

長残光性蛍光体

(1900年頃～現在)

Key-words：蓄光材料、夜光塗料、粉末、誘導標識

長残光性蛍光体とは、太陽光や照明器具などの光が当たることで結晶中の欠陥などが光エネルギーを蓄え、暗所で蓄えたエネルギーを徐々に放出し長時間発光が持続する材料を指す。1980年代までは残光時間が短く非常に暗い硫化物系の長残光性蛍光体に放射性物質を混ぜることで長時間発光を持続させていた。そのため、生産や廃棄などに厳しい管理が必要であり使用用途は限られていた。1993年にユウロピウムとジスプロシウムを共添加したアルミン酸ストロンチウムが開発された。この材料は放射性物質を加えなくても一晩中発光し続ける。このような電気エネルギーを必要とせず発光する特徴を活かし、災害や停電時に避難できるように非常口や非常口までの方向を表示する誘導標識などの人の命に関わるような安全分野や時計の文字盤や針、玩具、雑貨などの暗闇で光ることでデザイン性が向上する分野に利用されている。

注1 アメリカでは万が一子供が自動車のトランクに閉じ込められた際脱出できるように、トランク内部に開閉機構を取り付けることを義務付けている。トランク内部の開放装置に長残光性蛍光体のレバーを用いることが一番簡便で有効な方法であるため、利用されている。

注2 1990年代までは航空機内の避難誘導システムには電気を使用した照明式のものを使用していた。しかし航空機内では重い荷物の移動や揚げ降ろし作業が多いため、避難誘導システムの点灯不良が度々発生し、フライトできないといった問題があった。しかし、長残光性蛍光体を使用した避難誘導システムを導入すると、点灯不良という問題が発生しないため利用されている。

注3 放射性物質とは、文字通り放射線を放出する物質のことである。時計用途においては1900年代初頭からアルファ線を放出するラジウムを長残光性蛍光体に混ぜて利用していたが、その時計から放射線が漏れ出しており環境に悪影響を及ぼしていた。1960年代からは時計のガラス一枚で遮断できる弱いベータ線を放出するプロメチウムが利用されていた。

1. 製品適用分野

誘導標識や自動車のトランク内に設置されている脱出用のレバー^{注1)}、航空機内のセイフティライン^{注2)}など安全に関わる分野、時計の文字盤や針、建材、玩具、雑貨などデザイン性を重視した分野

2. 適用分野の背景

私たちが普段利用しているデパートや地下鉄等には、災害や停電時に避難できるように非常口や非常口までの方向を表示する誘導標識が設置されている。蓄光式誘導標識(図1)には、太陽光や室内照明などの光を蓄え、暗所でその光を放出することで発光する長残光性蛍光体が発光されている。長残光性蛍光体は蓄えた光を放出していくと徐々に発光の明るさは減少するが、再度光を当てることで発光機能が回復する。また電気を使用する必要がないため、広域避難場所や津波避難場所を示す屋外蓄光式避難標識などにも使用されている。

上記に示した人の命に関わるような安全分野への用途以外に、暗闇で光ることでデザイン性を向上させるような玩具、雑貨などにも使用されている。デザイン性を高めることと暗闇でも時間が把握できる

といった利点から、時計の文字盤や針への加工に古くから利用されている。

3. 長残光性蛍光体の特徴

20世紀初頭から硫化亜鉛に銅をドーブした長残光性蛍光体(ZnS:Cu)が工業的に生産され、主に軍事用に使われていた。その材料の視認できる時間は2、3時間程度と短く、実用性の低いものだった。そのため、硫化物系長残光性蛍光体に放射性物質^{注3)}を混ぜることにより、その放射線で長時間発光を持続させ、文字盤等の時計部品の加工などに利用されてきた¹⁾。

1993年に、放射性物質を含まなくても長時間発光が持続する新しい長残光性蛍光体としてアルミン酸ストロンチウムが開発された²⁾。SrAl₂O₄:Eu²⁺にDy³⁺イオンを共ドーブすることによって著しく残光輝度が向上した。放射性物質を含まず、環境負荷が低減されたことから、時計用途以外の幅広い製品に利用されるようになった。

4. 製法

長残光性蛍光体は固相反応により作製するのが、

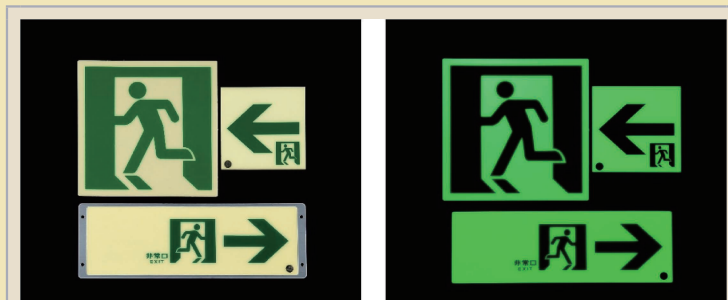


図1 高輝度蓄光式誘導標識 左：室内照明点灯時、右：室内照明消灯時

一般的である。図2に製造工程を示す。原料は主に酸化物や炭酸塩が用いられるが、微量の不純物が発光特性に影響を与えることから純度の高い原料を使用する。ブレンダーやボールミルによって各原料と焼結助剤とを混合し、るつぽに入れて1000℃以上の高温で焼成する。焼結助剤として、アルミン酸ストロンチウムにおいてはホウ酸などの低融点化合物が多く使用されている。また、焼成は発光イオンの種類によって大気中で焼成する場合と還元雰囲気焼成する場合がある。Cu⁺、Eu³⁺イオンを用いる場合は大気中で焼成できるが、Eu²⁺やCe³⁺イオンなどの場合は還元雰囲気を用いる。粉碎には乾式粉碎と湿式粉碎があるが、一次粒子が壊れるような強い粉碎は発光強度が低下する要因となる。このことから、製品の粒子サイズを考慮して原料の粒子径、焼成条件（温度、時間）、焼結助剤の種類や量を最適化する必要がある。粉碎後、洗浄によって不要な副生成物を除去し、必要に応じて粗大粒子や微粒子を分級によって除去する。

5. 製品と仕様

SrAl₂O₄:Eu, Dy（発光ピーク波長：520 nm）が開発されて以降、他の母体組成の蛍光体でも金属イオンを共ドーブすることにより、残光特性を大幅に向上させることが報告されている。中でも優れた特性を持つ長残光性蛍光体を表1に示す。母体結晶の組成やドーブする金属イオンを変えることによって紫色から赤色までさまざまな発光色を示す長残光性蛍光体を作製することができる。人間の目は光の波長ごとに感度が異なり、555 nmの光を最も強く感じる事が知られている。このことから、緑色発光を示すSrAl₂O₄:Eu, Dyが最も明るく感じられ、多くの製品に使用されている。

これら長残光性蛍光体は加工用途に応じて最適な粒子サイズを選定することが重要である。塗料用途では大粒子は沈降の問題があるため平均粒径

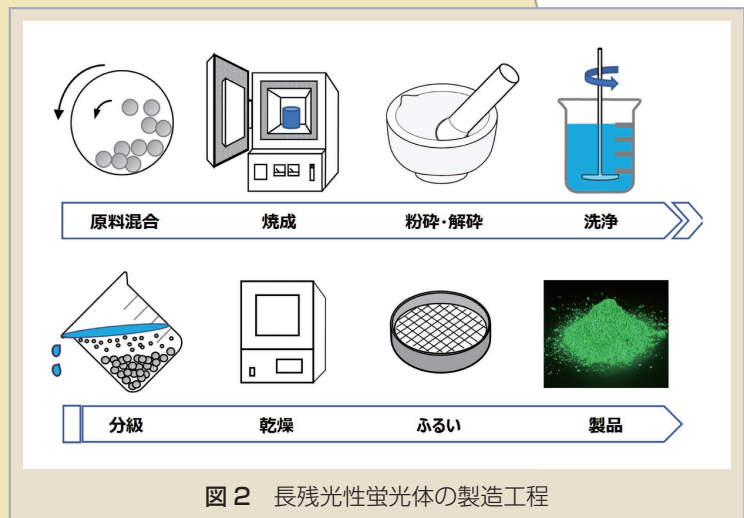


図2 長残光性蛍光体の製造工程

が40 μm以下の粒子サイズを使用することが推奨される。樹脂成型では装置の摩耗による製品のくすみが発生する場合があります。一般的には平均粒径が25 μm以下の粒子サイズが使用される。繊維用途については平均粒径が2 μm程度の粒子サイズが中心となり、タイルやガラスへの練り込みは比表面積が小さく酸化されにくい大粒子が使用される。印刷用途では、印刷方法によって推奨される粒子サイズが異なる。スクリーン印刷では平均粒径が2.5 μmから160 μmまで使用することができるが、グラビア印刷やフレキソ印刷などでは平均粒径が2.5 μmであり最大粒径が10 μm以下の粒子サイズが使用されている。

耐水性に関しては、同じアルミン酸ストロンチウムでもSr₄Al₁₄O₂₅:Eu, Dyは良好であるのに対し、SrAl₂O₄:Eu, Dyでは水の影響によって残光輝度が低下する。しかし、リン酸系の表面処理を施すとSrAl₂O₄:Eu, Dyの耐水性が向上することが知られている^{3),4)}。最適な条件で処理された場合、80℃の水に1カ月間浸漬しても特性が変化しないことから、加工後の製品によっては屋外で使用することが可能となる。

表1 長残光性蛍光体の組成とその発光色

組成	発光ピーク波長	発光色
CaAl ₂ O ₄ :Eu, Nd	440 nm	紫色
Sr ₂ MgSi ₂ O ₇ :Eu, Dy ^{7),8)}	470 nm	青色
Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu, Dy	490 nm	青緑色
SrAl ₂ O ₄ :Eu, Dy	520 nm	緑色
Y ₂ O ₂ S:Eu, Mg, Ti ^{9),10)}	625 nm	赤色

6. 現在・将来展望

既存赤色長残光性蛍光体は、残光強度が低いことと残光時間が数時間ほどと短いため、使用用途が限定されている。しかし、赤色は人間の目を引くため、危険や禁止などを知らせる警告色に用いられている。一晩中発光し続ける赤色長残光性蛍光体が開発されれば、幅広い用途に使用されることが期待される。また、既存の青色や緑色の残光を示す材料と組み合わせることで、多彩な発光色をもつ長残光性蛍光体を作り出すことができる。

また近年、近赤外光が生体組織の透過性が高いことから、近赤外領域で残光を示す材料をバイオイメージング用途^{注4)}として利用する研究が注目されている^{5), 6)}。光を当てなくても発光する特異な性質を活かし、人間の目だけでなく、検出器を通じて感知するような用途にも利用されることが期待される。

長残光性蛍光体は電気エネルギーを使用しなくても長時間発光が持続する環境にやさしい材料である。これからの脱炭素社会づくりに貢献できる材料として、さらに広い分野に応用されることが期待される。

参考文献・資料

- 1) 村山義彦, 『日本夜光史』, 日本夜光工業会 (2007)。
- 2) T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi and Y. Murayama, J. Electrochem. Soc., **143**, 1996, 2670-2673 (1996)。
- 3) 特許 第2929162号。
- 4) 特許 国際公開第01/027220号。
- 5) Q. le Masne de Chermont, C. Chanéac, J. Seguin, F. Pellé, S. Maîtrejean, J. P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes and D. Scherman, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., **104**, 9266-9271 (2007)。
- 6) 許 健, 田部勢津久, 光技術コンタクト, **55**[11], 19-24 (2017)。
- 7) 特許 第3257942号。
- 8) Y. Lin, Z. Tang, Z. Zhang, X. Wang and J. Zhang, J. Mater. Sci. Lett., **81**, 996 (2001)。
- 9) 特許 第4016597号。
- 10) Z. Hong, P. Zhang, X. Fan and M. Wang, J. Lumin., **124**, 127 (2007)。

[連絡先] 小田喜 勉 (おだき つとむ)
橋本 篤典 (はしもと あつのり)
根本特殊化学株式会社
〒254-0076 神奈川県平塚市新町 4-1

注4 バイオイメージングとは、生体組織の透過性の高い近赤外領域 (650~1650 nm) で発光する材料を動物の体内に導入し、体外からその発光を観察することで体内のさまざまな現象をモニタリングできる技術のことである。