資 料

蛍光ランプ内に発生する諸現象†

専門会員 花田悌三* 専門会員 恒川真一*

1. ま え が き

蛍光ランプが General Electric 社で Inman らによって実用化の基礎技術が確立され世に出たのは 1938 年 4 月 1 日 (52 年前) であった。¹⁾ Inman らが考えた蛍光ランプの基本的な設計要素としては、熱陰極、中波長の紫外放射、適合する蛍光体、ガラス管内壁の蛍光体、適切な電流密度などがある。これらの要素について今日まで研究されてきた事柄で、界面と表面現象に関連するものを主に取上げてみると、

(1) 熱陰極はタングステンフィラメントに BaO を主体とした酸化物陰極を用いているものの、寿命や黒化防止の見地からフィラメント形状や電子放射性物質が改良されてきた。

(2) 中波長の紫外放射については高効率化の流れの中で、管径を細くしたりすることにより陽光柱から発生する 254 nm と 185 nm の比率が変わってきて、より短波長の紫外線比率が増えてきている。このことは蛍光体の耐久性やガラス管の黒化とも関連する要因となっている。

(3) ガラス管内壁には今日、いろいろな材料が塗布されるようになった。内面導電被膜、アルミナなどの保護膜、紫外線吸収に被膜、黄色塗料など蛍光体以外にも各種の材料が 2 重 3 重塗られるようになっている。また外面にも始動補助導電条やシリコン被膜、透明および黄色の飛散防止フィルム、紫外線吸収被膜、などが取り付けられている。ガラス管内壁の現象にはランプの管壁負荷の値に関連しており、近年の電球形蛍光ランプやコンパクト形蛍光ランプ、また冷陰極蛍光ランプなどの新しいランプでは管壁負荷が増大する傾向にあるためガラス管の保護膜を検討する必要がある。

(4) さらに蛍光体自身も単色の蛍光体から何種類かを混合して必要な分光分布を持った色を作るようになり、近年は 3 波長形が家庭用蛍光ランプの主流になってきた。

以上のように蛍光ランプの基本的な要素自体は変わっていないもののその構成は改良されてきておりそれぞれに

いて独特の技術が発達してきた。蛍光ランプはその他の放電灯に比べて発光面積が大きく表面現象がランプ特性と深く関連している。本稿では放電現象、材料からの不純ガス放出などの話題は割愛したが、表面現象と界面の諸現象をできるだけ取上げてみた。

2. 電 極

現在使用されている一般形蛍光ランプの電極は熱陰極であり、タングステンからなるフィラメント上に適量被覆されたアルカリ土類金属酸化物が電子放射性物質として働く。このアルカリ土類金属酸化物は BaO, CaO, SrO からなり、蛍光ランプ点灯中にタングステン基体と徐々に熱化学反応を起こす。たとえば BaO と W の反応は、

で表わされる。ここで生成した Ba が半導体として仕事関数を下げ、熱電子の放出を容易にする。²⁾ 反応生成物を定量的に分析した結果、フィラメント加熱温度と加熱時間によって反応生成物の量が比例して増大することが報告されている (図 1)。³⁾ この反応があまりに急速に進むと過剰な Ba が蒸発拡散して管壁に付着し、ランプの管端部が黒化したり、ランプ寿命が短くなるので好ましくない。そこ

図 1 熱電子放射物質の加熱による中間層化合物の生成³⁾
(20 W 蛍光ランプの例で、熱電子放射物質は BaO・CaO・SrO+ZrO₂)

† Several phenomena observed in fluorescent lamps

* 東芝ライテック(株)

T. Hanada and S. Tsunekawa

図2 熱電子放射物質とタングステンとの反応概念図
(陰極輝点部分：熱電子放射物質が化学反応や蒸発により、変形している)。

で、Lowry らが3 元のアルカリ土類金属酸化物に ZrO_2 を混入することを提案した。⁴⁾これを耐火物の効果として説明しているが、その後の研究でも正確な働きが解明されているとは言えない。しかし、実用上は ZrO_2 を数パーセント混入することでランプの黒化と寿命とが著しく改善された。結果として、 ZrO_2 は BaO の反応を適度にコントロールする働きを担っているものと考えられる。

アルカリ土類酸化物とタングステンの反応は、蛍光ランプ点灯中に形成される陰極輝点付近において約 1000°C を越す高温部分において促進される。図2 は陰極輝点付近の断面を概念的に書いたものであるが、アルカリ土類金属酸化物がタングステンと反応し、徐々に反応生成物を作りながら Ba を生成する。このようにして発生する Ba は蒸発しやすくランプの黒化や寿命に大きな関連がある。この Ba 蒸発量の変化をランプ電流位相によってどう変化するかを観察する Laser Induced Fluorescent Method と呼

図3 (a) 陰極の空隙と雑音電圧の関係⁶⁾ (陰極の空隙とは例えば図3 (b)のコイル間隔をいう)

図3 (b) 蛍光ランプの電極

ばれる手法で調べ、 Ba の蒸発は電極が陽極として働いているときに発生していることが見出された。⁵⁾さらに、この方法を応用して Ba の蒸発量と蛍光ランプの寿命を結び付けることができた。最近では蛍光ランプの点灯回路が高周波点灯方式に移行してきており、電極の現象を Ba の蒸発との関連で評価することが必要とされてきている。すなわち、高周波点灯ではランプの効率が上昇するので従来より少ない人力で点灯したり、周囲の明るさによって調光することも容易に行われるようになった。その結果陰極輝点温度分布が適正值からはずれ、 Ba の生成にも影響を及ぼす。改善のためには予熱電流を制御し、陰極温度を適正に保つ方法もとられる。

一方、金属粉末を電子放射物質として混合して焼き固める焼結形の電極や、電子放射物質を多孔質金属に溶融して含浸させる含浸電極など新しい冷陰極形の電極が検討されてきているが、フィラメントを用いる予熱始動形熱陰極に比べて熱電子の放射が少ないため始動電圧が高くなるなど実用上の問題があり、一般的な蛍光ランプには用いられていない。蛍光ランプの寿命や黒化などの性能を解明し、さらに高性能な電極を開発するためにはタングステンとアルカリ土類金属酸化物の反応および Ba の蒸発過程の研究が不可欠であり、この反応をいかに制御するかが重要である。

蛍光ランプに用いられるフィラメントもダブルコイル、トリプルコイル、それにトリプルコイルの変形である棒状のコイルの3 種類が現状では主に使用されているが蛍光ランプから放射されるラジオ周波数帯の雑音がフィラメント設計と関連が深く電子放射性能が適度に高い場合には雑音が出やすくなることから大型コイル陰極なども開発され実用化されている (図3)。⁶⁾⁷⁾

3. 蛍光体

蛍光体は表面積が大きく、放電空間に直接さらされるため紫外線や水銀の影響を受けやすい。また膜を形成するための混合物によっても様々な現象を呈する。ハロ磷酸カルシウム蛍光体が、 185 nm の紫外線によって蛍光体自身に 400 nm 付近の吸収帯 (カラーセンター) を持ち着色することは良く知られている。これは結晶中に発生する電荷を除いてやればよく、 254 nm の紫外線を照射するか、 450°C まで加熱して着色を消すことができる⁸⁾。ところが省電力を目的に設計される蛍光ランプでは、電子温度を高め発光効率を上げることを狙ってランプの管径の細管化が進むにつれ 185 nm の発生比率が増大し、ハロ磷酸カルシウム蛍光体では点灯中の光出力の低下が大きく、実用上問題となってきた。

1973 年に発売された3 波長形蛍光ランプは希土類蛍光体が用いられ光出力と演色性両方において飛躍的な向上を見た。すなわち図4 に示すように青色 (Ba, Eu) $Mg_2 Al_{11} O_{27}$ (BAM)、緑色 (Ce, Tb) $MgAl_{11} O_{19}$ (CAT)、赤色 (Y, Eu) $_2 O_3$ (YOX) のそれぞれの蛍光体はともに 185

図4 短波長紫外線による希土類蛍光体の劣化特性⁹⁾。
管内径 14 mm, ランプ長 330 mm の石英ガラス製
低圧水銀ランプにおける蛍光体劣化特性。Wはハロ
リン酸カルシウム。

図5 蛍光ランプ用蛍光体の表面帯電量と光束維持率¹²⁾
三波長形蛍光体使用コンパクト形蛍光ランプの例

nm の紫外線照射に対して安定である^{9), 10)}。このため管径の細い省電力形のランプ、電球形蛍光ランプおよびコンパクト形蛍光ランプでは3波長形が主に使われる様になっている。しかし希土類蛍光体とはいえ、製造条件の影響を受けることも最近では報告されている。例えば3波長形に用いられる青色蛍光体は、ガラスと蛍光体を接着する目的で混入する低融点ガラスによってEu⁺⁺が酸化されEu⁺⁺⁺に変化するために蛍光体の輝度が低下する。¹¹⁾また、蛍光体の帯電特注に着目して正に帯電するものが負のものに比べて蛍

光体への水銀付着量が少なくランプ点灯中の光束の維持率が良くなる(図5)¹²⁾。

4. ガラス管と蛍光体の界面での現象

蛍光ランプに使用されるガラス管は一般にソーダ石灰ガラスであるがランプ内壁の蛍光体との境界面においてガラス管が黒く変色するという現象が見られる。この現象は管が細くなり、また管壁負荷が大きくなるにつれ実用上問題となる。例えば蛍光体を塗付しないで放電ランプを試作してそれを点灯すると数十時間で視感で判別できるほどに黒くなってくる。黒く変色する物質が水銀もしくは水銀のアマルガムであることはわかっているが、どのような過程で起こるのであろうか。従来、ガラスの内表面に存在するNaイオンまたは内表面付近に存在し拡散移動して表面に達するNaイオンが水銀と反応するという過程が考えられている。低圧放電管においてはプラズマ中の電子と水銀イオンは双極性拡散を行い管壁で再結合し電荷をなくするのであるがこのときガラス管表面において電子によって中性化されたNa金属と水銀が反応してアマルガムを形成するという考え方である。¹³⁾このようなNaイオンの拡散はランプ製造工程中の加熱によって表面に拡散するものがほとんどであることが分かり、点灯中に表面まで拡散するものは少ないといえる。またランプ内においてNaイオンが1000 PPM以上の濃度の場合に影響してくることも確認されている。¹⁴⁾さらに、黒化発生の時間的な要因からその現象を解析することも行われて、紫外線によるガラスの着色(ソーラリゼーション)とガラス表面層でのイオン交換による着色が比較的初期に発生し、Naと水銀の反応によるアマルガム形成が長期的に進行する現象と説明された。

しかしその後の研究で水銀のガラス内への浸透は、つぎの3段階で説明された。

(1) 1時間程度の時間で発生する1 nm 程度のごく浅い表面層への水銀原子の浸透はガラス表面に存在する小さな空洞にイオンの形で入り込む過程

(2) ガラス中の水の分子が放電空間から放射されている紫外線を受けて光電界を発生させ表面付近の水銀原子を徐々に深部へと移動させる。ランプ製造工程でガラス管は高温で処理されるため表面には水の分子は少なく内部に行くほど多くなっているため内部へ傾斜的にこの光電界が強くなっており、30-40 nm の深さまで達する。

(3) 深部に達した水銀のイオンは光電子によって金属の粒になって始めて光を吸収して黒くなる。¹⁵⁾

これらの現象はそれぞれ実験によって確認されてきており、それに伴ってその対策手段もいろいろ提案されてきている。一般的にはガラス管と蛍光体層の間に緻密な膜を形成することで、紫外線がガラス表面に達することを防止する考え方でアルミナ¹⁶⁾や酸化チタン¹⁷⁾、酸化セリウム¹⁸⁾などが提案されている(図6)。またガラスの成分からの研究によってNaイオンが移動しにくいような成分をガラスに添加する事も提案されている。¹⁹⁾

図6 蛍光ランプ用保護膜比較¹⁸⁾
電球形蛍光ランプの発光管内面に各種保護膜を適用した比較で、 CeO_2 や Al_2O_3 膜などを設けたものは、ガラスへの水銀付着量が少なく、光束維持率の改善に有効である。

図7 ランプ管径と光束維持率の関係²⁰⁾
細管形ランプで高周波点灯時に光束維持率が大幅に低下する例である。ただし、ランプ内面にアルミナの保護層を設けると、図の線Aのように管径差、近接導体の有無の差が認められない程度に改善される。

また近年OA機器に用いられる管径6—8mm程度の細い冷陰極蛍光ランプにおいては、高周波で点灯された場合にランプ近くに配置された金属の導電体に水銀イオンが引寄せられて、さらに黒くなりやすいことも報告されている²⁰⁾(図7)。

以上のようにガラス管の変色現象は紫外線によるソーラリゼーションと単純な水銀の表面吸着、Na原子とのアマルガム形成、ガラス管内部への浸透による水銀の粒の形成などによって行われる。ガラスの組成、ガラス表面状態、ガラス内の水分子の分布と表面の空孔密度、紫外線の波長と強度、蛍光体および金属酸化物被膜の有無などの要因が複雑に関係している。

図8 FL40Wの始動電圧 V_s と管壁全抵抗の関係の周波数 f による変化²¹⁾(ただし周囲物体電位 $=\frac{1}{2}V_s$)

図9 透明電膜付ラピッドスタート形蛍光ランプの長時間点灯後に発生する変色部の顕微鏡写真

5. 始動補助被膜

図8に示すように蛍光ランプはガラス管の内面および外面の抵抗値がランプの始動と関連する。点灯管を用いないラピッドスタート形の場合はガラス管の外面にシリコン被膜を塗布して抵抗値を上げることで安定な始動性が得られる。一方、内面または外面に導電性被膜を塗布して抵抗を低くしても始動性をよくすることができる。²¹⁾

ガラス管の内面に酸化錫の導電被膜を設けて始動補助とするラピッドスタート形ランプは膜が透明で明るさや外観を損なわないことから広く普及している。しかし長時間点灯した場合の実用上の問題として蛍光膜面に黒い斑点ができることがある。この現象は放電空間と酸化錫膜の間の電位の差によって微小な放電が発生する²²⁾ことによって蛍光体

に穴があきクレーターの部分が黒く変色することで発生する(図9)。

酸化錫の導電被膜はアンチモンをドーパしたり膜厚を制御することでその抵抗値をコントロールでき、酸化錫生成の化学反応には温度が関係するので温度分布を作ることによって抵抗値の分布を変化させることができる。このような性質を利用してランプの中央部分は抵抗値が低く、電極付近の管の端部は抵抗値を高くするようにすると管の電位分布に対して導電被膜の電位分布が大きな電位差を持たないようにできる。この方法により放電空間と導電被膜の間の微放電の発生を押えることができる。他の方法として微放電を防止する絶縁被膜を導電被膜の上に作る考え方があり、例えばアルミナの緻密な膜を一定の厚さで設けると黒い斑点がでにくい。第3に導電被膜に溜まる電荷を逃してやる方法がある。例えば蛍光体がないランプを作って点灯しても黒い斑点はできない事が知られているので蛍光体膜厚を通常より薄くしたり部分的にアルミナの絶縁被膜を除いたりということが考えられている。

6. 蛍光ランプの紫外線吸収膜その他

蛍光ランプから出る光には300 nm から380 nm の間の近紫外線が含まれている。このエネルギーは太陽光に比較しても少なく微量であり人体への影響はないが、変退色の作用を持ち、実用上不具合となることがある。美術品や衣類などは特に変色防止の観点から従来紫外線防止形の蛍光ランプが用いられてきた。従来の紫外線吸収膜は酸化チタンの微粒子を管の内面に塗布するもので、400 nm 以下の光を効率的にカットしている。半導体製造工場で用いられ

る紫外線防止形のランプではさらに長波長まで吸収するように黄色の酸化チタンが用いられ、450 nm 以下を完全にカットするためには管の外面にも黄色の樹脂チューブを被せることがなされている。

近年、管外面に紫外線吸収膜を設けることが研究され、溶剤可溶性弗素樹脂を用いた高演色形蛍光ランプは全光束を減少させずにかつ演色性も維持しながら紫外線をカットする。²³⁾ また3波長形蛍光ランプに酸化亜鉛²⁴⁾と酸化チタンの混合微粒子を塗布することで同様に全光束と演色性を犠牲にしないで紫外線がカットできることも報告されている(図10)。²⁵⁾ 従来の内面酸化チタン塗布形の紫外線防止ランプは膜が厚いため全光束が約7%減少し、青色の光が減少するために色度も移動するなど実用上の欠点があったが、新しい管外面の膜では膜が緻密で薄いため全光束が減少しない上に、色度が変化しないので、演色性などの性能を犠牲にしないで任意のランプに紫外線防止処理を行うことができる。

表1に紫外線吸収膜付きランプの特性を通常ランプと比較して示す。

また蛍光ランプの外面にPET(ポリエチレンテレフタレート)の熱収縮チューブを取り付けてランプが破損した場合のガラスの飛散を防止する飛散防止形蛍光ランプが実用化されている。

7. あとがき

一般照明用蛍光ランプの進歩発展に合わせて、ランプ内における諸現象の研究に力が注がれ特性面の改良が続けられた結果、技術的には残された問題も少ないかと思われた時期もあったが、近年軽薄短小の流れにのり、ランプ自体の小形化、ランプ管壁負荷の増大、そして点灯中のランプ温度の上昇が、また大きな技術テーマを生み出している。これらの諸問題に対しても、現象の解析、新材料、新加工技術の開発と適用により、蛍光ランプの一層の高性能化がはかれるよう期待される。

参考文献

(1) 河本康太郎 照学誌, **72**-5 (1988) 232-236
(2) John F. Waymouth: Electric Discharge Lamps. The M. I. T Press (1971), p. 103
(3) 松野博光: 和49照学会大—7
(4) E. F. Lowry 他: *Illum. Engr.*, vol. **46**, p. 288 1951
(5) A. K. Bhattacharye and P. G. Hlahol, 4th International Symposium on the Science and Technology of Light Source Paper No. 60 April, 9. 1986
(6) 亀ヶ谷武夫他: 照学誌, **51**-4 (1967) 192-200
(7) 亀ヶ谷武夫他: 照学誌, **52**-2 (1968) 48-56
(8) Swank, R. K.: *Phys. Rev.* **135** (1967): A 266
(9) 柴田他: 昭57照学全大—14
(10) 木村他 東芝レビュー—**37**-2 (昭57) 110-113
(11) 薦田他: 平2照学全大—14
(12) 伊藤他: 平2照学全大—12
(13) S. van Heusden and B. J. Mulder: *Apply Phys.* **23**, 355

図 10 ZnO および TiO₂ 微粒子被膜塗布によるガラスの分光透過曲線。²⁴⁾

表 1 紫外線吸収膜付き20W蛍光ランプの特性⁽²⁵⁾

	初 特 性		相 関 色 温 度 (K)	平均演色 評 価 数 Ra	紫外線 出力比 (%)
	ランプ 電 流 (A)	全光束 (lm)			
紫外線吸収 膜付きランプ	0.35	1470	5000	84	0.5
通常ランプ	0.35	1470	5000	84	100

注) ● 紫外線吸収膜は ZnO50%/TiO₂50%, 膜厚5μm
● 紫外線出力比は通常ランプの紫外線出力(400nm未満)を100とした時の出力比

(1980).

- (14) 佐藤他：昭 55 照学東京支部大会—3
- (15) B. J. Mulder and S. van Heusden, *J. Electrochem. Soc.*,
130, 2, 440-449 (1983)
- (16) 大野他：昭 53 照学全大—6
- (17) 竹田他：昭 45 照学全大—1
- (18) 明星他：昭 63 照学全大—14
- (19) 比田井他：日本金属学会秋期大会一般講演概要昭和 60 年

10 月

- (20) 恒川他：平 1 照学全大—10
- (21) 中道松郎：照学誌, 45-5 (1961) 4—8
- (22) 和田他：昭 58 照学全大—10
- (23) 田屋他：昭 60 照学全大—16
- (24) 齊藤他：平 2 照学全大—20
- (25) 畠山他：平 2 照学全大—20

(受付 1990 年 7 月 1 日)

10 月 号 掲 載 予 定 目 次

(論 文 号)

論 文	○ 光計測における二重センサによるノイズ消去法
	○ コンピュータグラフィックスによる住宅街路照明の印象評価
	○ 修正マンセル表色系における彩度差と知覚される色差との比較
	○ 高圧ナトリウムランプのパルス点灯の解析
	○ 照度レベルによる表面色の明るさの変化
	○ 4 色配色の目立ち感情にもとづく明るさ感の評価と予測
委員会報告	○ 測光方法に関する通則作成委員会報告
	○ 次世代光源システム研究調査委員会報告
	その他