

平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「無電力で発光する蓄光陶磁器の高輝度化を目的とした
釉薬塗布技術の高度化研究」

研究開発成果等報告書

平成27年3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 コドモエナジー株式会社

目 次

第1章 研究開発の概要

- 1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標
- 1-2 研究体制
- 1-3 成果概要
- 1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

2-1 最適膜構造の開発

- 2-1-1 現行塗布膜の解析
- 2-1-2 標準タイプの最適設計
- 2-1-3 高輝度タイプの最適設計

2-2 ガラスフリットの開発

- 2-2-1 ガラスフリットの組成開発
- 2-2-2 蓄光顔料と焼成した場合のフリットの特性評価と改良

2-3 塗布、熱処理方法の最適化

- 2-3-1 塗布方法の最適化
- 2-3-2 熱処理方法の最適化
- 2-3-3 最適形状加工方法の検討

2-4 製品の試作

- 2-4-1 標準タイプの試作
- 2-4-2 超高輝度タイプの試作

第3章 総括

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

東日本大震災を契機に、無電力で発光する高性能な蓄光表示板、建材への期待は自治体で高まっている。また、一般消費者においても、住環境の安全・安心、省電力についての関心は高まっていることから、住宅関連企業においてもそれらの機能へのニーズは高い。しかしながら、現行品の輝度は十分ではなく、さらなる向上が求められている。60分後の残光輝度が $500\text{mcd}/\text{m}^2$ 以上となれば、夜間表示板、夜間安全照明への用途が広がり、省エネ効果が顕著になると考えられる。

蓄光顔料として一般的に根本特殊化学製の@ルミノーバ ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu, Dy}$ 、黄緑色発光) が使用されているが、耐水性が良くないという欠点があるため、耐水性を向上させることを目的として、蓄光顔料とガラスフリットを混合した釉薬を陶器上に塗布、焼成することでガラス質の蓄光層を形成する技術の開発が行われている。コドモエナジー社では、透明性の高いガラス層を形成できる有田焼の技法を元に、厚膜化して高輝度化する技術を開発しており、(特開 2012-87029、ガラスフリット、該ガラスフリットを用いた顔料入りガラス成形品及び顔料入りガラス層を有する陶磁器製品) 高輝度避難誘導灯、タイル、意匠製品として製品化している。この開発が認められ、コドモエナジー社は、平成 23 年度のものづくり日本大賞の内閣総理大臣賞を受賞している。

しかしながら、この手法は蓄光顔料とガラスフリットを水を含む溶剤中に分散させたスラリーを、スクリーン印刷を用いて塗りつける手法を用いていることで、化学的耐久性の低い蓄光顔料のみが溶剤中に分解し、塗布した段階で蓄光顔料の多くの粒子の形状が崩れてガラスフリットの粒子間に分散するため、焼成後にガラス中に蓄光性能を失った顔料組成物がガラス中に溶け込んで微結晶を形成するために、ガラスの透過性が低下する。そのため、厚膜化による高輝度化は限界に達しており、60分後の残光輝度は $90\text{mcd}/\text{m}^2$ 前後でとどまっている。この問題を解決するためには、蓄光顔料が溶けにくい塗布方法で陶器表面上にガラスフリットと焼成すると、ガラスの透明度が上がり、高輝度化が図れると考えられる。

本研究開発では、より高い残光輝度を達成することを目的として、ガラス層の光透過性を向上させると同時に、蓄光顔料の分布を最適化できる釉薬塗布と焼成技術を開発する。目標としては、標準タイプで現行製品の残光輝度の 1.5 倍以上($450\text{mcd}/\text{m}^2$ (20分後)、 $150\text{mcd}/\text{m}^2$ (60分後))、輝度を向上させるために特殊な形状に加工した超高輝度タイプで現行製品の 5 倍以上($1500\text{mcd}/\text{m}^2$ (20分後)、 $500\text{mcd}/\text{m}^2$ (60分後))の残光輝度を達成することを目標とした。

本研究の概要を図 1-1 に示す。

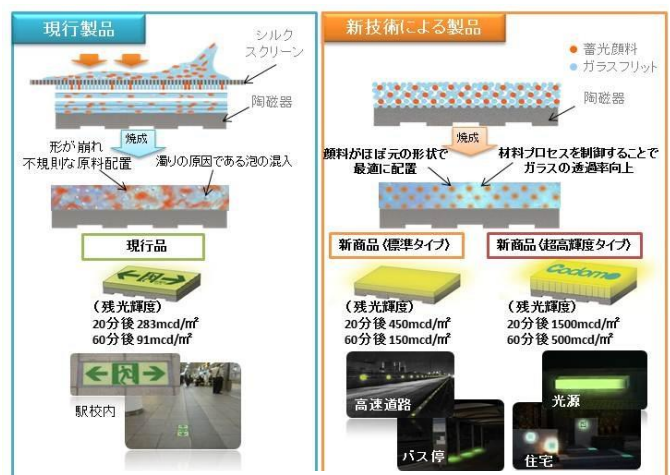


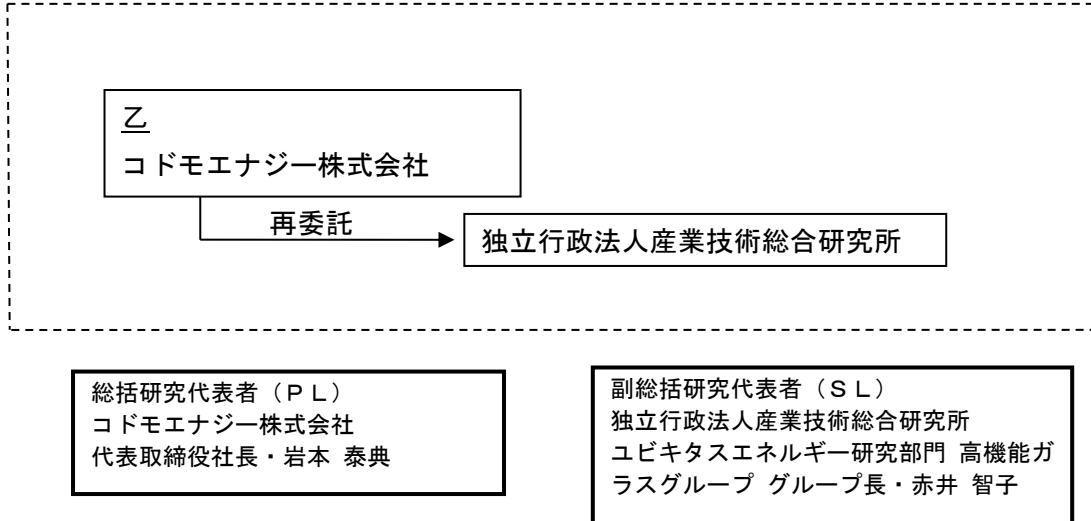
図 1-1 本研究開発の概要

1-2 研究体制

本研究開発は、以下の体制で実施した。

(1) 研究組織及び管理体制

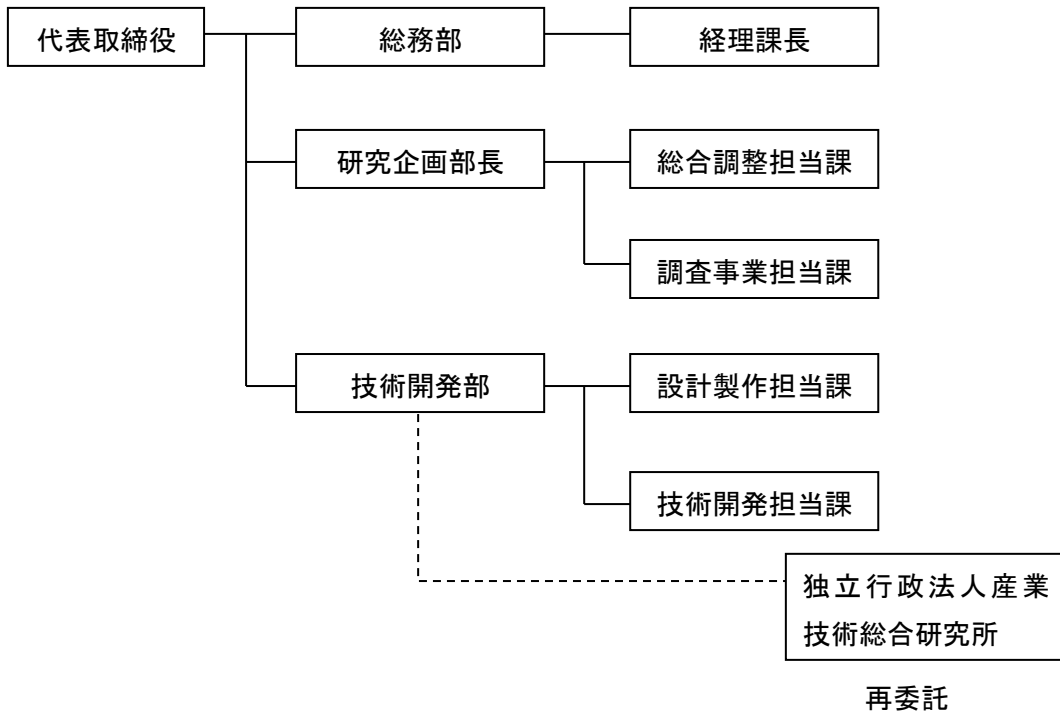
1) 研究組織 (全体)



2) 管理体制

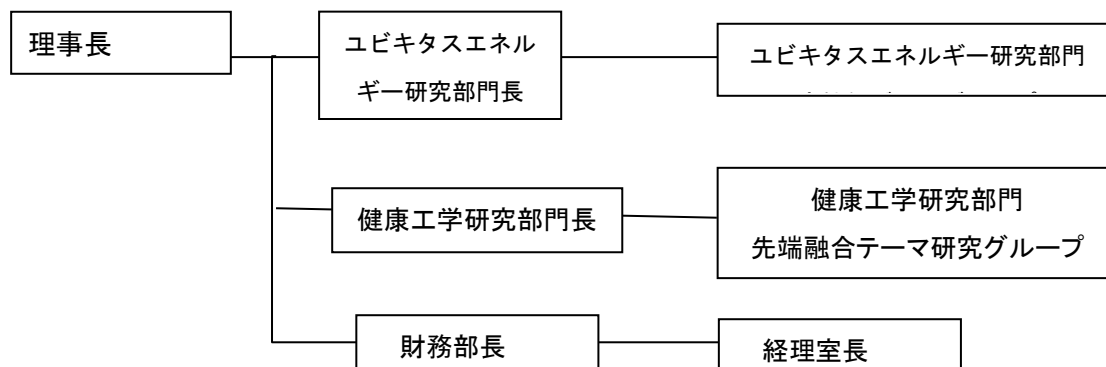
①事業管理機関

[コドモエナジー株式会社]



②（再委託先）

[独立行政法人産業技術総合研究所]



研究実施内容は以下のとおりである。

①最適膜構造の設計

- ① -1 現行塗布膜の解析（コドモエナジー株式会社）
- ① -2 標準タイプの最適設計（独立行政法人 産業技術総合研究所）
- ① -3 超高輝度タイプの最適設計（独立行政法人 産業技術総合研究所）

②ガラスフリットの開発

- ②-1 ガラスフリットの組成開発（独立行政法人 産業技術総合研究所）
- ②-2 蓄光顔料と焼成した場合のフリットの特性評価と改良（コドモエナジー株式会社）

③最適塗布、熱処理方法の開発

- ③-1 塗布方法の最適化塗布方法の開発（コドモエナジー株式会社）
- ③-2 熱処理方法の最適化（コドモエナジー株式会社）

④製品試作

- ④-1 標準タイプの試作（コドモエナジー株式会社）
- ④-2 超高輝度タイプ
（コドモエナジー株式会社、独立行政法人 産業技術総合研究所）

⑤プロジェクトの管理・運営（コドモエナジー株式会社）

(2) 管理員及び研究員

【事業管理機関】 コドモエナジー株式会社

① 管理員

氏名	所属・役職	実施内容（番号）
岩本 泰典	代表取締役兼研究企画部長	⑤
文 ソラ	経理担当兼研究企画部総合調整担当兼調査事業担当	⑤

② 研究員

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
岩本 泰典	代表取締役兼研究企画部長	①-1, ②-2, ③, ④
南 博	技術開発部長	①-1, ②-2, ③, ④
中嶋 正利	技術開発部設計製作担当兼技術開発担当	①-1, ②-2, ③, ④
早川 絵梨子	技術開発担当	①-1, ②-2, ③, ④

【再委託先】※研究員のみ

独立行政法人 産業技術総合研究所

氏名	所属・役職	実施内容(番号)
赤井智子	ユビキタスエネルギー研究部門高機能ガラスグループグループ長	①-2, ①-3, ②-1, ④-2
山下勝	ユビキタスエネルギー研究部門高機能ガラスグループ主任研究員	②-1
三原敏行	ユビキタスエネルギー研究部門高機能ガラスグループ主任研究員	①-1, ①-2, ④-2
田村繁治	健康工学研究部門 先端融合テーマ研究グループ主任研究員	①-2, ④-2

(3) 経理担当者及び業務管理者の所属、氏名

(事業管理機関)

コドモエナジー株式会社

(経理担当者) 総務部 経理担当

文 ソラ

(業務管理者) 代表取締役兼研究企画部長

岩本 泰典

(再委託先)

独立行政法人 産業技術総合研究所

(経理担当者) 財務部 経理室長

井佐好雄

(業務管理者) ユビキタスエネルギー研究部門長

谷本一美

1-3 成果概要

蓄光製品の高輝度化を目的として、①最適構造の設計 ②ガラスフリット組成開発 ③製造時の塗布方法・熱処理条件等の最適化 ④製品の試作 について研究開発を行った。

まず、光線追跡法を用いて最適構造の設計を行った。いくつかの表面構造を検討したところ、プリズム型の表面構造とすると最も輝度向上効果が大きいことがわかった。楕円構造 (Line&Space) は輝度向上に対してあまり大きな効果はないが、ひび割れなく厚みを増やす効果があり、透過率が高いガラスで厚みを増やして輝度を向上させるのには有効であると考えられた。

ガラスフリットの各成分の効果を検討し着色等の改善を行って高い輝度を示す蓄光ガラスを得た。また蓄光体と同等の屈折率をもつフリットガラスの組成をさらに検討して特性を改善し、蓄光顔料と混合・焼成して結晶化せず蓄光体周囲の光透過性を高めることのできる蓄光ガラスを得た。このガラスでは焼成後に空孔が発生しやすいために、このガラスの輝度向上効果を向上させるには、空孔量を減らす対策が必要なことがわかった。また成型時にバインダを添加する場合にはより高温で焼成できるガラス組成が必要であることがわかり、組成の改善を行った。耐候性として耐酸性について検討し、耐酸フリット使用の複合体では問題のないことを確認した。従来フリットを用いてプレス成形による自立板を作製する際の焼成温度を検討し最適温度を得た。

製品の試作では、従来フリットを改善したフリットを用いて直径約 35mm、厚さ約 16mm の複合体を作製し、60 分後輝度 $162\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ を示す試料を作製することができた。蓄光体の屈折率 1.65 近傍を有するガラスを用いて作製した蓄光板 (蓄光顔料含有率 10%) を用いて、短冊状のモデル物を試作し、同等体積の平板よりも残光輝度が 1.7 倍程度輝度が向上することを見出した。蓄光顔料自体が内部の泡と異物で不透明であることが判明し、含有量を通常の 30% から 10% に下げたことで蓄光体の単位体積あたりの輝度が半分以下になっており、また、可視光透過性も低下していることを考慮すると、緻密で均一性の高い蓄光顔料を用いることができれば、これより数倍高い残光輝度を達成できる可能性は十分あると考察される。

1-4 当該研究の連絡窓口

当該研究の連絡窓口

コドモエナジー株式会社 文 ソラ

〒540-6591 大阪府中央区大手前 1-7-31 OMM ビル 13 階 私書箱 141 号

TEL 06-6926-4516

FAX 06-6926-4517

e-mail moon@codomo-e.co.jp

2-1-3 高輝度タイプの最適設計

本項目では蓄光顔料の分布、積層状態、ガラスの屈折率、ガラスと蓄光顔料との界面状態、泡の有無について組み合わせたモデルを作製し、それぞれについて光線追跡シミュレーションソフトを用いて D65 光源を入射した場合の表面輝度をモニターし、モデル構造を提案することを目的とした。シミュレーションは、照明用光線追跡ソフトウェア **Light Tools** を用いて実施した。平板蓄光体の表面テクスチャー構造が表面に与える影響について、以下の図 2-1-3 のようなモデルを用いてシミュレーションを行った。

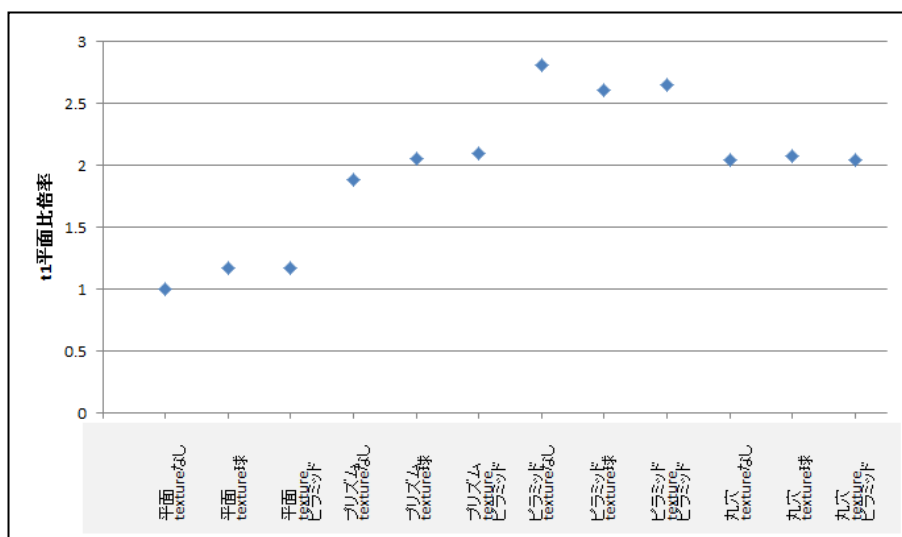
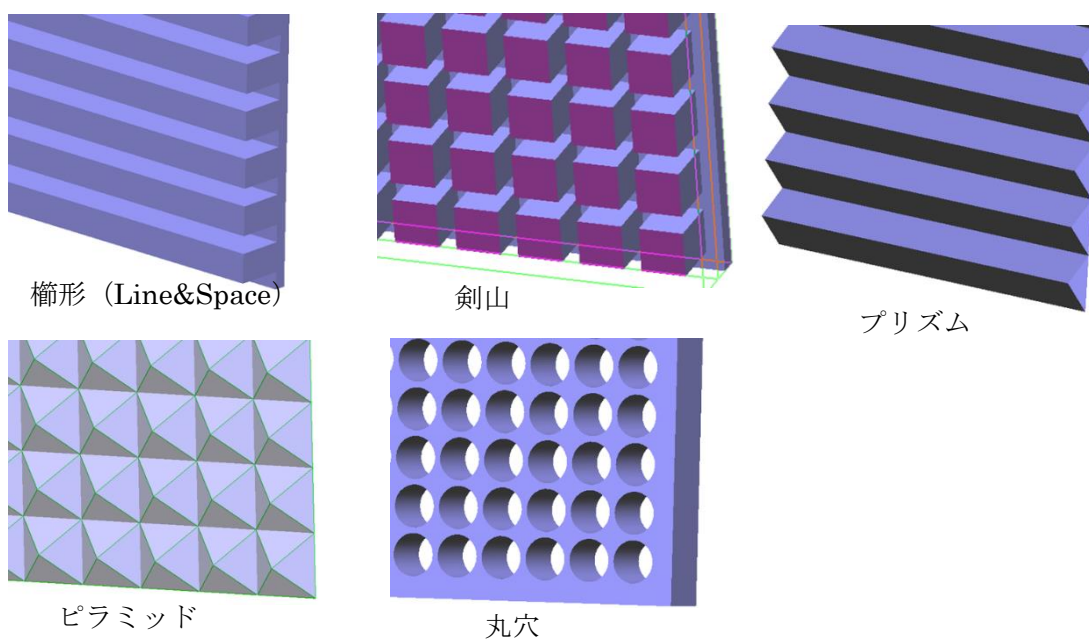


図 2-1-3 各形状とそれに対して予測される最大の輝度比

シミュレーション結果からはピラミッドタイプで最大 2.8 倍という高い輝度向上効果、プリズムタイプでも最大 2 倍の輝度向上効果が予想された。実際の材料でその効果を検討するために、同心円三角屋根構造の型を用いて蓄光体複合体を作製し、Plane のものとの発光光度比較を行った。その結果、三角屋根構造の方が平面型のものに対して 17%輝度は向上したが、計算で想定された 1.9 倍よりも輝度向上効果は低くなった。その理由として、実際の材料においては平面タイプにおいても蓄光顔料によって表面に微細な凹凸ができているため鏡面の平面と比較して輝度向上効果があり、そのため表面凹凸構造による効果が低くなったものと思われる。

さらに高度なシミュレーションとして、時間経過により発光光度が飽和する特性をもつ蓄光体を表現するために、複合体内部に多数の発光光源を持つ方式での LightTools シミュレーションを行った。ただし、点光源の場合は、光源数が膨大になり計算時間がきわめて長時間となるため、蛍光管のようなシリンダー構造の光源とし、0.5mm ピッチで配置した。シミュレーションに用いた光学系の構成を図 2-1-4 に、櫛型の Line&Space (以下 L&S と略)モデルを図 2-1-5 に示す。

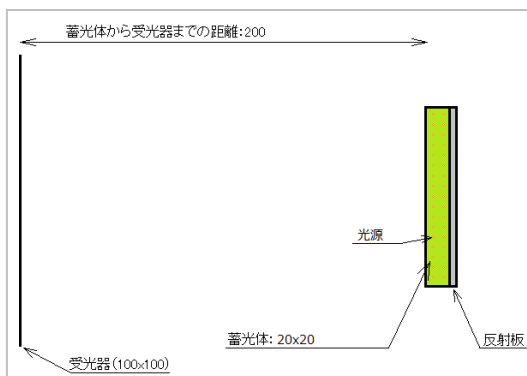


図2-1-4 シミュレーションに用いた構成

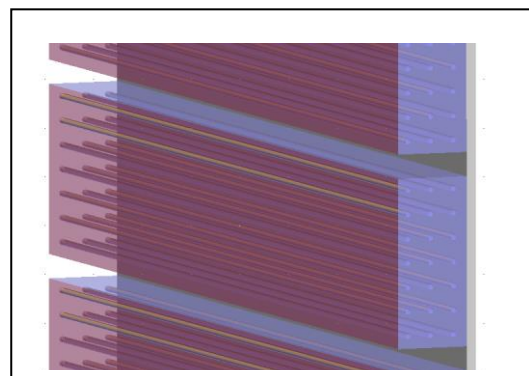


図 2-1-5 L & S 構造 (くし歯状) モデル

シミュレーション結果を図 2-1-6 に示す。出射面を散乱面と研磨面とした場合の両方についてシミュレーションを行った。この内部光源方式での LightTools シミュレーションは、実際の蓄光体の計測に近く、形状による発光光度の増加は認められない。

しかし、L & S 構造 (くし歯状) とすることで、ひび割れを避けて厚みを増加することが可能になり発光光度を増加させることができる。たとえば、1mm 厚平面蓄光体シミュレーションでの発光強度は 1.24cd/m^2 であるが、4mm 厚の L & S 構造 (くし歯状) シミュレーションの場合は 2.85cd/m^2 となり、2.3 倍の発光強度を得ることができると推定される。

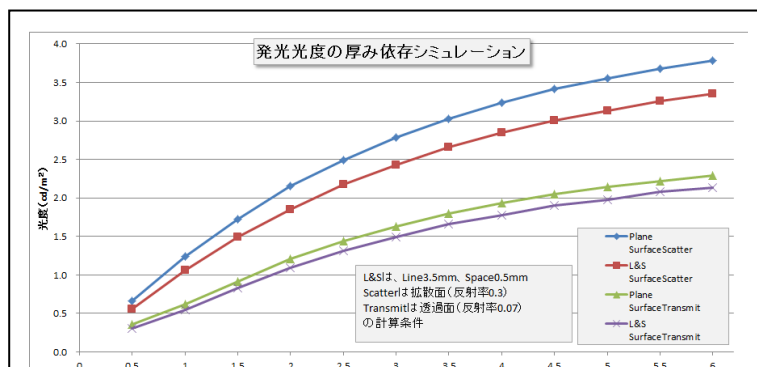


図 2-1-6 発光強度の厚み依存シミュレーション結果

2-2 ガラスフリットの開発

2-2-1 ガラスフリットの組成開発

2-2-1-1 現行フリットの改良

本項目では、現行フリット組成を基に基本組成を決め、さらに成分比を変更したガラスを作製し蓄光ガラス複合体を作製して輝度向上を検討することを目的とした。ガラスフリットは各成分の試薬を調合して電気炉で熔融して作製した。ガラスフリットはできあがり量が 50g になるように調合し、白金るつぼを用い組成に応じて 1100~1300℃で熔融して黒鉛型に流し込み、ガラス転移点付近の温度に上げた徐冷炉に入れて徐冷した。

作製したガラスは約 4×4×12mm に切り出して熱膨張計 (Netzsch 製 DIL 402 PC) を用いて熱膨張係数及びガラス転移点を測定した。

ガラスフリットは粉碎してふるい分けし 38~75μm の粉末を採取し、さらにエタノールで洗浄して微粉を取り除いた。このフリット粉末と蓄光顔料 (根本特殊化学製ルミノバ 250μm 造粒品) を質量比 7:3 で混合し電気炉内で加熱焼成し蓄光顔料とガラスの蓄光ガラス複合体を作製した (以下、蓄光顔料とガラスの複合体を蓄光ガラス複合体と記載する)。残光輝度は JIS-Z9095 に準拠して測定した。

作製した蓄光ガラス複合体の拡散透過率及び反射率は分光光度計 (日立製作所製 U-4000) を用いて測定した。拡散透過率は積分球を用いて測定し、拡散反射率は反射率測定ユニットを用いて測定した。

ガラス組成の変更として、SiO₂ と B₂O₃ 比、B₂O₃ と Na₂O 比、CaO と SrO 比、SnO₂ 添加の有無等を検討した。組成及び物性値を表 2-2-1 に示す。

表 2-2-1 検討組成及び物性値 (照射 60 分後輝度、熱膨張係数、ガラス転移点)

No.	0 basic	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
SiO ₂	50	45	40	55	60	50	50	50	50	50	50	49	49	49	49
B ₂ O ₃	27.3	32.3	37.3	22.3	17.3	22.3	17.3	27.3	27.3	27.3	27.3	22.3	17.3	22.3	17.3
Na ₂ O	3	3	3	3	3	8	13	3	3	0	5	8	13	8	13
K ₂ O	5	5	5	5	5	5	5	5	5	8	3	5	5	5	5
CaO	7	7	7	7	7	7	7	5	3	7	7	7	7	5	5
SrO	0	0	0	0	0	0	0	2	4	0	0	0	0	2	2
ZrO ₂	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Al ₂ O ₃	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
ZnO	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
SnO ₂	0											1	1	1	1
acd·m ⁻²	94	97	90	95	70	92	82	102	100	94	95	103	101	104	102
熱膨張/10 ⁻⁷	68.3	66.5	68.4	63.7	63.7	82.3	89	61.5	67	68.2		84.6	96.9	84.4	101
T _g /℃	553	542	527	570	585	553	549	556	557	573		560	547	558	540

これらの結果から各成分の効果を検討した。No.0～4の SiO_2 と B_2O_3 比の変更では、 SiO_2 が多いと焼成に必要な温度が上昇し蓄光顔料が変質したと考えられる。No.4では焼成温度が 875°C 以上と高くなった結果、初期輝度は高いが60分後輝度は大きく低下した。 SrO を添加す

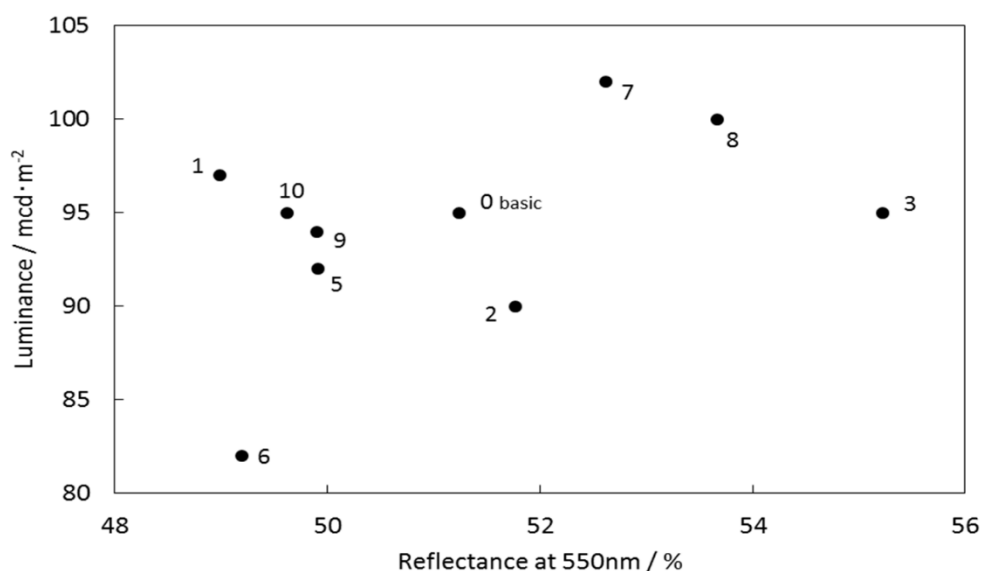


図 2-2-1 複合体の反射率と 60 分後残光輝度

ると、No.0 と 7、No.11 と 13、No.12 と 14 の比較のように輝度が向上する傾向が見られた。 B_2O_3 と Na_2O 比の変更では、 Na_2O が多くなると図 2-2-1 のように蓄光ガラス複合体の反射率が低下し輝度は低下した。No.6 では反射率だけでなく拡散透過率も低下しており、これはガラスの黒化によると考えられ、この防止のため SnO_2 添加を検討した結果、No.5 と 11、No.6 と 12 の比較のように輝度は向上し、特に Na_2O が多い場合に添加の効果が大きかった。以上のことから No.13 の組成を基本に蓄光ガラス複合体を作製し、作製法等による輝度向上を検討することとした。

輝度の低下に影響を及ぼす要因を検討し、輝度向上を図った。ガラスフリットと蓄光顔料の混合時にサイズ及び比重の違いによって分離しやすく、不均一に混合された原料を用いた蓄光ガラス複合体ではガラスフリットが多い部分では輝度が低くガラスフリットが少ない部分では蓄光顔料表面がガラスで覆われていないために光散乱が起きて不透明になり輝度が低下した。これを避けるためにエタノールを添加する湿式混合を用いることとした。

また、フリット作製時の粉砕の際にガラスフリット粉末中へ、るつぼ、ふるいから金属粉末が混入し輝度を下げていると考えられた。そのため、粉砕はジルコニア乳鉢及びプラスチック製ふるいを使用した。その結果、厚さ 4mm で 60 分後輝度 $115\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ を示す蓄光ガラス複合体を作製できた。

さらに、直径約 35mm、厚さ約 16mm の蓄光ガラス複合体を作製し、60 分後輝度 $160\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ を示す試料を作製できた。厚さの違いによる輝度変化として表面を研磨した試料を測定し、図 2-2-2 のような結果を得た。この図から、厚さが増大すると輝度は向上し、16mm 以上にするとさらに輝度が上昇すると考えられる。

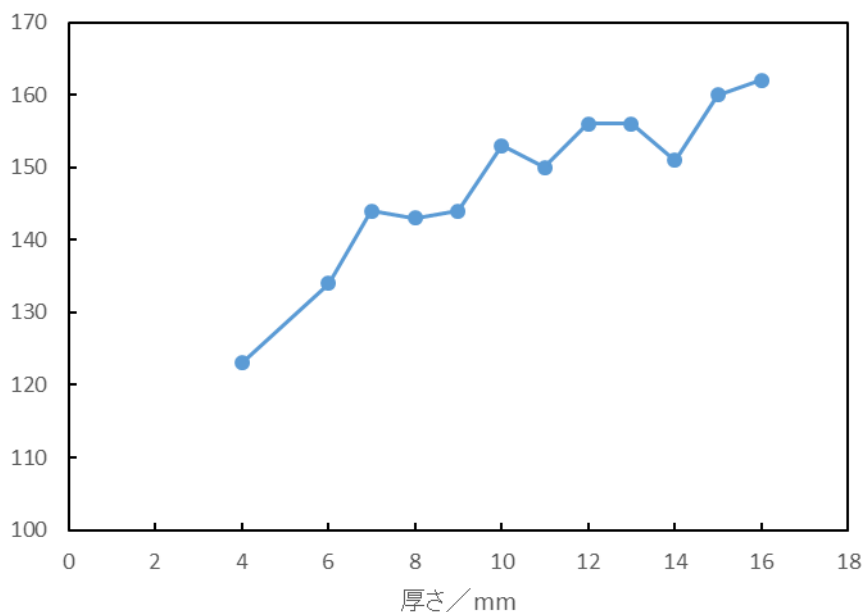


図 2-2-2 直径約 35mm 複合体の厚さ変化による輝度

2-2-1-2 屈折率を蓄光顔料とマッチングさせたガラスの開発

本項目では、蓄光顔料 ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$) とガラスでの界面散乱を抑制して透過率を向上させるために、蓄光顔料の屈折率 1.67 近傍を有するガラス組成を開発することを目的として実施した。

屈折率を増大させるため、高屈折率成分を添加したガラス組成を検討した。ガラスフリットは前節と同様に作製し、熱膨張係数及びガラス転移点を測定した。また約 $6\times 4\times 25\text{mm}$ に切り出して研磨し、屈折率計 (アタゴ製アッペ屈折計 DR-M2) を用いて屈折率を測定した。高屈折率成分添加量が多いと複合化作製時の焼成の際に結晶が析出する傾向がみられたため、ガラスの一部を粉砕し $700\sim 850^\circ\text{C}$ で熱処理したものについて、X 線回折装置 (理学製 Ultima IV) を用いて析出結晶を分析した。

検討した組成を表 2-2-2 に示す。高屈折率成分として Nb_2O_5 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 La_2O_3 を用いた。これらを 3 成分以上添加し、添加量としてカチオン比を各 4mol% 以下とし、また結晶析出の起きやすい他の成分を析出の起らない量に抑えた場合には結晶化が起らないことを見出した。一方これらの条件を満たさない場合には No.9~14 のように結晶化が起きた。

これらの結果から、No.25 組成を選択し組成を微調整して検討を行った。主として TiO₂ 添加量を 0.5mol%減少させた No.29(39.5SiO₂-13.1B₂O₃-4Na₂O-6.5Li₂O-8.6CaO-2MgO-4SrO-4BaO-9.1ZnO-1Al₂O₃-1.7Nb₂O₅-1La₂O₃-3.5ZrO₂-1TiO₂-1SnO₂ (mol%)) の組成で検討した。

表 2-2-2 検討組成。No.30~35 は再加熱で結晶が析出

mol%	No.20	No.21	No.22	No.23	No.24	No.25	No.26	No.27	No.28	No.30	No.31	No.32	No.33	No.34	No.35
SiO ₂	29	29	31	35	43.5	39.3	40	27	25.5	29.5	23	23	23	40.5	25
B ₂ O ₃	21	21	22	18	14	13	13	21	21	29.5	29	28	28	13	17
Nb ₂ O ₅		0.5	1	2.5	1	1.7	1.7	0.5	1	4	3	3		1.8	1.5
TiO ₂	2.5	2.5	2.5	2.5	2	1.5	2.5	3	3					3	3
ZrO ₂	2	2.5	3	3	2.5	3.5	4	1	1.5	3	2			4.5	3
La ₂ O ₃	1.5	1.5	1		1	1	1	1	1	2.5	3		3	0.7	1
Al ₂ O ₃	2	2	2	2	2	1	2	2	1	2	2	2	2	2.5	1
ZnO	15	13	12	9	9	9	9	16	13	4	17.5	22	22	8	4
CaO	10	10	9	9	7	8.5	8.5	10	5	6	6	7	7	4	5
Li ₂ O	6	6	6	6.5	7	6.5	6.5	8.5	10	5	6	6	6	7.5	15
Na ₂ O	2	2	2	2	2.5	4	2	2	4	2.5	2	2	2	1	4
K ₂ O															4
CaF ₂								5						2.5	5
MgO	1	1	1	4	3	2	4			2	1	1	1	4	
SrO	2.5	2.5	3	4	3	4	3.3	2.5	2.5	3	2	2.5	2.5	3.5	3
BaO	5	6	4	2	2	4	2	5	6	6.5	3	3	3	3	8
SnO ₂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
n _d	1.652	1.667	1.659	1.668	1.640	1.661	1.664	1.660	1.660	1.684	1.688	1.669	1.651	1.651	1.655
α/10 ⁻⁶	11.1	8.3	8.3	7.9	78.5	8.6	7.8	7.9	8.9	6.8	6.8	7.8	8.3	7.6	11.9
T _g /°C	524	527	534	545	539	532	546	505	474	558	526	496	510	528	418
再加熱時 析出結晶										(SrLa)Nb ₂ O ₆	LaNbO ₄	ZnSiO ₄	ZnSiO ₄	ZrTiO ₄	BaZr(BO ₃) ₂

蓄光ガラス複合体の作製

ガラスフリットは粉碎してふるい分けし、エタノールで洗浄して微粉を取り除いた。このフリット粉末と蓄光顔料（根本特殊化学製ルミノバ 250μm 造粒品）を質量比 7:3 で混合し電気炉内で加熱焼成した。

ガラス粒度として 38~75μm の粉末と約 1~75μm の粉末を用いて比較したところ 60 分後の残光輝度は同じであり内部の泡の量も同等であったため、洗浄した 75μm 以下の粉末をすべて使用することとした。

焼成温度を調整するために組成を表 2-2-3 のように変えたガラスフリットを作製した。これらのガラス片を蓄光ガラス複合体焼成温度で加熱したところ、表中に示すように組成によって着色が見られた。

このガラスフリットを用いて蓄光ガラス複合体を作製し、残光輝度及び拡散透過率を測定した。照射 60 分後輝度と透過率の関係を調べると、図 2-2-3 (a) のように透過率が高いほど輝度は高く、また茶色着色の目安となる青緑色透過率と赤色透過率との比が小さいほど図 2-2-3 (b) のように輝度が低くなっていることがわかった。したがって着色がなく透過率が高いほど輝度低下が少なくなることが明らかになった。

透過率の高い試料では 4mm 厚の試料で 60 分後の残光輝度は 119mcd・m² を示した。

表 2-2-3 着色の有無を検討した組成

mol%	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	39.5	36.3	39.5	40	38	38
B ₂ O ₃	13.1	16	13	13	13	13
Nb ₂ O ₅	1.7	1.7	1.7	1.7	1.7	1.8
TiO ₂	1	1	1.3	1.3	1.3	1.3
ZrO ₂	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
La ₂ O ₃	1	1	1.5	1	1	1
Al ₂ O ₃	1	1	1	1	1	1
ZnO	9.1	9	9	9	11	11
CaO	8.6	8.5	8.5	8.5	8.5	7.4
Li ₂ O	6.5	9	3			2
Na ₂ O	4	4	5	5	5	5
K ₂ O			2	5	5	3
MgO	2					
SrO	4	4	5	5	5	5
BaO	4	4	5	5	5	6
SnO ₂	1	1	1	1	1	1
n _d	1.661	1.663	1.660	1.645	1.651	1.656
α /10 ⁻⁷	91.4		90.9	93.9	98.7	94.5
T _g /°C	536		550	576	569	545
着色		無色	薄茶	ごく薄黄	ごく薄黄	茶

図 2-2-4 に作製した蓄光ガラス複合体の顕微鏡写真を示す。比較として示した前節 No.13 の屈折率 1.54 のガラスフリットを用いて作製した蓄光ガラス複合体と比べて、蓄光顔料の輪郭が明確ではなくなり、界面での散乱が低下して、透明性が増加していることがわかる。

しかしながら、数 mm 以上の厚さをもつ試料を前述の現行フリットを改善したガラスで作製したものと比較しても透過率に差は見られなかった。

この理由として、まず、蓄光体中に異物や泡が存在しているために、30%も蓄光顔料が含有されると蓄光顔料自体の不透明性の効果のほうが大きくなることが考えられる。また、図 2-2-4 に示すガラス内部の空隙による散乱によって、透過性が低下したことも理由として考えられるので、厚さ 4mm まで研磨した試料の研磨面を落射照明で顕微鏡観察し、表面に出た空隙の面積を測定してその量を見積もった。図 2-2-5 は空隙率と輝度の関係を示したものである。No.25 ガラスフリットを用いた蓄光ガラス複合体の空隙面積は表面全体の約 6%、屈折率 1.54 の No.13 蓄光ガラス複合体は 3%であった。屈折率 1.54 ガラスを用いた蓄光ガラス複合体は空隙率が小さい傾向があり、厚い試料で透明性に差が見られなかった原因の一つであると推察される。

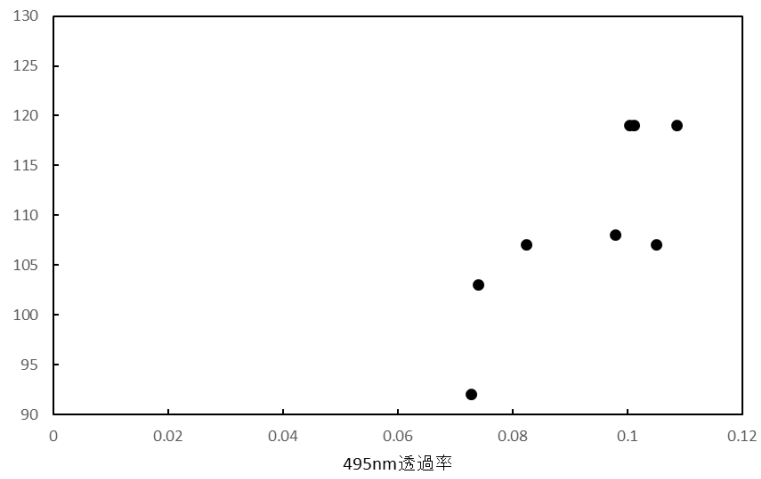
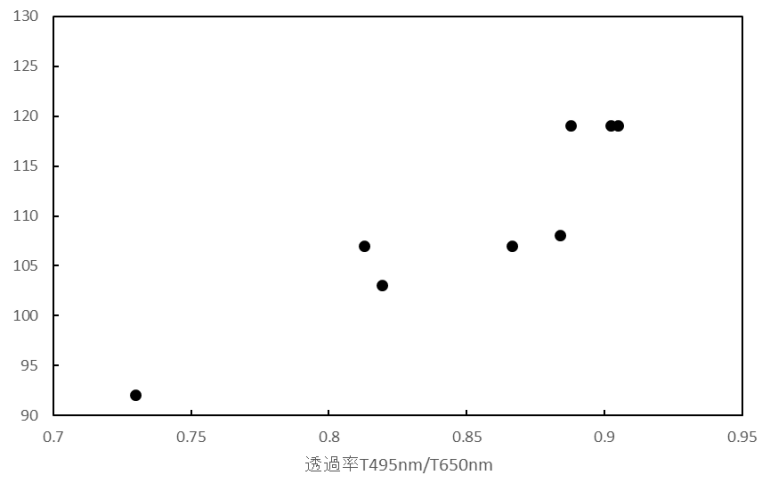


図 2 - 2 - 3 60 分後輝度と(a) : 透過率、(b) : 着色の関係

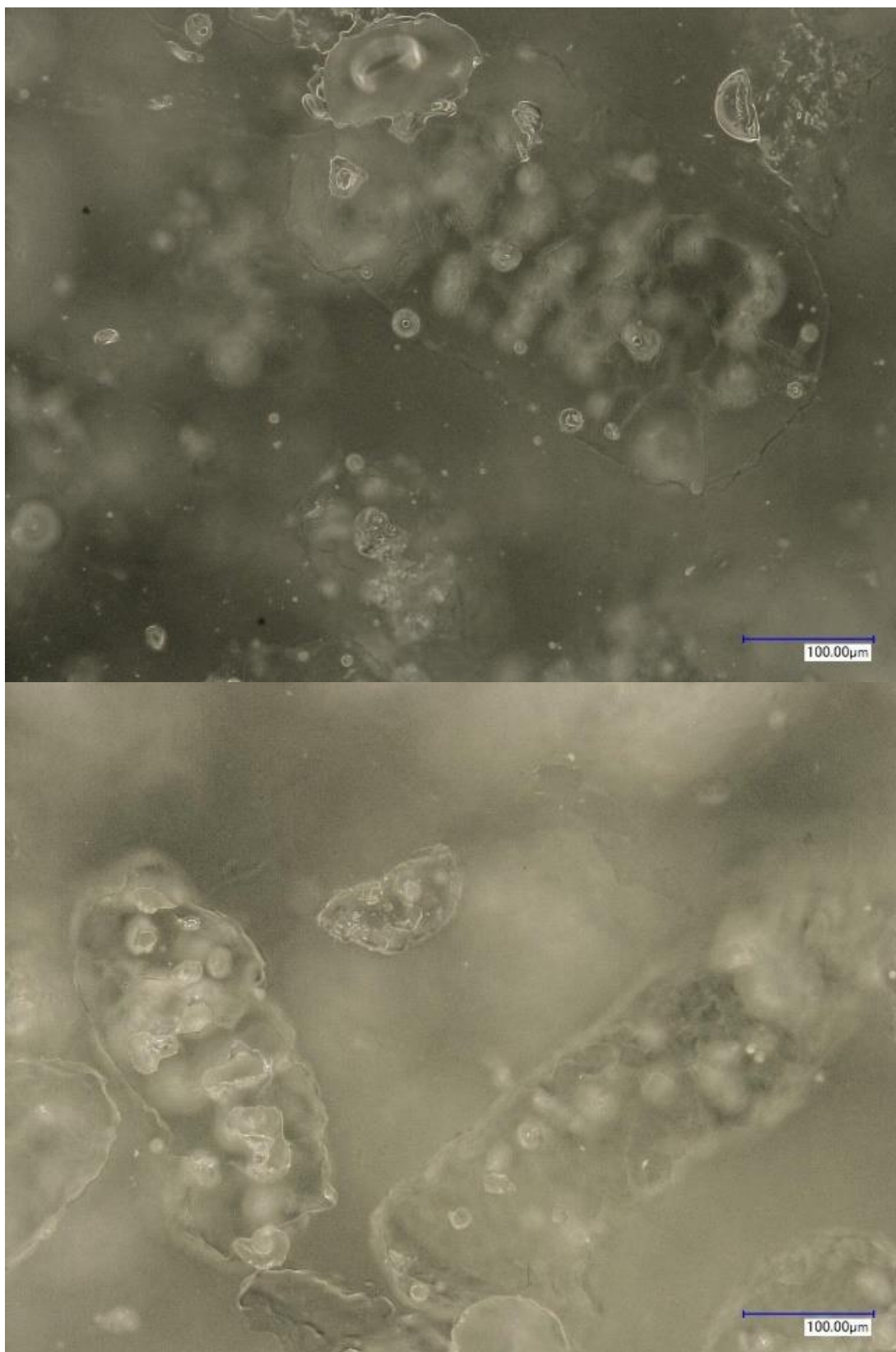


図 2-2-4 (上): 屈折率を合わせたガラス (No.25)、(下) 屈折率 1.54 のガラス (No.13) を用いた複合体の顕微鏡写真

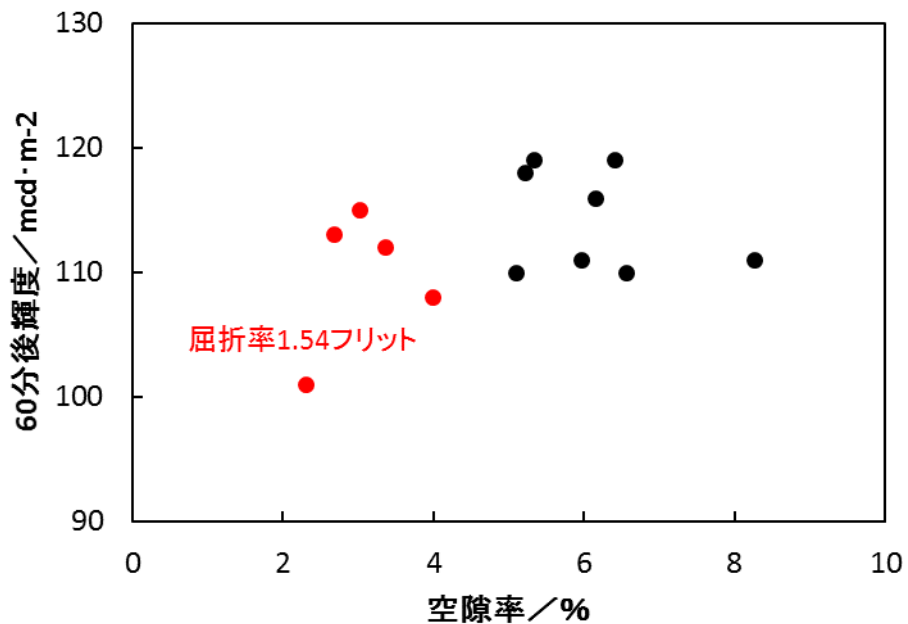


図2-2-5 空隙率と輝度のガラスフリット種類による違い

空隙率が大きくなった原因としてガラス-蓄光顔料界面の反応が関与していると考え、走査電子顕微鏡 (SEM、日本電子製 JSM-5900LVS) 観察を行った。反射電子像では屈折率 1.54 の No.13 蓄光ガラス複合体では厚さ $1\mu\text{m}$ 以上の反応層が観察されたのに対し、No.25 蓄光ガラス複合体では反応層は薄く、溶出した蓄光顔料量も少ないことが観察された。このことから、焼成時にガラスフリットと蓄光顔料の反応が少ないため蓄光顔料表面への溶けたフリット粒子の濡れ性が低く、接触角が大きくなって空隙率が增大したのではないかと考えられる。今後の検討課題として、空隙を小さくするためのガラスフリット組成、蓄光ガラス複合体作製時のペレット作製法、焼成条件の検討が必要である。

2-2-2 蓄光顔料と焼成した場合のフリットの特性評価と改良

2-2-1で検討したガラスフリット2種（A：2-1-1 No.13、B：2-1-2 No.29）を用いて蓄光顔料及びバインダと混合しプレス成形したものを焼成して評価を行った。焼成温度は730℃及び780℃とした。図2-2-6は外観の写真である。Aは780℃焼成が適切であり730℃では焼結が不十分であった。Bの焼成温度は730℃で十分であったが、いずれも白濁が見られた。

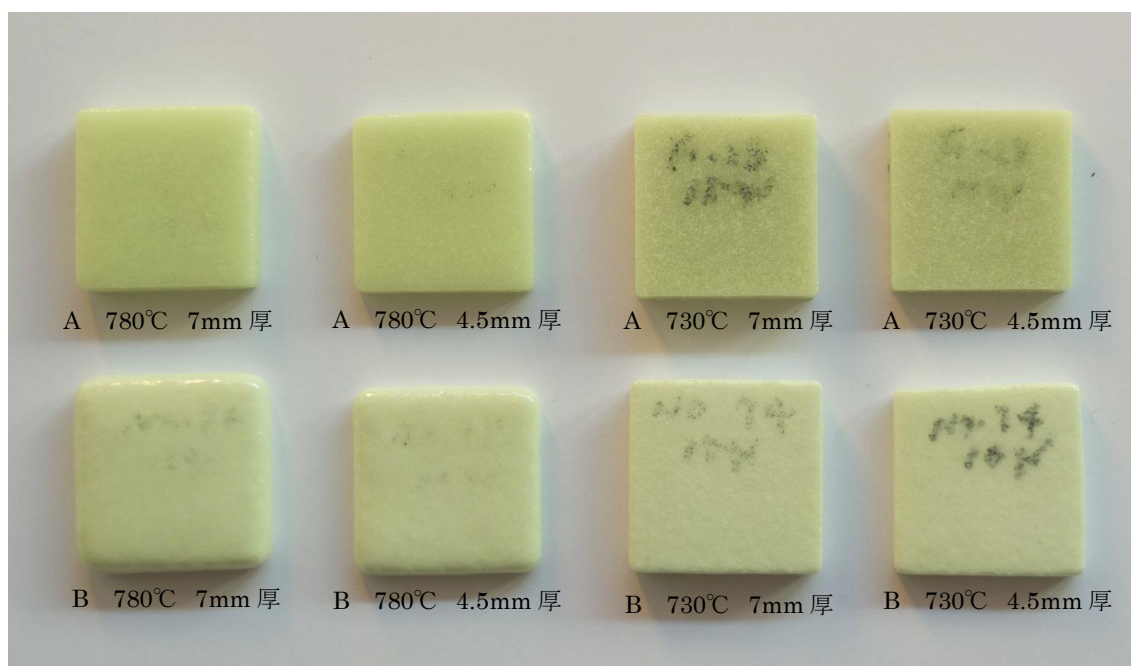


図2-2-6 2種のガラスフリットのテスト結果

図2-2-7は輝度測定の結果であり、Aは780℃焼成が適切であることを確認した。Bはどちらの焼成温度も輝度が低くなっていた。

顕微鏡での観察結果ではBはガラスフリット中に発泡が見られ、これが白濁の原因でありこのため輝度が低くなったことが確認された。

蓄光ガラス複合体Bの発泡原因について調査したところ、バインダが原因である可能性が高いことがわかった。焼成温度パターンは200℃で1時間脱水、450℃で1時間バインダの酸化除去としているが、450℃で残留した成分が630℃付近で抜ける際にガラスフリットBがすでに焼結しておりガスが閉じ込められているものと考えられた。フリットAでは630℃では焼結しておらずこのような問題は生じなかった。このためBでは焼結温度をもう少し高めるように組成を改良する必要があることがわかった。

耐久性の試験として、溶液中での表面反応を検討した。予備試験として現行フリットの耐酸性、耐アルカリ性試験を行った。塩酸を用いた耐酸性試験では肉眼では白濁が見られた。

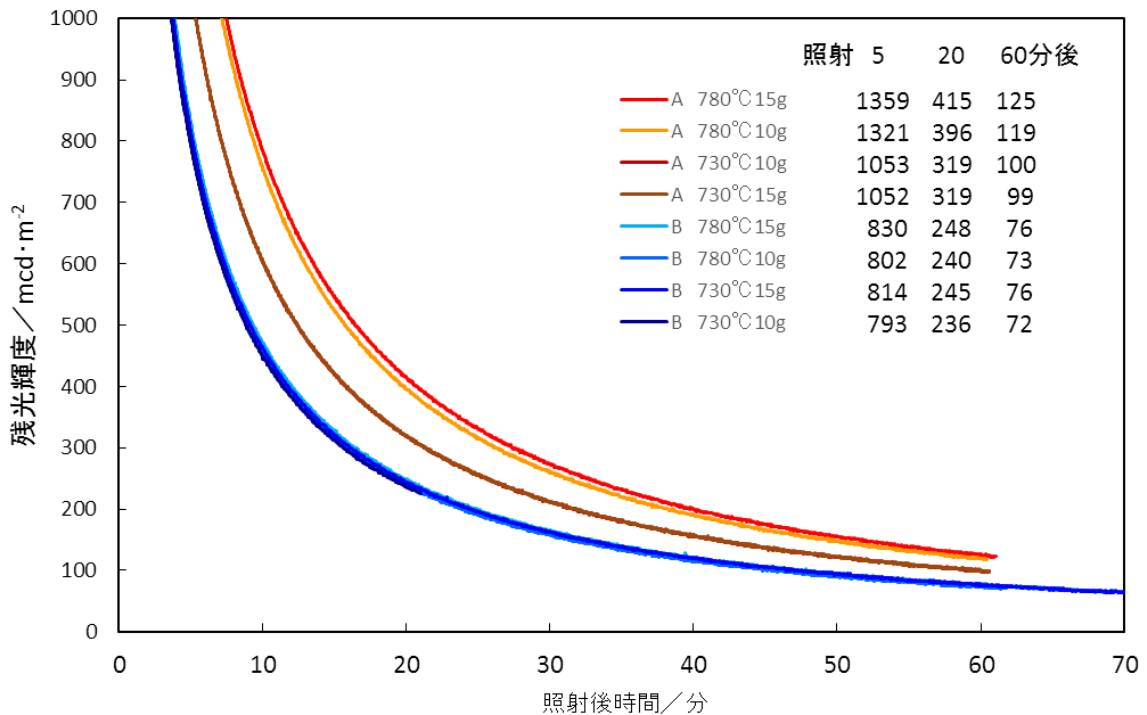


図 2-2-7 2種のガラスフリットを用いた複合体の輝度

試験後試料の蛍光顕微鏡観察結果では浸せき部分全面にひびが見られた。蓄光顔料が表面に出た部分では溶出してしまっていて抜け殻のような状態になっていると考えられる。

この結果から現行フリットでは耐酸性が不足している可能性が考えられたため、現行フリットと耐酸フリットの比較を行った。酸に対する変質が蓄光顔料との複合化によるものか、フリット自身の耐酸性不足によるものかを確認するために、蓄光顔料を加えないガラスフリットについてもテストした。

試験には現行フリット、アルミナ含有量 10%の耐酸フリットについて、蓄光顔料を加えたドロップ成形体、フリットのみドロップ成形体を用い、外部機関に評価を依頼した。試験条件は 1N の塩酸水溶液中で 40°C 24 時間保持である。試験後の試料は現行フリットでは蓄光ガラス複合体、フリット成形体とも目視による観察で白化がかなり認められるという結果となった。一方、耐酸フリットを用いたドロップ成形体では蓄光ガラス複合体、フリット成形体とも目視による観察で目立った変化は認められなかった。したがって、耐酸性不足は現行フリットの酸性溶液との反応によるものであることが確認された。

現行フリット組成は耐酸フリットに比べて、耐酸性の高いジルコニアが少量含まれており耐酸性を低下させるアルカリ含有量はやや少ないが、耐酸性を増加させるアルミナ添加量が耐酸フリットよりもかなり少なく、またホウ酸含有量がかかなり多い。これらのことが耐酸性に影響したと考えられる。

2-2-1-2 節で検討したガラスフリット組成はホウ酸含有量が現行フリットよりもかな

り少ないことから、この耐酸フリットに近い耐酸性をもつものと考えられる。

2-3. 最適塗布、熱処理方法の開発

最適構造を実工程で塗布する手法で塗布し、効率的に熱処理し、実工程で使用可能な方法で輝度を向上させることを目的とした。高輝度タイプの製品については、それに加えて適切な形状加工方法を検討した。

2-3-1 塗布方法の最適化

塗布方法について適切な方法を検討したが、カーボン等の残留が少なく、圧膜化が容易な乾式プレス法が適切であると結論づけられた。

2-3-2 熱処理方法の最適化

プレス成型による自立厚板作製時の焼成温度を検討した。

使用ガラスフリット：現行フリット

混合比：フリット 70%、蓄光顔料 30%

トップ温度：800、825、850、875、900℃

残光輝度測定結果を図2-3-1に示す。800～850℃焼成で高い輝度値を示した。875℃以上では輝度値が低下し、蓄光顔料表面がフリットに溶解したためと考えられる。現行フリットでは800℃焼成で問題のないことを確認した。

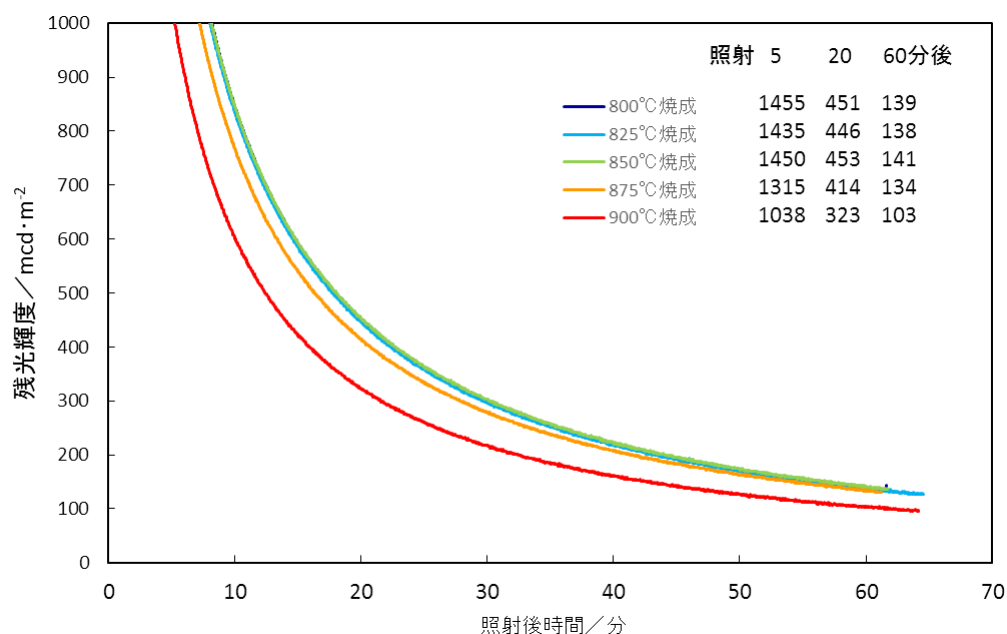


図2-3-1 焼成温度の違いによる残光輝度変化

2-3-3 最適形状加工方法の検討

形状加工をする場合の最適方法を検討した。切削または初期からの形成のどちらが適切かについての検討を行ったところ、切削時に内部に割れが発生することから、輝度が著しく低下することが判明した。

2-4 製品の試作

2-4-1 標準タイプの試作

本項目では平板型の蓄光板の膜厚化した製品の試作を行い、D65光源を200ルクス20分照射後の残光輝度が $450\text{mcd}/\text{m}^2$ （20分後）、 $150\text{mcd}/\text{m}^2$ （60分後）の輝度を達成することを目的として実施した。2-2-1-1 No.13 ガラスフリットを使用して、図2-4-1に示す直径35mm厚さ15mmのブロックを作製した。このブロックの輝度を測定すると、照射20分後輝度は $504\text{mcd}\cdot\text{m}^2$ 、60分後輝度は $162\text{mcd}\cdot\text{m}^2$ となった。



図2-4-1 直径35mm厚さ15mmのブロック

耐久性試験として耐酸性を検討した。2-2で検討したドロップ成形体ではプレス成型後焼成体に比べて焼成温度が高いため、蓄光顔料がフリットに完全に覆われ、さらに表面のアルカリ分揮発によって、耐酸性が増大している可能性がある。このためプレス成型品についても同様の試験を行った。観察結果を図2-4-2に示す。ドロップ成形体での結果と同様、現行フリットではかなりの白化が見られた。表面を顕微鏡で観察すると、耐酸フリット使用蓄光ガラス複合体では最表面の蓄光顔料のみ酸に溶出しているのに対し、現行フリットでは表面近くのかんりの蓄光顔料が溶出してしまっているのが見られた。



図 2-4-2 プレス成型焼成体の耐酸性テスト結果。左：耐酸試験前、中：現行フリット使用、右：耐酸フリット使用

耐酸フリット使用蓄光ガラス複合体の残光輝度を現行フリット使用蓄光ガラス複合体と比較して測定した。224 g 焼成品での 60 分後残光輝度は現行フリット 800℃焼成品（約 9mm 厚）：139 $\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ に対して、

800℃焼成品（約 8.5mm 厚）：120 $\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$

825℃焼成品（約 9.5mm 厚）：132 $\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$

850℃焼成品（約 9.5mm 厚）：133 $\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$

であった。現行フリット使用品よりも若干低い程度となった。光学顕微鏡観察結果では焼成温度による違いは観察されず、また現行フリット使用品に比べて顕著な違いはなかった。図 2-2-2 の厚みと輝度の関係から、厚さ 15mm のブロックを作製すれば 150 $\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ は達成可能である。

2-4-2 高輝度タイプの試作

2-2 及び 2-3 の結果を用いて D65 光源を 200ルクス 20分照射後の残光輝度が、 1500mcd/m^2 (20分後)、 500mcd/m^2 (60分後)を得ることを目的として、高輝度が達成できると想定できる楕円構造品を作製することを目的として研究を行った。

まず、比較対象として、従来フリットでコドモエナジーで作製した蓄光タイル（現存フリット使用）を用いて、1mm厚および3mm厚の蓄光板を作成し、平板と L&S（ライン&スペース）での発光光度比較を行った。（プリズム型は加工が難しいため L&S とした。）

蓄光板は以下の4種類を作製した

- ① $20 \times 18 \times 1\text{mm t}$ 平板
- ② $4 \times 18 \times 1\text{mm t}$ を 18枚並べ、板間に 0.05mm のポリフィルムを挟んだもの
- ③ $20 \times 18 \times 3\text{mm t}$ 平板
- ④ $12 \times 18 \times 3\text{mm t}$ を 6枚並べ、板間に 0.7mm の PC 板を挟んだもの

これらの蓄光板を白タイル状に配置して計測した。なお、表面状態の研磨は行わず散乱表面のままとした。残光輝度は、 200lx の D65 光源を 20分照射後の発光強度を測定した。

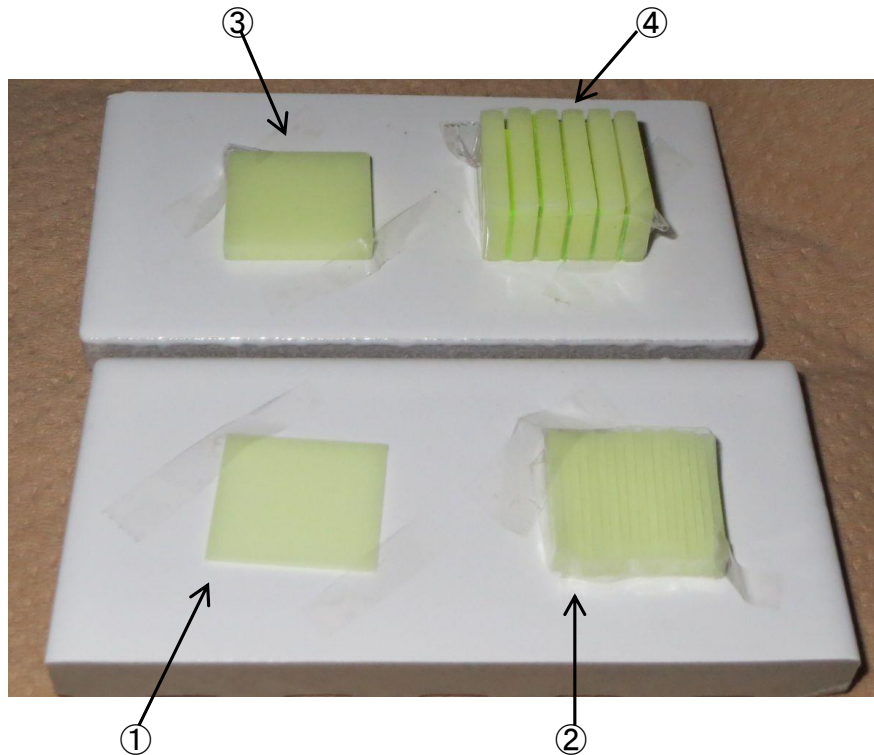


図 2-4-3 コドモエナジー製タイル使用の平板と L&S 配置テスト

輝度測定の結果、1mm 平板に比べて 1mmL&S (4mm 高) は 1.25 倍の発光光度が増加したが、3mm 平板に比べて 3mmL&S(12mm 高) は 0.79 倍へ発光光度が減少した (いずれも 10 分経過時点)。このように、厚み増大による効果あまり見られないのは、従来の蓄光顔料—ガラスの蓄光ガラス複合体の透過率は蓄光顔料とガラスの界面での散乱によって可視光透過率が低下し、L&S 構造の特徴である厚みの効果が有効に使えないからである。2-2-1-2 で開発した蓄光顔料と同等の屈折率を有するガラス組成のフリットを用いることで透過率が向上することが期待できる。

しかしながら、2 の焼成検討の中で蓄光顔料そのものに透明性の向上を阻害する要因があることが、いくつかわかってきている。現在供給されている根本特殊化学の蓄光顔料について屈折率を測定したところ、屈折率分布が存在することが判明した (図 2-4-4)。蓄光顔料のカソードルミネセンスの測定結果から Dy^{3+} が偏析している部分があったことから、それが屈折率分布を生じさせている原因であると考え、磁化率の差を利用して粒子を分離することのできる高磁場勾配磁選法を用いて分離・精製することを考えた。

分離方法としては、蓄光顔料 (根本特殊化学、ルミノーバ、粒径 250 μ m) を粉砕後に、75~53 μ m に分級し、分級した蓄光剤をエタノール分散し、磁場 (1T) により選別した。選別前と選別後の粉末を屈折液中で観察したところ、図 2-4-5 に示すように磁化率の低い蓄光材は透過率が向上していた。さらに分離効率を上げるために、印加する磁場を 1.5T まで上昇させて蓄光顔料の分離を行うと、非磁着の蓄光顔料については屈折率が 1.656 以上のものと以下のものの比率が 1:9 程度まで濃縮されており、印加磁場を上昇させることで有効な効果が見られた。これを用いたガラス (28.1SiO₂-25B₂O₃-1Al₂O₃-5.2CaO-5.2CaF₂-15.6Li₂O-4.2Na₂O-3.1K₂O-0.5SnO₂-3.6Nb₂O₅-1TiO₂-4.2La₂O₃-0.2Gd₂O₃ 屈折率 1.654) との複合化を行った。

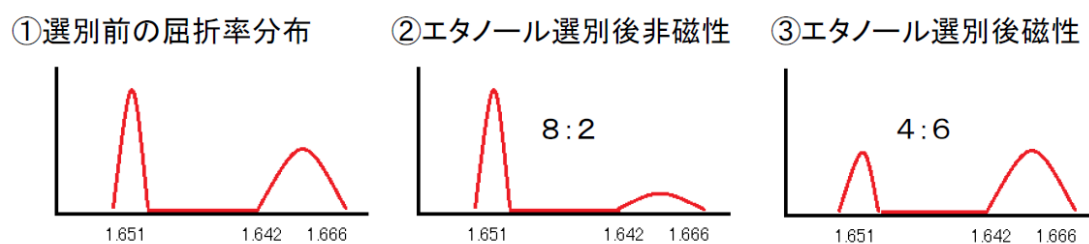


図 2-4-4 磁気力選別前後の蓄光材の屈折率分布

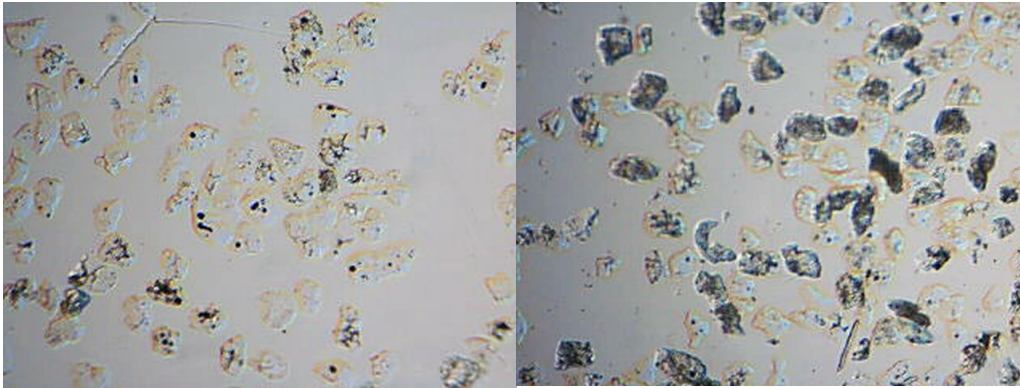


図 2-4-5 磁着せず流下した蓄光顔料 (a) と磁着した蓄光顔料 (b)

2-2-1-2では蓄光顔料とガラスを焼成する際に空孔が発生していたために、真空炉を用いて焼成することとした。真空炉で660℃で30分焼成した複合体について、非磁着の蓄光顔料を用いて作製した試料と磁着した蓄光顔料を用いて作製した試料の透過率を測定した。その結果、蓄光顔料の屈折率の分布を狭くすることで、透過率が增大していることがわかった。しかしながら、図2-2-4に見られるように蓄光顔料の内部には焼成時に発生すると考えられる多数の空孔が存在して光散乱を起こしたり、図2-4-5に見られるように光を強く吸収する黒い部位があり、蓄光顔料自体に不透明な部分があり、蓄光顔料とガラスの屈折率分布をそろえても蓄光顔料自体に不透明となる要因があることで、完全には透明にはならない。蓄光顔料の空孔量を低下させ、均一性を向上させれば、透明性が向上し、高透過性の蓄光体が得られると期待できるが、現在はその製品自体が供給されていないため入手することができない。そのため、蓄光顔料の含有量を10%まで下げることで、蓄光体そのもので発生する散乱、吸収を減らし、屈折率をマッチングしたガラスと複合した蓄光体を作製することとした。蓄光顔料との反応も考慮して屈折率を1.649に調整したガラス

($34.7\text{SiO}_2\text{-}15.4\text{B}_2\text{O}_3\text{-}1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{CaO}\text{-}9\text{Li}_2\text{O}\text{-}4\text{Na}_2\text{O}\text{-}5\text{K}_2\text{O}\text{-}9\text{ZnO}\text{-}2.5\text{SrO}\text{-}5.1\text{BaO}\text{-}1\text{SnO}_2\text{-}1.8\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}1.5\text{TiO}_2\text{-}3.5\text{ZrO}_2\text{-}1.5\text{La}_2\text{O}_3$) 粉末と蓄光顔料を用いて、L&S構造を有する高輝度タイプ品の試作を行い、形状に対しての輝度向上効果を検証することとした。蓄光顔料と真空炉で焼成し、その後、切断、研磨を行い、 $30\text{mmL} \times 10\text{mmH} \times 2\text{mmT}$ 、ギャップ1mm 10枚の短冊状を並べたものを組みあげた。図2-4-6にその写真を示す。

また、体積を同一とした平板を作製し、残光輝度の比較を行った。結果を図2-4-7に示す。この結果から、1.7倍以上に残光輝度が向上しており、L&Sの形状効果があることがわかった。前述のように蓄光顔料自体が不透明であることから、含有量を通常の30%から10%に下げたことで蓄光体の単位体積あたりの輝度が半分以下になっている。また、この試料にといても蓄光体の不透明性のために可視光透過性も低下していることを考慮すると、緻密で均一性の高い蓄光顔料を用いることができれば、これより数倍高い残光輝度を達成できると期待できる。

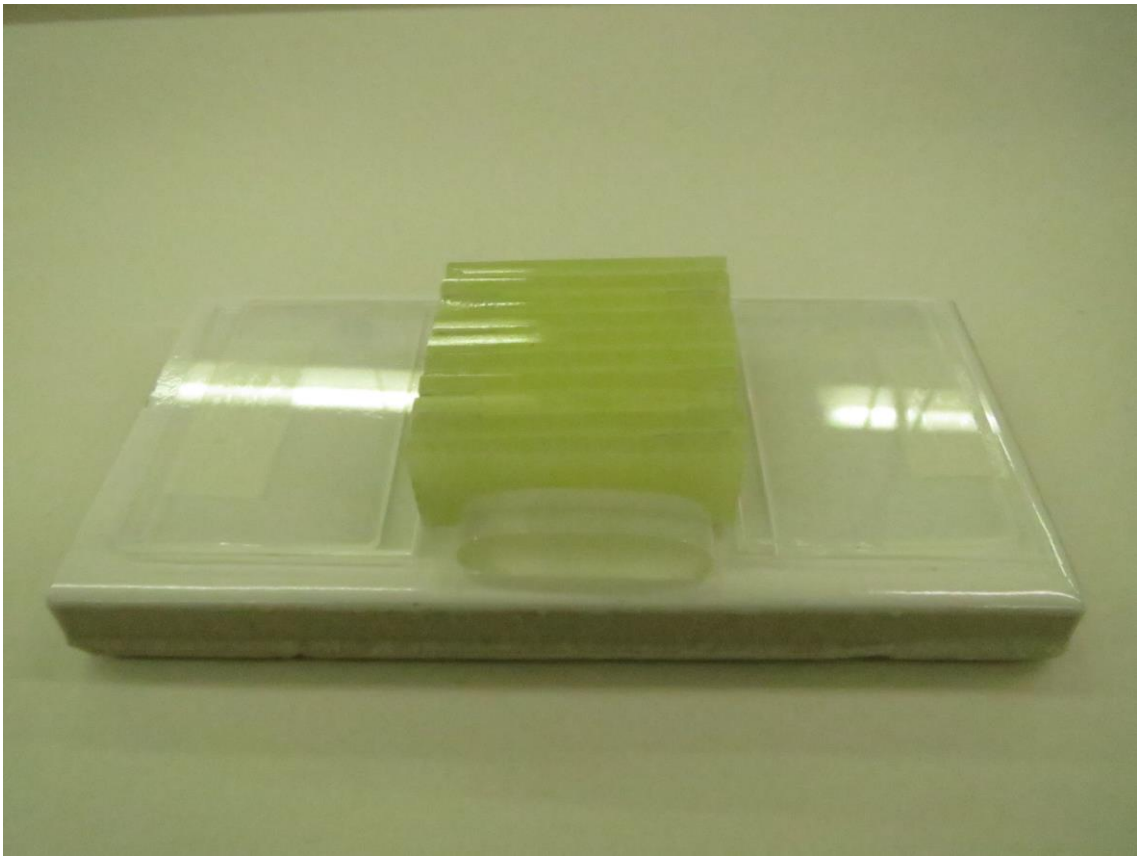


図 2-4-6 短冊モデル構造体

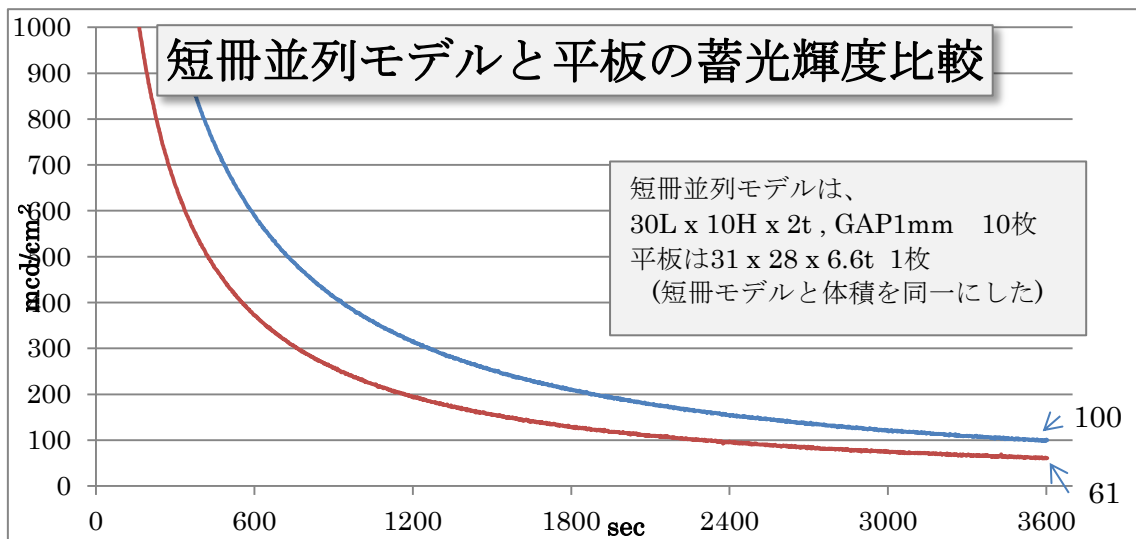


図 2-4-7 短冊モデルと平板の輝度比較結果

第3章 総括

本研究開発においては、蓄光顔料とガラスフリットを混合、焼成して得られる蓄光板の焼成方法を改善することや、蓄光顔料と同等の屈折率分布を有するフリットガラスを開発することで、高い輝度を有する蓄光製品を得ることを目的とした。スラリー化して作製された釉薬においては、バインダーによる黒化や泡の発生が観察されたため、可能な限り乾式法を用い、また泡の発生を防ぐことのできるガラス組成や焼成方法が必要であると考えられた。

まず、現行のガラスフリットの焼成方法を検討し、従来フリットを用いて作製したガラスフリットを用いて直径約 35mm、厚さ約 16mm の蓄光ガラス複合体を作製し、60 分後輝度 $160\text{mcd}\cdot\text{m}^{-2}$ を示す試料を作製することができた。また、蓄光顔料の屈折率の 1.65 近傍の屈折率を有し、蓄光顔料と混合・焼成して結晶化せず、透過性の高い蓄光ガラス複合体を得ることのできるガラスを開発した。このガラスと蓄光顔料を混合して作製した複合体（蓄光顔料含有率 10%）を用いて、短冊状のモデル品を試作し、平板状の同等体積のものより残光輝度が 1.7 倍程度輝度が向上することを見出した。しかしながら、蓄光顔料中に存在するボイド、光吸収する異物が原因で蓄光ガラス複合体の透過率の向上に限界があり、蓄光体の含有量を 10%以上とすることができなかつたために、現行品の 5 倍までの輝度向上には至らなかつた。しかし、今後、均一性の高い緻密な蓄光顔料を得、平板高輝度品の含有率の 30%まで向上させて同等の構造物を試作すれば、その達成は可能であろうと考えられる。