新赤色長残光蛍光体

New Red Long Persistence Phosphor

村崎 嘉典
Yoshinori Murazaki

荒井 清隆
Kiyotaka Arai

一ノ宮 敬治
Keiji Ichinomiya

◀キーワード：赤色蛍光体，蓄光蛍光体，残光，長残光蛍光体

1. はじめに

長残光蛍光体は夜光塗料の一種である。従来、夜光塗料といわれていた物質には自発光塗料と蓄光（長残光蛍光体）塗料の2種がある。自発光塗料は、その励起エネルギーを外部から求めず、それ自体に含まれる放射性物質の放射エネルギーによって、常時一定の発光を呈するものである。蓄光塗料（長残光蛍光体）は太陽光や蛍光灯などの外部エネルギーにより励起され、励起停止後に暫時光エネルギーとして放出する物質である¹⁾。本稿では、長残光蛍光体の現状と新しく開発した赤色長残光蛍光体について述べる。

2. 長残光蛍光体の現状

長残光蛍光体は1000年も昔に日本人が造ったと想像される話が中国の記録に残っている。工業的に製造、利用されるようになったのは、20世紀に入ってからであり、主として軍事用途に利用されていた¹⁾。その後数十年にわたり、実用化された主要な長残光蛍光体は硫化物系のみであった²⁾（表1）。

近年ようやく、従来の長残光蛍光体の残光特性および耐候性を大きく上回る、表2のアルミン酸塩を母体とする新規物質の開発が進み、残光・三波長形蛍光ランプ³⁾や残光性タイル⁴⁾などの新たな商品展開が始まった。しかしながら、これらの新長残光蛍光体はすべて黄緑色の530nmより短波長域であり、長波長域（赤色）長残光蛍光体の出現が求められていた。

3. 新赤色長残光蛍光体とその特性

従来の赤色長残光蛍光体としては硫化物系のCaS:Eu, Tm（ピーク波長650nm）がある。この物質

は残光輝度、残光時間および化学安定性などにおいて実用レベルに達していないのが現状であった。今回、われわれは300分以上の視認性を有し、かつ化学安定性に優れた赤色長残光蛍光体を開発した。以下にその特性について報告する。

3.1 組成

本蛍光体の組成は、 $Y_2O_3S:Eu, Mg, Ti$ として表される。母体結晶は酸硫化イットリウムで、Euのみで付活したものはテレビ用赤色蛍光体として知られている⁵⁾。われわれはトラップ形成のために不純物中心として、MgとTiを結晶中に導入することにより、長残光蛍光体として優れた特性を示すことを見出した。

3.2 発光と励起特性

図1に365.0nm励起による $Y_2O_3S:Eu, Mg, Ti$ 蛍光体の発光と励起スペクトルを示す。625nmにメインピークを持つ鮮やかな赤色発光である。

3.3 残光特性

表3に $Y_2O_3S:Eu, Mg, Ti$ 蛍光体の残光特性を示す。励起は D_{65} 常用蛍光ランプ1000lx 5分である。表中に例示してあるCaS:Eu, Tm赤色長残光蛍光体と比較すると、本蛍光体は10分後で30倍以上の残光輝度であった。また、図2は365.0nm発光ブラックライトを1.0 mW/cm²の強度で15分間照射した後、残光輝度の経時的変化を測定し、対数表示したものである。図中に例示してある従来のZnS:Cu緑色発光長残光蛍光体と比較すると、本蛍光体は視感度が悪い赤色発光にもかかわらず、10分後で2倍以上の残光輝度で、その残光は約300分以上視認可能であった。

3.4 耐久性

実用化に際しては、蛍光体の耐久性も大きな要因となる。そのため、本蛍光体の熱・薬品・光に対する耐性を

表1 硫化物系長残光蛍光体の残光輝度（励起は D_{65} 蛍光ランプ1000lx 5分間）

	発光色	発光ピーク波長(nm)	残光輝度(m cd/m ²)		残光時間(min.)
			10分後	60分後	
CaSrS:Bi	青	450	5	0.7	約90
ZnS:Cu	黄緑	530	45	2	約200
ZnS:Cu,Co	黄緑	530	40	5	約500
CaS:Eu,Tm	赤	650	1.2	...	約45

表2 新規長残光蛍光体の残光輝度（励起は D_{65} 蛍光ランプ1000lx 5分間）

	発光色	発光ピーク波長(nm)	残光輝度(m cd/m ²)		残光時間(min.)
			10分後	60分後	
CaAl ₂ O ₄ :Eu,Nd	紫青	440	20	6	1000以上
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu,Dy	青緑	490	350	50	2000以上
SrAl ₂ O ₄ :Eu,Dy	黄緑	520	400	60	2000以上
SrAl ₂ O ₄ :Eu	黄緑	520	30	6	2000以上

図1 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu, Mg, Ti}$ の発光 (365.0nm 励起) と励起スペクトル

表3 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu, Mg, Ti}$ 蛍光体の残光輝度 (励起は D_{65} 蛍光ランプ1000 lx 5分間)

	発光色	発光ピーク波長(nm)	残光輝度 (m cd/m^2)		残光時間 (min.)
			10分後	60分後	
$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu, Mg, Ti}$	赤	625	40	3	300以上
$\text{CaS}:\text{Eu, Tm}$	赤	650	1.2	...	約45

図2 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu, Mg, Ti}$ と $\text{ZnS}:\text{Cu}$ の残光特性 (励起は U.V.Lamp 1.0mW/cm^2 15分間)

調査した。

3.4.1 耐熱性

本蛍光体と現在実用化されている代表的な長残光蛍光体を大気中で、各温度30分間加熱処理した後の相対残光輝度維持率を図3に示す⁶⁾。700℃近くまでほとんど劣化せず、1000℃でも50%以上の残光を維持し、ほかの蛍光体と比較して、耐熱性に優れていることがいえる。

3.4.2 耐薬品性

$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu, Mg, Ti}$ 蛍光体を水、5%塩酸水溶液、5%NaOH水溶液、およびメタノールの溶液に浸出させたところ、どの溶液にもほとんど溶解せず、残光輝度もほぼ維持した。

図3 各長残光蛍光体の耐熱性

3.4.3 耐光性

紫外線オートフェードメーターによる加速暴露テストでは、数年間の太陽光に相当する照射量で若干劣化したが、現実的な使用に対しては、さほど問題にならない結果であった。

4. まとめ

今回われわれが、新しく開発した赤色発光長残光蛍光体は高輝度長残光であり、さらに耐熱性、耐薬品性、耐光性にも優れている。このことは長残光ディスプレイも青、緑、赤とフルカラー化が可能になり、防災安全、電子機器などへの応用もさらなる増加を期待したい。

参考文献

- (1) 蛍光体同学会編：蛍光体ハンドブック，p.346 (1987)
- (2) 村山義彦：蓄光性材料セラミックス，32 No.1，p.41 (1997)
- (3) 長島由明，野村幸二：残光・三波長形蛍光ランプ「ホタルック」，第262回蛍光体同学会講演予稿集，p.1 (1996)
- (4) 尾石，澤口，尾畑：「長残光性上絵具の開発研究」，岐阜県陶磁器試験場研究報告書，p.18 (1997)
- (5) 蛍光体同学会編：蛍光体ハンドブック，p.11 (1987)
- (6) 玉置，村崎，一ノ宮，Royce：「青緑色発光長残光蛍光体」，平成8年度照学全大，p.76 (1996)

著者紹介

村崎 嘉典

1967年生。1990年東京理科大学卒。現在、日亜化学工業(株)第一部門日亜電子化学(株)技術部。

荒井 清隆

1960年生。1984年徳島大学教育学部卒。第一部門日亜電子化学(株)技術部。

一ノ宮敬治

1942年生。1960年新野高校卒。同年4月日亜化学工業(株)入社。現第一部門第一開発部部長兼日亜電子化学(株)取締役技術部長