

# 螢 光 体

## — 特に残光利用螢光体について —

大日本塗料KK 茅ヶ崎工場

遠 藤 泰 男\*

螢光塗料或いは夜光塗料という言葉は今日では既に非常にポピュラーなものになったが、“螢光体”というはまだ一般の人には耳慣れない響きをもっていることはいなめない。

しかし、螢光ランプのチューブの内壁に塗られている発光物質、或いはテレビジョンのブラウン管の内面に塗られている発光粉末について説明し、それが所謂螢光体というものであるというように話を進めると誰でも一応の理解は持つてくれる。このことはこの10年間に華々しい進歩をとげたテレビジョン装置で代表される電子機器を通じて、螢光体が一般の消費生活の中に深く滲透したためであろうと思う。10年前ではとても今日のような説明の仕方では話が通じなかつたわけである。

### 1. 螢光体とは？

それでは螢光体とは一体どのようなものであるか。物質が何らかの形のエネルギーを供給されたとき、吸収したエネルギーを熱輻射以外に可視光線またはそれに近い紫外線、赤外線等の光として放出する現象を“ルミネッセンス”または“螢光”といっている。そしてエネルギーの供給停止後の持続発光を残光と呼んでいる。このようなルミネッセンス或いは螢光現象を呈する物質を“螢光体 (Phosphor)”と称している。

したがって螢光体は紫外線、電子線、X線、 $\gamma$ 線、 $\alpha$ 線などの目に見えないエネルギーを吸収して、目に見える光に変える働きをもっている。第1図がそのことを表わしている。エネルギー的にみれば、 $10^{-8}$ から $10^{6}$ eVのきわめて広い範囲のエネルギーの出力に変える驚くべき機能をもったエネルギー転換器ということができる。

### 2. 螢光体の種類

螢光体には無機化合物からなるものと有機化合物からなるものがある。後者は各種の芳香族化合物に多くシンチレーター、螢光染料、螢光塗料など最近における応用は相当活潑になつてきたが、実用螢光体の多くは前者の無機螢光体である。工学的応用とともに学術的取扱いも

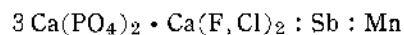
無機螢光体を対象としたものが多い。

無機螢光体はその組成上から、(1)純粋のまま発光するものと(2)特定の微量成分(付活剤)を含むとき発光するものとの2種類に分けることができる。理論的にはこの分類について大分問題があるが、一応オーソドックスなものとしてされている。また、螢光体を表記するには大体化学式に準じて行ない、たとえば(1)の種別に属するものは $\text{CaWO}_4$  (タングステン酸カルシウム) のように書き(2)に属するものは化学式の後に付活剤を記入し  $\text{ZnS} : \text{Ag}$  のように書く。

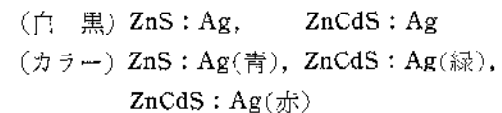
螢光体はわれわれが知つている物質の中で不純物に対して最も敏感な物質の1つであるといわれており、その製造は極度に純化された状態において行なわれている。

一方、見方を変えて現在使用されている螢光体についてその応用面から分類あることも興味がある。列挙すれば次のようになる。

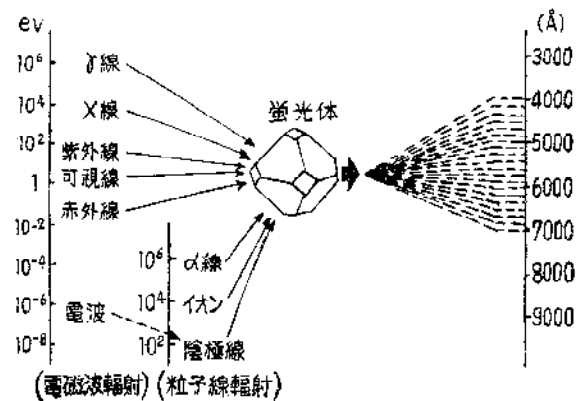
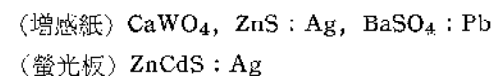
(1) 螢光放電管用螢光体



(2) TV用螢光体



(3) X線用螢光体



第1図 螢光体の機能

\*製造第2課長代理

- (4) レーダー管用蛍光体  
ZnS : Ag, ZnCdS : Cu
- (5) オシロ管用蛍光体  
ZnF : Mn, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Mn
- (6) 電子顕微鏡用蛍光体  
ZnCdS : Ag, Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> : Mn
- (7) 高圧水銀灯用蛍光体  
4 Mg(O, F<sub>2</sub>) · GeO<sub>2</sub> : Mn
- (8) 電場発光用蛍光体  
ZnS : Cu : Cl, ZnS : Cu : Al
- (9) 夜光プラスチック, 夜光塗料用蛍光体  
(残光利用蛍光体)  
ZnS : Cu, ZnCdS : Cu, CaS : Bi, CaSrS : Bi

等々非常に多方面にわたっている。

### 3. 残光利用蛍光体 (蓄光性蛍光体)

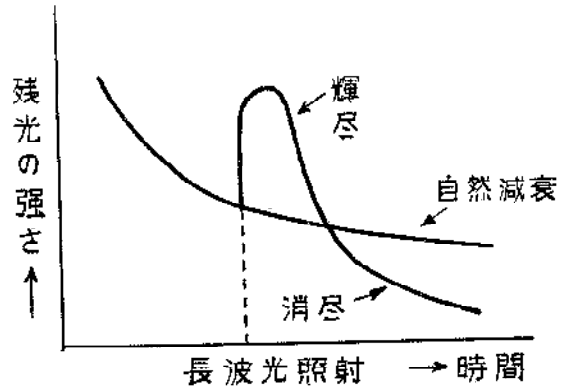
前項の蛍光体の応用面について順を追って述べて行くことは意義があり, また有益であると思うが紙面に限りあり今回は最も古くそして最も新しい蛍光体について述べる。前項の(9), プラスチック用或いは夜光塗料用のものがこれに相当する。

考えて見ると蛍光体が残光という現象を通して天然物から発見されたのは1,000年近くも前のことであり, またわれわれが戦時中経験した暗黒下の夜間標識もこの蛍光体であつたわけである。

#### 3・1 特長

この種の蛍光体が(1)~(8)の蛍光体と全く異なるのは残光を利用している点にある。太陽光(昼光), 紫外線, 電灯光などの刺激を受けそのエネルギーを吸収し, 刺激が終つた後に組成に応じた特有の光を徐々に放出するも

のである。勿論, X線その他の放射線にも感応する。第2図は主な蓄光性蛍光体の残光減衰特性である。また, これらの蛍光体の中にはその残光が赤色光, 赤外線等の長波長光で輝尽或いは消尽現象をおこすものがある。これは第3図に示すようなもので主として残光の減衰の途中で長波長光の照射をうけると, 最初発光が増し(輝尽)その後は蓄光量が減る(消尽)現象である。



第3図 蓄光状態の輝尽と消尽

#### 3・2 種類及び明るさ

蓄光性蛍光体の種類は大別して CaS 系のものと ZnS 系のものの2種に分けることができる。特に ZnS 系のものについては CdS と固溶体を作らせることによつて緑から赤に至るまでのあらゆる可視光が得られるので種類は非常に多くなる。ただ実用という点になると残光の明るさ, 長さ等によつて制約されるから当然種類は限定されてくる。当社で製品化されているこの蛍光体の種類, 発光色, 明るさ残光時間を第1表, 第2表に示す。

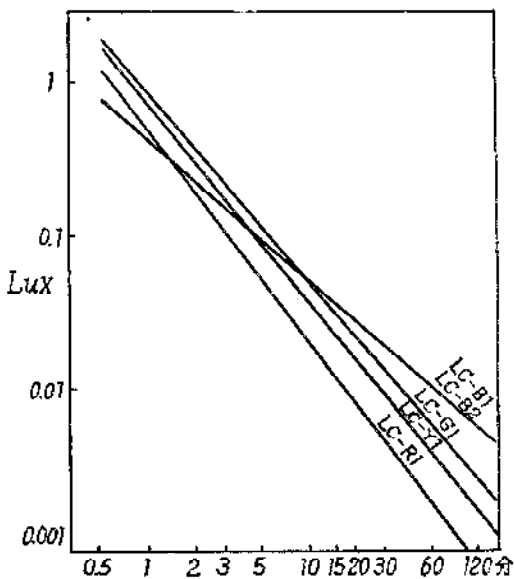
第1表 各種蛍光体の発光色

種類	組成	発光色	主宰波長
LC-B1	CaS : Bi	青	435mμ
LC-B2	CaSrS : Bi	淡青	450 "
LC-G1	ZnS : Cu	緑	520 "
LC-Y1	ZnCdS : Cu	黄	560 "
LC-R1	ZnCdS : Cu	橙	600 "
LC-R2	ZnCdS : Cu	赤	635 "

第2表 各種蓄光性蛍光体の明るさ

種類	発光輝度*	10分後輝度	30分後輝度	2時間後輝度
LC-B1	16Lux	0.06Lux	0.022Lux	0.0065Lux
LC-B2	16 "	0.06 "	0.022 "	0.0065 "
LC-G1	95 "	0.06 "	0.016 "	0.003 "
LC-Y1	95 "	0.04 "	0.010 "	0.0018 "
LC-R1	37 "	0.022 "	0.005 "	0.0007 "
LC-R2	35 "	—	—	—

\*長波長紫外線刺激中の輝度 (5W Black light で距離 10cm)



第2図 主な蓄光性蛍光体の残光減衰

### 3・3 加工性

蓄光性蛍光体はその粒子の大きさ（径約 $3\mu\sim 10\mu$ 程度）、形態において一般顔料と若干の差があるが、本質的には1種の顔料である。このような見方をすればおのずからその加工性がきまつてくる。

#### (1) 塗料

ベヒクルと容易に混合し、一般塗料とほとんど変わりなく使用できる。

#### (2) プラスチックス

各種プラスチックと混和し、ペレタイジング及び成形加工に支障を与えない。また、プラスチック本来の物理・化学性に影響を与えない。

#### (3) 特殊

硝子との混和が可能であり、琺瑯、隆磁器に対しても用いることができる。

### 3・4 用途

戦時中は防空標識或いは潜水艦内部の安全光源として大量に使用されたが、戦後はかかる必要がなくなつたので量的には非常に減少した。しかし、最近になつて装飾品、趣味品或いは安全関係標識として漸増増加しつつある。この蛍光体についてはいわゆる一般電子機器、X線

関係の蛍光体と異なつた考え方をする必要があり、あくまでも一般顔料なみの扱いで消費材的な観点から応用面を開拓することが肝心である。先に述べた最も古く、しかも最も新しい蛍光体とはこのことを意味している。具体的な用途を第3表に示す。

第3表 蓄光性蛍光体の用途

安全照明	各種交通機関、鉱山、会社、工場、病院、百貨店、劇場、公会堂、その他建造物の光天井
標示標識	計器類、非常口、出入口、消火栓、消化器フック、弁、救命具、配電盤、スイッチ、階段、火災報知器、危険物
建 材	天井板、腰板、床材、室内装飾材
装 飾	ケース、ライター、化粧箱、化粧瓶、ネックレス、各種装身具、装飾紙
そ の 他	玩具、絵具、釣具、漁具、シェード、捺染印刷、テープ