

発 光 塗 料 の 研 究

仁 木 栄 次

は し が き

結晶蛍光体は非常に古くから知られているもので、その系統的研究もすでに1890年頃¹⁾から行われている。結晶蛍光体に放射性元素を添加して作る自発光性の塗料もラジウム発見の後、比較的早くから用いられて来たものである。

放射線は現在でも専ら α 線エネルギーに依つているので比較的豊富に得られる放射性同位元素は利用されず、未だにラジウム(Ra)が主体で、これにメソトリウム($MsTh_1$)或はラジオトリウム($RdTh$)が補助的に用いられている。蛍光体も長残光性のZnS/Cu或は亜鉛の一部を僅かカドミウムで置換したZnCu₂S/Cuが用いられている。

ここでは放射線源はRaの α 線に限り、蛍光体の方を硫化物を主体に種々の残光性、蛍光性のものについて自発光性塗料を作り、経日輝度変化を測定して比較検討を加えて見た。

1. 発光塗料の種類

現在用いられている発光塗料はZnS/Cu蛍光体に水溶性ラジウム塩を加え乾燥して、これをヴィニール系統の接着剤を用いて塗布しているものである。Raの量は初期輝度(Ra添加後35日の輝度)と蛍光体の効率如何によつて異なり、大体0.1(mg Ra/gr. ZnS)位から0.01或はそれ以下のものである。

ZnS/Cu或はZnCdS/Cu²⁾以外の蛍光体は α 線に対する蛍光効率が遙かに落ちるので用いられているものはない。

われわれの研究室でも長残光性の硫化カルシウム蛍光体(CaS/Bi)及び蛍光性の硫酸亜鉛(Zn_2SiO_4/Mn)に普通と同量(0.038 mg Ra/1 gr.)のRaを添加して輝度を験めて見たが、CaS/Biは乾燥途中で分解を起し輝度は0.005 C/m²以下であり、 Zn_2SiO_4/Mn は最高輝度で0.006 C/m²でZnS/Cuの良質のものに比べて5%の効率であつた。 Zn_2SiO_4 の場合、Raの β 線エネルギーも消費され光ついても考えられるが、強い β 線では透過度著しく、現在のような塗布の使用法ではそのエネルギーの一部しか利用できていないものであろう。

その他の蛍光体、例えばCaWO₄、BaPt(CN)₄·4H₂O等も同様効率が悪い様で使用できない。

自発光性塗料は現在においても発明当初と殆んど変化なく、蛍光体としてはZnS/Cu、放射線源としてRa或は $MsTh_1$ 、 $RdTh$ に限られている。この研究は放射線源にはRaを用い、蛍光体にZnS/Cuの他ZnCdS/Cu、ZnCdS/Ag、ZnSSe/Ag等を比較検討したものである。

2. 発光塗料の作り方

ZnS/Cu、ZnS/Ag等の結晶蛍光体は不純物性蛍光体³⁾に属するもので、先ず重金属類に対して著しく純度を上げたZnS粉末を作り、それに附活剤として微量(ZnS 1 gr. に対して0.00005~0.0001 gr.の程度)の銅、銀、鉛等を加え、更に融

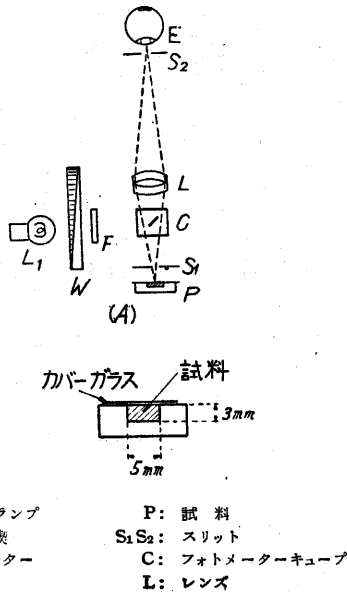
剤としてKCl、NaCl又はBaCl₂等を2~10%加えてよく混和した後、石英の容器に入れて1000°~1300°Cの高温で数時間焼成を行うものである。蛍光体の表示法としてZnS/Cuとかいたものは基体は硫化亜鉛で微量の銅が附活剤として加えられたもの、又ZnCdS/Agは基体がZnSの亜鉛の一部をカドミウムで置換したものを示し、活剤は銀である。

このようにして焼成された蛍光体は水洗して残つた融剤を除くと共に、一部水鋸の利用により選別される。この蛍光体に水溶性のラジウム塩(RaBr₂·2H₂O又はRaCl₂·2H₂O)の結晶が良い。RaSO₄はその儘では不可)を適当な濃度の水溶液にして一定量添加し、水浴上で乾燥して発光塗料とするのである。ラジウムは不溶性にする為少量のNa₂SO₄を加える場合もあり、又黒化防止⁴⁾の為同時に水硝子溶液を添加することもある。実際の使用では文字盤等に下塗りした上に、ヴィニール系の接着剤を用いて筆で発光塗料を塗布するものである。

3. 輝度測定法

発光塗料の輝度測定法として写真による方法、⁵⁾光電管を用いる方法、光度計による方法の大体3種がある。写真による方法は写真測光の困難を伴うので現在スペクトル測光以外には使われていない。光電管法は光が微弱なので増巾⁶⁾にやや困難があつたが、現在では2次電子増倍光電管を用い⁶⁾れば比較的楽に発光塗料程度の輝度を測定できる。⁷⁾逸散する放射線(β , γ 線)による測光の障害は暗電流の増大として現われるわけであるが、殆んど考慮しなくてよい。

光度計によるものとしてわが国では現在用いられている島津燐光計の他に故茂木教授の作られた技研式燐光計⁸⁾がある。この研究では島津燐光計を用いたが、これはマックスウェル視法(Maxwell View)⁹⁾を用いている為比較的暗い輝度迄測定でき、蛍光体の面積も直径3 mmあればよいことになっている。光路は第1図(A)で、実際の試料は(B)の様な容器に入れカバー硝子で



第 1 図

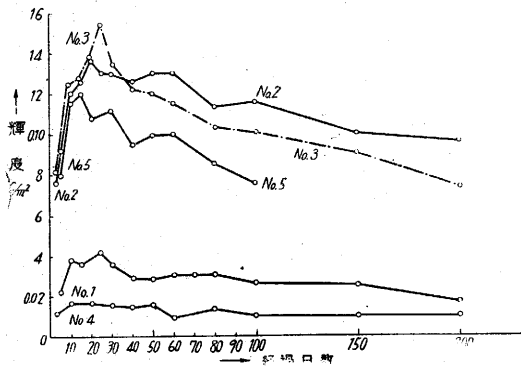
封入し、ラドンの放逸を防ぎ放射性洗積物が平衡になるような条件にして測定を行つている。

輝度の単位は 燭光/平方米 (C/m²) で外国で多く用いられているマイクロ・ランベルト (μ-lambert) に換算すると、

$$1 \mu\text{-lambert} = 0.00318 \text{ C/m}^2$$

4. 測定結果

各種の硫化物蛍光体にラジウム混入後、試料容器に封入して輝度を測定し、経過日数に対する輝度を図示したものが第 2 図以下である。



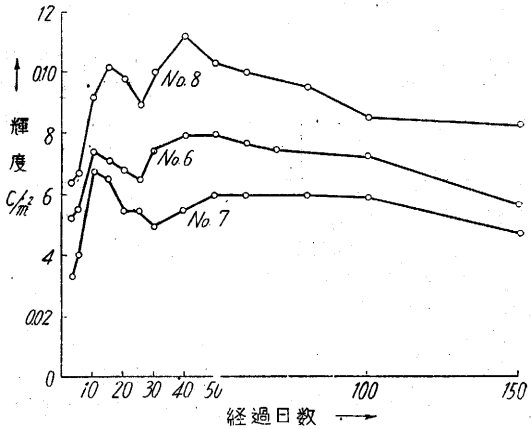
No.	活剤	(gr/ZnSgr)	焼成条件
No. 1	Pb	0.0001	1200°C 2hr
No. 2	Cu+Pb	0.00005+0.0001	1200°C 8hr
No. 3	Cu+Pb	同上	1200°C 1hr
No. 4	Ag	0.0001	1200°C 2hr
No. 5	Cu	0.00005	1200°C 1hr
	Ra 量	0.0535 (mg/ZnSgr)	
	融剤	KCl 10% wt	

第 2 図 活剤を異にする ZnS 蛍光体の輝度

第 2 図は附活剤を変えた ZnS 蛍光体で No. 4 以外は残光性であるが、No. 1 の残光も比較的短い。ZnS/Cu

又は ZnS/Cu-Pb が優秀で特に長く焼成した長残光性の No. 2 が長期間輝度の低下が少なくて良い。

第 3 図は融剤と焼成条件を変えたものである。この程度では焼成の充分な程輝度が良くなつている。融剤の直接の比較はできないが、同じ焼成では BaCl₂の方が KCl より融剤としての作用が緩やかである。



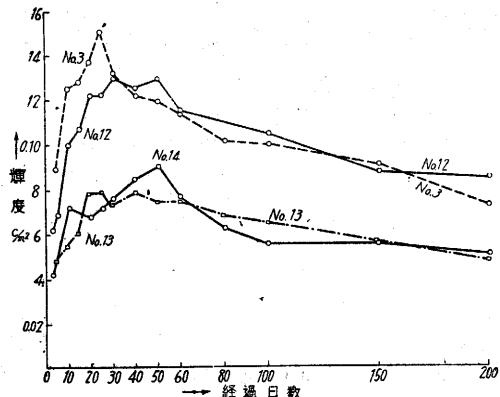
No.	融剤	濃度	焼成	時間
No. 6	BaCl ₂	10% wt	1100~1200°C	2.5 hr
No. 7	KCl	10%	1200°C	1 hr
No. 8	KCl	10%	1250°C	2.5 hr

活剤 0.00006 gr. Cu/ZnSgr Ra 含量 0.038 mg/ZnSgr

第 3 図 融剤、焼成条件を異にした ZnS の輝度

経過日数に対する輝度の変化は後述するが、40日迄の輝度上昇は α線の増加によるもの、それ以後の輝度の低下は放射線による蛍光体の分解によるものである。

第 4 図は基体として ZnS+CdS を用いたもので活剤は Cu のみと Cu+Pb のものとあるが、大きな差は CdS に基いている。0.5% (Wt.) CdS を含むものは輝度は殆んど変わらず色調が黄色にずれて輝度の高いときに



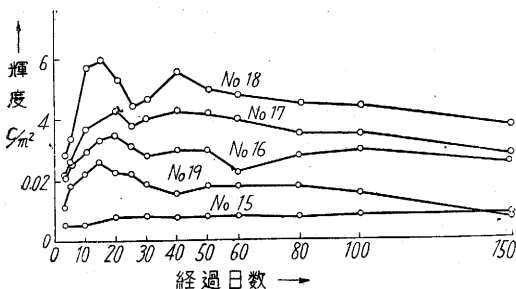
No.	CdS 含量 (% wt)	活剤	(gr/ZnSgr)
No. 12	0.5	Cu+Pb	0.00005+0.0001
No. 13	6	Cu	0.00005
No. 14	16	Cu	0.00005
No. 3	0	Cu+Pb	0.00005+0.0001

焼成 1200°C/hr
Ra 含量 0.0535 (mg/ZnSgr)

第 4 図 CdS 含量を異にする ZnCdS/Cu 蛍光体の輝度

緑色のものより明るく見える。実際の使用上暗順心の眼に対して何れがよいかは一概に定め難い。

第 5 図は硫化亜鉛系蛍光体の蛍光性のもについて行つた実験で一般に輝度が低い。No. 17, 18 は水素気流中の焼成で葦外線に対する蛍光が強い¹⁰⁾ものである。



	基 体	溶 剤 (gr/ZnSgr)	焼 成
No. 15	ZnS-ZnSe (0.3)	Ag 0.0001	1100°C 4.5 hr
No. 16	ZnS-CdS (0.3)	Ag 0.0001	1100°C 12 hr
No. 17	ZnS	Cu 0.00007	950°C 0.5 hr
No. 18	ZnS	Cu 0.00007	900°C 5 hr
No. 19	ZnS-CdS (0.2)	(Ag 0.00005 Mn 0.00001)	1300°C 1 hr

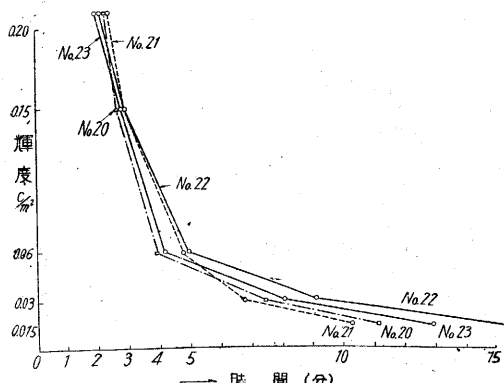
Ra 含量 No. 15~16 0.0535 (mg/ZnSgr)
No. 17~19 0.038

第 5 図 蛍光性 ZnS の Ra による輝度

蛍光の色調は大体緑のものが多く、ZnS/Ag のように黄色のものは燐光計のフィルターを変え蛍光測定の際の異色測光による誤差を少くし、後で還算¹¹⁾したものである。(黄色に対しては比較ランプ前の青緑色のフィルターの代りに理研のゼラチンフィルター No. 247, 248, 249 の三枚を合せ用いた。)

5. 残光と輝度との関連

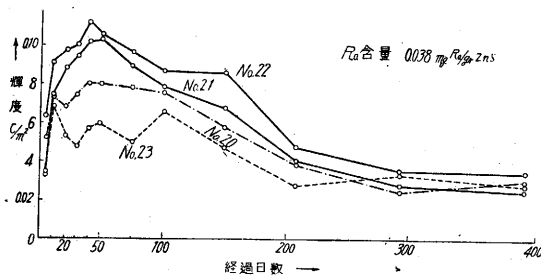
上述の結果で明らかなように残光性の ZnS/Cu が他の蛍光性のものに比して遙かに発光効率が低い。そこで残光性と発光輝度の平行関係を験べたのが第 6 図、第 7 図である。



No. 20	ZnS/Cu (0.00006)	BaCl ₂ (10%)	1160~1200°C 2.5 hr
水洗, 水辯しないもの			
No. 21	同上,	水辯, 黒化防止処理	
No. 22	ZnS/Cu (0.00006)	KCl (10%)	1250°C 2.5 hr
No. 23	ZnS/Cu (0.00006)	KCl (10%)	1200°C 1 hr

第 6 図 ZnS/Cu 残光特性

第 6 図は蛍光体だけを第 1 図 (B) の容器に入れて上部約 30 cm より 700 W の高圧水銀灯に UV-D1 葦外



第 7 図 残光性 ZnS/Cu の Ra による輝度
線透過フィルターをつけたもので照射し、水銀燈を断つてからの残光を燐光計を用いて測定したものである。測定方法は比較ランプを一定の明るさにおいて、その輝度に迄残光が暗くなる時間を秒時計で読むものである。

No. 20 は No. 21 と同じ試料で、ただ焼成後水洗も選別も行っていないものである。No. 22 は特に残光が長く、No. 20, 21 は蛍光性が強い。

第 7 図は同じ試料の Ra 混入後の輝度測定である。No. 22 の長残光性のものが一番明るく、No. 23 の残光も蛍光も中間のものは No. 20, 21 に比しても暗くなっている。No. 20, 21 を比較すると融剤を水洗し水辯で細いものと荒いものを除いた No. 21 の方が輝度が高い。残光では逆にになっているのが注目される。

6. ラジウムの α 線放射の平衡について

以上の研究は総て Ra を用いたもので、Ra の放射線の中で α 線が硫化亜鉛蛍光体の刺戟¹²⁾にあずかっていると考えられる。Ra の α 線放射の平衡について計算を行つた。常数は次ぎの表¹³⁾のものを用いた。

	壊変常数 (λ, sec ⁻¹)	α 線主群のエネルギー (μ, 10 ⁻⁵ ergs)
Ra	1.373 × 10 ⁻¹¹	0.763
RaEm	2.097 × 10 ⁻³	0.873
RaA	3.79 × 10 ⁻³	0.955
RaB	4.31 × 10 ⁻⁴	—
RaC	5.86 × 10 ⁻⁴	0.876
RaC'	10 ⁺³	1.222
RaD	1.37 × 10 ⁻⁹	—
RaE	1.60 × 10 ⁻⁶	—
RaF	5.886 × 10 ⁻⁸	0.843

α 線のエネルギーは微細構造も考えねば正しくないが、近似として主群のみとつたものである。始めに純粋のラジウム塩を用いたとすると α 線のエネルギーは次のようになる。

混入後の経過日数	α 線 エネルギー (10 ⁻¹⁶ ergs/gr. sec)
0	1.048
3	2.786
5	3.537
10	4.545

20	5.112
30	5.215
40	5.216
平衡	5.234

平衡は計算上のもので RaD 以下の生成と Ra の減少を考慮していないものであるが、1 年位迄は省略しても誤差は少ない。これを図示したものが第 8 図である。

次に RaD の量であるが Ra 1gr. より壊変すると

RaD の生成量 (gr.)	Ra の減少量 (%)	RaD と平衡量の RaF からの α 線エネルギー (10^{-1} ergs/gr. sec)
40日後 5×10^{-7}		
5年 1.93×10^{-3}	0.2	0.224
10 " 3.48×10^{-3}	0.4	0.403
20 " 5.69×10^{-3}	0.9	0.662
平衡 1.01×10^{-2}		

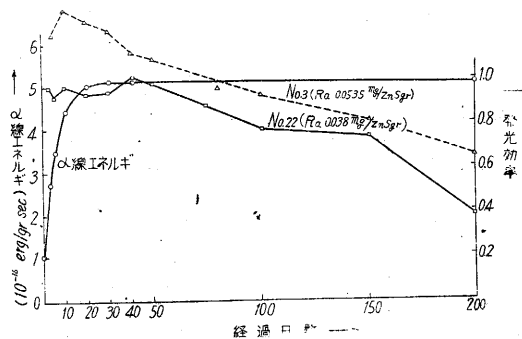
この平衡も Ra の減少を考慮せぬ場合のものであり、上の 20 年迄は Ra の減少を計算に入れたものである。この計算からも分るように純粋のラジウム塩でも長期間保存したものを使用する場合には RaD の存在を考慮する必要がある。

発光塗料の製造においてラジウム塩の水溶液を蛍光体に混和して加熱乾燥すると、RaEm は逃げ又ポロニウム (RaF) も相当部分が失われよう。そこで封入して 1 日おくと、RaA, RaB, RaC, RaC' は壊変して RaD となり結局 Ra と RaD, RaE が残ることになる。

若し RaF が失われない場合には、上表の RaD と平衡量の RaF の α 線エネルギーが最初より加わっている計算になるが、RaF が全部失われているとすると、40 日経過のときにその約 15%, 100 日で 37%⁽¹³⁾ の RaF による α 線エネルギーが生ずる。

7. α 線エネルギーと発光放率の変化

第 8 図に α 線エネルギーの増加曲線と、輝度を α 線エネルギーで割った発光効率を示した。発光効率の単位はここでは任意のものであるが、塗布の厚さの問題を解けばエネルギー効率を算出できる。



第 8 図 α 線エネルギー及び発光効率の変化

効率は初め殆んど変化がない場合が多く、やや上昇する傾向のものもあるが (No. 3 の例) これは RaEm 及

び短寿命の放射性沈積物が結晶の表面及び裂目に沈積して、 α 線の結晶に対する到達が良くなるのが原因であるろう。

50 日以後の輝度の低下については茂木先生の精しい報告⁽¹⁴⁾があるが、発光中心と結晶自体の放射線による崩壊によるもので、蛍外線による光分解⁽¹⁰⁾と異なり、蛍外線及び湿気を防いでも必然的に起るものである。分解は Ra 量と蛍光体の性質によつて異なることが認められる。

8. むすひ

発光塗料に対する基礎研究として種々の硫化物系蛍光体にラジウムを混合してその輝度を測つた。結局現在用いられている ZnS/Cu 及び ZnCdS/Cu で残光性のものが輝度が良いことが分つた。CdS の量は 0.5% 程度までが輝度がよい、多量では輝度が低下する。又活剤は Cu の他 Pb も同時に加えると比較的明るいことがわかつた。

α 線エネルギーの計算より初期の発光効率が比較的变化しないことを見出した。これはエネルギー効率算出の基礎にならう。

この研究は昭和 19 年頃より故茂木先生の指導で行つたもので、一時打切つたものを其後補足して纏めたものである。測定は小花喜久女史の行つたものが多い。又蛍光体の試料は日本電気化学研究所の日野西義輝氏と東京大学の牧島象二先生に戴いたものが多い。ここに合せて感謝する次第である。(1553. 8. 5)

文 献

- 1) P. Lenard, P. Schmidt und R. Tomaschek: Handbuch der Experimental Physik 23/1~2 (1928)
- 2) N. Riehl: Technische Physik 3 (1941). Physik und technische Anwendungen der Lumineszenz
- 3) 仁木, 白井: 工化 55 419 (1952)
- 4) 飲盛, 小沢: 理研彙報 14-1 29 (1935)
- 5) L. A. Du Bridge and H. Brown: Review Sci. Inst. 4 532 (1933)
- 6) R. W. Engstrom: J. Opt. Soc. Am. 37 420 (1947)
- 7) 仁木, 白井: 工化 56 406 (1953)
- 8) 茂木: 海軍技研報告
- 9) 山部: 島津磷光計カタログ
- 10) 仁木, 白井: 工化 54 315 (1951)
- 11) 仁木, 白井: 工化 49 年會報告 昭 21 年 4 月 (1946)
- 12) N. Riehl: 上述
- 13) M. P. Curie: 放射能 (下巻)
- 14) 茂木: 海軍技研報告

次号予告 (10月号・1953年)

研究解説

- スクラツパーとその理論……………東畑平一郎
- 堅型製鉄炉々底における特殊吹精……金森九郎他
- 法の予備実験
- 金属チタニウムの製造について……………野崎 弘
- 浅間山問題と地震計測……………表 俊一郎

海外情報

- 滞米メモから……………糸川 英夫

研究速報

- 超音波音場の新しい映像法……………鳥飼 安生
- 研削作用に関する研究 (第 2 報) ……竹中 規雄
- ……………笹谷 重康
- 高速度カメラによる携帯時計の脱進…植村 恒義
- 機構
- 酸糖化麴折衷法による濃厚仕込……友田宜孝 他