

純国産の新蛍光体ハロ磷酸カルシウム—カドミウムについて

Home-Made Calcium-Cadmium Halophosphate Phosphors

伴野正美* 青木米作* 江本正之*

内 容 梗 概

著者などは従来蛍光放電灯の主要蛍光体として使用されていたハロ磷酸カルシウムに代る蛍光体として新蛍光体ハロ磷酸カルシウム—カドミウムを完成した。本蛍光体は従来の蛍光体に比し種々の特長を持っている。その主なものをつぎに列記する。

- (1) 反応性がよく製造しやすい。
- (2) 長時間の点灯に対して明るさの低下が少なく、長寿命である。
- (3) 残光が長く、放電灯のちらつきが少ない。
- (4) 青色、緑色および橙色の3種の蛍光をそれぞれ単独にまたは同時にださせることができるから蛍光放電灯用蛍光体として色度の調整をより合理的に行うことができる。
- (5) 橙色部の主発輝帯が従来のものよりも赤い方にずれているので赤色に対する演色性が改善されている。

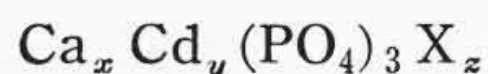
〔I〕 緒 言

蛍光放電灯の主力蛍光体としては従来一般に A. H. Mckeag などにより発見されたハロ磷酸カルシウム⁽¹⁾なる物質が使用されている。これは在来の蛍光放電灯用蛍光体に比し飛躍的に性能が改善された優秀な蛍光体であるがなおかなり多くの点で改良を要することは勿論である。

筆者らはこの種蛍光体を国産化し、さらに有利な諸特性を持つ新蛍光体を作ることを目的として研究を行ってきたが最近独自の新蛍光体を完成することができた⁽²⁾。以下本蛍光体の製法、性能、特長などについてその概要を述べることにする。

〔II〕 組 成 お よ び 製 法

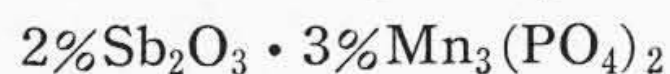
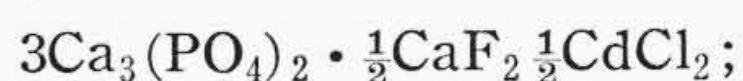
ハロ磷酸カルシウム—カドミウム蛍光体はつぎのような化学式であらわされる物質を基本としている。



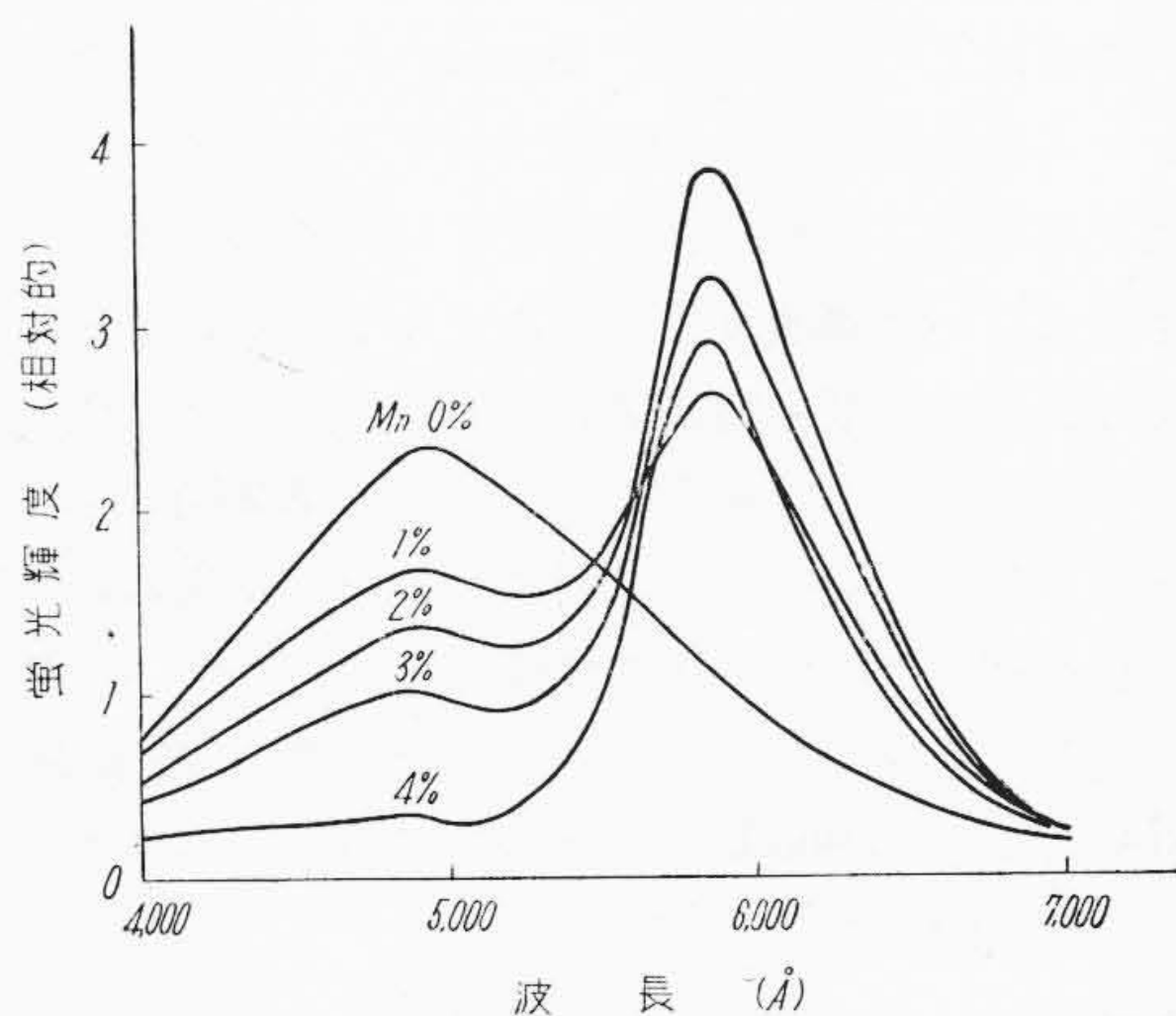
ただしここで X はハロゲン、すなわち F あるいは Cl を表わし x, y および z はそれぞれ $x+y \geq 5, z \geq 1$ なる範囲の種々の値をとりうるものとする。この種の物質の結晶構造は天然に産する磷灰石と同一構造をもち、一般に apatite 構造と称せられている。ハロ磷酸カルシウム—カドミウム蛍光体は上記 apatite 構造の基体物質に少量のアンチモンを第1活剤として加えさらに必要があれば第2活剤としてマンガンを加えて適当な焼成条件で焼成するときにえられる。

本蛍光体の原料としては通常 CaCO_3 , CdCO_3 , CaHPO_4 , CdHPO_4 , CaF_2 , CdF_2 , CaCl_2 , CdCl_2 , Sb_2O_3 , MnHPO_4 などのうち蛍光体に要求される特性に応じて適当なものが用いられる。これら蛍光体原料は分光分析

的に不純物特に重金属の認めえざる程度にまで純粋にすることが必要である。このことはきわめて常識的のことであり、かつなおさらにされやすいことではあるが優秀な蛍光体をうるためにはこの点を特に注意しなければならない。つぎにハロ磷酸カルシウム—カドミウム蛍光体合成の一例をあげる。



上記組成になるよう精製した蛍光体原料 CaCO_3 , CaHPO_4 , CdCl_2 , CaF_2 , Sb_2O_3 , MnHPO_4 を混合して坩堝に入れ、窒素気流中において $1,050^\circ\text{C}$ で2時間焼成するときは $2,537\text{\AA}$ の紫外線により橙色に発光する蛍光体がえられる。この場合蛍光体原料として加えられるハ



第1図 ハロ磷酸カルシウム—カドミウム蛍光体の蛍光発輝帯におよぼす Mn の影響について

{ $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CdCl}_2$, Sb 量は一定}

Fig.1. Effect of Manganese Concentration on Emission Band of Ca-Cd Halophosphate Phosphors

(Base Material: $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CdCl}_2$, Sb: Const.)

* 日立製作所中央研究所

ロゲン化物の量はその種類により apatite 構造の理論量よりも多く入ることがある。

〔III〕 活剤と蛍光発輝帯との関係

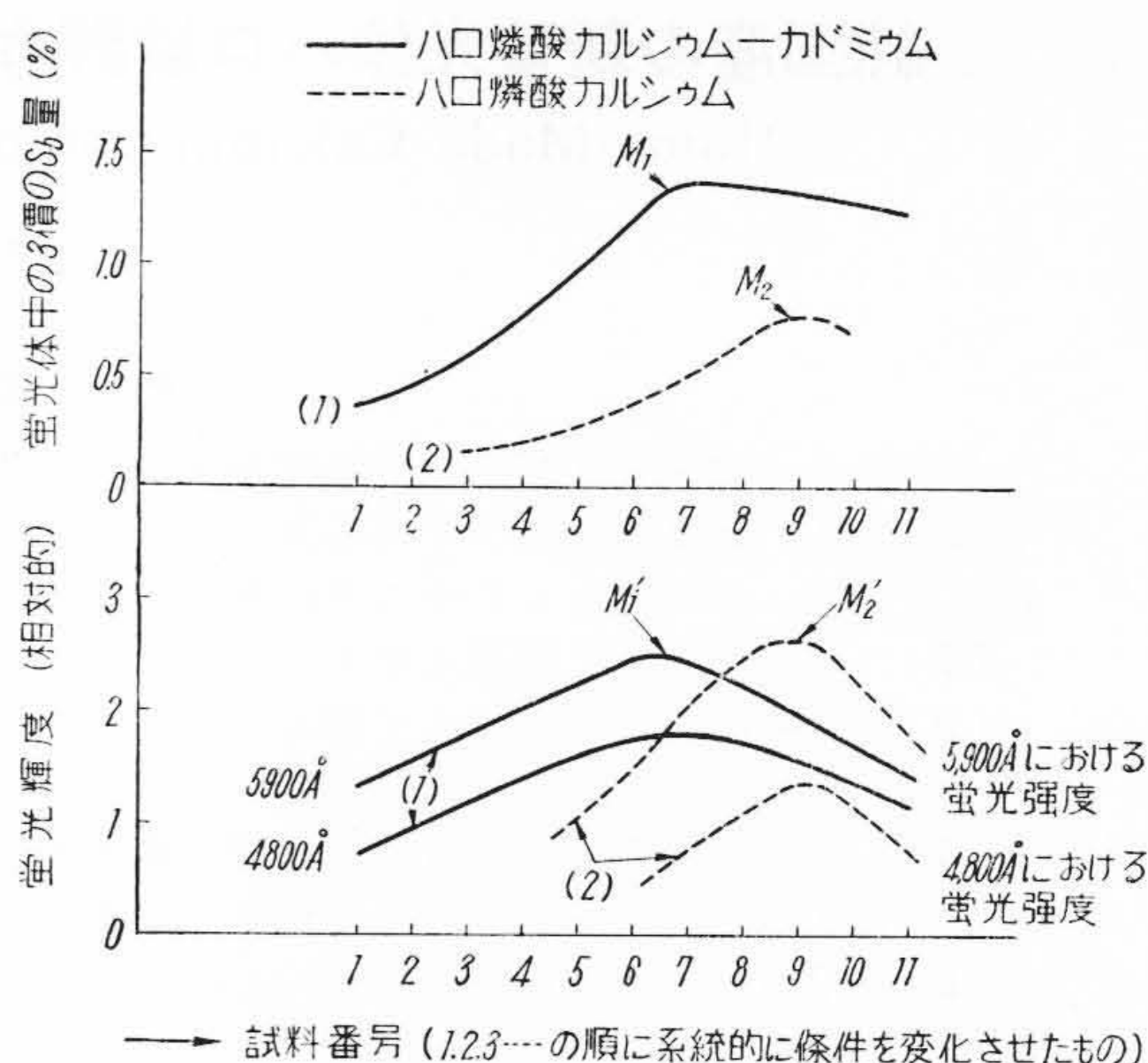
(1) 活剤アンチモンおよびマンガンの量について

通常の場合蛍光体における活剤は一種類しか使用しないがハロ磷酸塩蛍光体においては第1活剤としてアンチモン、第2活剤としてマンガンの2種類が使用される。第1図に $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CdCl}_2$ なる組成の基体に第1活剤としてアンチモンのみを加えた場合およびさらにアンチモンの量は一定にして第2活剤としてのマンガンの量を変化させて窒素気流中で焼成した蛍光体の紫外線励起下における蛍光発輝帯の変化を分光光度計で測定した結果を示す。活剤としてアンチモンのみを使用した場合には $4,800\text{\AA}$ 附近に蛍光の山をもつ青色蛍光体がえられるがアンチモンとマンガンと同時に使用すると $4,800\text{\AA}$ の青色部と $5,900\text{\AA}$ の橙色部とに二つの山を有する蛍光体がえられる。青色部の発輝帯はマンガンの量が少ない程強いが、橙色部の発輝帯は逆にマンガンが増加するにつれて増大しマンガンが最適値になったとき最強になり、それ以上マンガンが増加するとまた減少して行くことがわかる。したがって本蛍光体の蛍光発輝帯はアンチモンの量を一定にしてマンガンの量を増加させると青色から青白色、白色、暖白色を経て橙色にまで自由に変化させることができる。これを第1図に示す。

(2) 蛍光体合成の難易について

一般にハロ磷酸カルシウム—カドミウム蛍光体はハロ磷酸カルシウム蛍光体よりも合成が容易である。その事実の一斑を以下に説明する。Butler によればハロ磷酸カルシウム蛍光体における活剤アンチモンは3価の状態が有効である⁽³⁾。われわれはつぎにハロ磷酸カルシウム蛍光体およびハロ磷酸カルシウム—カドミウム蛍光体についてこれらの活剤中特にアンチモンの原子価状態と蛍光輝度との関係を種々検討した。つぎの第2図はすべて原料を同じ割合で混合した試料につき 1, 2, 3, … の順に条件を系統的に変化させて焼成した試料について蛍光体中に残存する3価のアンチモンの分析値と蛍光輝度 ($4,800\text{\AA}$ および $5,900\text{\AA}$ における蛍光の山の高さを以て表わす) との関係を示したものである。

第2図からわかるようにハロ磷酸カルシウムにおいてまたハロ磷酸カルシウム—カドミウムにおいても3価の Sb の分析値の飽和する位置 M_1 , M_2 と蛍光輝度が最高になる位置 M_1' , M_2' とはそれぞれ対応している。さらに3価のアンチモンの分析値と蛍光輝度とは同じ傾向を辿って増減していることがわかる。この場合活剤の Sb は最初かなり過剰に加えたものであるが結局アンチ



第2図 ハロ磷酸塩蛍光体における3価のアンチモンと蛍光輝度

(1) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CaF}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CdCl}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CaCl}_2$

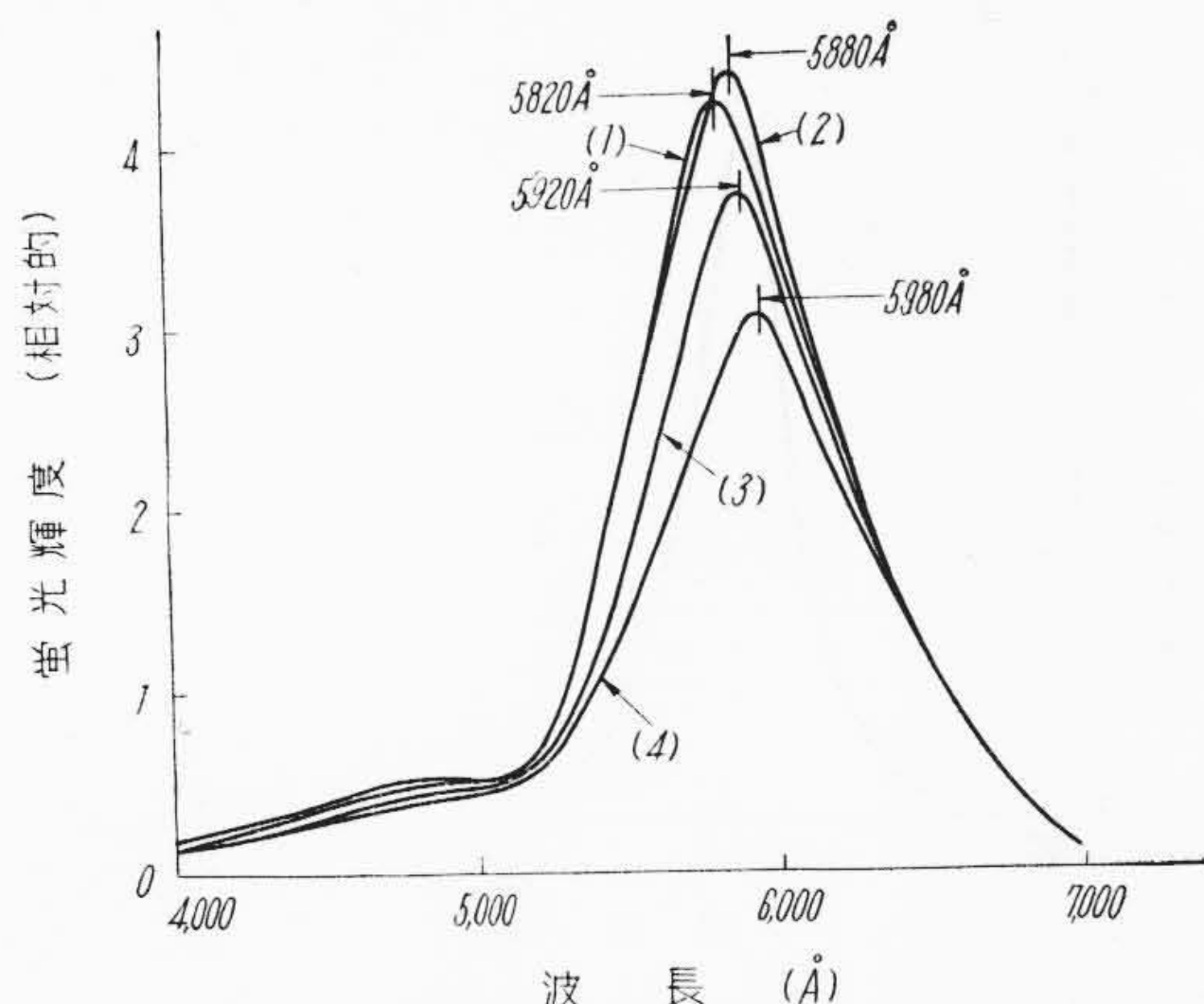
(2) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CaCl}_2$

Fig. 2. Luminescent Efficiency vs Trivalent Antimony in Halophosphate Phosphors

モンがなるべく多く基体のハロ磷酸塩中に入り込むようにした場合に蛍光体の性能が最もすぐれている。本来この種蛍光体においては焼成過程においてかなり多くの Sb が蒸発して逃げてしまうことを考えれば以上の結果はきわめてもつともらしいことがらである。この見地から第2図を見ればハロ磷酸カルシウムとハロ磷酸カルシウム—カドミウムとにおいて後者の方がアンチモンがはるかに多く入っていることがわかる。この事実はハロ磷酸カルシウム—カドミウム蛍光体の方がハロ磷酸カルシウム蛍光体よりも合成しやすいという事実の有力な一原因であろう。このほかに原料にカドミウム塩を加えることにより原料の反応性が增大して蛍光体の焼成温度を下げうる (ハロ磷酸カルシウムに比し約 50°C 低温で焼成しうる) ことも合成しやすいことの他の一原因である。

〔IV〕 基体の組成と蛍光発輝帯

本蛍光体においては基体の組成、特にハロゲン化物の種類およびその混合比を変えた場合に蛍光発輝帯が変化する。つぎの第3図はハロ磷酸カルシウム—カドミウム蛍光体におけるハロゲン化物を 1.0CdF_2 , $\frac{2}{3}\text{CdF}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CdCl}_2$, $\frac{1}{3}\text{CdF}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CdCl}_2$, 1.0CdCl_2 と種々変え活剤アンチモンおよびマンガンを加えて焼成した蛍光体における蛍光発輝帯の変化の一例を示したものである。図より橙色部における蛍光発輝帯の山の位置は本蛍光体の組成においてハロゲン化物として加えられる弗化物の量が減少し塩化物の量が増加するにつれて連続的に長波長側に移行していることが認められる。すなわちハロゲン化物として



第3図 ハロゲン化合物を種々変えた場合におけるハロ燐酸カルシウム—カドミウム蛍光体の蛍光発輝帯

- (1) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0\text{CdF}_2$
- (2) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CdF}_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CdCl}_2$
- (3) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{3}\text{CdF}_2 \cdot \frac{2}{3}\text{CdCl}_2$
- (4) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0\text{CdCl}_2$

Fig. 3. Emission Spectra of Ca-Cd Halophosphate Phosphors with Various Halogen Compounds

CdF_2 のみを用いた場合には $5,820\text{\AA}$ 附近に、 CdCl_2 のみを用いた場合には $5,980\text{\AA}$ 附近に蛍光の山を生じ、その間約 $160\text{\AA}$ 移行していることがわかる。その中間の組成では CdCl_2 の量が多くなる程蛍光発輝帯の山が長波長側にずれている。

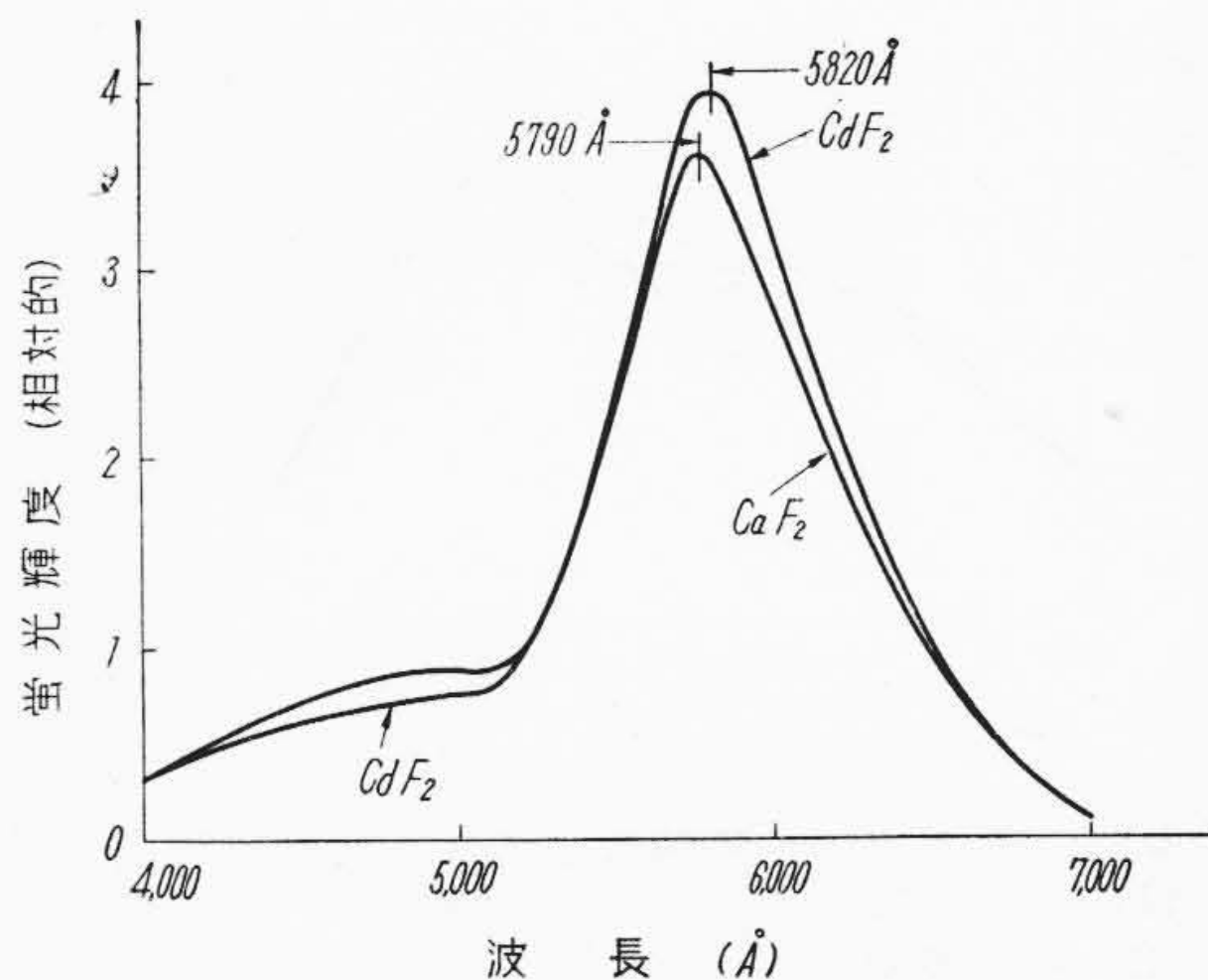
〔V〕 蛍光発輝帯の赤色部への移行

$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ なる組成を有するハロ燐酸カルシウム蛍光体と $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CdF}_2$ なる組成を有するハロ燐酸カルシウム—カドミウム蛍光体における蛍光発輝帯の比較をつぎの第4図に示す。

すなわちハロ燐酸塩蛍光体における基体においてハロゲン化合物としてともに弗化物を用いた場合 CaF_2 を CdF_2 でおきかえることにより蛍光発輝帯は約 $30\text{\AA}$ 長波長側に移行していることがみとめられる。この現象は他の組成のものについても相対応する組成のハロ燐酸カルシウム蛍光体とハロ燐酸カルシウム—カドミウム蛍光体との間に存在するものである。元来ハロ燐酸カルシウム蛍光体の蛍光発輝帯は赤色部が欠けているためいわゆる演色性がよくない点が大きな欠点であることを思えば多少でも蛍光が長波長側にかたよることはあきらかに有利な事柄である。

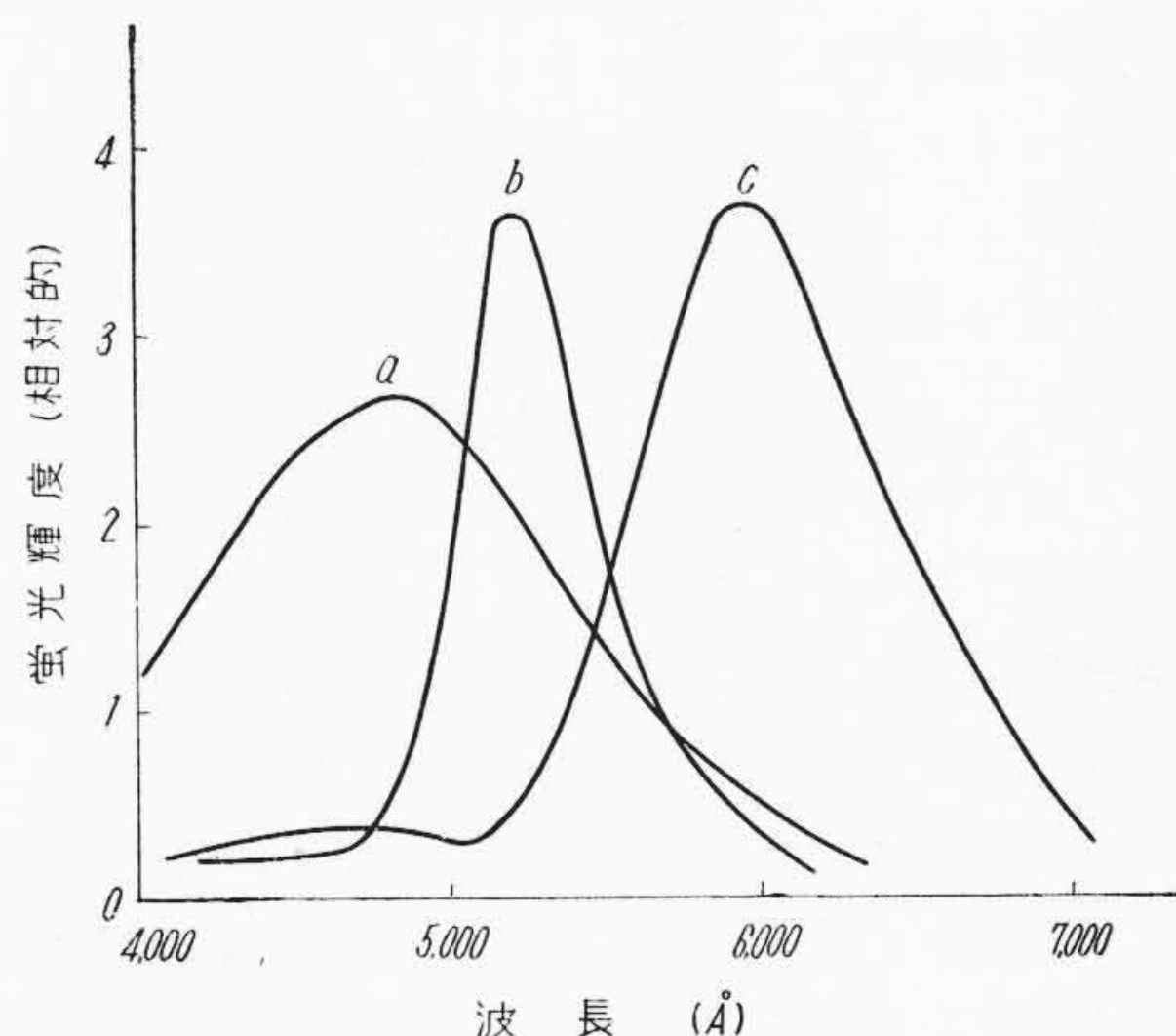
〔VI〕 焼成法と蛍光発輝帯および残光性

ハロ燐酸カルシウム—カドミウム蛍光体はその合成法により従来のハロ燐酸カルシウム蛍光体に見られる青色部および橙色部の主要なる蛍光発輝帯のほかにさらに緑色部に第3の蛍光発輝帯を生ずる。本蛍光体はその合成



第4図 ハロ燐酸カルシウムおよびハロ燐酸カルシウム—カドミウム蛍光体の蛍光発輝帯

Fig. 4. Emission Spectra of Ca and Ca-Cd Halophosphate Phosphors



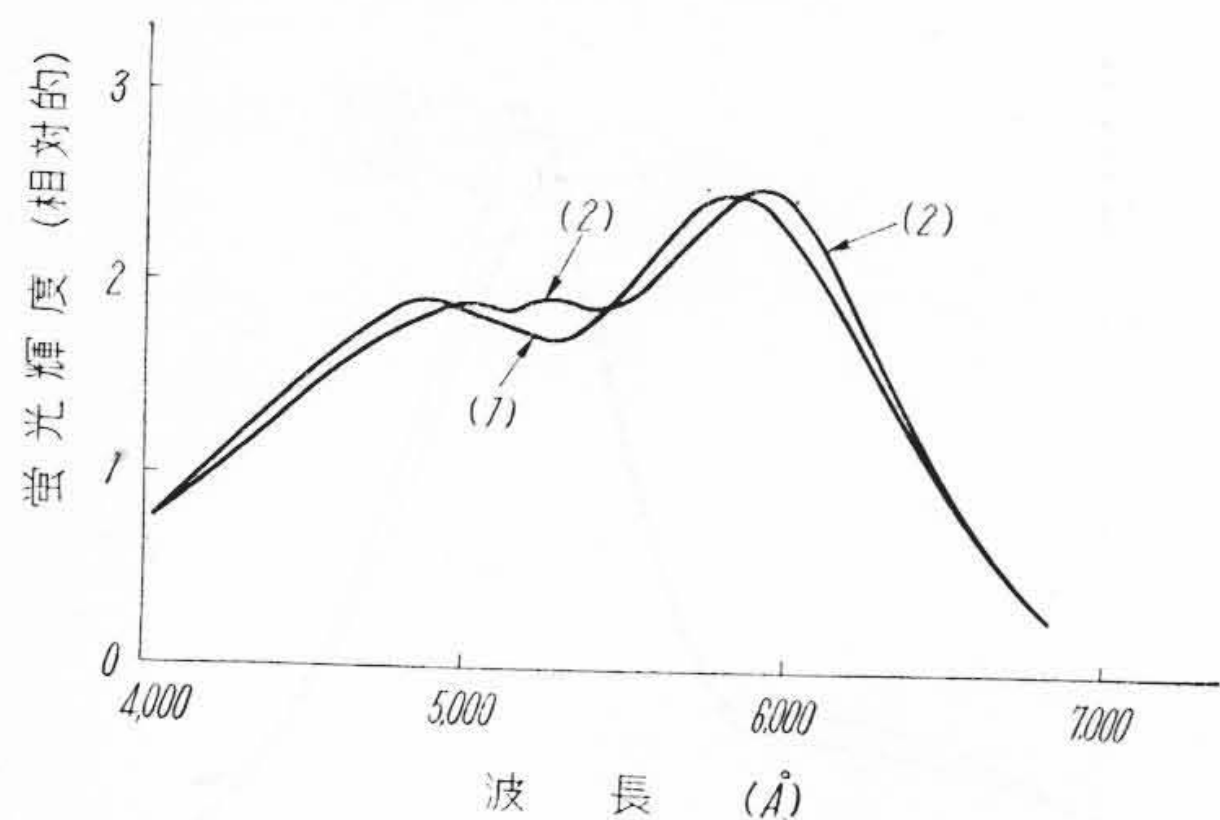
第5図 ハロ燐酸カルシウム—カドミウム蛍光体の蛍光発輝帯

- a) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CaF}_2 \cdot \frac{1}{2}\text{CdCl}_2 : \text{Sb}$
- b) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0\text{CdCl}_2 : \text{Sb, Mn}$ 酸素気流中焼成
- c) $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 1.0\text{CdCl}_2 : \text{Sb, Mn}$ 窒素気流中焼成

Fig. 5. Emission Spectra of Ca-Cd Halophosphate Phosphors

法を変えることにより、これら三つの蛍光発輝帯をそれぞれ単独または同時にかつ自由に強調することができ、その蛍光色度を自由に調整しうる利点を有している。つぎの第5図はこれら三つの代表的蛍光発輝帯を示す。

図において a の青色蛍光体は活剤としてアンチモンのみを使用した場合であり、b の緑色蛍光体および c の橙色蛍光体は活剤としてアンチモンおよびマンガンと同時に使用した場合である。本蛍光体は同一組成の蛍光体原料においてもたとえば上図において b および c のごとく焼成雰囲気によりその蛍光特性が大きく変化する。すなわち酸化性気流中で焼成する場合には緑色、中性気流中の焼成では橙色の蛍光がそれぞれ強調される。この場合緑色に発光する本蛍光体は他の青色部あるいは橙色部に



第 6 図 昼光色ハロリン酸塩蛍光体の蛍光発輝帯

(1) ハロリン酸カルシウム蛍光体

(2) ハロリン酸カルシウム—カドミウム蛍光体

Fig. 6. Emission Spectra of Daylight Halophosphate Phosphors

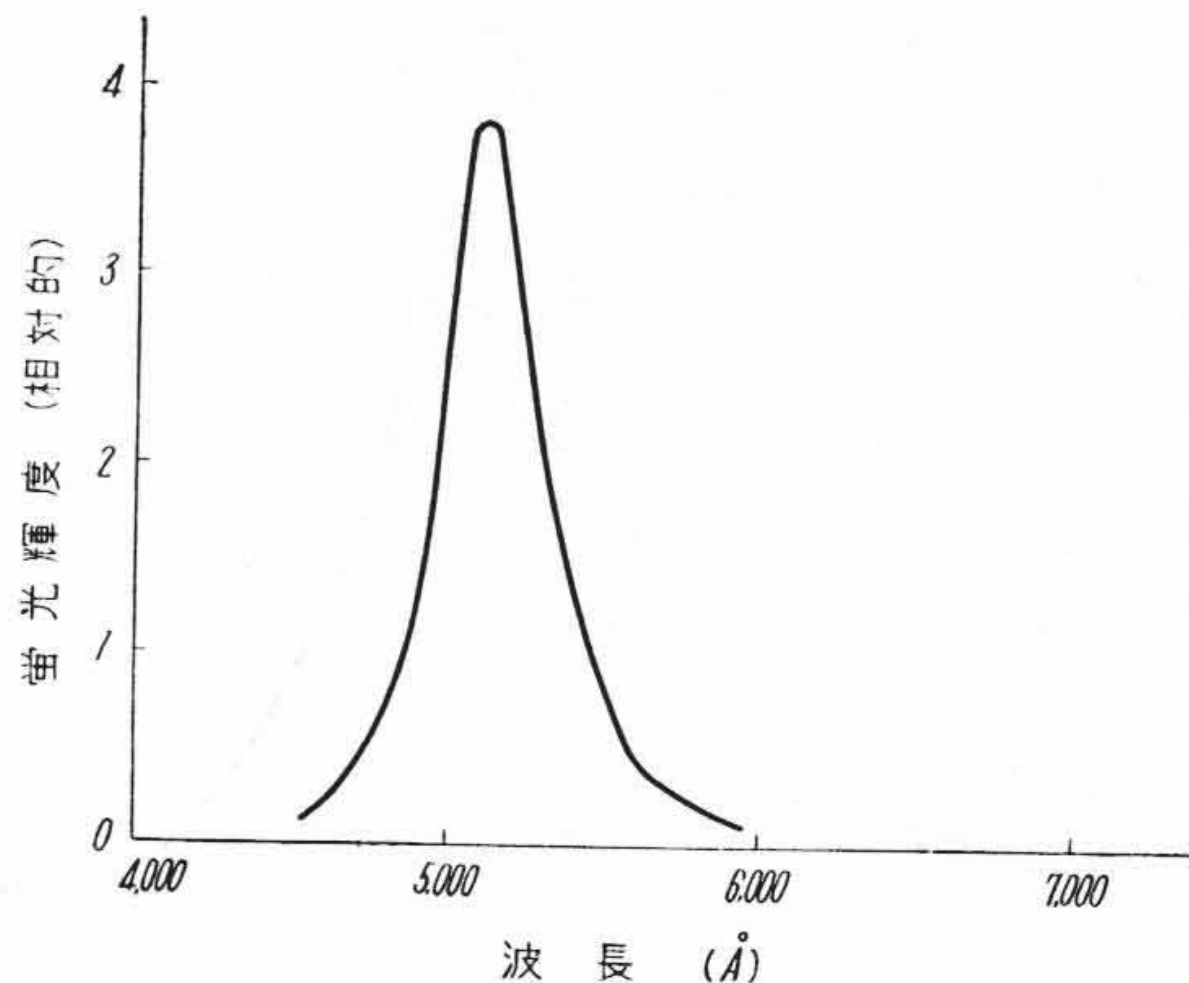
(1) Ca Halophosphate Phosphor

(2) Ca-Cd Halophosphate Phosphor

蛍光発輝帯の山をもつ場合よりも特に残光が長い。ハロリン酸カルシウム—カドミウム蛍光体は従来知られているハロリン酸カルシウム蛍光体に比し b の緑色発輝帯が一つ余分に存在するため、一種類の蛍光体で種々の色度の蛍光放電灯をつくらうとする際に自由度が一つ増えたことになり、きわめて有利である。これは本蛍光体の大きな特長の一つである。

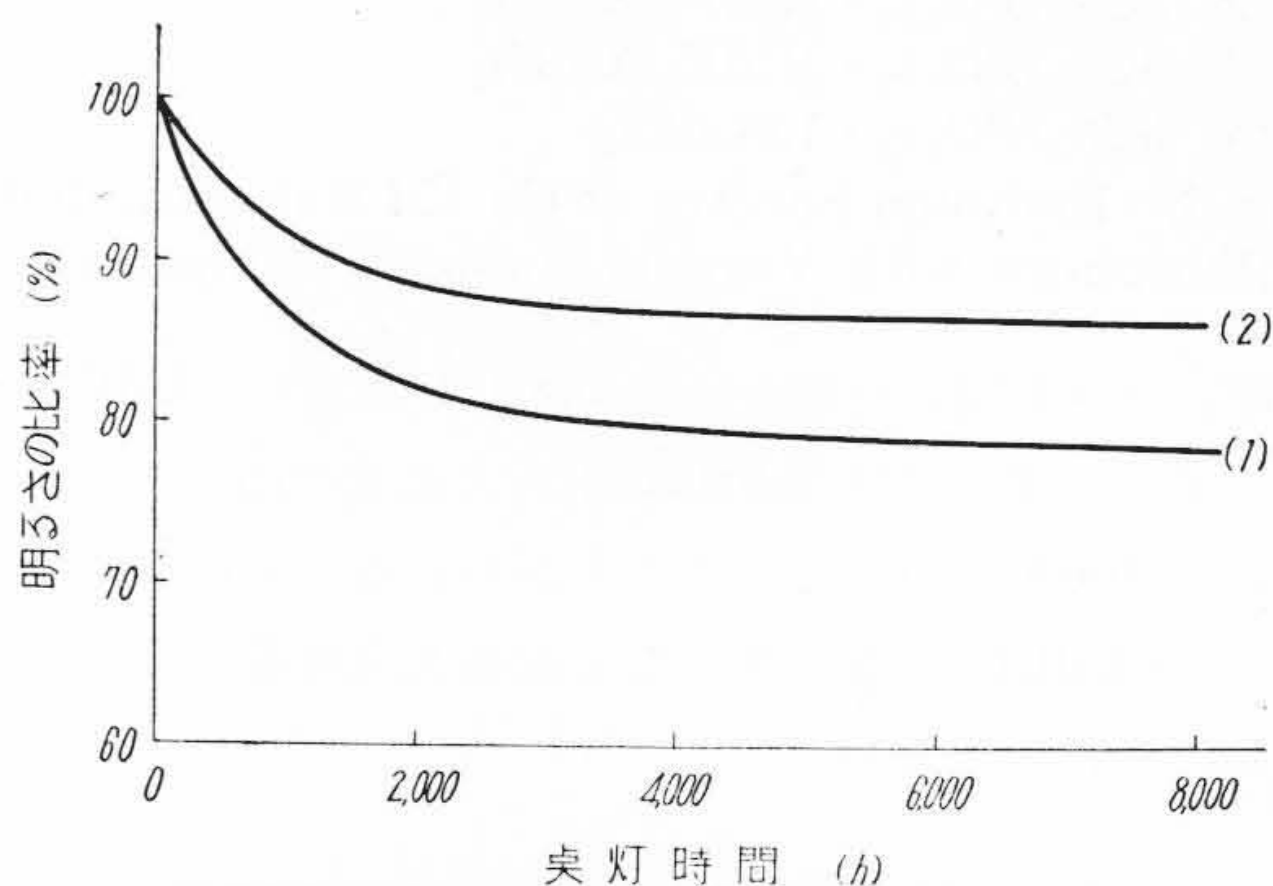
第 6 図に従来のハロリン酸カルシウム蛍光体を用いた昼光色蛍光放電灯用蛍光体と新しいハロリン酸カルシウム—カドミウム蛍光体を用いた同じ目的の蛍光体につき蛍光発輝帯を測定した結果を示す。後者の方は $5,200\text{\AA}$ 近傍の谷が少なく、したがって蛍光放電灯の演色性がそれだけ改善されていることがあきらかである。この $5,200\text{\AA}$ 近傍の谷が浅くなっているのは第 5 図の b の発輝帯が適度に強調されているためである。

前述のようにハロリン酸カルシウム—カドミウム蛍光体における緑色の蛍光は酸化性気流中において焼成する際に生ずるが、この緑色の蛍光体を弱酸で処理すると大部分溶解一部は不溶性残渣として残る。この残渣は $2,537\text{\AA}$ の紫外線により緑色の蛍光と強い緑色の残光を示すこと、化学分析の結果からはカルシウム、カドミウム、アンチモンおよびマンガンが検出されるがリンは検出されないことなどよりハロリン酸塩蛍光体とは異なる蛍光体であることが推察されるが、種々検討の結果マンガンを活剤とするメタアンチモン酸カルシウム—カドミウム蛍光体であることを確めた⁽⁴⁾⁽⁵⁾。またこの緑色に発光する蛍光体のうち大部分の % を占める弱酸に可溶性の部分は apatite 構造を有するハロリン酸カルシウム—カドミウム蛍光体であることをも確めた。つぎの第 7 図はメタアンチモン酸カルシウム—カドミウム蛍光体の蛍光発輝帯である。



第 7 図 メタアンチモン酸カルシウム—カドミウム蛍光体の蛍光発輝帯

Fig. 7. Emission Spectrum of Ca-Cd Meta-antimonate Phosphor



第 8 図 40 W 昼光色蛍光ランプの劣化特性

(1) ハロリン酸カルシウム蛍光体

(2) ハロリン酸カルシウム—カドミウム蛍光体

Fig. 8. Relative Output Efficiency and Maintenance of 40W Daylight Fluorescent Lamps

(1) Ca Halophosphate Phosphor

(2) Ca-Cd Halophosphate Phosphor

[VII] その他の性質

ハロリン酸カルシウム—カドミウム蛍光体の明るさは従来もつばら放電灯用蛍光体として用いられてきたハロリン酸カルシウム蛍光体とほとんど同一である。また本蛍光体を使用した放電灯における点灯時間と明るさとの関係は第 8 図にも見られるように点灯中の明るさの低下が従来の蛍光体ハロリン酸カルシウムを用いた場合よりも少ない。このことは放電灯の長時間の使用に際してきわめて重要である。

[VIII] 結 言

本蛍光体の特長を従来のハロリン酸カルシウム蛍光体と比較して列挙するとつぎの通りである。

(1) 本蛍光体は外国特許によらない純国産の新蛍光体である。

(2) 原料を混合焼成する際に反応性が良いため非常に製造が容易である。

(3) 本螢光体を用いた螢光放電灯は長時間点灯の際に明るさの低下が少ない。

(4) 残光が長く、螢光放電灯のちらつきが少なくなる。

(5) 従来のハロ磷酸カルシウム螢光体は青色と橙色の螢光を同時に出すことができるが、本螢光体はこの二色以外にさらに緑色の螢光を同時に出すことができるゆえ、一成分の螢光体で白色光をうる場合にはよりいっそう合理的である。

(6) 従来のハロ磷酸カルシウム螢光体よりもある程度赤色が勝った色光を出させることができるから赤い繊維品などに対する照明用螢光体として従来のものよりも

すぐれている。

終りに臨み本研究に対し終始御指導と御鞭撻を頂いた日立製作所中央研究所菊田博士、湯本博士に対し厚く御礼申上げる次第である。なお日立螢光ランプ株式会社前原社長始め同社の方々からは種々御指導御討論を頂いたことに対してここに深謝の意を表するものである。

参 考 文 献

- (1) A.H. McKeag and P.W. Ranby; U.S.A. Pat. 2488733
- (2) 青木, 伴野; 特許 205848, 206862, 2103069
- (3) K.H. Butler and C.W. Jerome; J. Electrochem. Soc. **97** 265 (1950)
- (4) K.H. Butler, M.J. Bergin and V.M.B. Wannaford; J. Electrochem. Soc. **97** 117 (1950)
- (5) 江本; 日本化学会 第8年会 (昭30)



特 許 と 新 案



最近登録された日立製作所の特許および実用新案

(その3)

(第18頁より続く)

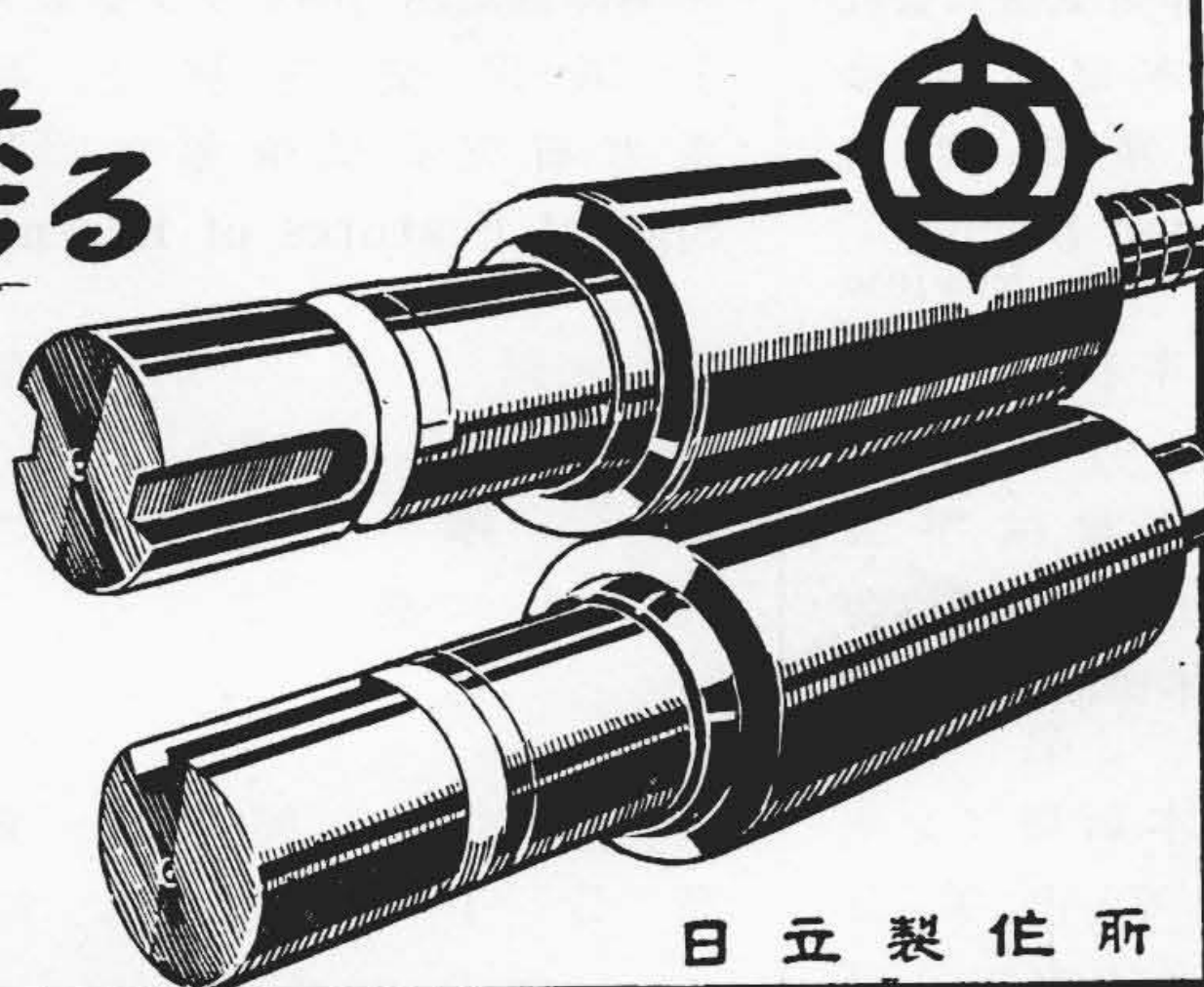
区 別	登録番号	名 称	工 場 別	氏 名	登録年月日
実用新案	436722	交 流 整 流 子 電 機	多賀工場	大 岡 宏	30. 11. 28
"	436658	X 線 透 視 台 の 電 動 操 作 装 置	亀戸工場	和 田 正 脩 小 林 林 平 市 川 義 三	"
"	436691	巻 鉄 心 型 変 圧 器	亀戸工場	大 西 真 史	"
"	436684	吸 湿 器 用 除 塵 器	亀戸工場	井 上 実 晃 石 川 晃	"
"	436680	サ ー ミ ス タ を 用 い た 継 電 器	戸塚工場	田 島 喜 平 江 森 五 郎 大 塚 英 次郎	"
"	436666	端 末 加 工 容 易 な る ビ ニ ー ル シ ー ス 電 線	日立電線工場	長 上 春 一	"
実用新案	436701	マ ノ メ ー タ	中央研究所	北 川 公 登 米 田	30. 11. 28

耐 磨 耗 ・ 堅 牢 を 誇 る

日立のロール

チルドロール
合金チルドロール
グリーンロール
合金グリーンロール
鋳鋼ロール

特殊鋳鋼ロール
アダマイトロール
鍛鋼ロール
焼入ロール



日立製作所

日立製作所社員社外寄稿一覧 (昭和30年11月受付分)

寄稿先	題名	執筆者所属	執筆者
日本金属学会	高C高Cr鋼の硬度およびサブゼロ処理の影響について	安来工場	西沼輝美
日本金属学会	耐衝画用工具 Si-Cr-W 鋼の諸性質におよぼす影響について	安来工場	九重常男
日本公共職業安定協会	職業行政に望む	亀戸工場	坂本弘
火力発電技術協会	ライソ褐炭のサイクロロ燃焼	日立工場	菅原三次
日本金属学会	チタンの放出ガスおよびガス吸着について	茂原工場	伊地山昇夫
真空用金属研究会	圧延機運転用電源としての水銀整流器	本社	岩柳秀二
日本鉄鋼連盟	ゲルマニウムダイオードについて	本社	井上清二
工業資材社	巻上場設備	中央研究所	伴野正美
運輸省	電気井戸ポンプの解説	本社	辻誠
家庭電気文化会	家庭用電気冷蔵庫	本社	黒田尙次
日本冷凍協会	鉱山用巻上機および附属設備に関する技術向上について(第1報)	栃木工場	石橋重遠
日本鉱業会	1. デスタンスロープとケージ間の相対横揺の実測	亀有工場	小泉喜八郎
工業資料社	テレビジョン用受像管の製作	茂原工場	長岡塚為富
日刊工業新聞	無災害130万時間達成の経過	亀戸工場	名取四郎
日本機械学会	製氷冷蔵プラント	本社	栗本正雄
応用物理学会	電子顕微鏡の調整	中央研究所	只野文哉
応用物理学会	電子顕微鏡の試料作製について	中央研究所	只野文哉
応用物理学会	電子顕微鏡のピント合せ	中央研究所	只野文哉
応用物理学会	電子顕微鏡のピント合せ	中央研究所	只野文哉
オーム社	高圧用電圧安定回路	中央研究所	只野文哉
電気書院	単相電動機の新鋭コンデンサ起動電動機	多賀工場	秋山幸夫
日本事務能率協会	電気集塵装置	日立工場	大野長太郎
日本化学会	資材の適正貯蔵量を維持するための事務	日立工場	氏家寅三
日本化学会	高分子物質の高濃度溶液粘度の研究(第8報)	日立研究所	中牟田昌治
日本化学会	高分子物質の高濃度溶液粘度の研究(第9報)	日立研究所	中牟田昌治
日本化学会	高分子物質の高濃度溶液粘度の研究(第10報)	日立研究所	中牟田昌治
岩波書店	各国原子炉研究の現状	中央研究所	神原豊三
天龍川水系総合開発協会	電源開発株式会社西東京変電所納 156,000 kVA 変圧器	国分分工場	秋丸舜二
日本機械学会	Fatigue Strengths of Ghost Line and Ghost Crack	日立研究所	大内田久
高分子学会	接着剤の研究(第2~3報)	中央研究所	福村勉郎
産業機械協会	輪切多段式バレル型高圧給水ポンプ	亀有工場	寺田進
日本電気株式会社	半導体部品部門中トランジスタの製造法同試験法光電部品	中央研究所	伴野正美
日本電気協会	我国産業発展と電機製造業の使命	本社	前沢博
電写研究会	電写研究会講演要旨「1,500~同期系について」	多賀工場	上村民夫
Japan Science Review	Special Features of Recent Electric Equipment for Crane	日立工場	泉千吉郎
日本技術士会	電気式空気清浄装置	亀戸工場	友貞睦夫
照明学会	新しい色管理法の提案	中央研究所	角野正夫
日本機械学会	標準数の使い方	亀有工場	江守忠哉
火力発電技術協会	火力発電と原子力発電	日立工場	柴田万寿太郎
日本印刷製本機械工業会	グラビヤ輪転機	川崎工場	鎌田裕之
日本新聞インキ	日立新聞輪転機について	川崎工場	猪島正雄
日本化学会	高分子の電気的性質の測定法	中央研究所	河合麟次郎
通産省重工業局	コールカッターおよびカッターローダー	本社	氏原良男