

無機物質を母体とした赤色発光する長残光性蛍光体の開発

日大生産工 ○森 健太郎 日大・理工 小嶋 芳行

1. 緒言

蛍光体とは、外部から刺激を受けて発光する物質である。このような蛍光体は蛍光灯およびプラズマディスプレイなどに用いられ、私たちの生活に欠かせないものである。一方、蛍光体の中には外部からの刺激を停止したあとも発光し続ける蛍光体があり、これを残光性蛍光体という。このような蛍光体は、腕時計の文字盤などに用いられている。特に近年では、大地震などの大型都市災害時用の緊急光源としての用途が非常に注目されている。しかし、残光性蛍光体の残光時間を光の三原色と比較すると、緑や青色の残光時間は1000分間以上を観測するのにに対し、赤色の残光時間は、その半分にも達しないのが現状である。このため、演色性の面からも、赤色の残光性蛍光体の開発が求められている。また、現在使用されている蛍光体は、波長を紫外領域に有するものが主である。しかし、近年普及が進むLEDは、可視光領域に位置する450nm以上の光を発する。よって、LEDの発する光において蛍光特性を発現する、可視光領域に励起波長を有する蛍光体の開発が望まれている。

残光性蛍光体の母体結晶としては、無機物質の中でも硫化物が最も古い歴史をもつ一つとして知られている。その中で硫化カルシウム系蛍光体は他に例のないほど多種類の発光中心を有し、またその多くが高い発光効率を示すという長所を持ち、これらの点は、加水分解性などの欠点を補って余りある魅力となりうるものである。さらに、カルシウムは日本で自給可能な資源の一つでもあるため、硫化カルシウム蛍光体は現在使用されているアルミン酸塩系蛍光体よりも、安価で大量合成することが可能である。

本研究では、無機物質であるカルシウム化合物を母体結晶とした赤色残光性蛍光体の開発の一端として、硫化カルシウムを母体結晶とし、可視光領域に励起波長を有した赤色の残光を示すEu²⁺,Pr³⁺共付活硫化カルシウム蛍光体の

合成時の還元温度とLi⁺イオン添加量の残光時間へ与える影響、およびそのトラップの深さと残光時間の関係について検討を行った。

2. 実験方法および測定方法

0.1mol・dm⁻³の塩化カルシウム水溶液に所定濃度の塩化プラセオジウム水溶液および塩化ユウロピウム水溶液を順次加え、一定時間攪拌を行った。この混合溶液に同濃度の硫酸アンモニウム水溶液を添加、攪拌を行い、Eu³⁺,Pr³⁺共付活二水セッコウを合成した。この試料を400℃で2時間加熱し、脱水を行うことでEu³⁺,Pr³⁺共付活Ⅱ型無水セッコウを得た。さらに、この試料に初期Li/Ca原子比が所定値となるように炭酸リチウムを混合し、加圧成型した。作製した成型体ペレットは管状炉を用いて、所定の還元温度にて、硫化水素雰囲気中で還元を行い、続けてAr-H₂(5%)雰囲気中で還元を行うことで、Eu²⁺,Pr³⁺共付活硫化カルシウムを得た。得られた試料のキャラクタリゼーションはX線回折および誘導結合プラズマ(ICP)分析にて行い、蛍光特性は分光蛍光光度計を用いて行った。また、得られた試料に、自然な昼光に近づけた光を発するD₆₅光源を5分間照射後、照射停止後からの残光輝度を輝度計を用いて測定した。得られた残光輝度の減衰曲線から、照射停止後から人の目が感知可能な最低輝度である0.32mcd・m⁻²に達するまでの時間を算出し残光時間とした。さらに、残光消失後、昇温速度を変化させ、試料の熱ルミネッセンス測定を行った。

3. 実験結果および検討

還元温度を変化させて得られたCaS蛍光体のX線回折図形より、どの還元温度においても、CaS単一相であった。さらに、還元温度変化によるピーク強度変化およびピークシフトはほとんど観察されなかった。

図1にCaS蛍光体の励起・発光スペクトルを示す。CaS蛍光体はどの合成条件においても、

Development of Long Afterglow Phosphor Indicating Red-Emitting Used Inorganic Substance as Host Crystal

Kentarou MORI, Yoshiyuki KOJIMA

可視光領域である450nm以上に励起帯を有し、 Eu^{2+} イオンに起因する648nmの赤色を発光する蛍光体が得られた。さらに、暗所にて赤色の残光性も確認された。この残光スペクトルを測定すると、図1の発光スペクトルと同様に、 Eu^{2+} イオンに起因する648nmの赤色を示した。これより、得られたCaS蛍光体は、 Eu^{2+} イオンを発光中心とした赤色の残光を示す蛍光体であることが確認された。

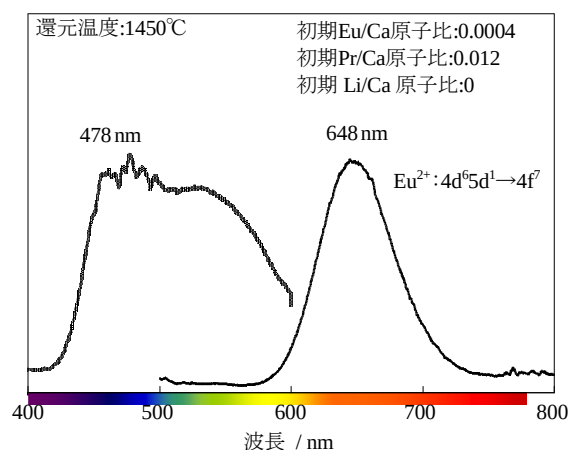


図1. CaS 蛍光体の励起・発光スペクトル

図2に Li^+ イオン無添加におけるCaS蛍光体の残光時間と還元温度の関係を示す。還元温度の上昇に伴って、残光時間は直線的に延長し、還元温度1450°Cにおいて最長残光時間150分間を観察した。これは、還元温度の上昇に伴い、母体結晶内のわずかな変化により、残光時間へ影響を及ぼしたためと考えられる。

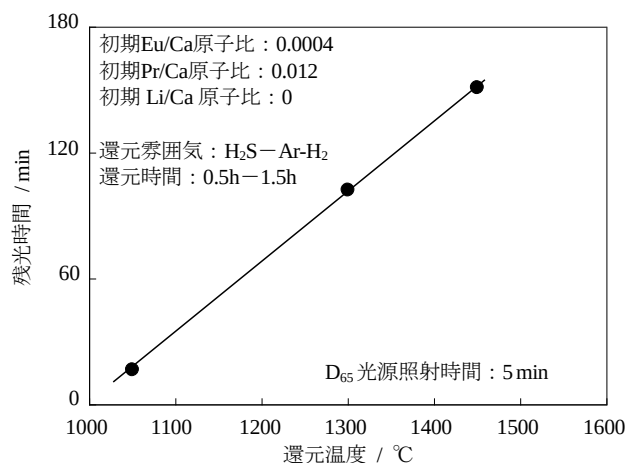


図2. 残光時間に及ぼす還元温度の影響

さらなる残光時間延長を目的として、 Li^+ イオンを添加した。図3にCaS蛍光体の残光時間に及ぼす初期 Li/Ca 原子比の影響を示す。残光時間は初期 Li/Ca 原子比の増加に伴って延長し、初期 Li/Ca 原子比0.005において最長残光時間

160分間を観察した。しかし、それ以上の初期 Li/Ca 原子比では残光時間は短縮した。これより、残光時間とCaS蛍光体内の付活剤の含有量について検討するためICP分析を行った。その結果、 Eu^{2+} イオンの含有量はどの条件においても変化は得られなかったが、 Li^+ イオンの含有量は、還元温度1200°C以上の条件においてほぼ含有されていないことが確認された。これより、 Li^+ イオンは一度CaS蛍光体内に固溶後、揮発することで、残光特性に関与する母体結晶内のトラップに影響を与えていることが示唆された。

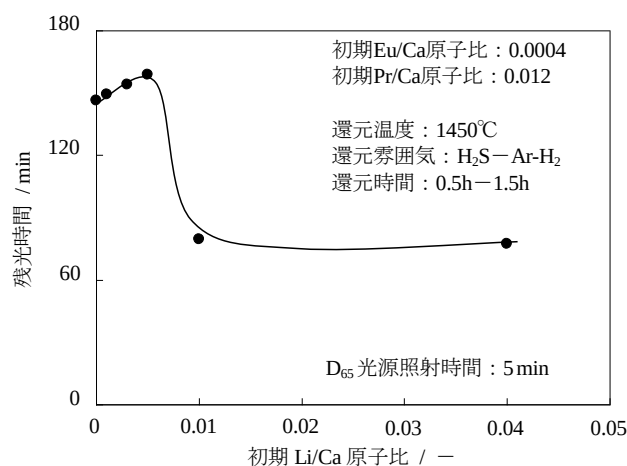


図3. 残光時間に及ぼす初期 Li/Ca 原子比の影響

CaS蛍光体のトラップの深さを検討するため、熱ルミネッセンスを用いて測定を行った。得られたグロー曲線からは、どの条件においても6つのピークが得られた。この6つのピークに由来する6つのトラップの深さをHoogenstraatenの式で算出した結果、合成条件の変動によって、トラップの深さが変動した。また、残光に関与するトラップの深さが浅いほど残光時間が長い傾向が得られた。

4. 結言

本研究では、 $\text{Eu}^{2+}, \text{Pr}^{3+}$ 共付活硫化カルシウム蛍光体の残光特性に与える還元温度および Li^+ イオンの影響について主に検討を行った結果、以下の結果が得られた。

- 1) 得られたCaS蛍光体は、可視光を励起光とし、 Eu^{2+} イオンを発光中心とした赤色の残光を示す残光性蛍光体であった。
- 2) CaS蛍光体は、還元温度の上昇および Li^+ イオンの添加により、残光時間の延長が可能であった。
- 3) 残光時間延長の要因として、CaS蛍光体内のトラップの深さの制御が必要であることが示唆された。