる。特に、相対輝度 70～80%を有する Silicate 系や $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ では Tb 濃度の最適化と Ce 添加により、現行品と同程度、もしくはそれ以上の輝度向上を期待できる。

上記で述べた応答評価結果を合わせて考えると、今後の高速緑蛍光体としては $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ に代表される Silicate 系や $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ が有望である。これら蛍光体では、輝度と高速応答を両立できる可能性が高い。

今回の評価結果を見る限りにおいては、応答特性と輝度特性のトレードオフの関係は見えていない。応答特性が現行品よりも高速であり、かつ輝度の高いものもある。応答特性と輝度特性の関係を説明するためには、個々の発光機構を理解する必要がある、

現時点ではそこまでの理解に至っていない。

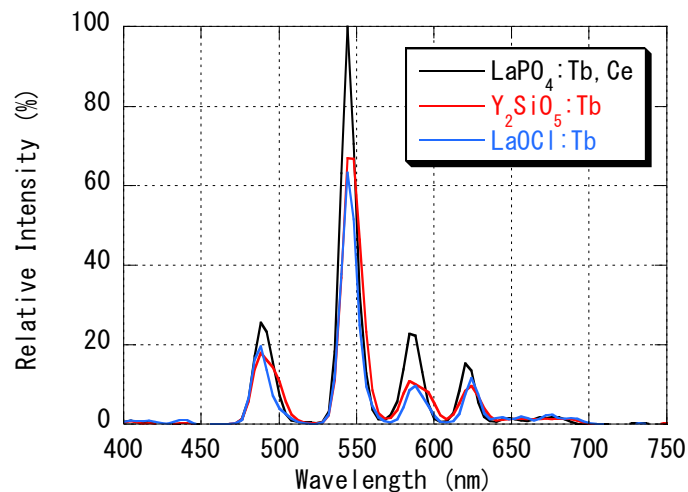


図 3-7 蛍光体発光スペクトル

< 蛍光体応答特性と結晶構造 >

実測した蛍光体の応答時間と母体結晶構造の相関について考えた。特に上記で述べた Tb 置換位置の対称性に着目した。表 3-3 には、実測した各蛍光体の立下り応答時間と母体材料の結晶構造についてまとめた。結晶構造には、母体材料の晶系、空間群、Tb 位置の対称性、そして Tb 位置における反転中心の有無を示した。文献¹⁾に記載があるように、反転中心位置と応答時間との相関を検証する。晶系及び空間群は既存結晶の結晶構造データベースである JCPDS (Joint Committee of Powder Diffraction Standard) カードより信頼性の高いもの(マーク*及び i)だけを示した。構造が未定、または JCPDS カードの信頼性が低い(マーク o など)場合は空欄とした。空間群の()内は International Table における空間群 No.である。また、Tb は母体材料の一部の原子と置換されるが、その置換位置の対称性を International Table と文献^{1,6-9)}より決定した。この位置対称性から、反転中心の有無を判断でき、表では反転中心を有する場合に○として示した。

表 3-3 Tb 付活蛍光体の応答特性と結晶構造

発光 中心	母体分類	蛍光体組成	応答		結晶構造		
			τ_{off} (msec)	晶系	空間群 (No.)*	Tb 位置 対称性	反点 中心
Tb ³⁺	Ref sample	LaPO ₄ :Tb,Ce	6.3	単斜	P2 ₁ /c (14)	C ₁	×
	Aluminate Galate	Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Tb	4.3	立方	Ia $\bar{3}d$ (230)	D ₂	×
		Y ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	4.8				
		(Y,Gd)(Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	4.8				
		Gd ₃ (Al,Ga) ₅ O ₁₂ :Tb	3.9	立方	Ia $\bar{3}d$ (230)	D ₂	×
		Y ₄ Al ₂ O ₉ :Tb	—	単斜	P2 ₁ /c (14)		
		CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb	5.4	六方	P6 ₃ /mmc (194)	D _{3h} , D ₃	×,×
	Silicate	Y ₂ SiO ₅ :Tb	3.6	単斜			
		(Y,Gd) ₂ SiO ₅ :Tb	4.3				
		(Y,La) ₂ SiO ₅ :Tb	3.8				
		LaSiO ₅ :Tb	3.6				
		Y ₂ Si ₂ O ₇ :Tb	3.8	単斜	P2 ₁ /c (14)		
		Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ :Tb,Li	9.8				
	Borate	InBO ₃ :Tb*	18.0	六方		S ₆	○
		GdBO ₃ :Tb*	9.2	六方	P6 ₃ /mmc (194)		
		LuBO ₃ :Tb*	20.3	六方		S ₆	○
		ScBO ₃ :Tb*	16.6	六方		S ₆	○
		YBO ₃ :Tb*	10.2	六方	P6 ₃ /m (176)		
	Phosphate	GdPO ₄ :Tb	—	単斜	P2 ₁ /c (14)	C ₁	×
		YPO ₄ :Tb*	6.5	三斜	I4 ₁ /amd (141)	D _{2d}	×
		ScPO ₄ :Tb*	6.3	三斜	I4 ₁ /amd (141)	D _{2d}	×
		LuPO ₄ :Tb*	6.0	三斜	I4 ₁ /amd (141)	D _{2d}	×
	Halide	LaOCl:Tb	2.3	三斜	P4/nmm (129)		
		LaOCl:Tb,Yb	2.3	三斜	P4/nmm (129)		
	Oxide	Y ₂ O ₃ :Tb	2.0	立方	Ia $\bar{3}d$ (206)	C ₂ , S ₆	×,○
		Gd ₂ O ₃ :Tb	—	立方	Ia $\bar{3}d$ (206)	C ₂ , S ₆	×,○
		La ₂ O ₃ :Tb	—	六方	P $\bar{3}m1$ (164)		
Lu ₂ O ₃ :Tb		—	立方	Ia $\bar{3}d$ (206)	C ₂ , S ₆	×,○	

*International Table 記載の空間群 No.

現行品である $\text{LaPO}_4:\text{Tb,Ce}$ では、母体結晶は CePO_4 と同じ結晶構造を有し^{6,7)}、単斜晶系の $\text{P}2_1/\text{c}$ (No.14) の空間群に属する。 LaPO_4 の原子は全て一般位置にあり⁷⁾、これは International Table から 4e 位置であることがわかる。Tb 原子は La 原子を置換して母体結晶に導入されることから、Tb 位置は 4e 位置である。4e 位置の点対称は International Table から 1 (国際記号) であることがわかる。これは点群で示すと C_1 であり、この位置では反転中心を持たない。

また、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tb}$ は $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ と同じ結晶構造を有すると考えられ⁷⁾、立方晶系の $\text{Ia}\bar{3}d$ (No.230) の空間群に属する。Tb 原子が Y 原子の一部に置換されることを考えると Tb 位置は 24c 位置である。この位置の点対称は 222 であることから点群で示すと D_2 である。 D_2 は反転中心のない点群である。さらに、Phosphate 系の蛍光体においては、Tb 位置が 2 種類あり、その対称性は C_1 または D_{2d} である。この位置では反転中心を持たない。

それに対して、Borate 系の蛍光体では、Tb 位置の対称性は S_6 であり、これは反転中心を有する^{5,13)}。また、Oxide 系の $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ では Tb 原子は Y 原子の一部に置換されるが、Y の位置が 2 種類あり、各位置の対称性は C_2 及び S_6 である。点群 C_2 は反転中心を持たないが、 S_6 は反転中心を有する。

これより各 Tb 位置の対称性 (反転中心の有無) と応答時間との相関を検討すると次のような傾向にあることがわかる。反転中心がない場合には、応答時間は $\tau_{\text{off}}=4\sim 6\text{msec}$ 程度である。また、反転中心がある場合には、応答時間は $\tau_{\text{off}}=16\sim 20\text{msec}$ 程度である。反転中心がある場合に比べ、ない場合には応答時間が短い傾向にある。これは 1.4 で述べた定性的な傾向と矛盾しない。

しかしながら、Oxide 系ではこの傾向には一致しないことがわかった。 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ では Tb 位置が 2 種類存在し、 C_2 の点群を有する位置 (反転中心無し) にある Tb の応答は

速く、 S_6 の点群を有する位置（反転中心有り）にある Tb の応答が遅いため、全体として 10msec 程度の応答時間になると考えられる。しかし、実際には $\tau_{\text{off}}=2.0\text{msec}$ と非常に短い結果を得た。これは、次のような無輻射過程の影響が可能性の一つとして考えられる。

一般に励起状態にある全ての原子が発光するのではなく、一部は無輻射過程により緩和する場合がある。無輻射過程について考慮すると、実際に観測される応答時間 τ_{obs} は次のように記述される⁸⁾。 W_{mn} は無輻射遷移確率である。

$$\tau_{\text{obs}}^{-1} = \tau_{mn}^{-1} + W_{mn} \quad (3.1)$$

すなわち、実際に観測される応答時間は、発光遷移確率から考えられる応答時間 τ_{mn} より短くなる。そして、無輻射遷移確率が高いことは発光効率が低いことを意味し、実際 $Y_2O_3:Tb$ では相対輝度が 28% と非常に低く、無輻射過程が生じている可能性も考えられる。

なお、 $Y_2SiO_5:Tb$ に代表される Silicate 系や $LaOCl:Tb$ などの蛍光体については、結晶構造がほとんど解明されておらず、Tb 位置の対称性と応答時間との相関について議論することができない。

以上から、Tb 付活蛍光体においては、Tb 位置が反転中心を持たない場合には、 $\tau_{\text{off}}=4\sim 6\text{msec}$ 程度の比較的短い応答時間であり、反転中心を有する対称性の場合には、 $\tau_{\text{off}}=16\sim 20\text{msec}$ 程度の比較的長い応答時間を有する傾向にあることがわかった。ただし、ここでは Tb 原子が理想的に母体結晶中の特定原子と置換した状況のみを考えているが、実際には格子欠陥の存在や、Tb 濃度分布も大きく影響すると考えられる。今後、Silicate 系の結晶構造の解明や Tb 濃度分布も考慮した結晶構造が解明できれば、母体

結晶構造または Tb 位置対称性と応答特性の相関に関する詳細なメカニズムの解明につながると考えられる。

3.1.4 高速応答緑色蛍光体の開発指針と課題

本研究における Tb 付活蛍光体の応答特性評価から得た結果を以下にまとめる。

- ① Aluminate 系、Silicate 系、Halide 系、Oxide 系の母体材料を有する Tb 付活蛍光体では、現行品に比べ速い応答特性を有する。特に Halide 系 LaOCl:Tb や Oxide 系 Y₂O₃:Tb では応答時間が 2msec 以下と非常に速い。
- ② Tb 付活蛍光体では母体材料の組成にほとんど影響されることなく同様の発光スペクトルを示すため色度はほとんど変化しない。輝度は各蛍光体で大きく異なり、現時点ではほとんどの高速緑蛍光体で現行品より低い輝度である。Silicate 系、Halide 系 LaOCl:Tb で相対輝度 70~80%であり、Oxide 系 Y₂O₃:Tb では 30%以下である。
- ③ 輝度と応答特性の両立を考えると Y₂SiO₅:Tb に代表される Silicate 系と LaOCl:Tb が有望である。
- ④ 母体結晶中の Tb 位置対称性（反転中心の有無）と応答時間との間に相関が見られ、反転中心を持たない場合に $\tau_{off}=4\sim 6\text{msec}$ 程度の比較的短い応答時間が得られる傾向にある。ただし、Y₂O₃:Tb のような例外もある。

今後の CCFL 用高速応答緑蛍光体としては、高速応答化と高輝度化の両立は必須である。また、1.4 で述べたように 3msec 程度以下の応答時間を有する蛍光体が望ましい。このことから、現時点では、これらを両立できる可能性のある Y₂SiO₅:Tb に代表される

Silicate 系と LaOCl:Tb が有望である。これら蛍光体の輝度は現行品の 70~80%であるが、Tb 濃度の最適化や Ce などの増感剤添加により現行品程度、またはそれ以上に高輝度化できることが十分に期待できる。特に増感剤 Ce の添加は CCFL のように水銀紫外線を励起光源とする場合には有効な手段である。高速緑蛍光体の開発指針としては、 $Y_2SiO_5:Tb$ に代表される Silicate 系と LaOCl:Tb に注目し、その高輝度化を進めることが必要である。

なお、本研究では応答時間の Tb 濃度依存性については検討していない。Tb 濃度が変わることによって、例えば Tb の凝集などが生じ結晶場が変化する可能性がある。この変化は母体結晶による結晶場の変化ほど大きな変化ではなく、応答時間にはほとんど影響しないと考えられるが、まったく影響しないとは断言できない。先に述べたように、今後は輝度向上を目的に Tb 濃度最適化や Ce 添加の検討が必要であるが、それらの応答時間への影響についても同時に検討する必要がある。

さらに、本研究において、母体結晶中での Tb 位置対称性と応答特性との相関について、ある程度の傾向は確認できた。しかし、 $Y_2O_3:Tb$ などの例外もあり、さらに $Y_2SiO_5:Tb$ や LaOCl:Tb では結晶構造も決定されておらず、詳細なメカニズムは未だ不明である。従って、今後は $Y_2SiO_5:Tb$ や LaOCl:Tb の結晶構造解析も含め、母体結晶構造と応答特性との関係を解明する必要がある。

3.2 緑色蛍光体の高輝度化

3.2.1 $LaPO_4:Tb,Ce$ の高輝度化に向けた予備組成検討

2.2.1 で述べたように CCFL 用蛍光体では 254nm 紫外線励起と 185nm 真空紫外線励起での発光特性を両立させる必要がある。1.4.2 で述べた LAP の励起発光過程を考えると、CCFL 内で放射される 254nm 紫外線は Ce で吸収され、Tb へのエネルギー伝達に

より LAP の発光に寄与する。従って、Ce から Tb へのエネルギー伝達を考えれば、最適な伝達比率があると考えられ、本研究では Ce 量の Tb 量に対する比率 (Ce/Tb 比) を重要なパラメータと考えた。また、185nm 真空紫外線励起においても、254nm 紫外線励起においても最終的には Tb からの発光であるため、Tb 量も重要なパラメータである。本研究では、予備検討として、過去に入手した各種 LAP について、組成比と輝度について整理し、高輝度化に向けた CCFL 用 LAP 組成の開発指針について検討した。

表 3-4 に過去に入手した各種 LAP における組成比と各励起源における輝度についてまとめた。組成比は定量組成分析により得られた結果である。定量組成分析は日立協和エンジニアリングに依頼し、ICP (Inductively Coupled Plasma) 法により得た。輝度評価は後述の 3.2.3 に述べる方法で評価し、254nm 励起輝度と 172nm 真空紫外線励起輝度を評価した。なお、図表中では 254nm 励起と 172nm 励起をそれぞれ 254nm ex、172nm ex と表記する。真空紫外線は 185nm が望ましいが、3.2.3 で述べる理由により 172nm 励起での評価とした。輝度は相対値で示し、その基準は日立ディスプレイデバイスにて 32 型用 CCFL で利用されている BD050 (化成オプトニクス社製: 以下 KOX と略) とした。

表 3-4 に示した BD024 や BD243 では、相対輝度が現行品 BD050 に比べ 254nm 励起では 4%程度、172nm 励起では 2%程度高い。しかし、これら LAP を適用した CCFL で顕著な輝度向上は確認できていない。これは、CCFL のように 3 色の蛍光体を混合して利用する場合には、向上効果は 1/3 程度となってしまうためである。従って、単色の蛍光体で顕著な CCFL 輝度向上効果を得るためには、これら LAP 以上の輝度向上が必要である。

予備検討結果から、Ce/Tb 比 (表 3-4 中 b/a で表記) と相対輝度の関係について図 3-8 に示した。254nm 紫外線励起と真空紫外線励起では Ce/Tb 比に対して上に凸の曲線

に従うように変化していることがわかる。BD233 については、極端に Tb 量が少ないためこれら曲線上には載らないと考え図 3-8 では省略している。これら曲線から考えると、真空紫外線励起と 254nm 励起での相対輝度が、共に 100%を超えるような領域から、Ce/Tb 比は 1.0 から 2.3 程度が適当である。さらには Ce/Tb 比は 1.6 から 1.7 程度が望ましい。

次に Tb 量（表 3-4 中 a で表記）について検討する。Ce/Tb 比は 1.0 から 2.3 程度が適当であることから、その範囲に Ce/Tb 比を有する LAP について、図 3-9 に相対輝度と Tb 量の関係を示した。この図から各励起とも同様の挙動を示し、Tb 量の増大に伴い相対輝度が大きく向上していることがわかる。この Tb 量依存性から、各種 LAP では Tb 量の最適値に達していない可能性があり、Tb 量を 0.18 以上に大きくすることで LAP 輝度を向上できる可能性がある。

以上の予備検討から、CCFL 用 LAP については、真空紫外線励起と 254nm 紫外線励起での輝度を両立するために、Ce/Tb 比は 1.0~2.3、さらには 1.6 から 1.7 程度が望ましく、かつ Tb 量を 0.18 以上に大きくすることによって高輝度化を期待できる。本研究ではこの予備検討で得られた組成比の指針に基づいて新規に LAP を合成し、CCFL 用 LAP の検討を進めた。

表 3-4 LAP 組成と輝度

sample	組成比(La _{1-a-b} , Tb _a , Ce _b)PO ₄				相对輝度[%]	
	1-a-b	a	b	b/a	254nm ex	172nm ex
BD050	0.572	0.135	0.293	2.18	100.0	100.0
LGB02	0.571	0.134	0.294	2.19	101.3	95.7
BD018	0.523	0.181	0.296	1.63	104.0	101.4
BD024	0.524	0.180	0.297	1.65	104.8	102.1
BD228-01	0.565	0.138	0.298	2.16	101.7	101.9
BD232-01	0.626	0.223	0.151	0.68	105.3	97.1
BD233-01	0.762	0.091	0.147	1.62	86.2	86.0
BD243-01	0.519	0.180	0.301	1.67	104.6	101.8
BD244-01	0.543	0.307	0.149	0.49	102.0	89.0
BD245-01	0.578	0.271	0.151	0.56	102.5	90.8
NP220	0.604	0.128	0.268	2.09	98.0	97.4

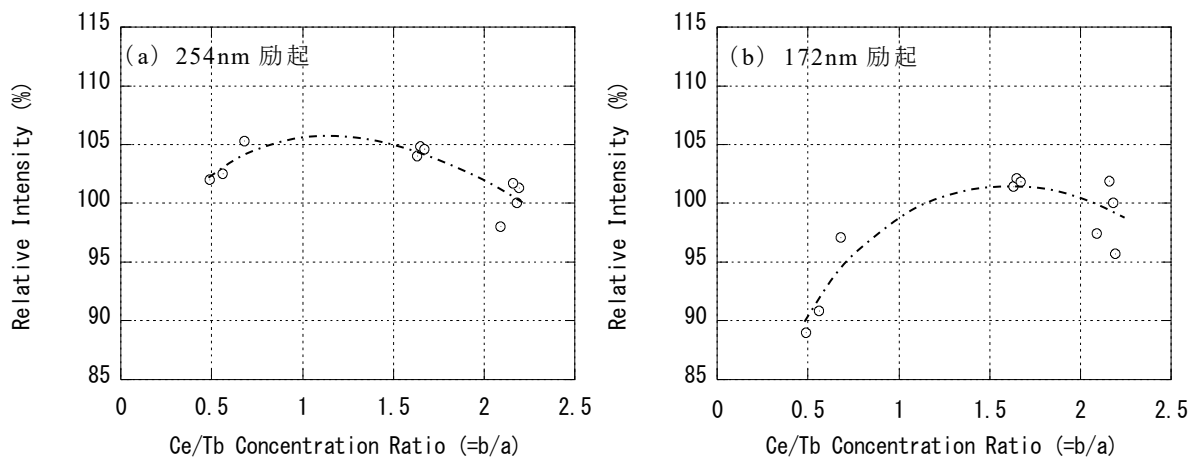


図 3-8 LAP 輝度の Ce/Tb 比依存性

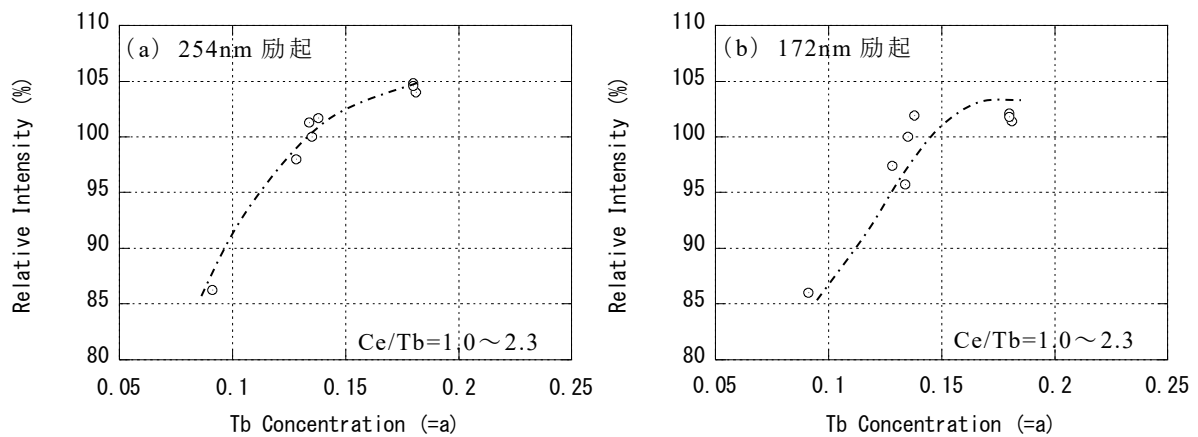


図 3-9 LAP 輝度の Tb 量依存性

3.2.2 新組成比 LaPO₄:Tb,Ce の合成と評価

<共沈原料>

LAP は LaPO₄, TbPO₄, CePO₄ から成る 燐酸塩共沈原料を焼成することにより得る。共沈原料の合成は、信越化学工業社に依頼し、その粉末を購入した。共沈原料の共沈混合比率は表 3-5 に示すとおりである。LA1 は、BD050 (KOX 社製) と同一の組成比を有する共沈原料である。同一の組成比においても、共沈原料メーカーの違いにより蛍光体発光特性が異なることも考えられるため、今回の検討では現行品と同一の組成比を有する材料も入手した。なお、BD050 の共沈原料は (仏) ローディア社製である。一方、LA2 から LA7 は、上記で述べた LAP 高輝度化の指針に基づき、Ce/Tb 比を 1.6 から 1.7 程度として、Tb 量を 0.18 以上に増加した組成である。表 2 に示した共沈混合比率は、共沈原料での ICP 分析結果であり、Ce/Tb 比はその共沈混合比率から算出した値である。

蛍光体はこれら共沈原料を焼成することにより得た。評価試料は一次試料 (社内焼成品) と二次試料 (メーカー焼成品) を合成した。合成した試料を表 3-6 にまとめた。

<一次試料の合成>

共沈原料を自社にて焼成することにより LAP 蛍光体の一次試料を得た。焼成は二段階焼成とし、文献⁴⁾を参考にして、一次焼成 (大気中 900℃) と二次焼成 (還元雰囲気中 1150℃) を行った。一次焼成は、共沈原料をアルミナ坩堝に入れ、シリコニットマッフル炉 (山田電機社製) を用い 900℃で焼成した。温度プロファイルは、昇温時間を 2 時間、保持時間を 3 時間とした。そして、冷却時は焼成炉の電源を切り、自然冷却とした。二次焼成は、一次焼成で得られた試料を乳鉢で粉碎した後、カーボン坩堝に入れ、1150℃の温度で行った。温度プロファイルは一次焼成と同様に、昇温時間を 2 時

間、保持時間を3時間とした。なお、今回の焼成では融材（フラックス）を用いていない。

一次試料では、現行のBD050と焼成条件が異なるためBD050との厳密な比較は困難である。従って、BD050と同じ組成比を有するLAP01を基準にして検討した。

<二次試料の合成>

詳細は後述するが、一次試料の中で特に高輝度化を期待できる組成について、二次試料を合成した。二次試料は、共沈原料を蛍光体メーカ（KOX社）に支給し、KOX社にて焼成を行い合成した。今回の合成では、現行品BD050と同じ焼成条件及び後処理を行ってもらうよう依頼した。ただし、詳細な焼成条件（焼成温度、雰囲気、フラックスなど）は開示されず不明である。共沈原料LA1はBD050と同等の組成比であるため、LA1を用いて合成した二次試料BD253はBD050と同等の発光特性を示すと考えられる。

表 3-5 LaPO₄ / TbPO₄ / CePO₄ 共沈原料組成

共沈原料	Lot. No.	共沈混合比率[mol比]			Ce/Tb比
		LaPO ₄	TbPO ₄	CePO ₄	
LA1	RLCT-HTP-P-001	0.573	0.133	0.295	2.22
LA2	RLCT-HTP-P-002	0.499	0.189	0.313	1.66
LA3	RLCT-HTP-P-003	0.449	0.208	0.343	1.65
LA4	RLCT-HTP-P-004	0.400	0.226	0.375	1.66
LA5	RLCT-HTP-P-2901	0.350	0.245	0.405	1.65
LA6	RLCT-HTP-P-2902	0.300	0.266	0.434	1.63
LA7	RLCT-HTP-P-2903	0.200	0.304	0.496	1.63

表 3-6 評価 LAP 蛍光体

	Sample No.	共沈原料	焼成場所
一次試料	LPA01	LA1	日立製作所 二段焼成
	LAP02	LA2	
	LAP03	LA3	
	LAP04	LA4	
	LAP05	LA5	
	LAP06	LA6	
	LAP07	LA7	
二次試料	BD253	LA1	KOX
	BD254	LA2	
	BD255	LA3	
	BD256	LA4	
Ref.	BD050	—	KOX

< 発光特性評価 >

3.2.2 で得た LAP において、発光特性（輝度、色度、発光スペクトル）を 254nm 励起と 172nm 励起で評価した。これら二種類の励起源は、先に述べたように CCFL 内で放射される紫外線（254nm、185nm）を考慮している。なお、ここで述べる発光特性評価は室温下で行った。

254nm 励起輝度は、ステンレス製ホルダに詰めた蛍光体に 254nm 紫外線を照射し、蛍光体からの可視光をマルチ分光測色計 PR650（PHOTO RESEARCH 社製）で受光することにより評価した。測定波長範囲は、380～780nm であり、波長分解能は $\Delta \lambda = 4\text{nm}$ である。また、254nm 励起光源として、ハンディータイプの UV-Lamp SLUV-6（ASONE 社製）を用いた。

また、254nm 励起に加え 172nm 励起による発光特性評価も行った。先に述べたように、CCFL 内で発生する 185nm 真空紫外線放射を考慮して、真空紫外線を励起源とし

た発光特性評価を行う必要がある。励起源としては、185nm 真空紫外線を放射できる光源が望ましいが、185nm 真空紫外線を放射できる単色光源がなく、本研究では 172nm 真空紫外線を放射できるエキシマランプ UHR20H-172V（ウシオ電機社製）を用いた。なお、本評価では真空紫外領域の波長を扱うために試料は真空チャンバー内に配置し、チャンバー外に配置したマルチ分光測色計 PR650 で蛍光体からの可視光を受光することにより評価した。

< 温度特性評価 >

本検討では、上記室温における発光特性の評価に加え、蛍光体発光の温度特性を評価した。ここで言う温度特性とは、同一の励起源で蛍光体を照射して発光させた場合に、蛍光体の温度によってその発光強度（紫外可視変換効率）が変化する現象を言う。今回提案する LAP は、従来品に比べ Ce 量の比率を増加させた組成比となる。過去の検討から Ce 量の増加により、高温時での輝度低下（温度消光）が懸念され¹⁸⁾、また、LAP と同様に Ce から Tb へのエネルギー伝達を利用する $Y_2SiO_5:Tb, Ce$ においても、Ce 量を増加させることにより、温度消光が起こりやすくなることがわかっている¹²⁾。この点を考慮して本検討では温度特性評価を行った。

蛍光体の温度特性は下記 3.3 に示す測定系を用いて評価した。測定試料は、各種蛍光体をニッケルメッキした Cu 基板（20mm×30mm×1mm）上に、沈降法により塗布して作製した。この Cu 基板を真空チャンバー内のヒーター上に固定した。そして、254nm または 172nm 紫外線を照射して、蛍光体からの発光を、チャンバー外部のマルチ分光測色計 PR650 にて受光し、輝度及び色度を測定した。測定温度範囲は室温（30℃）から 150℃とした。これは、実際の CCFL をバックライトユニット内で点灯した場合に、CCFL 表面温度が 60～100℃程度に達することを考慮し、その温度範囲を含むように決

定した。

3.2.3 結果と考察

<一次試料の発光特性>

合成した一次試料の発光特性評価結果について述べる。図 3-10 に代表的な試料 (LAP01, LAP04) について 254nm 励起と 172nm 励起における発光スペクトルを示した。図 3-10 では、各励起において LAP01 の最大ピーク (545nm) の放射強度を 100% とした相対値で示している。また、表 3-7 には各励起における相対輝度と CIE 色度をまとめた。相対輝度は、LAP01 の輝度を 100% とした相対値で示した。一次試料では、BD050 と焼成条件が異なるために、その発光特性を直接比較することは困難である。従って、BD050 と同じ組成比を有する LAP01 を基準に考えることで、組成比のみの違いを検討することができる。なお、参考として、() 内には BD050 の輝度を 100% とした相対値を示した。

図 3-11 は、表 3-7 に示した相対輝度をグラフ化したものである。図からわかるように、新規組成の LAP において、従来の組成比 LAP01 に比べ 254nm 励起、172nm 励起とも高輝度化を実現できている。254nm 励起では、LAP02 において、最大輝度を有し、約 7% の輝度向上を達成している。また、172nm 励起では LAP04, LAP05 において、約 10% の輝度向上を達成している。254nm 励起と 172nm 励起の両立を考えると、LAP02, LAP03, LAP04 が有望であり、BD050 以上の高輝度化を期待できる。そこで、本検討では、これら一次試料合成時の原料である共沈原料 (LA2, LA3, LA4) を KOX 社に提供し、BD050 と同条件での焼成を依頼し、二次試料を合成した。

なお、同じ組成を有する LAP01 と BD050 で輝度が大きく異なる理由として共沈原料の違いと焼成条件の違いが考えられるが、第一の要因は焼成条件である。後述するが、

LA1 (LAP01 の共沈原料) を KOX にて BD050 と同じ焼成条件で得られた BD253 では、BD050 と殆ど同等の発光特性を有するからである。

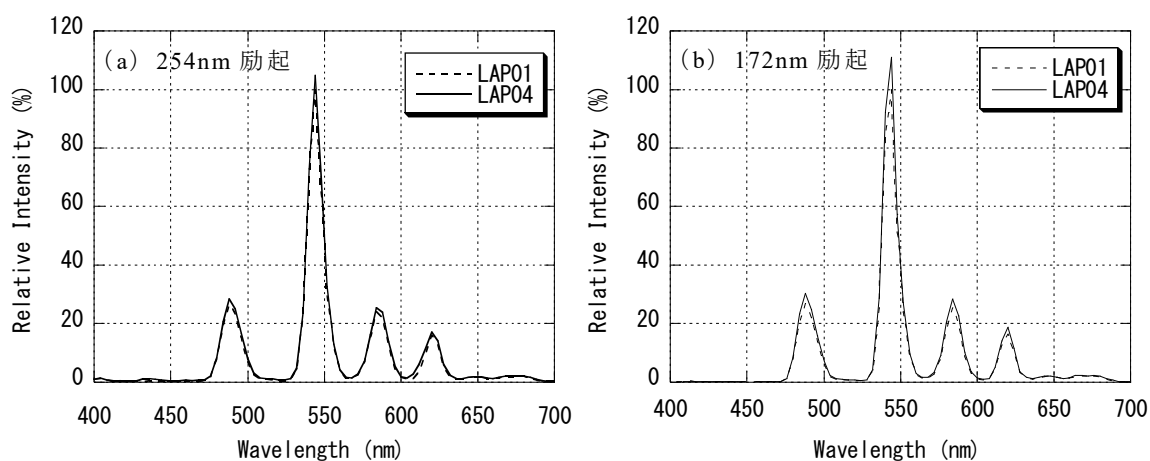


図 3-10 一次試料 LAP の発光スペクトル

表 3-7 一次試料の発光特性評価結果

Sample	共沈原料	相対輝度[%]		CIE x, y
		254nm ex	172nm ex	
LAP01	LA1	100.0 (85.5)	100.0 (57.6)	0.341, 0.576
LAP02	LA2	106.8 (91.4)	106.8 (61.5)	0.341, 0.575
LAP03	LA3	105.7 (90.4)	108.5 (62.5)	0.342, 0.575
LAP04	LA4	105.6 (90.3)	111.5 (64.3)	0.341, 0.575
LAP05	LA5	102.8 (88.0)	111.9 (64.5)	0.342, 0.575
LAP06	LA6	98.9 (84.6)	105.9 (61.1)	0.343, 0.574
LAP07	LA7	96.3 (82.3)	106.6 (61.4)	0.343, 0.574
BD050	—	(100.0)	(100.0)	0.342, 0.576

※相対輝度 () 内は BD050 を基準とした場合の相対値

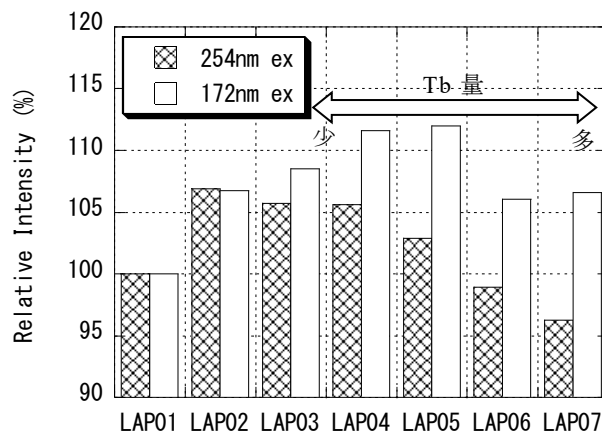


図 3-11 一次試料 LAP の相対輝度（室温）

<二次試料の発光特性>

次に、KOXにてBD050と同条件で焼成及び後処理した二次試料の発光特性評価結果について述べる。図 3-12 に代表的な試料（BD050, 253, 256）について 254nm 励起と 172nm 励起における発光スペクトルを示した。図 3-12 では、各励起において BD050 の最大ピーク（545nm）の放射強度を 100%とした相対値で示している。また、表 3-8 には二次試料の組成比と粒径を示した。ここで示す組成比は、共沈原料の組成比ではなく、共沈原料を焼成した後の蛍光体の組成比である。さらに、表 3-9 には室温における発光特性評価結果を示した。

BD050 と BD253 は同等の特性を示し、共沈原料の違いによる発光特性の違いはほとんどない。これに対し、Ce/Tb 比を 1.6 から 1.7 程度とし Tb 量を増加させた BD254, 255, 256 では、254nm 励起で現行品 BD050 に対して 5%以上の輝度向上効果が得られた。また、172nm 励起においても 2~3%の輝度向上効果が得られた。

図 3-13 は、図 3-9 に今回の二次試料のデータを追加してプロット（黒丸）したものである。254nm 励起では、Tb 量の増加に伴い直線的に輝度が向上し、これまでの LAP の中で最も輝度の高い蛍光体を得ることができた。特に Tb 量を現行の 1.66 倍に増加

させた BD256 では、現行品 BD050 よりも約 9%高い輝度が得られた。一方、172nm 励起では、254nm 励起に比べると Tb 量増加に伴う輝度向上効果は小さいが、BD050 に比べ 2~3%の輝度向上が確認できた。この輝度向上は、これまでの LAP の中でも最も高い輝度である。

以上のことから、3.2.1 で述べた LAP 開発指針に基づく組成比により、輝度を向上できることがわかった。また、これまでの LAP の中で最も輝度の高い蛍光体を得ることができ、本蛍光体の適用により CCFL の高輝度化を大きく期待できる。ただし、本結果は室温での評価結果であり、次節で述べる蛍光体の温度特性を把握しておく必要がある。

なお、図 3-13 での Tb 量依存性を見ると、更なる Tb 量の増加により、高輝度化を期待できる。特に 254nm 紫外線励起では、Tb 量に対してピーク値が観測されておらず、10%以上の高輝度化を期待できる。

表 3-8 二次試料の組成比と粒径

Sample	共沈原料	組成比(La _{1-a-b} , Tb _a , Ce _b)PO ₄				粒径* [μm]
		1-a-b	a	b	b/a	
BD050	—	0.572	0.135	0.293	2.18	4.5
BD253	LA1	0.567	0.134	0.299	2.22	4.5
BD254	LA2	0.495	0.187	0.318	1.70	4.4
BD255	LA3	0.449	0.206	0.345	1.68	4.6
BD256	LA4	0.398	0.225	0.377	1.68	4.4

*KOX 社測定データ ; CounterColter 法

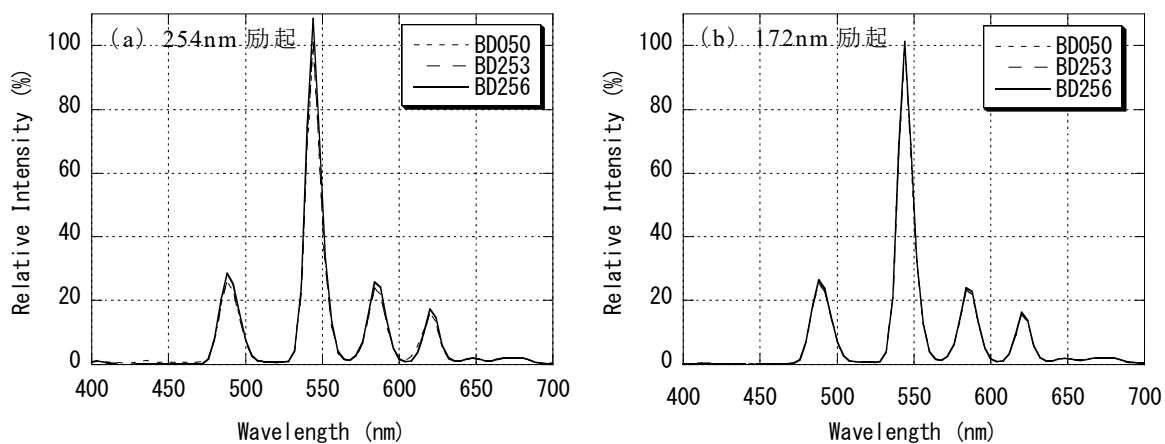


図 3-12 二次試料 LAP 発光スペクトル

表 3-9 二次試料の発光特性評価結果（室温）

Sample	相対輝度[%]		CIE x, y
	254nm ex	172nm ex	
BD050	100.0	100.0	0.342, 0.576
BD253	101.3	99.2	0.342, 0.577
BD254	104.7	102.6	0.342, 0.577
BD255	106.7	101.7	0.343, 0.577
BD256	109.4	102.1	0.343, 0.577

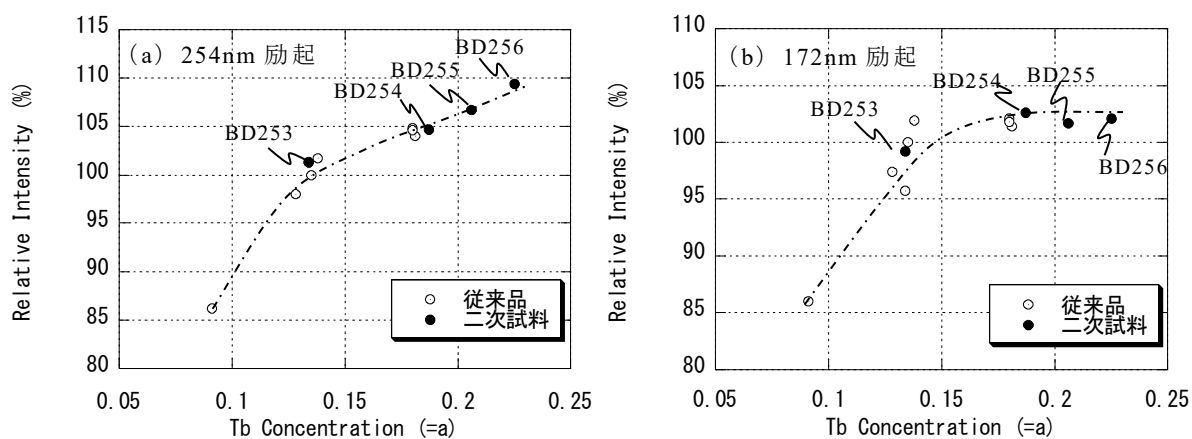


図 3-13 二次試料 LAP 輝度の Tb 量依存性

<新組成比 LAP の温度特性>

温度特性評価は現行品 BD050 と、輝度向上が大きく期待できる二次試料 BD254, 255, 256 について行った。図 3-14 に各励起起源での温度特性評価結果を示した。図では室温での BD050 の輝度を相対輝度 100%として示している。

図 3-14 から、254nm 励起、172nm 励起とも、この温度範囲では 3.2.3 で述べた温度消光は観測されず、BD254, 255, 256 は 30~150℃の温度範囲で BD050 より輝度が高いことがわかる。その一例として、60℃における LAP の相対輝度を表 3-10 に示した。60℃においても、BD256 は BD050 に比べ、254nm 励起で約 9%、172nm 励起で約 3%の輝度向上を達成している。また、温度により各 LAP とも色度は変化していない。これらのことから、CCFL 点灯時の蛍光体環境温度を考慮しても、今回の蛍光体では現行品 BD050 より高い輝度が得られることがわかった。これらの蛍光体を用いることで CCFL の高輝度化を期待できる。

また図 3-14 より、各励起において、BD254, 255, 256 では、BD050 に比べて温度曲線がフラットであり、輝度の温度依存性が小さいことがわかる。このことは、蛍光体の温度が変化しても輝度変化が小さいことを意味し、CCFL の管軸方向における輝度分布や色度分布を抑制できる可能性がある。CCFL では極度に細長いガラス管の両端に熱源となる電極が装備され、管軸方向での温度分布を生じない。この温度分布と蛍光体の温度特性から、同一強度の励起紫外線が照射されても輝度がばらつくことが予想できる。このことは、CCFL 管軸方向での輝度分布を生じ、さらに白色として考えた場合には、緑成分の輝度が増加することから、色度変化を生じることになる。従って、今回の LAP のように温度依存性が小さい蛍光体を利用することにより、CCFL 管軸方向で生じる輝度分布と色度分布を抑制できる可能性がある。

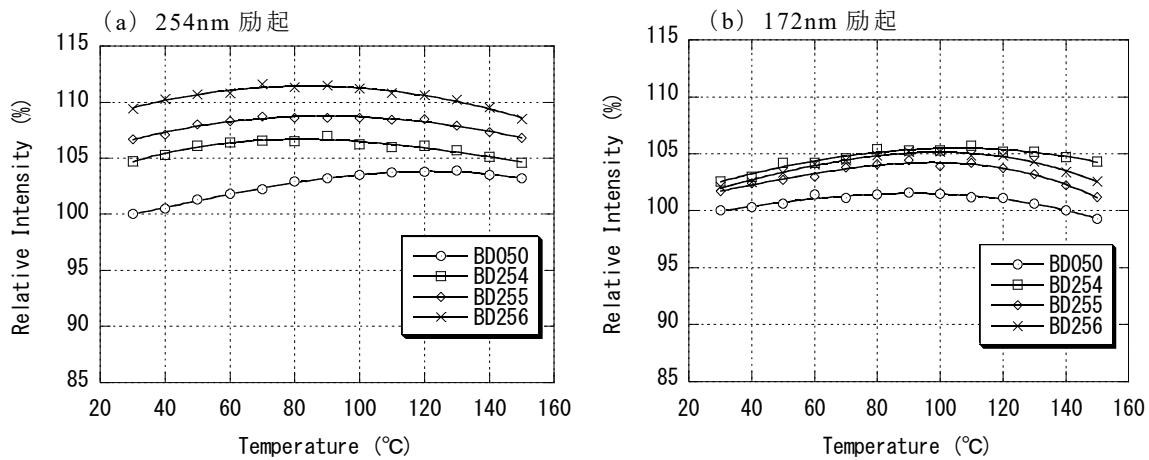


図 3-14 二次試作 LAP の温度特性

表 3-10 二次試料の発光特性評価結果 (60°C)

Sample	相対輝度[%]		CIE x, y
	254nm ex	172nm ex	
BD050	100.0	100.0	0.342, 0.576
BD253-01	101.6	99.5	0.342, 0.577
BD254-01	104.5	102.8	0.342, 0.577
BD255-01	106.4	101.6	0.343, 0.577
BD256-01	108.8	102.7	0.343, 0.577

3.2.4 高輝度 LaPO₄:Tb,Ce のまとめと今後の課題

本研究により、CCFL 用 LAP 組成の検討から以下の結果を得た。

- (1) Ce/Tb 比 1.6 から 1.7 程度で、Tb 量を増加させた新しい組成比を有する LAP において、254nm 励起、172nm 励起で現行品 BD050 を超える輝度を得た。
- (2) さらに、これまでに蛍光体メーカーから入手した LAP 以上の輝度を有する LAP を得た。輝度向上は、室温において現行品 BD050 に比べ、254nm 励起では約 9%、172nm 励起では約 2%向上できた。
- (3) 上記組成では現行品 BD050 より Ce 量が増加するため、温度消光が懸念された。しかし、CCFL 温度範囲 (60~100°C) では、温度消光は観測されず、現行品よ

り高い輝度を得られることがわかった。60℃において現行品 BD050 に比べ、254nm 励起では約 9%、172nm 励起では約 3%向上できた。

(4) また、現行品 BD050 に比べ輝度の温度依存性が小さく、CCFL 管軸方向での温度分布に起因する輝度分布や色度分布の抑制を期待できる。

本検討により、従来の LAP に比べ高性能な蛍光体を得ることができた。蛍光体粉末としては、少なくとも現行緑蛍光体 BD050 の性能を大きく超えており、CCFL の高輝度化を期待できる。さらに、これら蛍光体の温度特性は良好であり、CCFL の輝度分布や色度分布の抑制も期待できる。ただし、LAP の更なる高輝度化を目的として、今後の検討には以下の手法が考えられる。

① Ce/Tb 比を 1.6~1.7 程度とした更なる Tb 量増加 (0.225 以上) による LAP 組成比の最適化

② 微量元素の添加 (Gd, Sc など)

上記①については、今回の LAP 組成比検討において、LAP の組成比が未だ最適化されていない可能性がある。図 3-13 に示したように、254nm 励起において Tb 量の増加に伴い輝度は直線的に向上し、さらに Tb 量を増加させることで、輝度を向上できる可能性がある。また、本研究では現行の LAP 組成を基本として、組成比のみの検討を進めたが、②で述べるように別の元素を添加することによる輝度向上の検討も必要である。例えば、Gd 添加や Sc 添加などが考えられる。CCFL においては 185nm 紫外線励起による発光特性の寄与が大きく、これら真空紫外線を効率よく可視光に変換する必要がある。その紫外線波長領域に吸収を有する Gd や Sc などの元素添加により Tb へのエネルギー伝達を期待できる。結果として、蛍光体の高輝度化を期待できる。

3.3 赤色蛍光体の高輝度化

3.3.1 Gd 置換赤色蛍光体(Y,Gd)₂O₃:Eu

本研究では CCFL 用蛍光体の開発において、特に 185nm 励起が重要であることに着目し、(Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺について検討した。この蛍光体は、現行の Y₂O₃:Eu³⁺において、Y の一部を Gd で置換した蛍光体である。Gd 置換により以下の効果が期待でき、CCFL の高輝度化を実現できる可能性があると考えた。

Gd³⁺は 200nm 以下 (50000cm⁻¹以上) の真空紫外領域にエネルギー準位を持ち、Gd³⁺から Eu³⁺へのエネルギー伝達が期待できる。即ち、CCFL 内で発生する 185nm 紫外線励起では、母体 Y₂O₃ (吸収端は 50000cm⁻¹近傍) から Eu³⁺へのエネルギー伝達に加え、Gd³⁺を介した Eu³⁺へのエネルギー伝達が生じると考えた。この結果、Eu³⁺の発光が増感され、蛍光体の輝度が向上することが考えられる。実際、母体材料は異なるが、YAl₃(BO₃)₄:Eu³⁺蛍光体において、Y の一部を Gd 置換した場合に、真空紫外励起での Eu³⁺発光の増感が確認されている¹⁰⁾。

また、Gd は Y に比べイオン半径が大きく (Gd³⁺ : 0.938 Å > Y³⁺ : 0.900 Å)、Gd 置換により、母体結晶の格子定数を大きくすることができる。これにより発光中心である Eu³⁺間の距離を長くできることから、Eu³⁺-Eu³⁺間で生じるエネルギー損失を抑制し、濃度消光を改善できると考えられる。すなわち Gd 置換により、付活できる Eu 量を増やせることができ、結果として高輝度を実現できる可能性がある。

一方、Gd 置換により応答特性の改善も期待できると考えた。先に述べたように Eu は C₂位置と S₆位置にあり、S₆位置は反転中心である。従って、Y に比べイオン半径の大きな Gd を導入し、特に S₆位置での結晶構造的な対称性を崩すことができれば、わずかながらも電気双極子遷移が許容され、応答特性を改善できると考えられる。

3.3.2 (Y,Gd)₂O₃:Eu の合成と評価

<粉末合成>

(Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺は Y₂O₃, Gd₂O₃, Eu₂O₃ から成る共沈原料を焼成することにより得た。共沈原料の合成は、日本イットリウム社に依頼し、組成比は表 3-11 にまとめたとおりである。現行の赤色蛍光体 Y₂O₃:Eu³⁺ (BD049: KOX 社製) において、Eu 濃度が 3.5mol% であることから、まずは Eu=3.5mol% で固定し、Y/Gd 比を変えた共沈原料 (YG1,YG2,YG3) を入手した。また、次節で述べる輝度の焼成温度依存性から Y/Gd=1/3[mol/mol] で固定し、Eu 濃度を変化させた共沈原料 (YG413,YG414,YG415) を入手し検討した。なお、粒径は CCFL に用いられている蛍光体の粒径と同等の 4~5 μm とした。純度は 4N である。

表 3-11 Y₂O₃ / Gd₂O₃ / Eu₂O₃ 共沈原料組成

原料	Lot. No.	共沈比率[mol%]			備考
		Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Eu ₂ O ₃	
YG1	YGE-030224	72.4	24.1	3.5	Y/Gd=3/1
YG2	YGE-030225	48.3	48.3	↑	Y/Gd=1/1
YG3	YGE-030226	24.1	72.4	↑	Y/Gd=1/3
YG413	YGE-040413	24.4	73.1	2.5	↑
YG414	YGE-040414	23.8	71.3	5.0	↑
YG415	YGE-040415	23.1	69.4	7.5	↑

これら共沈原料をアルミナるつぼに入れ、シリコニットマッフル炉 (山田電機社製) で焼成することにより蛍光体を得た。焼成温度は、1400℃から 1640℃の間とした。これは、一般に母体材料の融点の 2/3 付近の温度が最適といわれていることから、Y₂O₃ の融点 2400℃の 2/3 程度を目安とした。また、焼成時の温度履歴は、所定の温度までの昇温時間を 2 時間とし、その後、所定の温度で 3 時間保持することとした。そして、冷却は自然冷却とした。なお、4 章で示す試料名において、- (ハイフン) 以降に示さ

れる値は、焼成温度を意味する。例えば、YG3-1500 は共沈原料 YG3 を 1500℃で焼成した試料である。

また、評価における標準参照試料には BD049 (KOX 社製 $Y_2O_3:Eu^{3+}$) を用いた。この蛍光体は日立ディスプレイデバイス社において、液晶 TV 用 CCFL の現行品として利用されている蛍光体である。

< 発光特性評価 >

上記で得た $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ の粉末蛍光体において、室温での 254nm 励起における発光特性（輝度、色度、発光スペクトル）を評価した。発光特性は、ステンレス製のホルダーに詰められた粉末蛍光体に 254nm 紫外線を照射し、蛍光体からの可視光をマルチ分光測色計 PR650 (PHOTO RESEARCH 社製) で受光することにより評価した。測定波長範囲は、380~780nm であり、波長分解能は $\Delta \lambda = 4nm$ である。また、254nm 励起光源として、ハンディタイプの UV-Lamp SLUV-6 (ASONE 社製) を用いた。

また、254nm 励起以外に 172nm 励起による発光特性評価も行った。先に述べたように、CCFL 内で発生する紫外線には 254nm 紫外線以外にも 185nm 紫外線も放射され、その寄与が大きいと考えられる。そこで、本研究では、185nm 紫外線放射を考慮して、真空紫外線を励起源とした発光特性評価を行った。励起源としては、185nm 紫外線を放射できる光源が望ましいが、185nm 紫外線のみを放射できる光源がなく、本研究ではエキシマランプ UHR20H-172V (ウシオ電機社製) を用いた。エキシマランプは 185nm に近い 172nm 紫外線を放射できる。なお、本評価では真空紫外領域の波長を扱うために試料は真空チャンバー内に配置した。その他の測定に関する詳細については 3.1, 3.2 に記したとおりである。

< 温度特性評価 >

蛍光体の温度特性は図 3-15 に示す測定系を用いて評価した。各種蛍光体をニッケルメッキした Cu 基板 (20×30mm×1t) 上に、沈降法¹¹⁾により塗布して作製した。この Cu 基板をヒーター上に固定し、真空チャンバー内に配置した。そして、254nm または 172nm の紫外線を照射して、蛍光体からの発光を、上記で述べたマルチ分光測色計にて受光し、輝度及び色度を測定した。測定温度範囲は室温 (30℃) から 150℃とした。これは、実際の CCFL における点灯で CCFL 表面温度が 80~100℃程度に達することを考慮して決定した。また、昇温速度は 6℃/min とした。

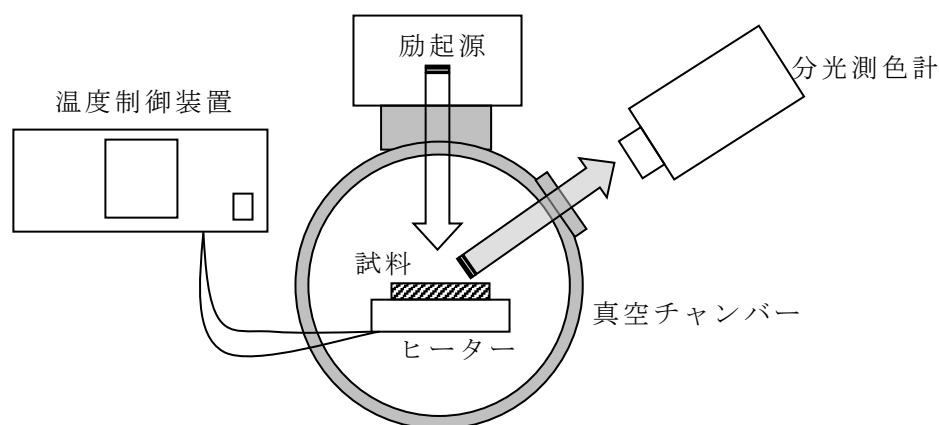


図 3-15 温度特性評価装置の概略図

< 応答特性評価 >

蛍光体の応答特性は、3.1 に記載の測定系を用いて評価した。パルス (20Hz, Duty50%) 発生させた紫外線を蛍光体に照射し、蛍光体からの可視光を光電子増倍管により検知する。そして、光電子増倍管からの出力信号をオシロスコープにより読み取った。応答時間は、光電子増倍管から出力された最大到達電圧を 100%として規格化した後、10% 相対値と 90%相対値を決定し、0→90%に要する時間を立上り応答時間 τ_{on} 、100→10%

に要する時間を立下り時間 τ_{off} と定義した。なお、既報¹⁷⁾ に述べるように、本測定で得られる応答特性には、光源の紫外線の応答時間 ($\approx 0.5\text{msec}$) も含まれることから、以下で述べる応答時間は、観測された応答時間から 0.5msec を差し引いた値を示した。

3.3.3 結果と考察

<発光特性評価結果>

図 3-16 に 254nm 励起と 172nm 励起における発光スペクトルを代表的な試料について示した。図では、BD049 の最大ピーク (612nm) の放射強度を 100% とした相対値で示している。また、発光スペクトルの評価は $380\sim 780\text{nm}$ で評価したが、図では $400\sim 750\text{nm}$ でプロットしている。

図からわかるように、Y の一部を Gd 置換してもスペクトルはほとんど変化せず、 611nm 近傍に最大発光ピークを有する幅の狭いスペクトルとなる。ただし、Gd 置換量の多い YG3 では、高温焼成 (1600°C) した場合に、発光スペクトルが大きく変化し、輝度も大きく低下する。これは、母体の結晶構造が立方晶系から単斜晶系に変化したことによる。

また表 3-12 に、室温における蛍光体の相対輝度と CIE 色度の全測定結果をまとめた。輝度は、それぞれの励起源において、BD049 の輝度を 100% とした相対値で示している。以下、 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ の焼成温度依存性、Gd 量依存性、Eu 濃度依存性について述べる。

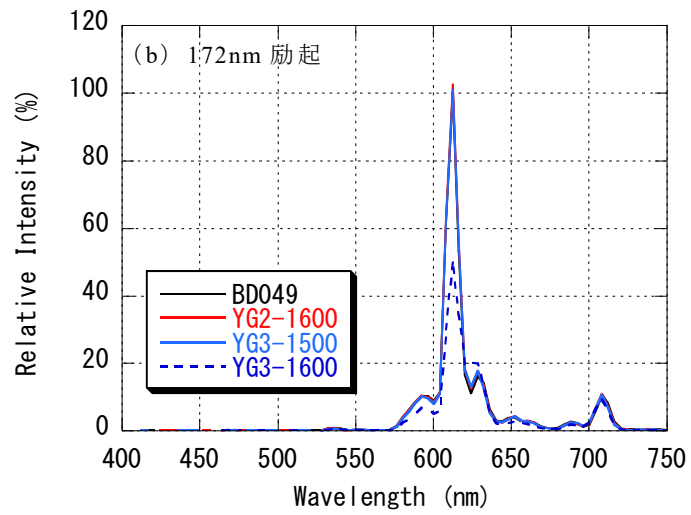
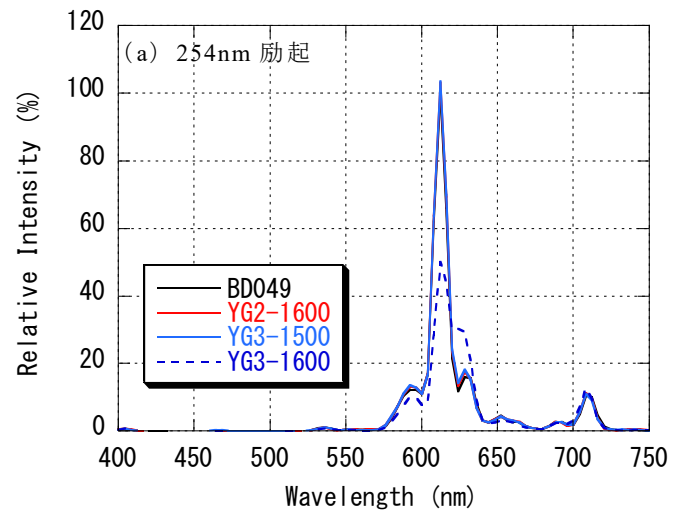


図 3-16 (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺の発光スペクトル

表 3-12 評価試料と発光特性評価結果

Sample	共沈原料	焼成温度 [°C]	254nm 励起		172nm 励起	
			輝度[%]	CIE x,y	輝度[%]	CIE x,y
BD049*	—	—	100.0	0.646, 0.348	100.0	0.645, 0.346
YG1-1400	YG1	1400	88.5	0.645, 0.348	103.4	0.646, 0.347
YG1-1500	↑	1500	94.2	0.645, 0.347	102.9	0.646, 0.346
YG1-1540	↑	1540	96.2	0.646, 0.347	102.8	0.644, 0.345
YG1-1600	↑	1600	97.3	0.645, 0.348	103.9	0.645, 0.346
YG1-1640	↑	1640	99.1	0.645, 0.348	—	—
YG2-1400	YG2	1400	95.9	0.646, 0.347	102.5	0.645, 0.344
YG2-1500	↑	1500	99.7	0.646, 0.347	103.1	0.645, 0.345
YG2-1540	↑	1540	101.5	0.646, 0.347	102.6	0.645, 0.344
YG2-1600	↑	1600	102.6	0.646, 0.347	103.9	0.646, 0.344
YG2-1640	↑	1640	102.1	0.646, 0.348	—	—
YG3-1400	YG3	1400	100.3	0.645, 0.347	102.5	0.646, 0.345
YG3-1500	↑	1500	103.7	0.645, 0.347	100.8	0.644, 0.344
YG3-1540	↑	1540	101.9	0.646, 0.347	96.9	0.646, 0.344
YG3-1600	↑	1600	71.7	0.651, 0.342	64.8	0.648, 0.341
YG3-1640	↑	1640	52.9	0.657, 0.336	—	—
YG413-15	YG413	1500	101.4	0.637, 0.349	97.2	0.635, 0.346
YG414-15	YG414	↑	105.6	0.651, 0.344	98.3	0.649, 0.341
YG415-15	YG415	↑	105.7	0.655, 0.341	94.0	0.652, 0.339

< Gd 置換量と焼成温度依存性 >

図 3-17 に Gd 置換量の異なる試料 (YG1, YG2, YG3) における輝度の焼成温度依存性を示した。図からわかるように、励起波長によりその挙動が異なる。254nm 励起においては、最大輝度となる焼成温度は Gd 量に大きく依存する。YG3 では焼成温度が 1500°C の YG3-1500 で輝度が最大となり、YG2 では焼成温度が 1600°C の YG2-1600 で最大となる。また YG1 では 1640°C で最も輝度が高いが、最大輝度に達するにはそれ以上の焼成温度が必要であると考えられる。これら傾向から Gd 量が多いほど最適焼成温度は低くなることがわかる。そして、最大輝度は約 103% で Gd 量にはほとんど依らないことがわかった。一方、172nm 励起においては、YG1 と YG2 で焼成温度依存性は見られず、殆ど同じ輝度であった。YG3 では 1500°C より高い焼成温度では輝度が急激に

低下する。

これらの結果から 254nm 励起と 172nm 励起での輝度の両立を考えると YG3-1500 と YG2-1600 が望ましい。また、蛍光体の生産を考えると、焼成温度はできるだけ低温であることが望ましい。そこで、本研究では、これら相対輝度の焼成温度依存性の結果から、Gd 量に関係なく到達最高輝度がほとんど同程度であること、Gd 量が多いほど最適焼成温度が低くなることに着目し、蛍光体組成を Y/Gd=1/3 に固定して、以下の $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ の検討を進めた。

なお、Gd 量が多い試料ほど最適焼成温度が低くなる要因としては、母体結晶の格子定数の変化が考えられる。Gd は Y に比べイオン半径が大きく、Gd 置換量が多いほど格子定数は大きくなる。図 3-18 に X 線回折結果から算出した格子定数を示す。Gd 置換量 1.0 で、完全置換したことを意味する。これら試料は立方晶であることから各ピークの指数付けにより容易に格子定数を算出することができる。この図から確かに Gd 置換量の増加に伴い格子定数が直線的に増加していることがわかる。このような格子定数の増加に伴い共有結合が弱くなるために、低い焼成温度においても反応が進みやすくなると考えられる。

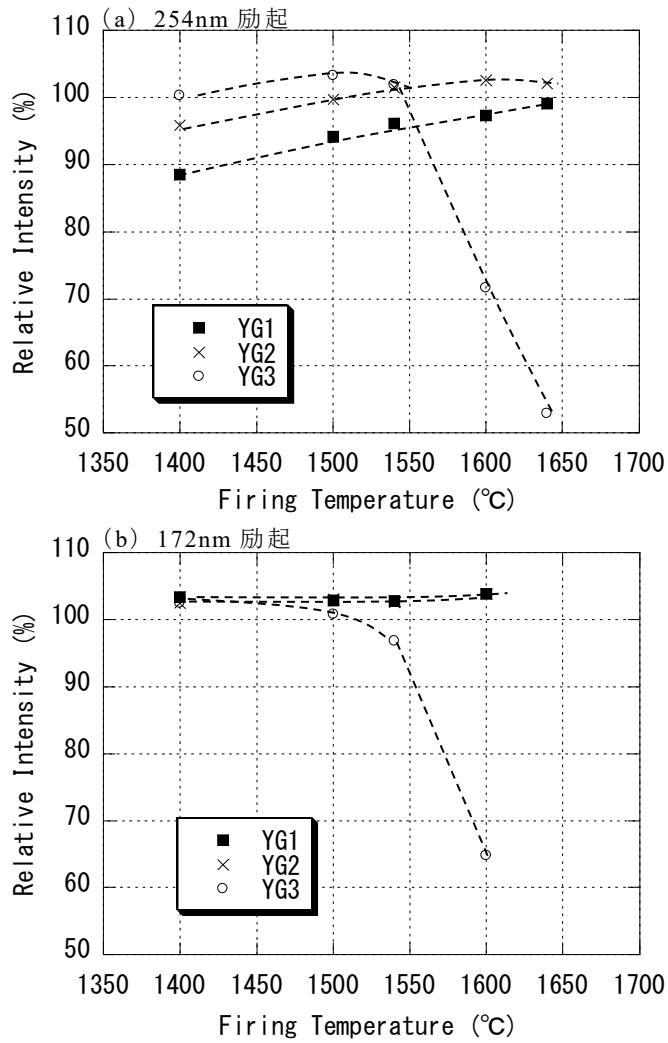


図 3-17 相対輝度の焼成温度依存性

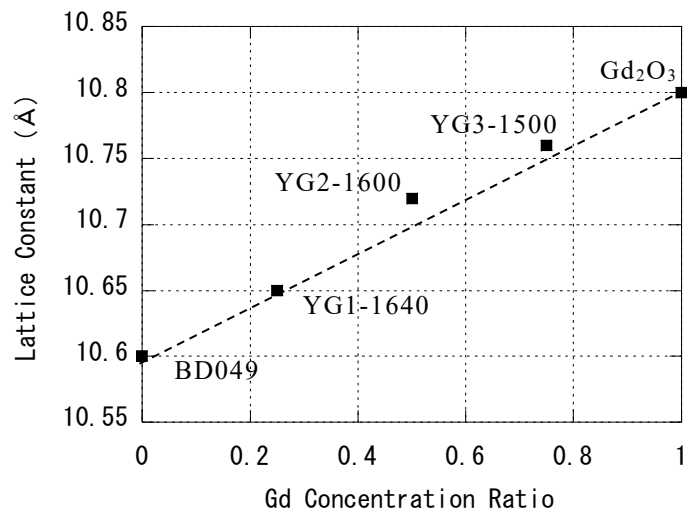


図 3-18 (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺格子定数の Gd 置換量依存性

< Eu 濃度依存性 >

次に Eu 濃度依存性について述べる。先に述べたようにここでは Y/Gd=1/3 と固定した組成において、Eu 濃度を 2.5~7.5mol%まで変化させた試料 (YG413, YG3, YG414, YG415) を用いた。また、これら蛍光体の焼成温度は表 3-12 の結果に基づき 1500℃とした。図 3-19 に各励起光源下での相対輝度の Eu 濃度依存性を示した。図からわかるように、Eu 濃度により輝度が大きく変化し、またその挙動は励起源によって異なることがわかる。

254nm 励起においては、Eu の増加に伴い輝度が大きく上昇する。そして、約 6mol% 程度で最大輝度となり、現行品 BD049 に比べると 5%以上の高輝度化が可能である。一方、172nm 励起では、Eu 濃度が 4mol%程度で最大となり、それ以上では Eu の増加に伴い輝度は低下することがわかった。254nm 励起に比べて、172nm 励起では低 Eu 濃度領域において輝度が最大となる。

このデータから考えると、172nm 励起と 254nm 励起での輝度を両立させるためには、Eu 濃度は 3.5~5mol%程度が望ましいと考えられる。

また、Eu 濃度により色度が大きく変化する。図 3-20 に色度の Eu 濃度依存性を示した。図中□は BD049 である。このグラフより、Eu 濃度の増加に伴い、x 値は大きく、y 値は小さくなることがわかる。なお、Gd 量による色度変化は観察されなかった。BD049 では Gd 置換率はゼロであるが YG3-1500 と同様の色度値を有する。今後の液晶 TV に要求される高色再現に向けては、Eu 濃度が高い方が望ましい。

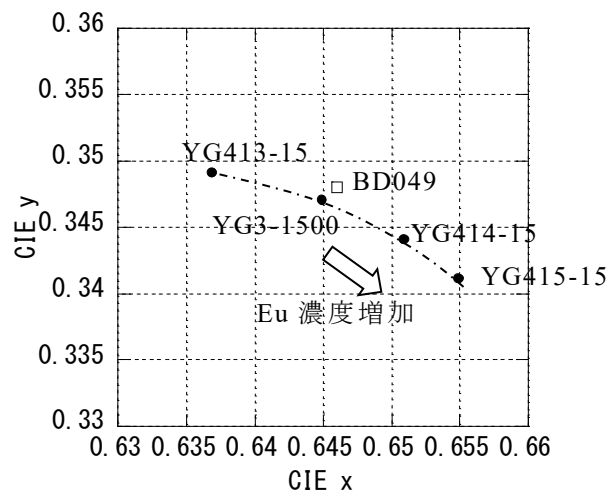
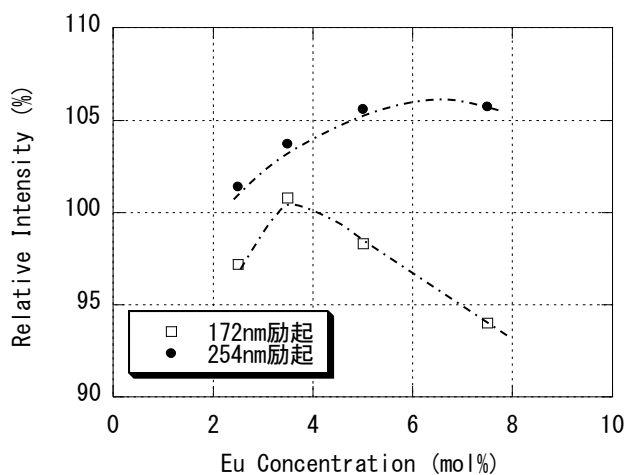


図 3-19 (Y,Gd)₂O₃:Eu 輝度の Eu 濃度依存

図 3-20 (Y,Gd)₂O₃:Eu 色度の Eu 濃度依存

<(Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺の温度特性>

図 3-21 に 254nm 励起及び 172nm 励起における (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺ の温度特性を示した。254nm 励起においては、温度上昇に伴う輝度の変化はほとんどない。CCFL 点灯時の温度 80~100℃でも、室温と同等の輝度が保持される傾向にある。そして、これらの傾向は Eu 濃度にはほとんど関係ない。一方、172nm 励起では、254nm 励起と大きく異なる挙動を示すことがわかった。即ち、172nm 励起においては、温度上昇に伴い相対輝度が低下する（温度消光）傾向にある。さらに、この温度消光は Eu 濃度に大きく依存し、Eu 濃度が大きいほどその輝度低下率は大きい傾向にある。Eu 濃度が 2.5mol% (YG413-1500) と 3.5mol% (YG3-1500) ではほとんど低下しないのに対し、5.0mol% (YG414-1500), 7.5mol% (YG415-1500) では大きく輝度が低下する。特に 7.5mol% では室温で 94% の相対輝度が、100℃ 近傍では 86% まで低下することがわかった。

これらの結果から、CCFL で利用する場合には、Eu 濃度が 3.5mol% 程度が望ましいと考えられる。Eu 濃度が 3.5mol% 程度では、254nm 励起での輝度が現行品 BD049 に比べ 4% 程度高く、また、172nm 励起では BD049 と殆ど同等であり、かつ温度特性が BD049

に比べてよい。

今のところ、これら挙動の詳細なメカニズムは不明であるが、母体結晶中の準位における欠陥が関与していることが考えられる。特に 172nm 励起でこのような温度劣化が生じていることから、蛍光体表面での欠陥が関与している可能性が高いと考えられる。今後、真空紫外領域での励起スペクトルなどを詳細に検討し、メカニズムの解明を進める。

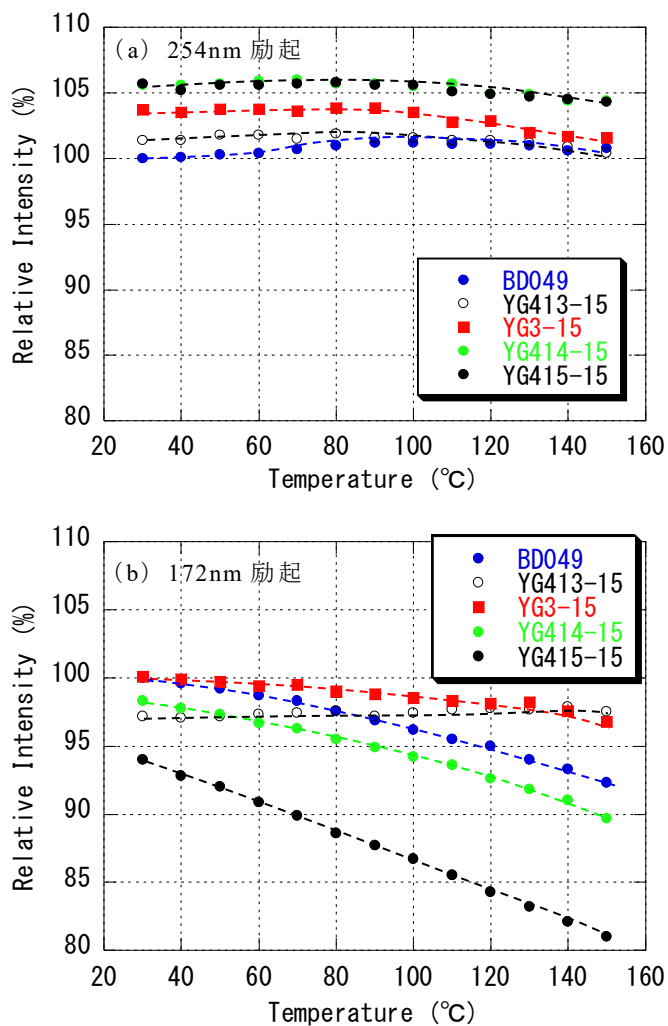


図 3-21 (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺輝度の温度特性

今回の実験結果から Gd を添加することにより温度特性が大幅に改善するという現象は非常に興味深い。これらのメカニズは解明されておらず、今回、熱ルミネッセンス評価を実施した。熱ルミネッセンス評価は、熱刺激による発光を観察することで、その蛍光体が有する欠陥準位を評価する有効な手段の一つである⁴⁾。図 3-22 に示す測定系において、試料を窒素温度まで冷却し、光を一定時間照射する。その後、光照射を停止し、低温から昇温速度を一定にして上げていく過程で発光を観察する。欠陥（トラップ）の有無やその深さ（活性化エネルギーに相当）を調べるのに有効な手段の一つである。低温から昇温速度を一定にした場合の発光を観測し、その温度依存性を示したグロー曲線から欠陥準位の有無やその深さ（活性化エネルギーに相当）を評価できる。

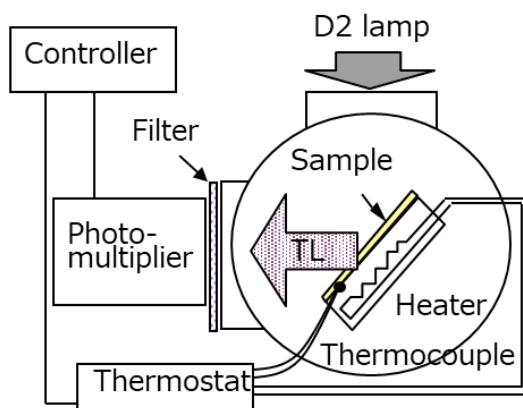


図 3-22 熱ルミネッセンス評価測定系

図 3-23 に熱ルミネッセンス評価（グロー曲線）の結果を示した。図からわかるように、YG3-1500 に比較して現行 BD049 では多くの発光ピークが観察された。このことは、BD049 で YG3-1500 に比較して、母体材料の欠陥準位が多く、温度特性には、これら欠陥準位からの非発光緩和過程が関係している可能性がある。Gd を添加することで、これらの欠陥準位がなくなり、高輝度化と温度特性改善につながった可能性がある。

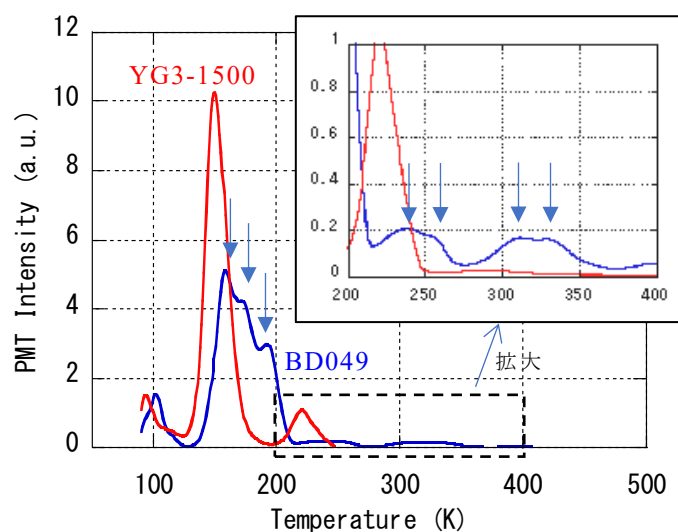


図 3-23 熱ルミネッセンス評価結果（グロー曲線）

<(Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺の最適組成>

発光特性評価と温度特性評価から(Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺の CCFL 向け最適組成として以下のことがわかった。

- (1) 254nm 励起と 172nm 励起での焼成温度依存性から、Y/Gd=1/3 程度が組成として適当である。本組成では、1500℃焼成で 254nm 励起と 172nm 励起での高輝度化を両立できる。
- (2) 254nm 励起と 172nm 励起では、Eu 濃度依存性の傾向が異なり、254nm 励起と 172nm 励起での高輝度化の両立を考えると Eu 濃度は 3.5～5mol%程度が望ましい。
- (3) 温度特性は、254nm 励起においては、温度の上昇に伴い輝度が大きく変化することはない。一方、172nm 励起では温度上昇に伴い輝度が大きく低下する。さらにこの低下率は Eu 濃度が高いほど大きくなる。このことから、Eu 濃度は 3.5mol%程度が望ましい。

以上の結果に基づき CCFL 用蛍光体として、254nm 励起輝度と 172nm 励起輝度を両

立できる YG3-1500 及び YG2-1600 が望ましい組成であると考えた。そして、これら蛍光体を用いた CCFL を試作した。CCFL の試作及び評価については 3.3.4 で述べる。

<(Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺の応答特性>

図 3-24 に(Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺の応答特性評価結果を示した。図では、各蛍光体における定常時の発光強度を 100%とした場合の相対値で示し、データを 10 点間隔でプロットした。時間 t=0msec で励起光源をオンにし、t=25msec で励起光源をオフにしている。また、図では Gd 量の異なる YG1-1500, YG2-1500, YG3-1500 についてプロットした。表 3-13 には、このグラフより得た応答時間 τ_{on} 、 τ_{off} をまとめた。応答時間は相対輝度が 0→90%に変化するまでの時間を τ_{on} 、100→10%に変化するまでの時間を τ_{off} とした。なお、2.1 に述べたように、測定される応答時間には光源の紫外線応答時間（～0.5msec）も含まれるので、ここでは 0.5msec を差し引いた値とした。 $\tau_{on}=2.7msec$ 、 $\tau_{off}=2.1msec$ であり、Gd 置換の効果がわずかに見られた。

本研究では、上記で述べたように Gd で置換することで、Eu 位置の対称性を崩すことによる高速応答化を期待した。しかしながら、Gd を導入することによる応答の改善はわずかであった。この詳細なメカニズムは不明であるが、原因として次のことを考えた。

Gd イオン半径 (0.938 Å) と Y イオン半径 (0.900 Å) との比率が、Eu 位置での結晶構造的な対称性を崩す程度に至らなかったことが考えられる。図 3-25 に示す X 線回折の結果から、①Y は Gd に置換されて結晶内に導入されている、②格子定数は大きくなっている、は確認しており、また、回折ピークの幅が広がっている（ピークのブロード化）ことから、期待通りの格子歪が生じていると推測できる。ただ、この格子歪が、上記の対称性を崩すまでには至らなかった可能性がある。この場合には Gd よりさらに大

きなイオン半径を有する La (1.045 Å) などの導入により高速応答化の可能性が考えられる。また、もうひとつの原因としては、上記で述べたように Eu の発光が主に C₂ 位置に起因するために応答特性を期待ほど改善できなかったことが考えられる。すなわち、C₂ 位置は Gd 導入に関わらず反転中心を有さない位置であるために、Gd の導入による格子歪の影響を受けず、応答速度がほとんど変化しなかったことが考えられる。

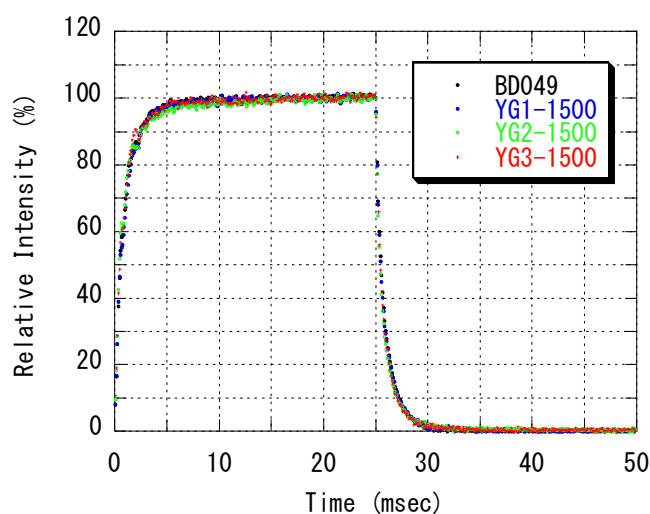


図 3-24 (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺の応答特性

表 3-13 (Y,Gd)₂O₃:Eu³⁺の応答特性

Sample	応答時間	
	τ_{on} [msec]	τ_{off} [msec]
BD049	2.7	2.3
YG1-1500	2.7	2.1
YG2-1500	2.7	2.1
YG3-1500	2.7	2.1

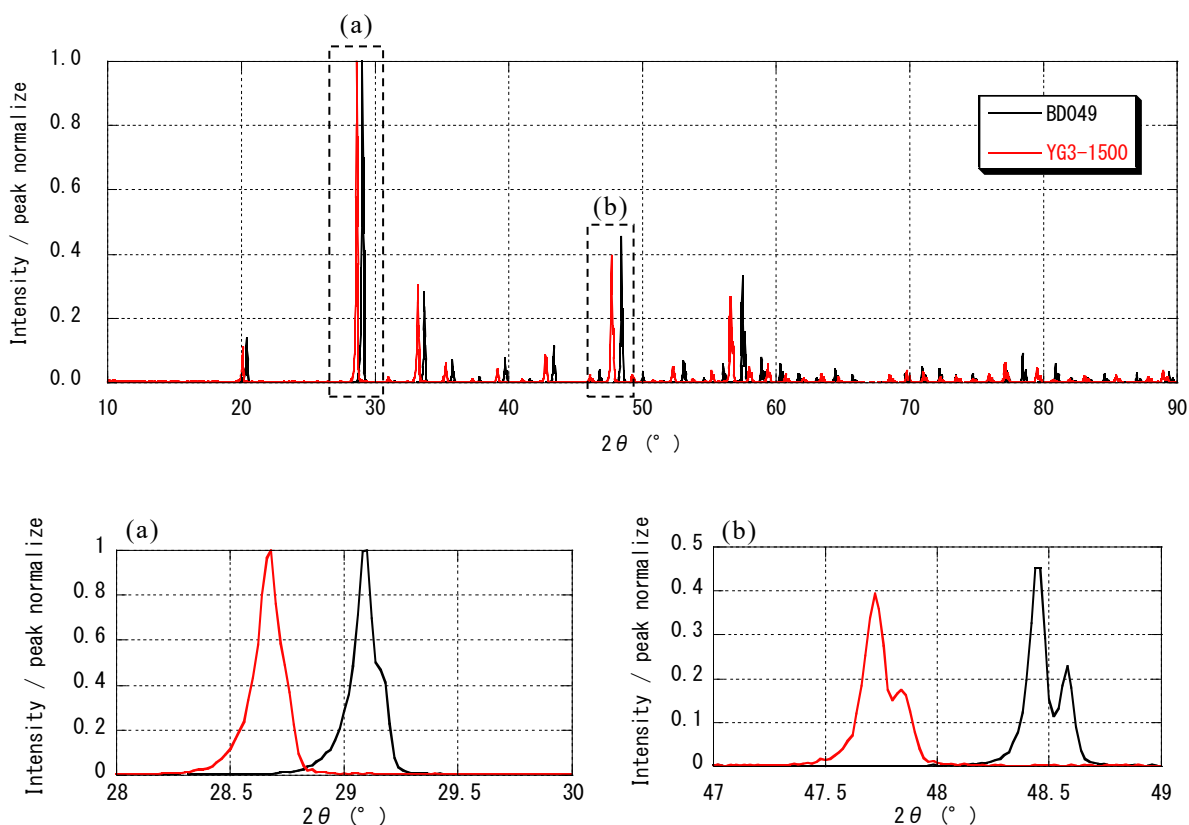


図 3-25 X線回折評価結果（上段：全体結果 $2\theta = 10-90^\circ$ 下段：(a)(b)部分拡大）

3.3.4 (Y,Gd)₂O₃:Eu を用いた CCFL 試作

CCFL 用赤色蛍光体として、BD049, YG2-1600, YG3-1500, YG414-1500 を用い、表 3-14 に示す条件で試作した。YG2-1600, YG3-1500 については、上記で述べたように CCFL での高輝度化が期待できる。また、比較対照として、172nm 励起輝度が低く、温度特性の悪い YG414-1500 を用いた CCFL も試作した。青色蛍光体と緑色蛍光体は現行の BD047 (BAM : KOX 社製)、BD050 (LaPO₄:Tb,Ce : KOX 社製) を用いた。そして、これら CCFL の輝度、光束、寿命について評価した。なお、CCFL の試作及び評価は日立ディスプレイデバイス社に依頼した。

表 3-14 CCFL 試作条件

		仕様
蛍光管		φ 2.6×446 mm
		R : 31.97 [wt%]
塗布組成	蛍光体	G (BD050) : 30.34 [wt%]
		B (BD047) : 37.69 [wt%]
	ビークル	110 [wt%/蛍光体比]
	酢酸ブチル	29 [wt%/蛍光体比]

上記試作 CCFL の輝度・光束評価結果を表 3-14 に、寿命評価結果を図 3-25 に示した。表 3-15 及び図 3-25 に示す輝度は、CCFL 管の封止側 20mm 位置、管中央部、排気側 20mm 位置での輝度を評価し、その平均値を用いている。図 3-25 の縦軸相対強度は、それぞれの CCFL 初期輝度を 100%としている。

表 3-15 CCFL 試作に用いた赤蛍光体材料と発光特性評価結果

Sample	R 蛍光体	相対輝度 [%]	相対光束 [%]
CFL1	BD049	100.0	100.0
CFL2			
CFL3	YG2-1600	104.1	101.7
CFL4	YG3-1500	103.4	101.3
CFL5	YG414-1500	95.6	96.7

本試作により、CFL3、CFL4 においては、現行の CCFL に比較して輝度で 3.4, 4.1%、光束で 1.3, 1.7%の向上を確認した。これは、上記で述べたように 254nm 励起と真空紫外励起での輝度を CCFL 使用温度において、両立できていることによる。一方、CFL5 では現行に比べ輝度・光束とも大きく低下した。これは、表 3-12 に示したように YG414-1500 が 172nm 励起での輝度が低く、また温度特性が悪いために、CCFL 内で発生している 185nm の励起波長を効率良く可視光に変換できていないことによると考えられる。

また、CFL3 と CFL4 の寿命評価では現行品と比較して、殆ど同等の寿命劣化を示す

ことがわかった。これより $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ は、特に CCFL 用蛍光体材料として信頼性についても問題ないと考えられる。

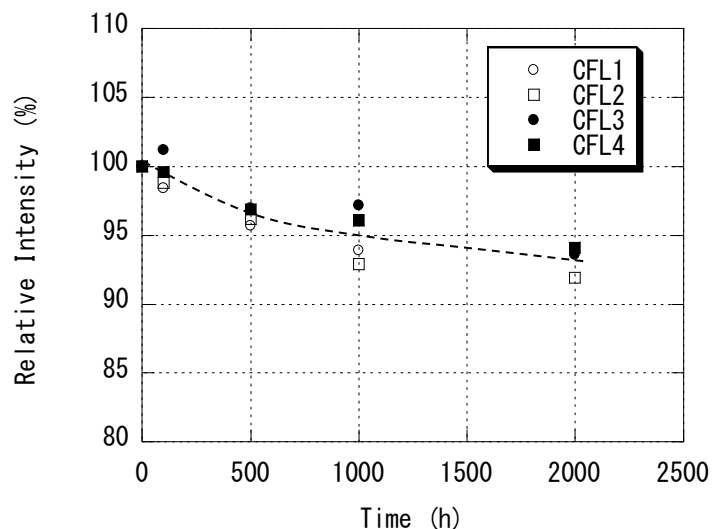


図 3-25 試作 CCFL の寿命評価結果

3.3.5 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ における今後の課題

本研究により、Gd 置換品 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ における 254nm 励起と真空紫外励起評価から、組成を最適化し、現行品より数%高い輝度、光束を有する CCFL を得ることができた。

$(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ における高輝度化メカニズムの詳細については、上記において、Gd 置換による輝度効果を考えたが、現時点ではその詳細なメカニズムは不明である。また、温度特性の Eu 濃度依存性についても、その現象を十分に説明できるモデルを提唱できていない。今後、真空紫外領域での励起スペクトルの詳細な検討などを基に、これらメカニズムの解明を進め、それに基づく高輝度化技術を提案する必要がある。なお、現時点では高輝度化に向けて以下のことを考えており、特に②③が重要である。

- ① 254nm 励起輝度における輝度向上
- ② 真空紫外励起輝度における輝度向上

③ 真空紫外励起における温度消光の抑制

①については、Gd よりさらに大きな La など大きなイオンの導入により、Eu-Eu 間のエネルギー損失抑制による高輝度化が期待できると考えている。また、La 置換により、Gd では観測できなかった応答特性の改善の可能性がある。さらに、蛍光体の表面欠陥を減少させる目的で、粒子表面を平滑化する硼酸処理²⁴⁾、フラックス合成も提案されており、これら手法を適用することで、更なる輝度向上が期待できる。この処理は②についても有効であると考えられる。

③の温度特性改善については、母体材料が異なるが電子線用材料 $Y_2O_2S:Eu^{3+}$ の検討がある¹²⁾。この検討では、詳細なメカニズムは不明であるが、Sm や Nd、Pr を微量添加することにより温度消光を抑制している。従って、 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ についてもこのような微量添加元素により温度消光を改善できる可能性がある。

3.4 結論

3.1 では、今後の高速応答緑蛍光体の開発指針を得る目的で、各種 Tb 付活蛍光体の応答を評価し、CCFL 用高速緑蛍光体の探索を行った。その結果、以下の結論を得た。

- (1) Aluminate 系、Silicate 系、Halide 系、Oxide 系の母体材料を有する Tb 付活蛍光体では、現行品に比べ速い応答特性を有する。特に Halide 系 $LaOCl:Tb$ や Oxide 系 $Y_2O_3:Tb$ では応答時間が 2msec 以下と非常に短い。
- (2) Tb 付活蛍光体では母体材料の組成にほとんど影響されることなく色度はほとんど変化しない。輝度は各蛍光体で大きく異なる。Silicate 系、Halide 系 $LaOCl:Tb$ で相対輝度 70~80% であり、Oxide 系 $Y_2O_3:Tb$ では 30% 以下である。
- (3) 輝度と応答特性の両立を考えると $Y_2SiO_5:Tb$ に代表される Silicate 系と $LaOCl:Tb$ が有望である。

- (4) 母体結晶中の Tb 位置対称性（反転中心の有無）と応答時間との間に相関が見られ、反転中心を持たない場合に $\tau_{off}=4\sim 6\text{msec}$ 程度の比較的短い応答時間が得られる傾向にある。

今後の高速緑蛍光体の開発は、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ に代表される Silicate 系と $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ に注目し、その高速応答化と高輝度化を進めることが必要である。

3.2 では、CCFL 内で発生する紫外線の放射特性に着目して、現行の $\text{LaPO}_4:\text{Tb,Ce}$ （略号 LAP）の組成比について再検討した。これにより、以下の結論を得た。

- (1) Ce/Tb 比 1.6 から 1.7 で、Tb 量を増加させた新しい組成比を有する LAP を合成し、254nm 励起、172nm 励起で現行品 BD050 を超える輝度を得た。さらに、これまでに蛍光体メーカーから入手した LAP 以上の輝度を有する LAP を得た。輝度は、室温において、現行品 BD050 に比べ、254nm 励起では約 9%、172nm 励起では約 2%向上できた。
- (2) 上記組成では現行品より Ce 量が増加するため、温度消光が懸念された。しかし、CCFL 温度範囲（60～100℃）では、温度消光は観測されず、現行品より高い輝度を得られることがわかった。60℃において現行品 BD050 に比べ、254nm 励起では約 9%、172nm 励起では約 3%向上できた。
- (3) 現行品 BD050 に比べ CCFL 温度範囲において温度依存性が小さく、CCFL 管軸方向での温度分布に起因する輝度分布や色度分布の抑制を期待できる。

上記結果から、これら新組成比 LAP では、254nm 励起輝度と真空紫外線励起輝度を両立させることが可能であり、CCFL に適用することで CCFL の高輝度化を期待できる。

3.3 では、CCFL 内で発生する紫外線の放射特性に着目して、 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ の発光特性と温度特性について検討した。 $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ は、現行品赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の Y 部を Gd で置換した材料である。これら検討より、以下の結果を得た。

- (1) 254nm 励起と 172nm 励起での焼成温度依存性から、 $Y/Gd=1/3$ 程度が組成として適当である。本組成では、1500°C 焼成で 254nm 励起と 172nm 励起での高輝度化を両立できる。
- (2) 254nm 励起輝度と 172nm 励起輝度では、Eu 濃度依存性の傾向が異なり、254nm 励起と 172nm 励起での高輝度化の両立を考えると Eu 濃度は 3.5~5mol%程度が望ましい。
- (3) 温度特性については、254nm 励起において、温度の上昇に伴い輝度が大きく変化することはない。一方、172nm 励起では温度上昇に伴い輝度が大きく低下する。さらにこの低下率は Eu 濃度が高いほど大きくなる。254nm 励起と 172nm 励起での高輝度化の両立を考えると、Eu 濃度は 3.5mol%程度が望ましい。
- (4) Gd 置換により、応答特性の改善がわずかに見られた。 $\tau_{on}=2.7msec$ 、 $\tau_{off}=2.1msec$ である。

また、上記結果から 254nm 励起輝度と真空紫外励起輝度を両立できる組成を有する $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ を用いて、CCFL を試作し特性を評価した。その結果、現行品に比較して、輝度 4.1%、光束 1.7%の向上を確認した。

参考文献

- 1) 星名輝彦：希土類イオンのルミネッセンス：SONY RESEARCH CENTER REPORTS SUPPLEMENT (1983)
- 2) B. R. Judd：Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions：Phys. Rev., 127, p750 (1962)
- 3) G. S. Ofelt：Intensity of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions：J. Chem. Phys., 37, p511 (1962)
- 4) 蛍光体同学会編：蛍光体ハンドブック：オーム社 (1987)
- 5) 日立製作所社内研究報告：松清、山本、森田、上原：緑色蛍光体 $\text{InBO}_3:\text{Tb}^{3+}$ における輝度劣化機構：(中研) 研報 第 17487 号 (1987)
- 6) Rose C. L. Mooney：X-ray Diffraction Study of Cerous Phosphate and Related Crystals：Acta Cryst., 3, p337 (1950)
- 7) Wyckoff：Crystal Structure vol.3：Interscience Publishers, Inc. (1965)
- 8) 桐山良一：構造無機化学 I：共立出版 (1953)
- 9) G. Burns (寺内暉、中村輝太郎 訳)：バーンズ固体物理学 結晶としての固体：東海大学出版 (1993)
- 10) N. Yokosawa, E. Nakazawa：The Excitation Processes of Sensitized Luminescence in $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}^{3+},\text{Gd}^{3+}$ Phosphors：Jpn. J. Appl. Phys., 42, p7373 (2003)
- 11) 例えば、日立製作所社内研究報告：今村、椎木、小松：デジタル放送対応投射管用緑蛍光体 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb}$ の開発及び製品適用：(日研) 研報 第 37411 号 (2000)
- 12) 日立製作所社内研究報告：松清、西川： $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 蛍光体の温度消光に及ぼす希土類添加の影響：(日立 DP) 研報 第 7438 号 (1999)

- 13) 山元明、上田恭太：プラズマディスプレイ用蛍光体：Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, 11, p410 (2004)

第 4 章 高性能 CCFL の設計

4.1 高性能 CCFL に向けた課題とその対応策

本章では、第 2 章、第 3 章で得られた結果及び結論に基づき、高輝度化と高速応答及び色度変化抑制を両立する大画面 LCD 向け CCFL について検討する。第 1 章でも述べたように、CCFL の大きな課題は、①高速応答化と、②高輝度化である。さらに、第 2 章で新たな課題として見えたブリックバックライト方式での③色度変化抑制である。これら 3 つの課題を同時に解決するために、以下 3 つの手段に着目した。

- (1) Tb 付活混合緑色蛍光体の適用
- (2) 赤色蛍光体 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ の適用
- (3) CCFL 管電流調整駆動の提案

上記 (1) では、3.1 で探索した高速応緑色蛍光体を用いることを基本に、3.2 で得られた高輝度 LAP (BD256) を混合することで、緑色蛍光体の高速応答化と高輝度化の両立を考えた。(2) については、3.3 で検討した赤色蛍光体 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ の高輝度化技術を適用する。また、(3) については、2.1 で抽出したブリックバックライト方式での新たな課題、特に輝度立下り時の色度変化に対応するため、新規に CCFL の管電流を制御することで蛍光体輝度応答特性を調整できる技術を提案し、その適用について検討した。これら 3 つの手段を同時に組み合わせた CCFL を採用することにより、上記①②③の課題に対応できる高性能 CCFL を設計できる。以下、(1) と (3) に関して詳細を述べる。(2) については、3.3 の結果をそのまま適用することとなる。

4.2 混合緑色蛍光体による高速応答化と高輝度化の両立

3.1 で検討した結果をもとに、Tb 付活蛍光体の中で、比較的応答特性のよい材料を、

3.2 で検討した高輝度 LAP (BD256) に混合することで、輝度と高速応答を両立できる。その候補となる混合緑蛍光体を表 4-1 にまとめた。ここで、Tb 付活の緑色蛍光体に限定した理由は、3.1 でも述べたように、Tb 付活の緑色蛍光体では、その発光スペクトルは母体材料にほとんど影響しないため、混合することによる緑色の色度変化が殆どないということである。人間の視覚検知限界 ($\Delta u'v' < 0.02$) であり、混合蛍光体の色度変化を、この検知限界以下に抑制することで、光源としての色度設計が容易である。

表 4-1 の G1 は、3.2 で検討した高輝度 $\text{LaPO}_4:\text{Tb}_2\text{Ce}$ (BD256) である。一方、G2 として記載した緑色蛍光体は、それぞれ 3.1 での高速応答材として探索した材料である。これら高速応答の蛍光体を混合することによって、輝度の低下を抑えつつ、緑色の応答速度を改善できることが期待できる。これら混合蛍光体における輝度と高速応答を両立できる混合比を検討した。

LCD における動画評価の結果から、現在の 60Hz 表示では、その 1/4 の時間だけ点灯した場合 (Duty 25%) には動画質の劣化は人間の視覚で検知できないと報告されている。このことから輝度の立ち上がり及び輝度の立下り時間は、少なくとも 4.2msec 以下であることが望ましい。この立下り時間に励起光源の立下り時間 0.5msec が含まれることを考えると、蛍光体単独としては、約 3.7msec 以下であることを一つの目標とした。さらに、人間の視神経のパルスは、1 秒間に 300 回出力されることを考えると、輝度立ち上がりと立下り時間がそれぞれ 3msec 以下であることが望ましい。

混合緑色蛍光体の応答時間の目標値として 3.7msec 以下を満足する G1/G2 混合比率を検討した。これから求められる G1/G2 混合比は表 4.1 に記載した通りである。さらにこの時の相対輝度を右欄に記載した。図 4-1 と図 4-2 に、複合則から計算した混合緑色蛍光体の発光スペクトルと応答特性を示した。表 4-1 に示したように、応答特性を優先パラメータとして算出すると、輝度は 10~30%程度低くなってしまう。

CCFL では 1.2 でも述べたように、RGB の 3 色の蛍光体を混合し、これをガラス管内壁に塗布することで蛍光膜を形成する。したがって、蛍光体全体の白色光の輝度として考えることとした。混合緑蛍光体だけでは、輝度と応答速度の両立は困難であるが、3.3 の検討で得られた高輝度赤色蛍光体を活用することで、混合緑色蛍光体の添加量を増やすことができる。すなわち、CCFL としての白色色度のバランスを一定に保つことを考えると、赤色蛍光体の輝度向上分に対応して、赤色蛍光体の量を減らし、緑蛍光体量を増やす必要がある。表 4.1 に記載の GM1, GM2 の混合緑蛍光体については、高速応答化を目的に混合したことにより、輝度が約 10%不足しているが、3.3 で開発した赤色蛍光体と組み合わせることで、CCFL としての白色色度の変化を最大限抑制し、輝度と応答を両立できることが期待できる。これにより、上記 CCFL 課題の①②の実現が期待できる。

表 4-1 混合緑蛍光体

	G1	G2	混合比率 G1/G2 (%/%)	応答特性 τ_{off} (msec)	輝度特性 (%)	備考
Ref.	LaPO ₄ :Tb,Ce	—		6.3	100	現行 BD050
	LaPO ₄ :Tb,Ce ^{*1}	—		6.3	109.4	BD256
GM1	LaPO ₄ :Tb,Ce ^{*1}	Y ₂ SiO ₅ :Tb,Ce	24/76	3.7	88	
GM2	LaPO ₄ :Tb,Ce ^{*1}	LaOCl:Tb,Ce	48/52	3.7	93	

*1 : 3-2 で検証した BD256

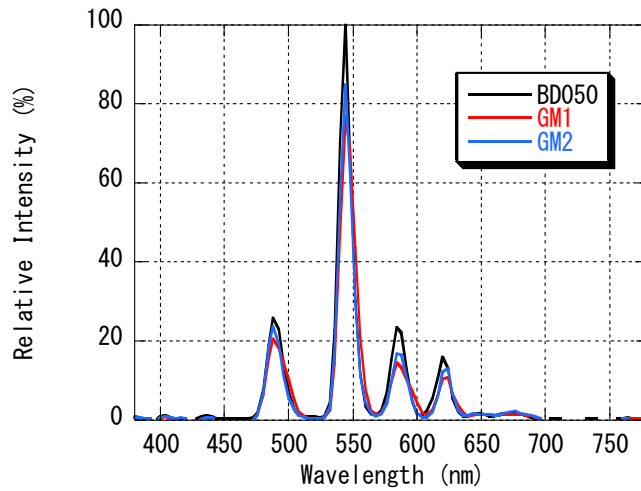


図 4-1 混合緑蛍光体の発光スペクトル（計算値）

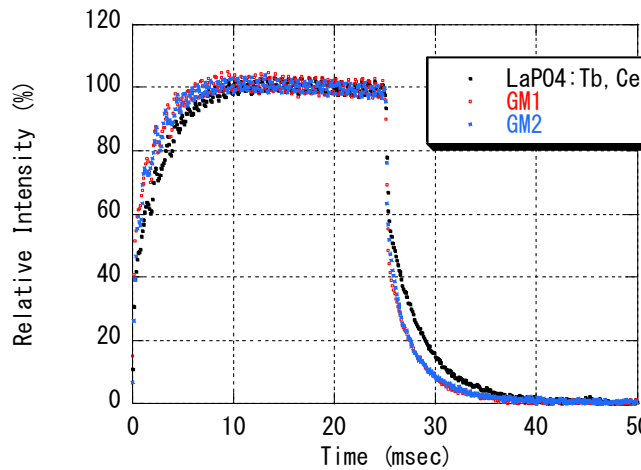


図 4-2 混合緑蛍光体の応答特性（計算値）

4.3 管電流制御による色度変化抑制

課題③の解決には、RGB 蛍光体の応答速度を一致させることによって実現できると考えられる。RGB 蛍光体の中でも青色蛍光体の応答速度は 2.1 でも述べたように応答時間として 0.1msec 程度である。一方、赤色蛍光体は 2msec 程度、さらに緑色蛍光体は、4.2 の混合蛍光体を利用することを考えても 3.7msec 程度である。CCFL の特性を考えれば、これら緑色蛍光体と赤色蛍光体の応答速度を青色蛍光体の応答速度まで高速化することが望ましいが、3.1 などでも述べたように、他の色特性なども含めて考え

た場合に、材料のみで対応することは、非常に困難である。

ここでは、要素検討の位置づけとして、応答時間を最も遅い蛍光体の特性に合わせることで、③の課題を解決することを考えた。この節では、蛍光体材料だけでなく、CCFL 駆動面からも本課題の解決策を考え、一つの手段として、図 4-3 に示す管電流制御により色度変化を抑制する手段を提案する。本節では、本アイデアの検証と、その可能性を検討する。

評価には 18 インチモニタ用バックライトを使用し、インバータのみ改良して、図 4-3 に示すような電流波形を出力できるインバータを試作した。インバータ回路内にコンデンサを付加し、容量 C と抵抗 R により電流振幅を指数関数的に減衰させる。時定数は容量と抵抗値で調整した。なお、改良は日立メディアエレクトロニクス社に依頼した。通常のブリンクバックライト用のインバータでは、Blink signal がオフになった時点で、管電流もゼロとなる。

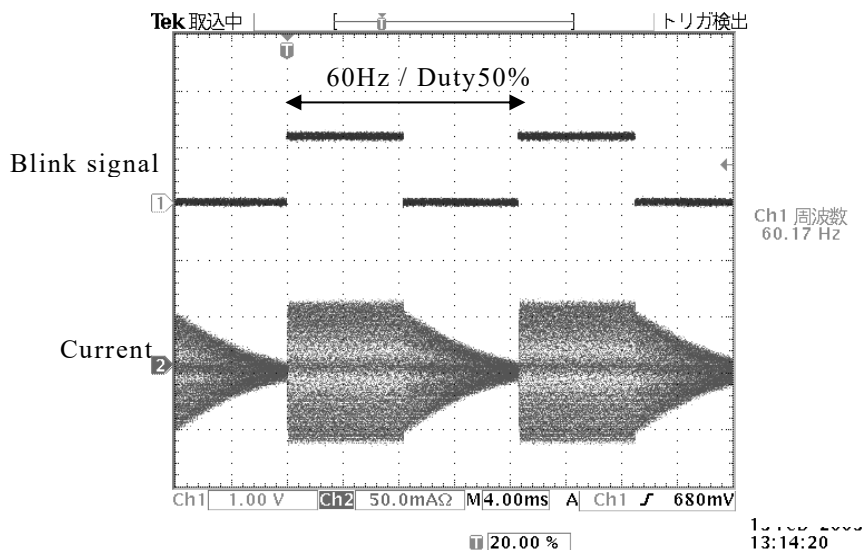


図 4-3 電流減衰駆動における管電流波形

このような管電流波形とすることで色度変化を抑制することが可能である。ブリン

ク信号のオフタイミングと同時に電流の振幅を減衰させる。そして、この減衰時定数は、青色蛍光体の応答時定数より長く、かつ、緑色蛍光体の応答時定数より短く設定する。これにより、緑色蛍光体はその応答時定数により輝度が減衰していくが、青色蛍光体は電流振幅の減衰に応じて輝度が減衰する。すなわち青色蛍光体の輝度応答特性を緑色蛍光体の輝度応答特性に合わせることで、色度変化を抑制する手法である。

図 4-4 に、この管電流波形を用いた場合の、CCFL の各色の輝度応答を評価した結果を示す。輝度応答の評価は 3 章で述べたとおりである。駆動は 60Hz で Duty50%とした。なお、バックライトからの光を CF (Color Filter) により分光して光電子増倍管で測定した。この結果からわかるように、青色の輝度応答を遅くすることができ、各色での輝度応答特性を合わせられていることがわかる。また、このデータを用いて計算した 1 フレーム内での色度変化を図 4-5 に示す。これより、2.1.5 で述べた従来の色度変化 (図 2-11) に比べて大きく抑制できていることがわかる。従来駆動では、 $\Delta(u', v')$ は最大で 0.122 のずれを生じていたが、本駆動においては、 $\Delta(u', v')$ は 0.032 と 1/4 程度に小さくできた。人間の検知限界 ($\Delta(u', v') \leq 0.02$) までは抑制できていないが、従来に比べ大幅に色度変化を抑制できている。

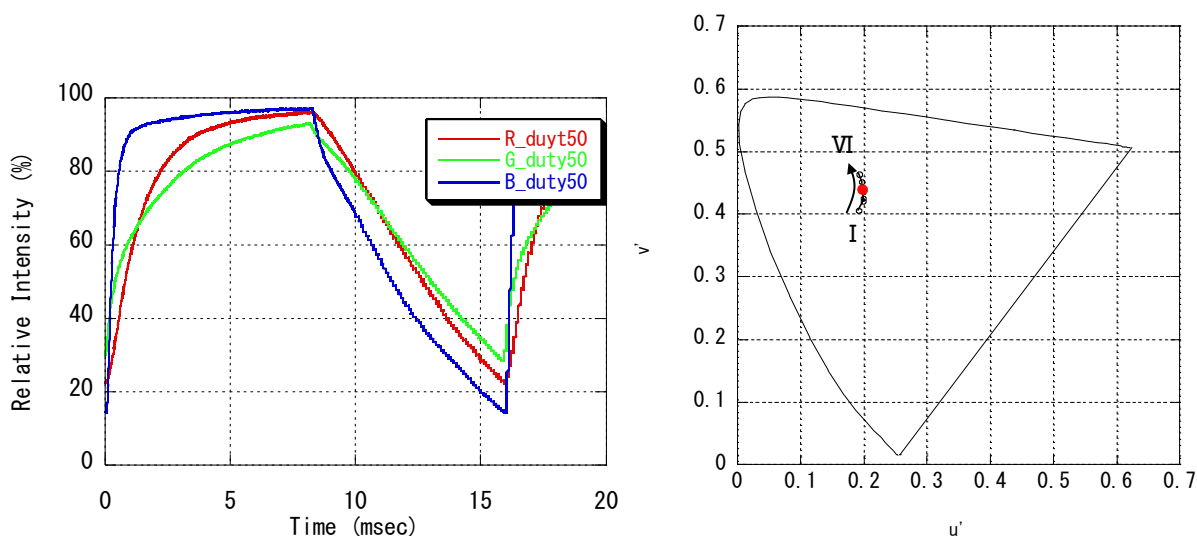


図 4-4 電流減衰駆動における各色輝度応答特性 図 4-5 1 フレーム内での色度変化

次に、実際の 18 インチモニタ（日立製作所製）を改造し、本駆動の効果を目視で評価した。評価のための画像源としては、黒背景上で白い物体が移動する画像を用いた。評価の結果、明らかに移動体端部の色付きが抑制され、本駆動の効果を確認できた。

本検討では、要素検討として、管電流を調整することで、蛍光体の応答特性を調整できることを実証した。管電流による調整の原理から考えると、①立上り時の応答を高速化/低速化できる、②立下り時の応答を低速化できる（高速化は不可）。すなわち、立下り時の高速化は、蛍光体材料の応答特性が限界であり、それ以上に特性をよくすることはできない。先にも述べたように、人間の視神経の反応速度（ $300\text{Hz}=3.3\text{msec}$ ）から考えると、少なくとも応答特性は、その 3.3msec 近傍までもっていくことが望ましく、特に緑蛍光体の応答特性（立下り）が課題となる。管電流駆動の原理からすると、管電流駆動だけでは解決できず、3.1 で述べた緑色蛍光体材料そのものの高速応答化に向けた材料開発が必要となる。

4.4 今後の光源開発

LCD における CCFL の世界的な市場は、①Rohs 指令などの水銀規制、②LED 光源の性能向上、によって、2010 年以降は縮小している状況である¹⁾。一部の市場で CCFL の利用はあるものの LCD バックライトとしての CCFL の新規開発は殆どなされていない。しかし、最近のバックライト光源のスペクトルから判断すると、RGB 3 種類の LED を組み合わせた白色光源ではなく、青色 LED と、それを励起源とする緑色蛍光体（ SiAlON:Eu ）、赤色蛍光体（ $\text{K}_2\text{SF}_6:\text{Mn}$ ）を組合せた白色光源となっている^{2,3)}。これら蛍光体の高輝度化や高速応答化については、本研究の考え方や材料開発指針が適用できる。また、最近では高効率な紫外線 LED の開発も進んでおり³⁾、これらを励起源

として用いることで、従来の蛍光体を含め、蛍光体材料の選択肢幅が広がることから、本研究の成果、あるいは検討結果を適用することができる。

また、蛍光体には、母体材料、発光中心ともに、希土類金属が利用されることが多い。本研究で取り扱った材料で言えば、Y、Eu、La、Ce、Tb が希土類金属となる。これら希土類は、世界的にも原産地が限定的であり、また、生産量も一般の化学材料に比較すると非常に少ない。2015 年の JOGMEC の資料⁵⁾では、2014 年度の希土類の生産量は酸化物換算として、23,870 ton であり、そのうちの約 3% (約 716 ton) が蛍光体材料としての用途である。希土類の世界的な埋蔵量としては、130,000,000 ton (酸化物換算) と言われているが、そのうちの約 45% が中国であり、その依存度が危惧されている。実際、2011 年前後には中国での世界的な供給制限により希土類の単価が約 10 倍まで高騰したこともある。この特定産出国への依存による供給不安や価格高騰への懸念から、世界的に希土類供給源の多角化の重要性が認識され、徐々にその多角化の進展はあるが、抜本的な改善には至っていない。このような状況の中では、蛍光体開発としては、蛍光体材料の発光効率を高めて、実質的な蛍光体の使用量を減らしていくことが重要な開発であり、これが研究開発としての動機の一つとなる。

4.5 結論

本章では、第 2 章及び第 3 章で得られた結果をもとに、動画対応 LCD 向け CCFL の課題、すなわち高輝度化、高速応答化、色度変化抑制、を同時に解決できる可能性のある CCFL 設計について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 高輝度 $\text{LaPO}_4:\text{Tb,Ce}$ に高速応答可能な $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb,Ce}$ もしくは $\text{LaOCl}:\text{Tb,Ce}$ を混合した混合緑蛍光体を適用することで、輝度低下を最小限に抑制しつつ、緑

色蛍光体の高速応答化、すなわち CCFL の高速応答化が可能である。

- (2) 現行赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu$ の Y の一部を Gd に置換した高輝度 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ を適用することで、従来より赤色蛍光体の混合量を低減でき、その分、上記の混合緑色蛍光体混合量を増量できることから CCFL としての高輝度化が期待できる。
- (3) 管電流制御駆動により、青色蛍光体の応答速度を遅延化させることで、3 色 RGB 蛍光体の応答特性を一致させることができる。これにより、ブリンク時の色度変化を抑制することができる。

今回の検討では、4.1 で述べた 3 つの手段を同時に適用した CCFL の試作と、その評価については実施していないが、各要素技術の効果及びその検証は実施した。これら 3 つの手段を適用することで、高輝度、高速応答、色度変化抑制、を同時に解決できる CCFL の設計指針を見出した。大画面動画対応 LCD 用光源として十分に適用できると考えられる。

参考文献

- 1) EE Times Japan, <https://eetimes.jp/ee/articles/2004/03/news033.html> (閲覧 2021.5.7)
- 2) 戸田健司：レーザー励起、マイクロ LED に適した酸化物、窒化物、フッ化物、量子ドット蛍光体の設計思想と機能を引き出す最新合成法のノウハウ：R&D 支援センター セミナーテキスト (2019.8)
- 3) 楠木常夫：蛍光体による液晶ディスプレイの広色域化：映像メディア学会誌 Vol. 69, No. 8, p807 (2015)
- 4) 平山秀樹：高効率・深紫外線 LED の普及に向けて：JST 新技術説明会資料 (2018.1)
- 5) 小口朋恵：レアアースの最新動向：JOGMEC 平成 27 年度 (第 5 回) 金属資源セミナー (2015.8)

第 5 章 結 論

本論文では、動画対応の大画面・高画質 LCD に対応する高性能 CCFL の提案を目的に、CCFL の発光特性を把握し、それを踏まえて蛍光体の高速応答材探索、および高輝度化開発を検討した。また、それら結果をもとに、高性能 CCFL を実現できる構成について検討した。本論文はこれらの研究成果をまとめたものである。全体を 5 章で構成し、各章での結論を以下にまとめる。

第 1 章では、本研究の対象である LCD 用光源 CCFL の技術背景、構成及び、その課題について述べた。また、本研究における取り組み、本論文の構成を明確にした。

第 2 章では、LCD 動画性能を向上する上で必須となる CCFL 高速応答化技術の確立を目指し、まずは現行 CCFL の輝度応答特性に関わる因子の抽出と、その定量化を行った。さらに、輝度応答特性に起因する色度変化を新しい課題として抽出した。また、CCFL 高輝度化の足掛かりとなる CCFL 用蛍光体の開発指針を明確にする目的で、CCFL 管内で発生する各種紫外線の蛍光体発光特性に対する寄与率について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) CCFL 管内で発生する紫外線応答は立上り、立下りとも時定数は約 0.2msec であり、通常使用する CCFL の周囲温度や Duty では、ほとんど変化しない。
- (2) 青色蛍光管の応答は紫外光応答時定数と同じであり、青色蛍光体の応答は非常に速い。従って、CCFL における青色の応答は紫外光応答特性で決まる。赤色蛍光管、緑色蛍光管ではそれぞれ応答時定数は 1msec、3msec である。紫外光応答時定数より長く、CCFL における赤色及び緑色の応答は、蛍光体応答特性

で決まる。これらの時定数は、通常使用する CCFL の周囲温度や Duty では、ほとんど変化しない。

- (3) CCFL の応答特性は、最も応答の遅い緑色蛍光体の応答特性で決まり、CCFL の高速応答化には緑色蛍光体の高速応答化が必要である。
- (4) CCFL の輝度応答に起因する色度変化は、輝度立下り時に最大で $\Delta u', v' = 0.12$ のずれを生じ、緑色側にずれる。これは緑色蛍光体の応答特性が影響するものであり、高速緑色蛍光体の開発により改善すると期待できる。
- (5) 蛍光体発光に関わる CCFL 内で発生する紫外線には大きく 2 種類(185, 254nm) あり、185nm 紫外線励起の寄与は非常に大きく、その寄与率は 40~50% である。254nm 紫外線励起の寄与率は、その残り分 50~60% である。185、254nm 紫外線以外の紫外線(297, 313, 365nm 紫外線)の放射は、各々 254nm 紫外線の約 2% と非常に小さく、蛍光体発光特性にほとんど寄与しない。CCFL 用蛍光体開発は、254nm 紫外線励起での発光特性に加え、185nm 紫外線(真空紫外線)励起での発光特性も考慮する必要がある。

第 3 章では、第 2 章で得られた結果に基づき、蛍光体材料の検討及び開発を行った。特に高速応答可能な緑色蛍光体の探索、真空紫外線励起も考慮した現行緑色蛍光体 $\text{LaPO}_4:\text{Tb,Ce}$ (略 LAP) および現行赤色蛍光体 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の高輝度化について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 高速応答緑色蛍光体探索に関し、Aluminate 系、Silicate 系、Halide 系、Oxide 系の母体材料を有する Tb 付活蛍光体では、現行品に比べ速い応答特性を有する。特に Halide 系 $\text{LaOCl}:\text{Tb}$ や Oxide 系 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Tb}$ では応答時間が 2msec 以下と非常に短い。ただし、輝度は各蛍光体で大きく異なる。Silicate 系、Halide 系 $\text{LaOCl}:\text{Tb}$

で相対輝度 70～80%であり、Oxide 系 $Y_2O_3:Tb$ では 30%以下である。輝度と応答特性の両立を考えると $Y_2SiO_5:Tb$ に代表される Silicate 系と $LaOCl:Tb$ が有望である。

- (2) 高速応答緑色蛍光体探索に関し、母体結晶中の Tb 位置対称性（反転中心の有無）と応答時間との間に相関が見られ、反転中心を持たない場合に $\tau_{off}=4\sim 6msec$ 程度の比較的短い応答時間が得られる傾向にある。
- (3) 現行緑色蛍光体 LAP 組成に関し、Ce/Tb 比 1.6 から 1.7 で、Tb 量を増加させた新しい組成比を有する LAP を合成し、254nm 励起、172nm（真空紫外線）励起で現行品を超える輝度を得た。さらに、これまでに蛍光体メーカーから入手した LAP 以上の輝度を有する LAP を得た。輝度は、室温において、現行品 BD050 に比べ、254nm 励起では約 9%、172nm 励起では約 2%向上できた。
- (4) 上記組成では現行品より Ce 量が増加するため、温度消光が懸念される。しかし、CCFL 温度範囲（60～100℃）では、温度消光は観測されず、現行品より高い輝度を得られることがわかった。60℃において現行品 BD050 に比べ、254nm 励起では約 9%、172nm 励起では約 3%向上できた。
- (5) 現行品赤色蛍光体 $Y_2O_3:Eu^{3+}$ の Y 部を Gd で置換した $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ の発光特性と温度特性に関し、254nm 励起と 172nm 励起での焼成温度依存性から、Y/Gd = 1/3 程度が組成として適当であり、254nm 励起と 172nm 励起での高輝度化を両立できる。また、254nm 励起輝度と 172nm 励起輝度では、Eu 濃度依存性の傾向が異なり、その高輝度化の両立と温度特性を考えると Eu 濃度は 3.5mol% 程度が望ましい。また、Gd 置換による応答特性の改善がわずかに見られ、 $\tau_{on}=2.7msec$ 、 $\tau_{off}=2.1msec$ である。

第4章では、第2章及び第3章で得られた結果をもとに、動画対応 LCD 向け CCFL の課題、すなわち高輝度化、高速応答化、色度変化抑制、を同時に解決できる可能性のある CCFL 設計について検討した。その結果、以下の結論を得た。

- (1) 高輝度 $\text{LaPO}_4:\text{Tb,Ce}$ に高速応答可能な $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Tb,Ce}$ もしくは $\text{LaOCl}:\text{Tb,Ce}$ を混合した混合緑色蛍光体を適用することで、輝度低下を最小限に抑制しつつ、緑色蛍光体の高速応答化、すなわち CCFL の高速応答化が可能である。
- (2) 現行赤色蛍光体 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ の Y の一部を Gd に置換した高輝度 $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ を適用することで、従来より赤色蛍光体の混合量を低減でき、その分、上記の混合緑色蛍光体混合量を増量できることから CCFL としての高輝度化が期待できる。
- (3) 管電流制御駆動により、青色蛍光体の応答速度を遅延化させることで、3色 RGB 蛍光体の応答特性を一致させることができる。これにより、ブリンク時の色度変化を管電流で制御できることを示した。
- (4) 以上、3つの手段を同時に適用することで、高輝度、高速応答、色度変化抑制、を同時に解決できる CCFL の設計指針を見出した。

また、第4章では、現在の LCD 用光源を取り巻く環境を踏まえ、今後の光源開発についても述べた。

最後に、第5章では、第1章から第4章を総括した。

謝 辞

本論文を結ぶにあたり、多くの方々のご指導、ご鞭撻を頂き、ここに本論文をまとめることができましたことを深く感謝いたします。本論文の執筆にあたり、指導教官として大変多くのご支援とご指導を頂きました、横浜国立大学大学院理工学府 化学・生命系理工学専攻 羽深等教授に深く感謝申し上げます。また、本論文の作成にあたり、審査員としてご指導とご助言を頂きました、横浜国立大学大学院理工学府 化学・生命系理工学専攻 奥山邦人教授、岡崎慎司教授、金井俊光准教授、相原雅彦講師に深く感謝申し上げます。

本研究は、(株)日立製作所 日立研究所において、液晶表示装置の動画性能向上を目的とした光源及びその構成部材である蛍光体材料の研究開発の中で行った内容をまとめたものであり、この推進に際し、非常に多くの方々にご指導とご助言を頂きました。当時所属の画像デバイス研究部の方々に深く感謝いたします。特に、本研究を具体的に推進するにあたり、有益なご討論とご助言、また実験にご協力頂きました、椎木正敏氏、岡崎暢一郎博士、今村伸氏、小松正明氏、青野義則氏、鈴木輝喜氏、井上亮博士に深く感謝いたします。また、液晶表示装置用光源の試作や製品に関するご議論を頂きました(株)日立ディスプレイデバイスズ 渡辺尚光氏に深く感謝いたします。

さらに、この博士課程入学への機会を与えて頂くとともに、会社業務と博士課程の両立に関して多くのご配慮を頂きました日立金属(株) グローバル技術革新センター 井上謙一氏、佐野博久氏、山本恒典博士、山浦秀樹博士、島田武司博士、村上元博士、大沼寛氏に深く感謝いたします。そして、先端材料開発部機能性セラミックスグループ及び関係部署の方々に深く感謝いたします。

最後に、常に応援と励ましの言葉をくれた妻と家族に心から感謝します。

研究業績

既公表論文

1. K. Okishiro, S. Imamura, M. Shiiki, C. Okazaki; Characterization of High Luminance Red Phosphor (Y,Gd)₂O₃:Eu for CCFL; ECS Trans.2009 16 (31) (2009)

講演発表

1. K. Okishiro, S. Imamura, M. Shiiki, C. Okazaki; Characterization of High Luminance Red Phosphor (Y,Gd)₂O₃:Eu for CCFL; Poster #3228, 214th ECS Meeting (Honolulu) (2008)

登録特許

1. K. Okishiro, Y. Aono, M. Komatsu, M. Shiiki: LIQUID CRYSTAL DISPLAY: US7916115 (2011.3.29)
2. 沖代 賢次、今村 伸、椎木 正敏：液晶表示装置：特許 4310243 号（2009.5.15）（米国特許 US8183758（2012/5/22））
3. K. Okishiro, M. Shiiki: LIQUID CRYSTAL DISPLAY DEVICE: US7940354(2011.5.10)
4. 沖代 賢次、椎木 正敏：液晶表示装置：特許 4892230 号（2011.12.22）（米国特許 US7466375（2008/12/16））