

—受託研究—

高輝度蓄光製品の開発

陶磁器科 吉田英樹
九州大学大学院 藤野 茂・梶原稔尚
(有)筒山太一窯 福田太一・福田友和

要 約

蓄光体-ガラス複合体の蓄光性向上を目的として、ガラスの組成および焼成条件が蓄光体-ガラス複合体の残光輝度特性に及ぼす影響について検討した。その結果、緑色蓄光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ と $50\text{SiO}_2-30\text{B}_2\text{O}_3-2.0\text{Al}_2\text{O}_3-0.2\text{Na}_2\text{O}-6.5\text{K}_2\text{O}-0.5\text{MgO}-3.0\text{CaO}-1.5\text{BaO}-3.8\text{ZnO}-2.5\text{ZrO}_2$ (mol%) の組成を有するガラス粉末を、蓄光体配合割合35mass%となるように混合し、焼成温度780°Cで30分間焼成したとき、輝度が最も向上し励起光照射停止1時間後に $125 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ を示した。これは、光の散乱因子となる複合体内部の閉気孔生成と蓄光体/ガラス界面における発光の全反射をそれぞれ抑制したことにより、蓄光体の発光を複合体外部に効率的に放出できたことが要因と考えられる。

キーワード：蓄光体-ガラス複合体、残光輝度、ガラス組成、塩基度、蓄光体/ガラス界面

1. はじめに

蓄光体は、紫外線などの光エネルギーによって内部の電子が励起され、励起光遮断後に電子のエネルギー緩和に基づく発光を数時間オーダーで示す物質である。村山ら¹⁾によって開発・実用化された $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ は、緑色光を発する残光特性に優れた蓄光体として知られている。この蓄光体は、発光時に電気エネルギーを必要としないため、ランニングコストゼロ、CO₂排出ゼロの環境に優しい材料として期待されており、現在、避難誘導標識など屋内で多く利用されている。

図1に示す代表的な蓄光製品である蓄光式避難誘導表示板は、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ を上絵用ガラスで磁器タイル上に焼き付けた製品である。その残光輝度の経時変化を図2に示す。蓄光式避難誘導表示板は、その品質基準がJIS Z 9107:2008に規定さ

れており、励起光遮断から1時間後の最低輝度値が図中の破線で示す $7 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ と定められている。前記製品は、1時間後の輝度が $37.0 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ あり、蓄光式避難誘導表示板としては十分な残光輝度特性を有する。

一方、避難場所案内板や車歩道の境界を明示する道路鋸など屋外の夜間視認性向上を目的として、蓄光製品の屋外への導入も進みつつある。屋外で使用する場合、励起光源が太陽光であるため、徐々に弱くなる励起光でも翌朝まで視認可能な残光輝度性能

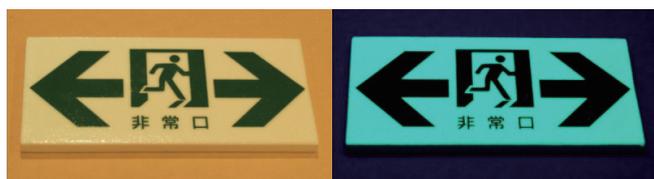


図1 蓄光式避難誘導表示板
(左:明視野像、右:暗視野像)

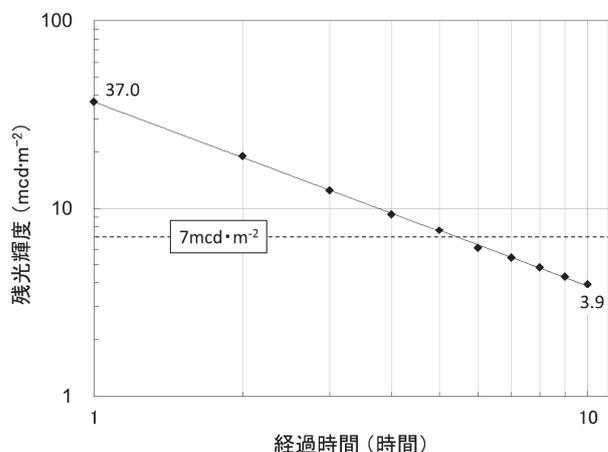


図2 蓄光式避難誘導表示板の残光輝度特性

と、屋外環境において長期間性能を維持できる耐候性の付与が課題である。したがって、残光輝度性能に関しては、少なくとも10時間後にJISの最低基準値である $7 \text{ mcd} \cdot \text{m}^2$ 以上を維持できなければならない。しかし、図2において、蓄光式避難誘導表示板は6時間後には $7 \text{ mcd} \cdot \text{m}^2$ を下回り、10時間後には $4 \text{ mcd} \cdot \text{m}^2$ 未満となり、残光輝度性能が十分ではない。

この輝度性能に影響を及ぼす因子としてガラス組成と焼成温度が考えられるが、この関係を明らかにした例はない。また、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ は水や水蒸気に対して化学的に不安定²⁾なため、従来はさまざまな樹脂に練り込む手法で製品化が図られている^{3), 4)}。しかし、屋外において長期間蓄光性能を維持するには、樹脂の耐候性がきわめて乏しい。

そこで、本研究では、蓄光体-ガラス複合体(以下、複合体)の蓄光性向上を目的として、ガラスの組成および焼成条件が複合体の残光輝度特性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験方法

2.1 蓄光体-ガラス複合体の調製

蓄光体として、 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ の組成を有する市販のルミノーバ(根本特殊化学(株)製)を用いた。蓄光体との複合化に用いたガラス粉末の組成は、陶磁器の上絵付用ガラスフリット組成を基本として、モル比で $50\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2.0\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}x\text{Na}_2\text{O}\text{-}(6.7-x)\text{K}_2\text{O}\text{-}0.5\text{MgO}\text{-}3.0\text{CaO}\text{-}1.5\text{BaO}\text{-}3.8\text{ZnO}\text{-}2.5\text{ZrO}_2$ (ここで $x = 0.2, 3.7, \text{および} 6.2$)とした。上記の組成に調合した原料を 1500°C で30分間熔融した後、水中に投入して急冷することでガラス化した。それらをボールミルで乾式粉碎し、300メッシュの篩いを通ったものをガラス粉末として用いた。

ルミノーバとガラス粉末の混合割合は、ルミノーバの質量比で30、35、40および50mass%とし、それぞれプレス圧 24.5 MPa にてプレス成形して直径45mm、高さ15mmの円柱状の成形体を得た。上絵付の標準的な焼成温度である 780°C を中心として、大気中 $730, 750, 780, 820, 850^\circ\text{C}$ にて30分間焼成を行った。

2.2 蓄光体-ガラス複合体の物性評価

輝度、発光スペクトル、吸水率を測定するとともに、結晶相の同定および微細構造の評価を行った。

輝度試験は、JIS Z 9107:2008に準拠して以下のとおり行った。光を完全に遮断した箱中に48時間静置して前処理した試料に対して、励起光源として常用光源蛍光ランプ D_{65} ⁵⁾を用い、平均照度200ルクスの励起光を20分間照射し励起した。照射停止後から経過時間ごとの輝度を、クローズアップレンズを装着した輝度計(LS-100、コニカミノルタセンシング(株)製)を用い、焦点距離205mmにて測定した。すべての過程を室温にて行った。

上記と同様の条件下で励起した試料の300、600、1800および3600秒後の発光スペクトルを、マルチチャンネル分光光度計(PMA-11、浜松ホトニクス(株)製)を用いて測定した。

吸水率は、JIS A 1509-3:2008に準拠して測定した。

各温度で焼成した複合体中の蓄光体の結晶相を確認するため粉末X線回折装置(以下、XRD)(MPD1880、日本フィリップス(株)製)を用いた。

複合体の微細構造は、エネルギー分散型X線分析装置(NORAN System 7、サーモフィッシャーサイエンティフィック(株)製)を搭載した電界放射型走査電子顕微鏡(以下、SEM-EDX)(JSM-6300F、日本電子(株)製)を用いた。主要成分(Si、Sr、NaおよびK)の線分析は加速電圧 20 kV にて行った。

3. 結果及び考察

3.1 残光輝度の評価

常用光源蛍光ランプ D_{65} で励起した蓄光体割合35mass%で $x = 0.2$ のガラスを用いた複合体の300、600、1800および3600秒後の発光スペク

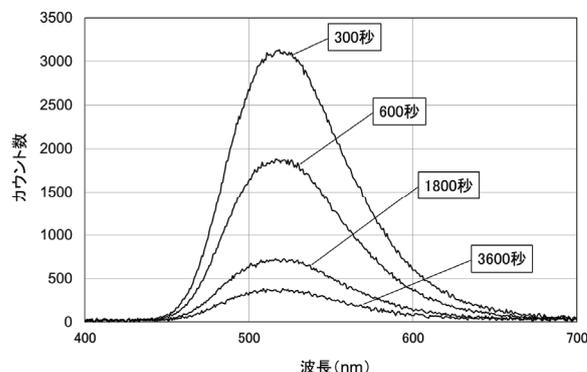


図3 蓄光体割合35mass%で $x = 0.2$ のガラスを用いた複合体の300、600、1800および3600秒後の発光スペクトル

トルを図3に示す。すべての経過時間において、ルミノーバに含まれるEu²⁺の4f-5d遷移に基づく520nmにピークを持ち、半値幅83nmのブロードな発光スペクトルを示した。

蓄光体割合35mass%でx = 6.2のガラスを用いて730~850℃で焼成した複合体の残光輝度と経過時間の関係を両対数で図4に示す。

一般に、長残光性蛍光体の輝度の減衰は次式で表される⁶⁾。

$$I_p = I_{p0} \cdot t^{-n} \quad (i)$$

ここでI_pは励起光遮断後からの経過時間tにおける残光輝度、I_{p0}は初期輝度(t=0)、nは蛍光体に固有な減衰定数である。(i)式の両辺を対数で表すと、

$$\log I_p = \log I_{p0} - n \cdot \log t \quad (ii)$$

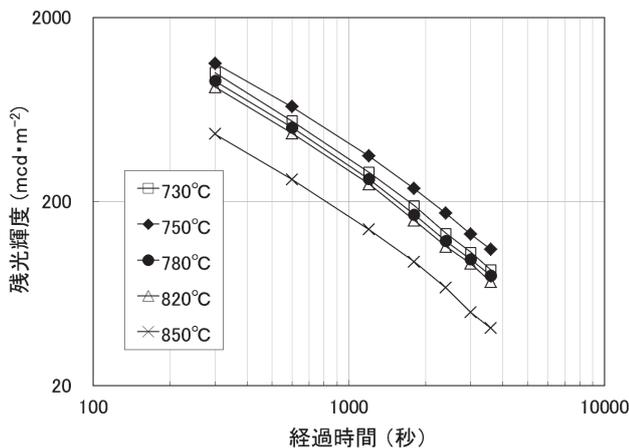


図4 蓄光体割合35mass%でx = 6.2のガラスを用いて730~850℃で焼成した複合体の残光輝度と経過時間の関係

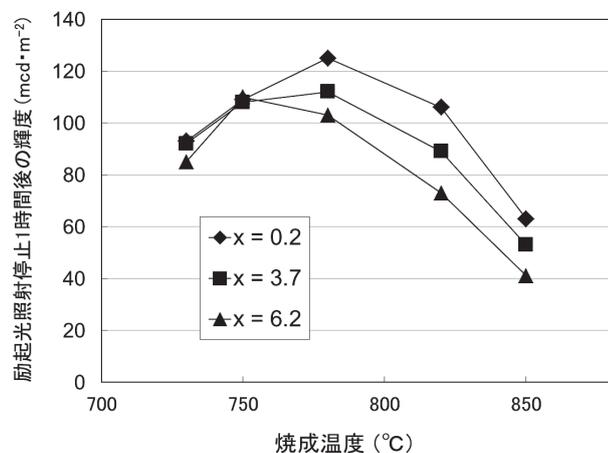


図5 x = 0.2のガラスを用いて750℃で焼成した複合体の蓄光体混合割合と励起光照射停止1時間後の輝度および吸水率の関係

となる。(ii)式より、初期強度が高いほど、またnが小さいほど残光時間が長くなることが示唆される。本研究では、調製条件を変化させて作製した各試料のn、すなわち(ii)式の傾きはほぼ一定であった。したがって、残光特性を支配する因子は初期輝度である。しかし、励起光遮断直後の初期輝度は指数関数的に減衰するため、初期輝度の測定時に読み取り誤差が大きい。そこで、以降の実験については、より安定に測定可能な励起光照射停止3600秒後、すなわち1時間後の輝度で残光特性の比較を行った。なお、焼成温度による輝度特性の変化については後述する。

3.2 蓄光体の混合割合の影響

x = 0.2のガラスを用いて750℃で焼成した複合体の蓄光体混合割合と励起光照射停止1時間後の輝度および吸水率の関係を図5に示す。蓄光体混合割合が30~35mass%の範囲では、混合割合の増加に伴い輝度は上昇し、35mass%で109mcd·m²を示した。40および50mass%では蓄光体の混合割合が増加しているにもかかわらず、35mass%より輝度が低下した。吸水率は40mass%まではほぼ0%であるが、50mass%では3%以上の吸水率を示した。

蓄光体混合割合40および50mass%において輝度が低下した原因を明らかにするため、x = 0.2のガラスを用いて750℃で焼成した試料断面の反射電子像をSEMにより観察した。その結果を図6に示す。図中の白色およびやや灰色がかった粒子は蓄光体、その周囲の灰色領域はガラスであることがEDXによる定性分析より確認された。図6(c)に顕著に見られる黒色部分は気孔であり、それらは蓄光体混合割合の増加に伴って増加した。吸水率およびSEM観察の結果、蓄光体を40mass%含む試料は閉気孔のみを、50mass%含む試料は閉気孔および開気孔の両方を有することがわかった。一方、蓄光体を35mass%含む試料には、いずれの気孔も存在しないことがわかった。

そのため、以後の実験では、蓄光体の混合割合は35mass%で一定とした。

3.3 ガラス組成および焼成温度の影響

x = 0.2、3.7および6.2の各ガラス組成を用いた複合体における焼成温度と励起光照射停止1時間後

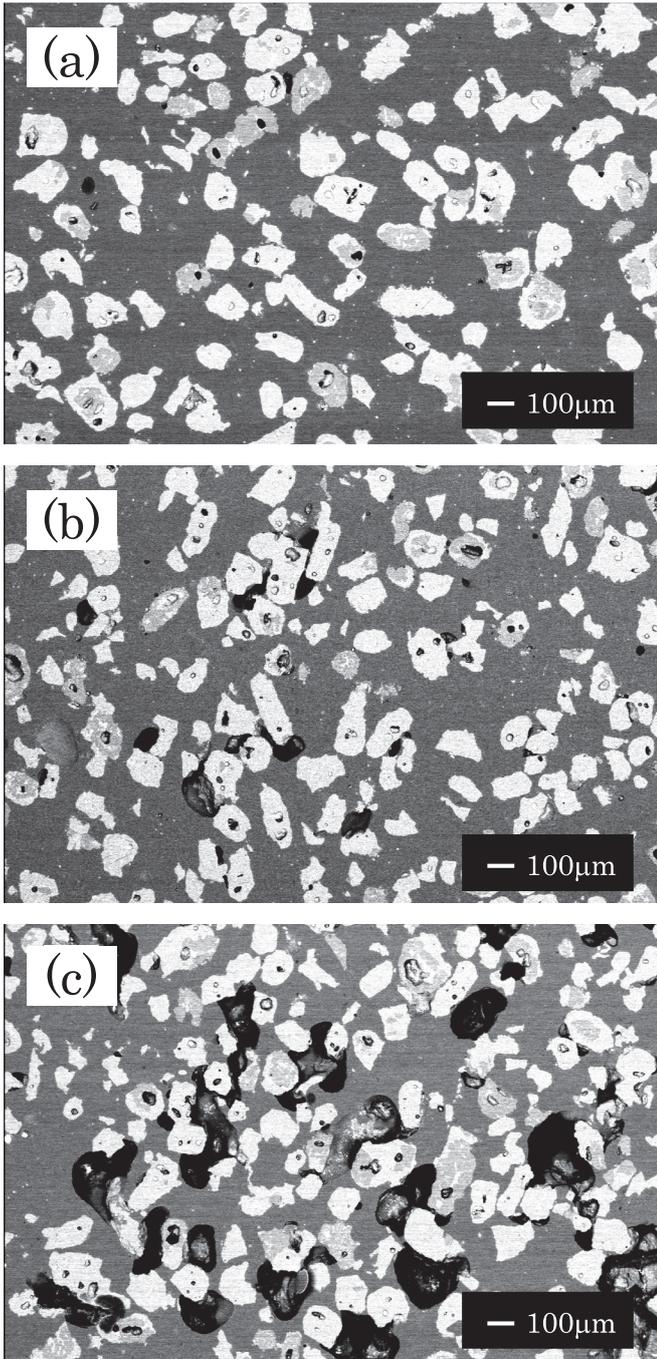


図6 $x = 0.2$ のガラスを用いて750°Cで焼成した蓄光体混合割合 (a) 35 (b) 40, および (c) 50 mass%の試料の反射電子像 (白色粒子:蓄光体、灰色領域:ガラス、黒色部分:気孔)

の輝度の関係を図7に示す。焼成温度の上昇に伴って輝度も上昇し、 $x = 0.2$ および3.7の試料においては780°Cでそれぞれ最大値125および112 $\text{mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ を示し、 $x = 6.2$ の試料は750°Cで最大値110 $\text{mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ を示した。その後、いずれの試料も焼成温度の上昇に伴って輝度は低下した。また、ガラス組成においては、 x の減少、つまりガラス相

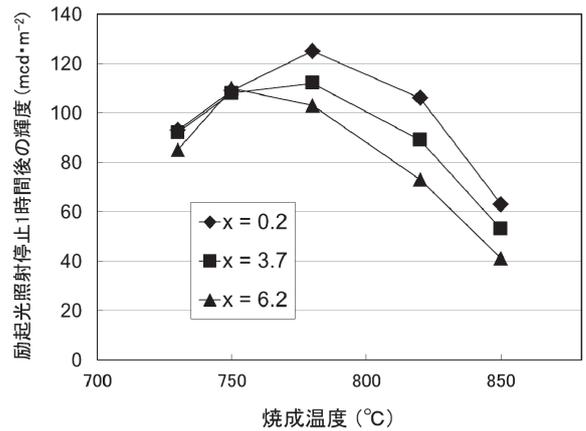


図7 $x = 0.2, 3.7$ および6.2の各ガラス組成を用いた複合体における焼成温度と励起光照射停止1時間後の輝度の関係

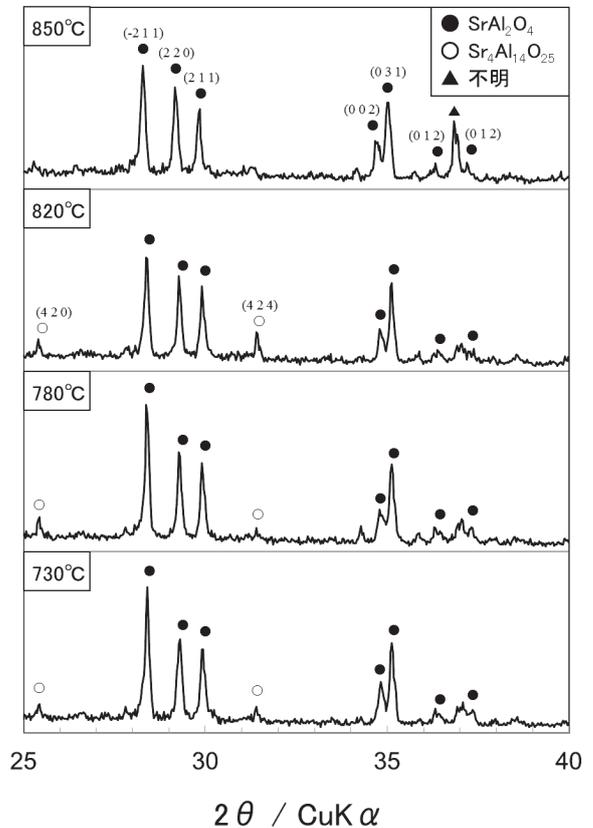


図8 $x = 0.2$ のガラスを用いて730, 780, 820および850°Cで焼成した試料のXRDパターン

中の K_2O 含有量が増加するほど、輝度が上昇した。
 $x = 0.2$ のガラスを用いて730, 780, 820および850°Cで焼成した試料のXRDパターンを図8に示す。すべての試料において蓄光体の母結晶である SrAl_2O_4 (JCPDS 74-794)が同定された。また、850°C焼成試料を除いて、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}$ (JCPDS 74-1810)も検出された。2θ = 28.4°に存在する

SrAl₂O₄のメインピーク(-211)の強度を比較すると、焼成温度の上昇に伴って強度が低下した。他のガラス組成を用いた試料においても同様の傾向を示した。820℃以上で焼成した試料の輝度が低下した原因は、ガラス相との反応によりSrAl₂O₄結晶相が一部分解したためと考えられる。

3.4 複合体の微細構造

780℃で焼成した $x = 0.2$ および6.2のガラスを用いた複合体の蓄光体/ガラス界面における反射電子像および主要成分(Si, Sr, NaおよびK)の線分析結果を図9に示す。EDX測定の結果から、白色および暗灰色の領域は、それぞれ蓄光体およびガラス相であることがわかった。さらに、図9(a)の反射電子像では、蓄光体とガラスの界面部分に中間の階調を呈する厚さ約1 μ mの界面層が認められた。一方、図9(b)の反射電子像では明瞭な界面層は認められなかった。EDXによる線分析の結果、蓄光体とガラス相は、その界面において反応していることがわかった。図中に示すように $x = 0.2$ および6.2の試料の反応領域の幅は、それぞれおよそ4および6 μ mであった。蓄光体/ガラス界面における界面層の形成は、ガラス相の組成に依存しており、Naよりも大きなイオン半径を持つKの含有量が多いほど界面層が狭く明瞭になった。

本研究では、以上のような蓄光体/ガラス界面状態のガラス組成による相違を、塩基度パラメータを用いて考察した。塩基度を実験的に求める方法も報告されている⁷⁾が、森永ら⁸⁾によって提案された塩基度パラメータ B値は、イオン半径と原子価に基づく陽イオン-酸素イオン間のクーロン力から非常に簡便に算出でき、多成分系ガラスの平均的塩基度を表している。この方法により算出した $x = 0.2$ 、3.7および6.2の各ガラス組成のB値は、それぞれ0.39、0.35および0.32であり、同様に計算した蓄光体のB値は0.58である。物質間の塩基度差が大きいほど反応性が高まることが知られていることから⁹⁾、蓄光体とガラス相間のB値の差が大きいほど、互いに反応しやすいといえる。そのため、蓄光体とのB値の差がより小さい $x = 0.2$ のK₂O含有量が高い試料が狭い反応相を示し、図9(a)に見られるような界面層が形成されたと考えられる。一方、 $x = 6.2$ のNa₂O含有量が高い試料では、蓄光体とガラス相間の反応がより進み、蓄光体結晶構造

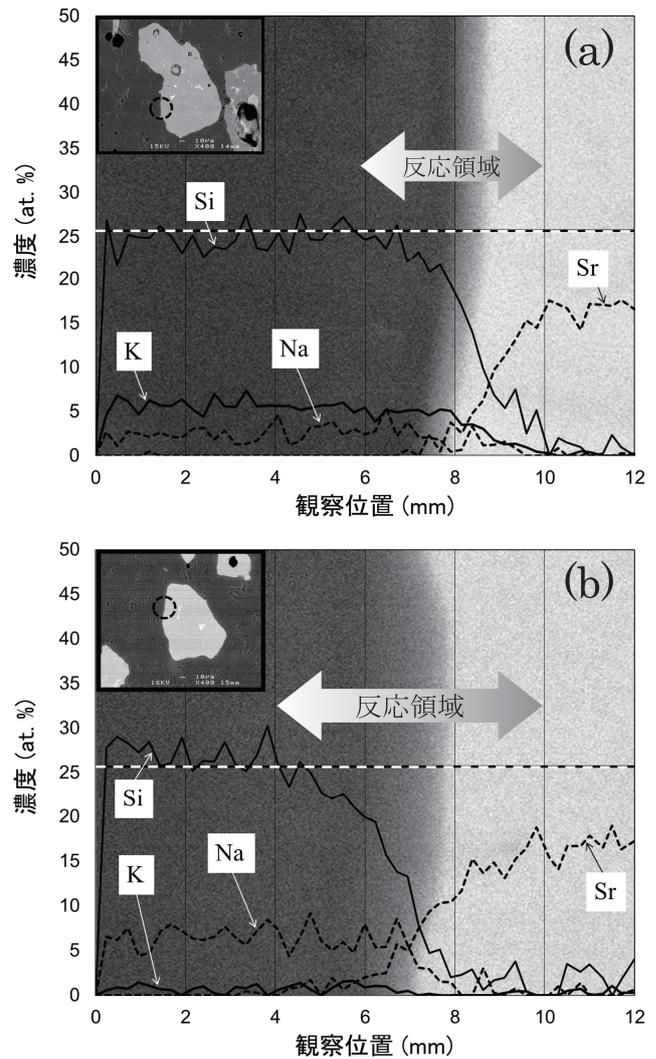


図9 780℃で焼成した(a) $x = 0.2$ および(b)6.2のガラスを用いた複合体の蓄光体/ガラス界面における反射電子像および主要成分(Si, Sr, NaおよびK)の線分析結果(図中左上の写真は蓄光体粒子の全景を示し、破線で囲った部分が分析位置を示す。)

の破壊が起こり、発光源が減少したものと考えられる。

SEMで観察される反射電子は、原子番号および密度の増加とともにより多く検出される¹⁰⁾。すなわち、図9(a)に示す界面層は、蓄光体よりも原子番号の小さな元素を含むか、密度が小さいことを示している。蓄光体の屈折率は1.66¹¹⁾でガラス相の屈折率1.47(実測値)よりも大きい。この場合、蓄光体の発光がその内部で全反射を起こし、光の一部しか外部に出ることができないため、総体的な発光特性が低下することとなる。Lorentz-Lorenz式によれば、屈折率は物質の密度に依存し、密度の減少に伴って減少する¹²⁾。つまり、界面層の屈折率は、

蓄光体の屈折率より小さく、ガラス相のそれより大きいと推測される。よって、界面層が反射防止膜の役割を果たすことによって全反射が抑制され、複合体中の蓄光体の発光がより効率的に複合体外部に放出できたと考えられる。

4. まとめ

蓄光体-ガラス複合体の蓄光性向上を目的として、ガラスの組成および焼成条件が複合体の残光輝度特性に及ぼす影響について検討した結果、以下の知見を得た。

- (1) 緑色蓄光体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ と $50\text{SiO}_2\text{-}30\text{B}_2\text{O}_3\text{-}2.0\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{Na}_2\text{O}\text{-}6.5\text{K}_2\text{O}\text{-}0.5\text{MgO}\text{-}3.0\text{CaO}\text{-}1.5\text{BaO}\text{-}3.8\text{ZnO}\text{-}2.5\text{ZrO}_2$ (mol%) の組成を有するガラス粉末を、蓄光体配合割合 35mass% となるように混合し、焼成温度 780°C で 30 分間焼成したとき、励起光照射停止 1 時間後の輝度が最も向上し 最大 $125 \text{ mcd} \cdot \text{m}^{-2}$ を示した。
- (2) 蓄光体配合割合が 35mass% のとき、蓄光体の発光の散乱因子となる開気孔および閉気孔が存在しなかった。
- (3) 蓄光体の母結晶である SrAl_2O_4 結晶相を変化させることなく緻密化する温度は 780°C であった。
- (4) ガラス中の K_2O 含有量が高いほど蓄光体/ガラス界面での反応性が低く、蓄光体を保持できると考えられる。
- (5) 蓄光体/ K_2O 高含有ガラス界面に明瞭な界面層が生成し、これが全反射を抑制することで蓄光体粒子外部に蓄光体の発光を効率的に放出したと考えられる。

本研究の成果に基づき、さらに輝度が向上する製造プロセスを検討した結果、20 時間視認可能な輝度を保持できる複合体の開発に成功し、高輝度蓄光製品「エコほたる」(図 10) として(有)筒山太一窯が商品化した。

付 記

本研究は、(有)筒山太一窯が実施した(財)長崎県産業振興財団の新エネルギー・環境産業事業可能性調査事業の一部を窯業技術センターが受託し実施したものである。

参考文献

- 1) T. Matsuzawa, Y. Aoki, N. Takeuchi, and



図 10 高輝度蓄光製品「エコほたる」カタログ

- Y. Murayama, J. Electrochem. Soc., 143, 8, pp. 2670-2673 (1996).
- 2) C. Guo, L. Luan, D. Huang, Q. Su, Y. Lv, Mater. Chem. Phys., 106, 2-3, pp. 268-272 (2007).
- 3) Z. Haitao, D. Yan, J. Jianqing, H. Jinhua and M. Changwen, J. Rare Earths, 24, 1, 1, pp. 160-161 (2006).
- 4) D.B. Bem, A.S. Luyt, F.B. Dejene, J.R. Botha and H.C. Swart, Physica. B: Conde. Matt., 404, 22, pp. 4504-4508 (2009).
- 5) ISO 11664-2:2007, "Colorimetry -- Part 2: CIE standard illuminants".
- 6) 蛍光体同学会, "蛍光体ハンドブック", (株) オーム社, 東京, pp. 65-74 (1987).
- 7) J. A. Duffy and M. D. Ingram, J.Non-Cryst. Solids, 21, 3, pp. 373-410 (1976).
- 8) K. Morinaga, H. Yoshida, and H. Takebe, J. Am. Ceram. Soc., 77, 12, pp. 3113-3118 (2005).
- 9) H. G. Schurecht, J. Am. Ceram. Soc., 22, 1-12, pp. 116-123 (1939).
- 10) K. Katakami, S. Shimoda, K. Kobayashi, and K. Kawasaki, Dentomaxillofacial Radiology, 37, pp. 330-339 (2008).
- 11) Y. Imai, R. Momoda, and C. N. Xu, Mater. Lett., 61, pp. 19-20, 4124-4127 (2007).
- 12) D. E. Aspnes, Am. J. Phys., 50, 8, pp. 704-709 (1982).