正燐酸カルシウム・錫けい光体と “真天然色型”^{*}けい光放電管について

正会員 中島 茂春^{**} 正会員 本田 芳人^{**}

Calcium Orthophosphate: Tin Phosphor and the Super De Luxe Fluorescent Lamps.

By Shigeharu Nakajima (Member) and Yoshito Honda (Member)
(Lamp Engineering Dept., Tokyo Shibaura Electric Co.)

ABSTRACT

Some results of the study on Ca-Sr-orthophosphate phosphor are described. By the development of this phosphor, it was made possible to make a new type of fluorescent lamps which give very good color rendition. As the main constituents of the fluorescent coatings, these lamps utilize the following combination of phosphors; Ca-Sr-orthophosphate: Sn which makes 3,500°K lamps when applied singly to fluorescent lamps, Ba-pyrophosphate: Ti with blue white emission, and Mg-Boro-arsenate: Mn which adds the deep red emission. In addition to those three phosphors, Zn-silicate: Mn and Calciumtungstate was used in cool white and daylight type lamps respectively for color adjustment. The available color domain of the lamps with Ca-Sr-orthophosphate: Sn phosphor of various compositions has been studied and plotted on the C. I. E. chromaticity diagram. Also the spectral energy distribution curves, color rendering properties, luminous efficiencies and the lumen maintenance of these new type lamps are described.

1. 緒 言

現在、一般照明用けい光放電管には Calcium Halophosphate: Sb Mn けい光体を主体としたスタンダード型^{***} (Standard Type) が最も多く使用されている。このけい光体はきわめて効率良好であるが、赤色部の発光エネルギーが少いために、色特性が悪い欠点をもっている。そこで効率を多少犠牲にして演色性を改善したのが、天然色型 (De Luxe Type) けい光放電管である。この型には大別して二つの系統がある。

一つは約 6,100 Å に極大を持った赤色けい光体 Calcium Silicate: Pb, Mn を主体としたものであり、他の一つは約 6,500 Å 附近に数個のきわめて巾の狭いスペクトルを持った深赤色けい光体 Magnesium Arsenate: Mn を前記 Calcium Halophosphate: Sb, Mn けい光体に附加したものである。しかしながら両者共、深赤色部全般にわたってのエネルギーがやや不足しているために、演色性のみを重視する場合の光源としては、なお不十分の憾みがあった。

したがって、さらに演色性の良いものを得るためには、深赤色部に十分なエネルギーを有し、しかも可視部波長域全般にわたってのスペクトル分布曲線が比較的なだらかなるよう、けい光体を選択組合せる必要があ

る。この目的のために、二、三の深赤色けい光体を使用して実験を試みたが、いずれも効率が悪い或いは安定度が悪いために実用性に乏しかった。

しかるに、1953 年に Butler 氏¹⁾により、可視部全域にわたり巾の広いスペクトルをもち、しかも深赤色部にも十分なエネルギーを有する一連の Alkaline Earth Orthophosphate けい光体が発表せられた。筆者等はこれら一連のけい光体の内、Calcium Strontium Orthophosphate: Sn けい光体の実用的価値を試作実験によって確認し、このけい光体を単独か、或いは主成分として使用することにより、きわめて優秀な演色性を示す“真天然色型” (Super De Luxe Type) けい光灯を完成した。このけい光体の試作経過ならびに“真天然色型”けい光灯について紹介する。

なお本稿で取扱ったスペクトル分布はすべて、マツダ研究所の自記分光輻射計により測定したものである。

2. Calcium Strontium Orthophosphate: Sn けい光体

2.1 焼成条件

本けい光体は活性剤である Sn が 2 価の形で結晶中に導入されていることが条件であり、4 価の形で存在する場合は発光しない性質を持っている。文献によれば 4 価の Sn を 2 価の Sn に還元するために、このけい光体の焼成中および冷却時に 1.8% H₂ のフォーミングガス

* 商品名 ** 東京芝浦電気株式会社電灯技術部

*** 白色や屋光色のけい光放電管をさす。

を作用させることにより成功したようであるが、 H_2 と N_2 との混合比を種々に変化させたフォーミングガスを用いて筆者が実験したところによれば、5% H_2 以下のフォーミングガスは還元力が不充分であり、焼成後の冷却時に 10~25% H_2 のフォーミングガス気圏に曝した方がよいようである。

本けい光体は基体組成がほぼ orthophosphate の場合に最も効率が良く、 PO_4 基 2 モルに対する (Ca, Sr) のモルが 3.00 を越えると輝きは急速に低下する。(Ca, Sr) のモルが 2.88 より小さくなるにつれて、すなわち orthophosphate より pyrophosphate に近づくにつれて、輝きは比較的ゆるやかに低下してゆく。(Ca, Sr) と PO_4 基の割合が 2.88:2.00 の組成の時、最良の輝きのものを得られることが予備実験によっても確められた。

したがって、以下の実験結果を示す試料はすべて (Ca, Sr) と PO_4 基とのモル割合が 2.88:2.00 になるように原料を調合し、1 試料約 100 瓦の単位で取扱った。特別の場合を除き 1,180°C で 75 分電気がで焼成したのち、冷却時に 25% H_2 のフォーミングガスに曝して各試料けい光体をつくった。

2.2 組成とスペクトル分布との関係

本けい光体の基礎的組成となるものは、Ca-orthophosphate:Sn である。このけい光体は通常 1,200°C 以上の高温で焼成すると 4,940 Å に極大をもった α 型となり、それ以下の比較的低い温度で焼成されたものは、一般に約 6,200 Å に極大を有する β 型のスペクトル分布を示す。これらのスペクトル分布は焼成温度によって変化するのみならず、焼成時間、組成とも重大な関係を有するものである。

第 1 図 Sn の濃度の変化による Ca-orthophosphate のスペクトル分布曲線

第 1 図に活性剤 Sn の濃度を変化させた時に変化する Ca-orthophosphate のスペクトル分布を示す。Sn の濃度が 0.04 モル以上の場合、1,180°C で焼成されたものは 6,200 Å に極大をもち、また、4,950 Å 附近にもわずかなふくらみのある β 型のスペクトル分布を示す。Sn の濃度が減少するにつれて、6,200 Å が減少し、逆に 4,950 Å

第 2 図 β -Ca-orthophosphate (0.04 モル Sn) において Sr の置換により変化するスペクトル分布曲線

(Ca_xSr_y)(PO₄)₂:0.005 Sn

	x	y
a	2.88	—
A	2.88	—
B	2.77	0.11
C	2.66	0.22
D	2.44	0.44
E	2.22	0.66
F	2.00	0.88

第 3 図 α -Ca-orthophosphate (0.005 モル Sn) において Sr の置換により変化するスペクトル分布曲線が増大する。0.005 Sn 以下では 4,950 Å に極大を有する α 型となる。

Sn の濃度がそれぞれ 0.04 モル、0.005 モルの Ca-orthophosphate において、Ca の一部を Sr で置換することによって変化するスペクトル分布を第 2 図および第 3 図に示す。Sn の濃度が 0.04 モルの場合は Sr の量が増加するにつれて、4,950 Å のふくらみが減少し、約 4,000 Å に新しいふくらみが現われてくる。6,200 Å の極大の強度はほとんど変化しないが、位置が長波長側へ移行する。2.00 モル Sr ではその極大位置は 6,400 Å となる。Sn の濃度が 0.005 モルの場合は、Sr の量が増加することによって、4,950 Å の極大が減少し、6,200 Å および 4,000 Å が増大する。0.22 モル Sr 以上では 6,200 Å 側が極大となり、0.44 モル Sr よりさらに増加するにつれて、4,000 Å の強度はますます増大し、6,200 Å 側の極大は長波長側へずれるとともに、その強度は次第に弱くなってゆく。0.88 モル Sr では極大の位置は 6,300 Å である。

2.3 発光色範囲

Sr の量および Sn の濃度を変化させてつくった各けい光体をバルブに塗布して、それぞれ 20 W けい光放電管を作り、これを測定して色度値を計算し、C. I. E. 色度図上に示したのが第 4 図である。

第4図 20W けい光灯とした $\text{Ca-Sr orthophosphate:Sn}$ けい光体の CIE 色度図上における発色範囲

Sr 量の等しい点を結ぶと直線となり, Sr 量が 0.22 モル以上では $3,500^\circ\text{K}$ より $6,500^\circ\text{K}$ の黒体輻射軌跡とはほぼ並行している. また Sn の濃度が等しい点を結ぶ線は大略黒体輻射軌跡と直角になっているが, 中央部では弓形の曲線となっている. これは Sr の量および Sn の濃度の差異によってつくられたけい光体の輝きが異なるため, けい光放電管にした場合水銀可視線による影響の強弱があらわれたものである.

Sn の濃度が 0.04 モルの場合は Ca を Sr で置換して行くと, Sr 0.22 モルまでは $3,500^\circ\text{K}$ 附近の黒体軌跡に近づき, これをこえると逆もどりして 0.33 モルでは大体もとの位置にもどり, それ以上はますます離れて再び近づくことはない. したがってこのけい光体の組成を選択することにより, 単独でそれぞれ $3,500^\circ\text{K}$, $4,500^\circ\text{K}$ および $6,500^\circ\text{K}$ の色温度を示すけい光放電管を作ることができる.

2.4 輝き

Sr 量がそれぞれ異なるものについて, Sn の濃度と輝き

第5図 けい光体組成と輝きとの関係

との関係を第5図に示す. Sn の濃度を対数日盛にとると $0.005 \sim 0.04$ モルの濃度範囲では, ほぼ直線関係を示す. 0.22 モル Sr が最も高い輝きを有し, Sr 量がそれ以上増加するにしたがって, 輝きはだんだん低下して行く. Sn の濃度は 0.04 モルの時最も輝が高く, それより減小しても増加しても輝きは低下する. Sn の濃度が 0.005 モル以下になると, 輝きは急速に低下し, また 0.1 モルではほとんど光らない. 最高の輝きを示すものの組成は $(\text{Ca}_{2.66}\text{Sr}_{0.22})(\text{PO}_4)_2:0.04 \text{ Sn}$ である.

2.5 考察

Butler 氏¹⁾はこのけい光体について, Sr 量が増加すると, $6,300 \text{ \AA}$ の極大が $6,150 \text{ \AA}$ の方向へ, すなわち, 短波長側へずれると発表しているが, 筆者等の上記実験結果は明らかに長波長側へずれることを示した.

このけい光体のスペクトル分布は組成と重大な関係をもっているのみならず, 焼成温度および焼成時間とも密接な関係を有している. たとえば, 第3図に示した曲線 a は $1,200^\circ\text{C}$ で, また曲線 A は $1,180^\circ\text{C}$ で焼成してできた $\text{Ca}_{2.88}(\text{PO}_4)_2:0.005 \text{ Sn}$ けい光体スペクトル分布である. a は A に比較して, $4,950 \text{ \AA}$ のエネルギーは少いが, そのかわりに $6,200 \text{ \AA}$ 附近のエネルギーを余分にもっている. このことは, 焼成温度が 20°C 高いために, A に存在している β 型が, そのエネルギーの差だけ α 型に転換されたことを示すと考えられる. Sr を含む場合も特に Sn の濃度が低い場合にこの傾向が大きい. 10°C の焼成温度差は明らかにけい光体の発光色を変化させる. また焼成時間の長短も, まったく焼成温度の高低と同じ効果をあたえることが, 実験中しばしば経験された.

このけい光体の組成を適当に選択すればけい光放電管を製作した場合, 単独でそれぞれ $3,500^\circ\text{K}$, $4,500^\circ\text{K}$ および $6,500^\circ\text{K}$ の色温度を示すけい光体を作ることが可能である. すなわち, $(\text{Ca}_{2.66}\text{Sr}_{0.22})(\text{PO}_4)_2:0.03 \sim 0.04 \text{ Sn}$ の組成を持ったものは, 最も $3,500^\circ\text{K}$ 黒体軌跡に近い色温度をしめし, 効率よくしかも比較的安定したものが作られる長所を持っている. これに反して単独で $4,500^\circ\text{K}$ および $6,500^\circ\text{K}$ の色温度を示す組成のものは, Sn の濃度が低いために, 上記の如き影響を受け易く, また, 効率も劣るので実用性に乏しい.

3. “真天然色型”けい光放電管

3.1 けい光体組合せ

上記の実験研究によって完成した $\text{Ca-Sr-Ortho-phosphate:Sn}$ けい光体を使用して, 各色温度の真天然色型けい光放電管を作った. すなわち, $3,500^\circ\text{K}$ にはこのけい光体を単独に使用し, $4,500^\circ\text{K}$ には約 $4,900 \text{ \AA}$ に極大を持った青白色に発光する Barium Pyrophosphate:Ti

けい光体²⁾を組合せ、さらに深赤色部エネルギーを補充するために、約6,500 Å 附近に極めて巾の狭いスペクトルをもった Magnesium Boro-Arsenate: Mn けい光体を添加し、なお、色度調整のために少量の緑色けい光体

第6図 各種けい光体のスペクトル分布

Zinc Silicate: Mn を配合した、6,500 °K にはこのけい光体に Barium Pyrophosphate: Ti けい光体、Magnesium Boro-Arsenate: Mn けい光体および色度調整のため、約4,150 Å に極大をもち、深青色に発光する Calcium Tungstate けい光体を配合した。第6図は使用したこれらのけい光体のスペクトル分布を示す。

3.2 スペクトル分布

第7,8,9図にそれぞれ、各色温度のマツダ真天然色けい光放電管のスペクトル分布曲線を示す。なお、参考のためにそれぞれの色温度における規準光源のスペクトル分布、および3,500 °K にはマツダスタンダード型3,500 °K けい光放電管、4,500 °K、6,500 °K にはそれぞれ従来のマツダ天然色型けい光放電管、および、マツダスタンダード型けい光放電管のスペクトル分布を併記した。

真天然色型けい光放電管は天然色型けい光放電管に比べて、深赤色部エネルギーが、さらに増加しており、しかもその分布曲線は可視部波長域全般にわたって、なだらかとなっていて、規準光源のスペクトル分布に最も似たスペクトル分布を示している。

3.3 演色性

真天然白色けい光放電管 (FL-W-SDL) および、真天然昼光色けい光放電管 (FL-D-SDL) の演色性を、東一森式

第7図 3,500 °K 各種けい光灯のスペクトル分布図

第8図 4,500 °K 各種けい光灯のスペクトル分布図

第9図 6,500 °K 各種けい光灯のスペクトル分布図

演色性評価法³⁾によって計算した結果を、従来の各種けい光放電管と比較して第1表に示した。また、この場合の明度のずれを第10図、第11図に示したが、真天然色

第10図 4,500 °K けい光灯による色紙の明度ずれ

第11図 6,500°K けい光灯による色紙の明度ずれ

第1表 マツダけい光灯の演色性評価点

規 準 光 源	4500°K 黒 体			C 光 源		
	けい光灯 白 色	天然白色	真天然 白 色	昼光色	天 然 昼光色	真天然 昼光色
色 紙						
主 色 相	赤	11.1↓→	5.0 ←	1.7	13.2↓←	2.3
	黄	3.5↑	2.0	1.0	7.1↑	3.1↗
	緑	3.2↘	3.0	2.5	2.5	2.6
	青	6.4↘	3.6↗	1.7	5.8↘	2.3
	紫	8.1↘	4.7↗	1.5	5.3↘	1.5
	うす赤	5.0↗←	1.8	0.2	5.8↗←	1.8
	うす黄	2.5 ↗	1.7	0.5	5.5↗	3.8↗
	うす緑	3.4 ↗	1.8	0.2	2.9 ↗	1.1
	うす青	8.4↘	2.9	1.6	4.9↘	0.8
	うす紫	5.9↘	3.1 →	4.0 →	4.2↘	1.1
平 均		5.7 ₅	2.9 ₆	1.4 ₉	4.7 ₂	2.4 ₃
中 間 色 相	黄	7.2↘	2.3	1.3	8.6↘	0.8
	赤	4.5↘→	2.4	1.6	2.9	0.9 →
	緑	5.2 ↗	2.5	2.0	4.1 ↗	1.8
	青	10.0 ↗	4.6 →	1.8	7.6 ↗	8.0 →
	紫	7.4↘	5.7↗	4.0 →	7.8↘	4.2↘
	うす黄	3.6↗	0.9	0.9	5.1↗	1.1
	うす赤	2.1 ↗	1.4	1.5	2.8	1.4
	うす緑	5.8 ↗	1.6	0.7	3.3 ↗	1.0
	うす青	5.5 ↗	2.4	1.4	2.5	2.7
	うす紫	4.6↘	2.2	3.3↗	4.3↗	2.4
平 均		5.4 ₉	2.6 ₃	1.8 ₅	4.9 ₀	2.8 ₁
全 平 均		5.6 ₂	2.7 ₃	1.6 ₇	4.8 ₁	2.6 ₅

記号: ↑ 明度が上る
 ↓ 明度が下る
 ↗ 彩度が上る
 ↘ 彩度が下る

色相がマンセル色相環の矢印の方向へずれる

型けい光放電管は明度のずれは最も少ない。

評価点は規準光源と比較した場合の「色ずれ量」を表わす。したがって点数の小さいほど、その色に対する演色がよいということになる。点数が

3 以下の場合には 色差はほとんど見分けられない

3~6 の場合には 注意して見れば色差が見分けられる

6 以上の場合には はっきりと色差が見分けられると考えてさしつかえない。

演色性評価点の示す如く真天然色型けい光放電管は、従来の天然色型の演色性をさらに改善したもので、ほとんど総ての色に対し極めて優秀な演色性を示している。

3.4 効率および光束減衰

真天然色型けい光放電管は演色性に重点を置いて作られたものであるため、従来の天然色型けい光放電管より効率は約 10% 劣っている。第2表に 40 W けい光放電管についての効率(lm/W)を示す。

第2表 マツダ40W普通型けい光灯の効率(lm/W)

	昼 光 色 (6,500°K)	白 色 (4,500°K)	3,300°K
真天然色型(SDL)	46	46	43
天然色型(DL)	51	51	—
スタンダード型	58	67	70

効率と演色性は相反する関係にあり、演色性が向上するにしたがって効率が低下するのはやむをえないものである。しかしながら、この真天然色型けい光放電管は優秀な演色性を示す割には色好な効率を示している。

つぎに、光束減衰は従来の各種天然色けい光放電管に比較して優るとも劣らないものであり、また、点灯時間によって生ずる色ずれも、3,500°K においては全くなく、4,500°K、6,500°K においても肉眼で判別し得る程度には存在しない。

4. 結 言

以上、Ca-Sr-orthophosphate: Sn けい光体およびこれを使用した真天然色型けい光放電管について紹介した。このけい光放電管が完成されたことによって、従来の天然色型けい光放電管でも、なお、不充分であるとされていたような、高度の演色性を必要とする場所、例えば、美術館、アトリエ、高級呉服店、印刷・染色工場等の色彩鑑賞・鑑別用光源としてその効果を期待し得るものである。

拙筆するに当たり、測色に関して絶大な御援助を戴いたマツダ研究所東博士および特に Mg-Bora-Arsenate けい光体について御指導を賜った同研究所上原博士に対して厚く感謝致します。

(昭 31-1-11 受付)

文 献

- 1) K. H. Butler: J. Electrochem. Soc., **100** (1953) 250.
- 2) S. T. Henderson and P. W. Ranby: J. Electro-chem. Soc., **98** (1951) 179.
- 3) 東 亮・森礼於: 照学誌 **38** (昭 29) 187.