

平成 29 年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「純国産フォトルミネセンス顔料の開発」

研究開発成果等報告書

平成 29 年 3 月

担当局 関東経済産業局

補助事業者 株式会社ルミネッサス

国立大学法人静岡大学

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

【従来技術】

・原料素材の低純度、結晶体の不安定により、輝度・残光性能が低い。

・発光の減衰率が現状 1 時間で 90%以上であることから、人間の視認限界値である 5mcd/m²に到達時間が数時間と短時間になる。この為、長時間発光の場合、顔料の使用量を多くするしかなく、高価、または使用材料が限定されることになってしまう。

・現在の原料金属酸化物を混合し、高温焼成する方法では、焼結を起こし、粉碎が困難であり、結晶の硬度が高くなってしまふ。

・結晶体硬度が高いため、川下企業の加工による品質維持が難しく、精算効率（歩留まり）が非常に悪い、もしくは良品が生産出来ない。硬度が高い為、粉碎加工後の形状がギザギザである為、加工機械内部を削る原因の 1 つになっている。これにより原料の黒変化（劣化）を起こしてしまう。

【新技術】

1. 蓄光顔料の高輝度輝度、長残光顔料の精製

・高純度素材を使用した焼成技術

→高輝度の為の原料の選定。

・結晶体構築の安定化技術

→粒子の微細化（10 ミクロン程度）と球状化における精製

・発光減衰率の低減技術

→結晶構造の均一化。

→以上の技術により、50,000 mcd/m²以上、最高値 240,000mcd/m² 残光時間 30 時間後 5mcd/m²の高輝度、残光輝度が得られる。

2. 樹脂素材に混入の際に発生する黒変化の抑止

・量産化のための品質劣化回避技術

→硬度 5 前後の顔料製造のための低温焼成技術

→硬度が低くなることによって量産機械の異物質（金属）の混入が減り、黒色化（劣化）が減ることによって精製の歩留まり率が高くなる。これにより、安価で安定した高品質の製品化の供給を生むことになる。

○当該特定ものづくり基盤技術において達成しようとする高度化の目標

（七）表面処理に係る技術に関する事項

4）その他の川下分野特有の事項

b. 情報通信・エレクトロニクス分野に関する事項

①川下製造業者等の特有の課題及びニーズ

イ. 光学特性

蓄光材（顔料）においては、その輝度、残光時間の低さ、短さが大きな問題となっている。また、耐水性、耐酸性などの屋外耐久性等においても同様である。

しかし、情報家電、情報機器のデバイス等の利用領域の多様化によって、輝度および残光時間の向上、耐久性の向上への対応が急務をされている。

具体的な製品としては、時計の文字盤、工業用、特殊用途（ダイバーウォッチ）などのベルト、周辺サブリイ。さらにはスマートフォン、情報タブレット等のバックライト補助機能など、様々な電子デバイスのニーズの変化に対応するため、新たな蓄光材原料の製造技術の開発をおこなう。

②研究開発の背景

具体的に蓄光顔料は紫外線、可視光線をエネルギーとして励起（※１）し発光する物質である為に市場ニーズとして高い輝度で長い時間発光していることが求められる。

（※１：れいき【励起】量子力学で、原子や分子が外からエネルギーを与えられ、もとのエネルギーの低い安定した状態からエネルギーの高い状態へと移ること。蛍光体などの物質に励起を引き起こす光の総称。）

例としては、避難誘導の際、電気が短絡し暗闇になった時の誘導標識等の製品に応用されるエレベータ企業からのニーズとして、電気が短絡して 30 分は非常用のバッテリー電源があり光があるのだが、それ以降は暗闇になってしまう。

また、30 分以内にすべてのエレベータに閉じ込められた方々を救済することは物理的に不可能であるため、暗闇で狭い環境におかれた場合にパニックに陥る可能性が多いので救助の妨げになると考えられ、余計な時間を要することから他の救助が遅れる問題が発生している。

暗闇にしない事がこの際は、重要であるということから長時間の発光が求められ、このような輝度、残光性能の向上が求められている

そこで、光学特性向上のために下記の課題を掲げ、それらに関わる開発研究をおこなう。

1) 蓄光顔料の高輝度輝度、長残光顔料の製造

2) 樹脂素材に混入の際に発生する黒変化の抑止

－黒変化により製品化出来ない、もしくは歩留まりが悪く高価な製品になり売れないという理由から、川下企業からの要請により抑止技術の開発ニーズが必要となっている

②高度化目標

ウ. 蛍光、蓄光特性の付与及び向上

現在ある蓄光顔料の代替として、顔料の輝度、残光時間を向上させる新たな蓄光顔料の製造技術を開発し、多様な製品に供給できる高品質で耐久性のある加工技術を開発することを目標とする。

開発目標とする顔料性能は、初期輝度 50,000mcd/m²以上、最高値 240,000mcd/m² 残光時間 30 時間後 5mcd/m²とする。

【平成 27 年度】

1－1、高純度素材を使用した焼成技術

－高輝度の為の原料の選定研究、実験の実施。

・高純度素材を使用して現組成、製法で焼成し顔料を製造するために、従来原料とは異なる素材の原料を選定し、その特性、性能を研究、検証を行った。

1－2、結晶体構築の安定化技術

－粒子の微細化（10 ミクロン程度）と球状化における精製方法の研究、実験の実施

・結晶体の再加工または球状結晶体の組成を再構築するために、水溶液での結晶体構築（モデリング）を行い理想の結晶体を研究開発を行った。

1－3、発光減衰率の低減技術

－結晶構造の均一化へ向けた研究を実施

球状化結晶の安定までは平成 27 年度の研究では達成できなかった。引き続き、研究を継続するものとする。

【平成 28 年度】

1－1、高純度素材を使用した焼成技術

－高輝度の為の原料の選定研究、実験の実施。

1. 蓄光顔料の劣化機構の解明
2. 蓄光顔料構成元素の組成を制御

1－2、結晶体構築の安定化技術

－粒子の微細化（10 ミクロン程度）と球状化における精製方法の研究、実験の実施

$\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu, Dy}$ の粒径制御、および、合成の条件探索

1－3、発光減衰率の低減技術

－結晶構造の均一化へ向けた研究を実施

耐光性、耐水性又は水に対する溶解度の向上、発光輝度向上のため、表面処理技術の研究

2－1、量産化のための品質劣化回避技術

－硬度 5 前後の顔料製造のための低温焼成技術の研究を実施

1. 分散性又は粉体の柔らかさ、耐熱性を向上させるために表面処理技術の研究
2. 焼成時にフラックスとして使用するホウ素系酸化物の代替の探索

【平成 29 年度】

1－1、高純度素材を使用した焼成技術

－高輝度の為の原料の選定研究、実験の実施。

1. 蓄光顔料構成元素の組成を制御による、白色 LED 光源励起特性の向上と低温下における発光特

性向上の研究

1－2、結晶体構築の安定化技術

－粒子の微細化（10 ミクロン程度）と球状化における精製方法の研究、実験の実施

1. 顔料の分級による、粒径と発光特性、残光特性の関係性について、詳細な調査。

粒径と発光、残光特性の関係について調査を行い、利用用途に応じた粒径について検討を行った。

2. 顔料粒子の粒径と輝度の関係性の解明した。

顔料粒子の構造分析と、光源反応による輝度の分析を行い、さらに顔料粒子の分析に基づき、粒径変化による輝度の測定を行い、高輝度の粒径を特定した。

1－3、発光減衰率の低減技術

－結晶構造の均一化へ向けた研究を実施

1. 輝度および残光輝度の向上の向上。

顔料基材における新たな原料（シリコン系、カーボン系）調合をトライアンドエラーによる研究開発を行った。

2－1、量産化のための品質劣化回避技術

－硬度 5 前後の顔料製造のための低温焼成技術の研究を実施

1. 高効率な基材顔料の製造技術の確立。

顔料基材における新たな賦活剤調合をトライアンドエラーによる研究開発を行った。

【目標達成度】

1、蓄光顔料の高輝度輝度、長残光顔料の精製

・高純度素材を使用した焼成技術

－高輝度の為の原料の選定。50,000 mcd/m²以上、最高値 240,000mcd/m²

→20% 現状 10,000mcd/m²

・結晶体構築の安定化技術

－粒子の微細化（10 ミクロン程度）と球状化における精製 残光時間 24 時間後 5mcd/m²の高輝度

→50% 残光時間 12 時間後 5mcd/

・発光減衰率の低減技術

－結晶構造の均一化

→90% 表面処理により減衰の原因であった劣化を防止。

2、樹脂素材に混入の際に発生する黒変化の抑止

・量産化のための品質劣化回避技術

－硬度 5 前後の顔料製造のための低温焼成技術

→90% 表面処理により黒変化をほぼ数%レベルまで軽減できた。

・導入した技術、機器設備について

【平成 27 年度】

1、小型蛍光寿命測定装置

新規蓄光顔料の開発にあたり、添加元素の種類、濃度における蛍光体の蓄光の減衰を詳細に調べるために、小型蛍光寿命測定装置を導入した。これにより、蛍光体の発光強度の経時的変化を精密に測定でき、濃度や不純物添加による時定数の変化について詳しく調べることが可能となった。新規蓄光材料の開発においては、今後希土類を使用しない蛍光体について検討する必要がある。レアアースフリー蛍光体の開発に対応できるよう、元素の組み合わせ、濃度における相互作用について測定を行い、今後の新規蛍光体の開発におけるデータ、知見を得ることができ、今後の蛍光体開発に役立てることが可能となった。

この装置で得られた測定結果について、詳しい考察、評価を行うために、半導体中の不純物添加、特に遷移金属について知見のある、ウクライナ国立科学アカデミー、V. E. ラシュカリョフ半導体物理学研究所の研究員、Oleg Marchylo 先生による技術指導を受け、別途行ったシミュレーションによる解析とともに考察した。その結果、いくつかの遷移金属元素に、希土類元素代替の可能性があることが示された。

2、高温雰囲気ボックス炉

原料と賦活剤を高温処理することにより、各種雰囲気中で焼成実験を行う。これにより、配合や添加による蓄光剤の少量の精製、製造が可能になった。

3、熱分析装置

2、で製造したサンプルを一定の速度で加熱・冷却したとき、あるいは一定の温度で保持したときの重量変化を測定する手法で蒸発、分解、酸化、還元、吸着等の重量変化を伴う化学的、物理的変化の測定する。これらを測定することにより、試料の水分、溶媒、あるいは含有成分の定量や、熱分解機構の解析、熱安定性、反応性などの評価を行うことが可能となった。

【平成 28 年度】

1、蛍光 X 線分析装置

内殻・外殻のエネルギー差は元素ごとに固有であるため、蛍光 X 線のエネルギーも元素に固有である。このことから、装置によって測定試料を構成する元素の分析を行うことができる。さらに、その X 線強度を測定することにより測定試料中の目的元素の濃度を測定できるようになった。

2、粒度分布測定装置

サンプル中の粒度分布（どれくらいの大きさの微粒子がどれくらいの割合で含まれているか）を測定する装置である。

顔料における、大きさの差異、配列等を測定が可能になった。

3、デジタルマイクロスコープ

顔料の形状、大きさ、断面などを調査、分析が可能になった。

4、量子収率測定装置

蛍光体の発光特性を詳しく調べるためには、励起光のフォトン数に対する放出光（発光）のフォトン数を測定し、その材料の量子収率を求めることが非常に重要となる。通常、蛍光体の量子収率を測定する場合、照射光と放出光を同時に測定し、そのスペクトルよりフォトン数を換算し、量子効率を求める。そのための測定装置はいくつかあるが、一般的な装置では、励起と発光を同時に測定する手法をとっている。これは寿命（時定数）の短い発光特性における量子効率を求めるには十分であり広く使用されている。

一方、本研究での量子収率測定では、通常の蛍光体の量子収率ではなく、残光、蓄光の量子収率を含めた測定が必要である。そのためには、励起光を遮断した後に放出されるフォトン数も含めた測定を行う必要があり、上記の装置では構造上不可能である。また、蓄光成分のフォトン数カウントは通常行われておらず、専用の測定装置がない。そこで、本プロジェクトの遂行に当たり、昨年度、浜松ホトニクス株式会社製の小型蛍光寿命測定装置を購入し、残光特性について測定を行ってきた。今回、量子収率測定装置について調査した結果、同社製の絶対 PL 量子収率測定装置を組み合わせることにより、蛍光体の蓄光・残光成分を含めた量子効率を求めることが可能となった。

5、レーザダイオード制御装置

蛍光体の発光特性や光照射効果を調べるためには、レーザダイオードのような高輝度かつパルス駆動できる励起光源が必要不可欠である。当該装置はそのレーザダイオードを駆動させる専用の装置である。そのための装置に必要な条件として、市販の多種多様なレーザダイオードをマウントして幅広い波長域の光を利用できること、試料から発せられる光子を効率よく計数するために高い繰り返し周波数で駆動できること、光出力の変動を最小限に留めるために素子温度を一定に保って駆動できること、が主として求められ、当該装置はこれらの条件をすべて満たしていることから、当該装置を導入した。その結果、より詳しい応答性の特性解明が可能となり、蛍光体発光中心の準位や応答性、時定数など、詳しい物性について解析することが可能となった。

1－2 研究体制

プロジェクトリーダー：鈴木正郎（株式会社エヌ・アイ・シー）

サブリーダー：小南裕子（国立大学法人静岡大学工学部）

研究員：村上昭一、木原和郎、斉藤慶一（株式会社エヌ・アイ・シー）

1－3 成果概要

1、蓄光顔料の高輝度輝度、長残光顔料の精製

- ・高純度素材を使用した焼成技術

- －高輝度の為の原料の選定。5,000 mcd/m²以上、最高値 24,000mcd/m²

- 現状 10,000mcd/m²

測定の数値上では光線周波数として発光現象が確認できたが、可視光線でない周波数帯が多く占めており、本来目標にしていた可視光線数値を達成できなかった。

材料の複合化と表面処理により、従来（5000～6000mcd）の約2倍程度の輝度を確保するに至った。

- ・結晶体構築の安定化技術

- －粒子の微細化（10 ミクロン程度）と球状化における精製 残光時間 24 時間後 5mcd/m²の高輝度

- 残光時間 12 時間後 5mcd

粒子の微細化については粉碎加工後の表面処理により可能となったが、顔料のエネルギー蓄積効果が低下したことによる問題（現在も研究調査中）で残光時間の著しい延長はできなかった。

- ・発光減衰率の低減技術

- －結晶構造の均一化

- 表面処理により減衰の原因であった劣化を防止。

表面処理技術であるコーティング方法を確立したことによって結晶構造が安定し、今まで問題であった分散化、耐久性が向上した。これにより輝度の向上が認められ、さらに過酷な環境下での使用に対応した新顔料の開発に成功した。

2、樹脂素材に混入の際に発生する黒変化の抑止

- ・量産化のための品質劣化回避技術

- －硬度 5 前後の顔料製造のための低温焼成技術

- 表面処理により黒変化をほぼ数%レベルまで軽減できた。

表面処理技術であるコーティング方法を確立したことによって、従来顔料にあった加工機器への研磨による黒変化がほぼ克服された。これにより樹脂材などへの加工が容易になった。

1－4 当該研究開発の連絡窓口

片柳 敦

株式会社ルミネッサス 開発担当

03-3409-3070

090-3099-8224

katayanagi@luminessus.com

第2章 本論

1、基材研究：国立大学法人静岡大学

2、応用研究開発：株式会社ルミネッセス・株式会社エヌ・アイ・シー

最終章 全体総括

1、研究開発成果

今回の研究および開発を受け、下記の製品化をおこなっている。

機能性顔料 蓄光顔料

ライトニックシリーズ

※別紙 1 参照

2、研究開発後の課題

- ①顔料の多色化：現在はグリーン、ブルーの2色
- ②輝度および残光時間の延長
- ③低温（8℃以下）での輝度および残光時間の向上

3、事業化展開

現在、屋内市場規模 80 億円（2015 年）の内、防水、耐候性が必要な海などの新規・屋外利用などの厳しい環境下での市場を考慮し、新顔料完成後、製造ラインの構築（約 1 年）後、5 億円（1 年目）～20 億円（5 年後）の市場規模拡大を当初想定している。

研究成果の製品化を踏まえ、複数企業において製品化、実用テストを実施している。