

可視光で励起可能な蓄光体の開発

九州工業大学 柳田健之

1. はじめに

蓄光（残光）蛍光体は、励起光を遮断した後も、材料内に蓄積されたエネルギーを用いて長時間の発光を示す材料であり、夜間危険認識用の看板や時計の夜光塗料等に広く用いられている。残光蛍光体としては、これまで主として緑色発光する部材が広く実用化されているため、近年では、緑色以外の様々な色を示す残光材料の研究も精力的に行われている。従来の残光蛍光体は、原理的に蛍光灯の紫外線のエネルギーをトラップ準位に蓄積し、これを徐々に開放することにより残光として用いてきた。これにより、本来 2 次的利用が困難であった蛍光灯や白熱電球のエネルギーを、残光蛍光体によって再利用することが可能となる。特に、この過程での CO₂ 排出量はないため、究極のエコ照明であるとも言える。

しかしながら近年、省エネルギー光源として白色 LED や有機 EL 照明といった次世代照明の普及が広まるにつれ、従来の残光蛍光体を用いた標識が機能しないことが明らかとなってきた。この理由は、LED などの次世代照明の発光波長が蛍光灯などの紫外線に比べより長波長であり、従来の残光蛍光体におけるトラップ準位にエネルギーの蓄積が出来ないためである。そのため今後は青色 LED などの次世代照明の発光波長でエネルギー蓄積可能な残光蛍光体の開発が求められている。そこで本研究の目標としては、既存の標識利用を代替可能な蓄光体材料の開発である。具体的な研究開発目標としては、緑色近傍の色合いで現行の JIS 規格を満たす 1 時間後の輝度が 2 mcd/m² 以上の蓄光体を見出すことである。

2. 実験方法

[サンプル合成]

私の主宰研究室で保有する放電プラズマ焼結 (SPS) 装置を用いて行う。おおよそ 10 mm Φ × 1-3 mm 程度の、物性評価に十分な大きさのサンプルを得ることが可能であり、一化学組成あたりの合成所要時間は 2-3 時間である。そのため合成失敗も考慮し、また他実験との関係も考慮し、月毎に 20 回の試行が行えると考えている。作製する材料系としては、主として酸化物 (ガーネット)、フッ化物 (LiF)、窒化物 (AlN)、硫化物 (ZnS) を試行した。これは主に原料の入手しやすさによる。特性の良かったものに関しては、FZ 炉を用い、同組成を有する単結晶も育成し、比較する。

[光物性評価]

蛍光波長 (浜松ホトニクス Quantaurus-QY)、蛍光量子収率 (浜松ホトニクス Quantaurus-QY)、蛍光時定数 (浜松ホトニクス Quantaurus-τ) などの基本的な光物性評価を行う。作製条件によって光物性も変化するため、作製条件と物性の照合は非常に重要であり、

逐次行う必要がある。さらには熱蛍光 (Thermally stimulated luminescence: TSL) の評価も行う。蓄光 (残光) は、物理現象としては室温近傍での熱蛍光であるため、これらの評価も重要である。これらの中で蓄光特性の良かったものに関しては、輝度計 (コニカミノルタ CS2000A) を用い、輝度を評価すると共に、残光時間特性 (JASCO FP8600DS) も評価した。

3. 実験結果

様々な材料系を合成し、物性を評価した結果、結果として Ce-Cr 共添加 $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$ ガーネットが最も良い蓄光特性を示した。そのため以下では、その結果を中心に述べる。図 1 には、SPS 法にて条件を変えて作製したセラミックス Ce-Cr:YAGG および FZ 法で作製した単結晶 Ce-Cr:YAGG を示す。

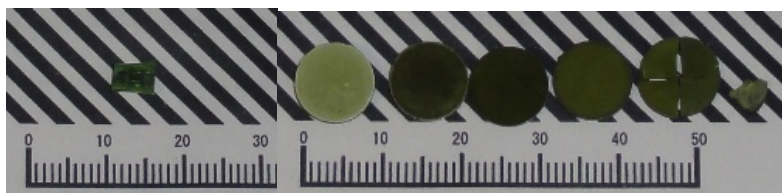


図 1 単結晶 (左) およびセラミックス Ce-Cr:YAGG。セラミックスは左から、焼結温度が 1200、1350、1450、1550、1620、1650 °C である。

単結晶は透過性が得られている反面、セラミックスは不透明サンプルが得られた。また焼結温度を挙げた際にはサンプル合成が難しくなり、右端サンプルのように、取り出しの際に割れてしまう等の問題が起きた。しかしながら最も小さいサンプルでも、数ミリのサイズを持っており、物性評価には十分な大きさであった。例えばこれらのサンプルの蓄光の様子を示したものが、図 2 である。励起光遮断後、5 分経過してから写真撮影を行ったが、肉眼でも十分に確認可能なレベルの残光を示した。



図 2 青色光で励起中 (緑色発光) の Ce-Cr:YAGG および励起光遮断後、5 分経過した後のサンプルの様子。

図 3 には、代表的な Photoluminescence (PL) emission map の様子を示す。Ce³⁺ の 5d-4f 遷移に伴う発光が青色光 (450 nm 前後) 励起で、540 nm 近傍に発現しており、同時に Cr³⁺ の発光も近赤外域 ($\lambda > 700$ nm) に発現している。発光強度の違いこそあれ、今

回開発した Ce-Cr:YAGG のどのサンプルからも、同様の発光挙動が観測された。またセラミックスと単結晶における差異もなかった。

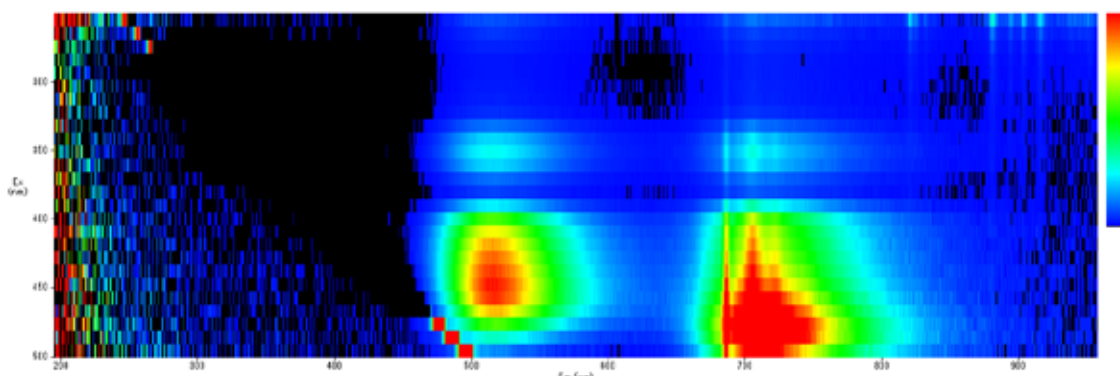


図 3 Ce-Cr:YAGG サンプルの PL emission map。

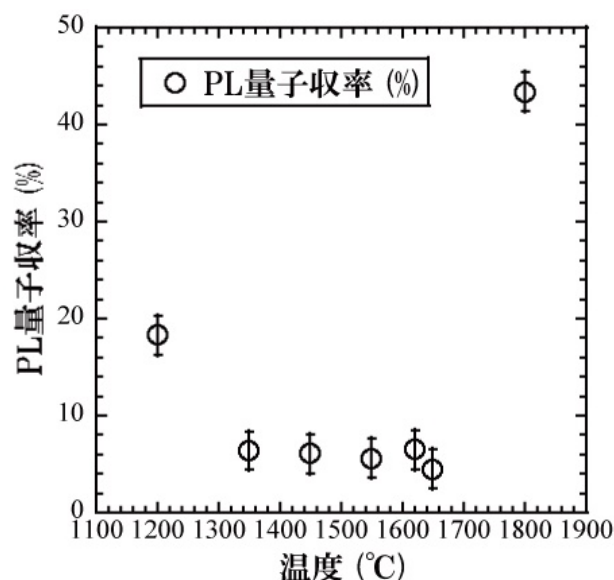


図 4 作製したサンプルの作製温度毎の PL 量子収率。単結晶は 1800 °Cとして記載。

図 4 には作製したサンプルの作製温度毎の PL 量子収率を示す。単結晶は融点近傍の 1800 °Cとした。単結晶の量子収率が最も高く、約 40% であり、セラミックスサンプルの中では、1200°Cで焼結したサンプルが 20% の値を示した。なお、PL はいわゆる即発蛍光特性であるため、本研究の主眼とする蓄光（遅発蛍光）特性とは、同じ発光現象と言えども単純に比較することは出来ない。

図 5 には PL 蛍光減衰時定数の様子を示す。励起波長は 460 nm に設定し、Ce³⁺ の 5d-4f 遷移部分に着目してモニターした。セラミックスにおいては、焼結温度を上昇させる毎に蛍光減衰時定数が速くなっており、これは図 4 の PL 量子収率と合わせて、欠陥におけるトラップもしくは熱失活による消光を示唆すると考えられる。またバックグラウンド

ラインは残光もしくは遅い蛍光寿命成分に対応すると考えられる。そのためこの結果からは、単結晶、もしくは 1200 °C 焼結のセラミックスの残光特性が良い可能性がある。

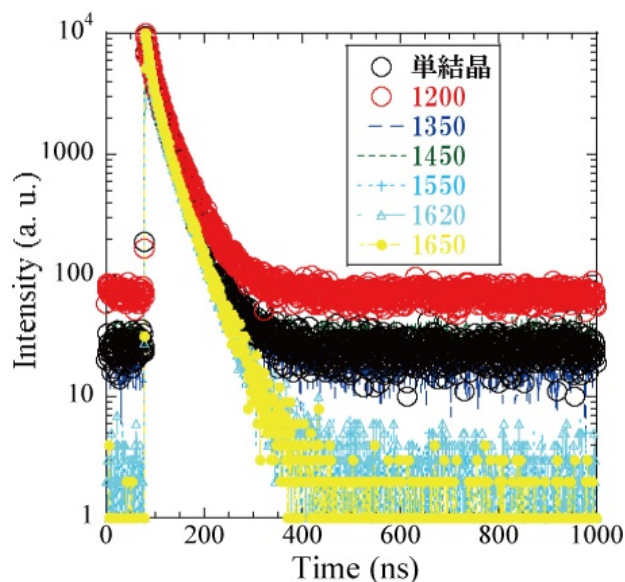


図 5 PL 蛍光減衰時定数プロファイル。励起は 460 nm でモニター波長は 540 nm に設定した。

図 6 には、熱蛍光グローカーブの様子を示す。ヒーティングレートは 1 °C/s に設定して計測を行った結果、セラミックスで最も焼結温度の低いサンプル (1200 °C) が室温近傍で、最も高い熱蛍光量を示した。また単結晶や 1350、1450°C で作製したセラミックスサンプルも室温近傍で高い熱蛍光量を示した。

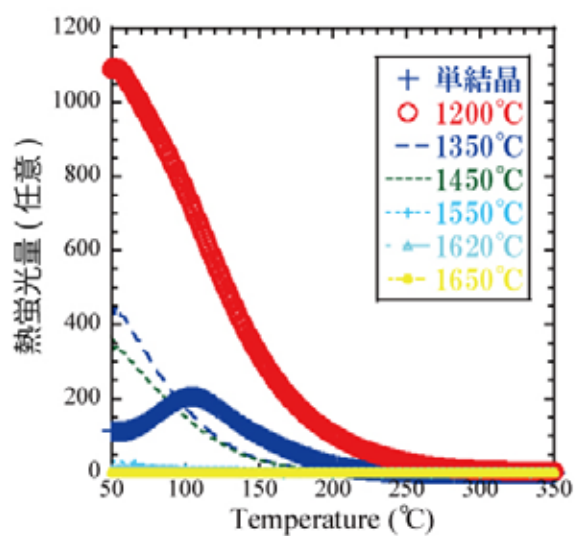


図 6 熱蛍光グローカーブの様子。ヒーティングレートは 1 °C/s。

量子収率（すなわち励起光遮断直後の輝度）、PL 蛍光寿命曲線におけるバックグラウンドライン、および熱蛍光グローブカーブの結果からは、1200 °Cで作製したセラミックサンプル、単結晶サンプルの蓄光特性が良いと考えられる。そこでこれら二つのサンプルに対し、3 分間青色光を照射した後の輝度減衰の様子を測定した。用いた装置（FP8600DS）では、波長を決めての残光曲線しか計測できないため、励起光遮断 10 s 後の輝度を輝度計にて計測し、この 10 s 後の輝度を用いて規格化した結果が図 7 となる。どちらのサンプルも目標値（3600 後に 2 mcd/m²）を達成しているが、単結晶サンプルの方が、若干上回った。熱蛍光グローブカーブにおいては、サンプルの大きさを補正していないが、輝度測定においては補正が加わるためと考えられる。以上のように、Ce-Cr:YAGG において目標を達成することが出来た。

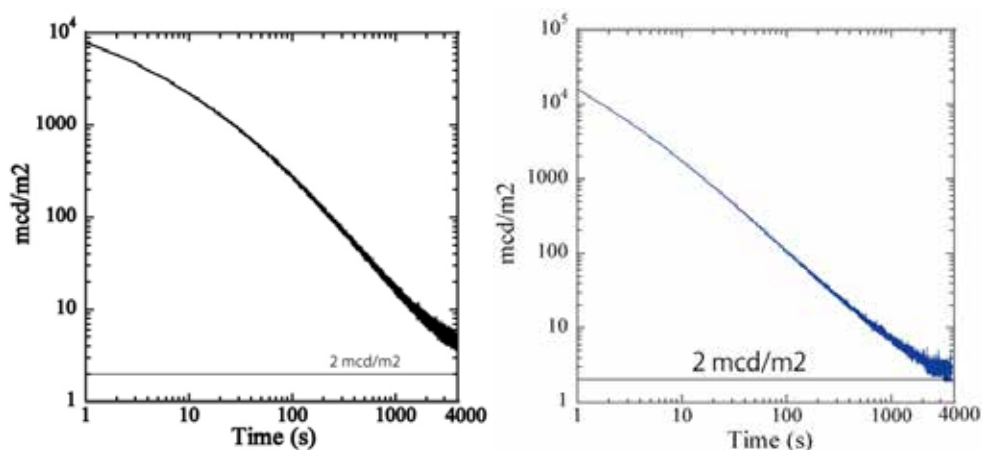


図 7 蓄光時間プロファイルの様子。左が単結晶で右がセラミックス。

4. まとめと今後の課題

本研究においては、JIS 規格を満たす 1 時間後の輝度が 2 mcd/m² 以上の蓄光体を見出すことを目標とし、様々な蓄光体の開発を行った。結果として、Ce-Cr 共添加 YAGG サンプルにおいて、目標を達成することが出来た。今後の課題としては、共添加濃度の最適値や Al-Ga 比の最適化を行う事で、より高い蓄光特性を実現すると共に、他アニオンの化合物においても、もう少し探索を行ってみたいと考えている。

謝辞

本研究は公益財団法人 JFE21 世紀財団の助成を得て実施いたしました。ここに記して感謝いたします。

研究成果

1. Scintillation properties of LiF-SrF₂ and LiF-CaF₂ eutectic, T. Yanagida, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, K. Fukuda, K. Watanabe, A. Yamazaki, A. Uritani, J.

Lumin, 144 212-216 (2013).

2. Dosimeter properties of AlN, T. Yanagida, Y. Fujimoto, N. Kawaguchi, S. Yanagida, J. Ceram. Soc. Jpn., 121 989-991 (2013).
3. Evaluations of pure Zinc sulfide crystal scintillator, T. Yanagida, Y. Fujimoto, Jpn. J. Appl. Phys., 53 032601 (2014).