

蛍光表示板の光学特性に関する研究

A Study on Optical Characteristics of Fluorescent Sign Panels

鈴木 良 介^{*1}

Ryosuke SUZUKI

谷 辰 夫^{*2}

Tatsuo TANI

Abstract

A fluorescent dye is a wavelength shifting material that absorbs a broad spectrum of light and fluoresces by only a few proper wavelengths.

Today, the sign panels are painted by ordinary dyes, but authors propose to replace them by fluorescent dyes. Fluorescent sign panels have much better characteristics as described below.

In this paper, authors compared an energy amount of fluorescent dyes and that of ordinary dyes under wavelengths that human being can sense (visible radiation range). Samples of red, orange and yellow dye solutions with concentration of 200mg/l were measured, because their maximum wavelengths were about 555 nm which is the maximum sensitivity of human sight. Their spectral transmittance and intensity of fluorescence were measured by the spectrophotometer (type HITACHI U-3210) and the fluorophotometer (type HITACHI F-2000) respectively.

The standard spectrum of solar radiation, the real spectrum of solar radiation dated at 6:00pm on 26th June 1991 and the artificial light spectrum were used for incident light. The energy amount of these samples was evaluated under various conditions such as incident light, human visual performance based on spectral luminous efficiency and so on. It was found that the energy amount emitted by fluorescent dyes tested are one half times or twice larger than that of ordinary dye samples.

In this sense, fluorescent sign panels are superior to that of ordinary dyes.

Key Words: Fluorescent dye sign panel, Standard spectrum of solar, Basis of spectral luminous efficiency

1. 序 論

蛍光染料などの波長変換材料は、幅の広い波長帯域の光を吸収し、これらの光を材料固有の波長に変換して鋭く蛍光を発する性質がある。これは、波長変換材料が光を吸収した際に、基底状態にある電子が不安定状態に励起され、この電子が再び基底状態に戻るときに材料固有の波長に変換され、蛍光を発するものである。この性質を利用して、波長変換された光のスペクトル分布とその分布に一致する太陽電池セルを組み合わせて、太陽電池の高効率化を図る研究や太陽光を光合成に寄与するスペクトルに改善して照射し、光合成を促進するための研究が報告されている^{1) 2)}。

一方、人間の目が感じることのできる光の波長は380 ~ 700 nmであり、最も強く感じることのできる波長は555 nm付近であることが知られている。

現在、交通・運輸の分野や作業空間で使われている

表示板はレッド、オレンジ、イエローの染料（以下、普通染料と称する）で構成されていることが多い。なぜなら、これらの色のスペクトルの波長は555 nm付近にあり、人間の視覚に最も刺激を与える波長領域の光を利用しているといえる。

筆者らは、蛍光染料の性質を利用した標識表示板の開発に着手した^{3) 4) 5)}。本論文は蛍光染料を用いた標識表示板に関する基礎特性を論述したものである。すなわち、標識表示板に使用されている普通染料と同色

原稿受付 平成4年1月30日

*1 東京理科大学工学部 学生

Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Student

*2 東京理科大学工学部 教授

Faculty of Engineering, Science University of Tokyo, Professor

の蛍光染料の溶液サンプルについて、視感度を測定し、エネルギー的に比較した。

その結果、蛍光染料を用いれば、視感度は普通染料を用いたそれに比べて、2倍程度大きいことが分かった。したがって、蛍光染料を適用した標識表示板を開発することにより、従来の標識表示板の視感度が増大して、認識が容易になるとともに、必要電力の省エネルギー化にも寄与できることが期待できる。

2. 表示板の概念

2-1 表示板の種類

現在の表示板には大きく分けて二種類ある。図1に表示板の構造を示す。

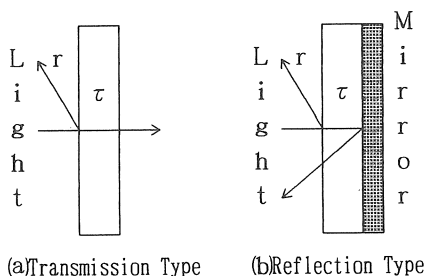


図1 表示板の種類

図1(a)は透過型の表示板で、これは物体を透過してくる光を利用したものである。例えば、信号機がこれに当たる。同図(b)は反射型の表示板で、これは物体の裏面の反射面に反射する光を利用したものである。例えば、自転車の反射鏡がこれに当たる。

本研究においては透過型の表示板を想定して研究を進めた。

2-2 蛍光表示板

人間の視覚機能には波長選択性があり、明所視については555 nm、暗所視については507 nm付近にピークがあることが良く知られている⁶⁾。

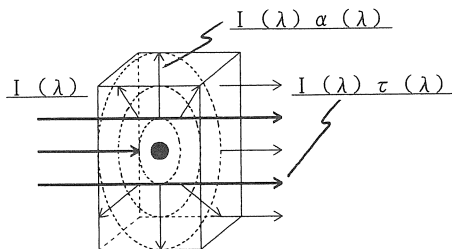


図2 蛍光表示板の仕組み

図2に示すように、蛍光染料を用いた蛍光表示板の入射スペクトルを $I(\lambda)$ 、表示板の分光吸収率を $\alpha(\lambda)$ 、分光透過率を $\tau(\lambda)$ とする。

蛍光表示板の吸収エネルギー量を E_A 、透過エネルギー量を E_T とすると、

$$E_A = \int I(\lambda) \alpha(\lambda) d\lambda \quad \text{..... ①}$$

$$E_T = \int I(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda \quad \text{..... ②}$$

である。

また、アインシュタインの光化学当量の法則により、 E_A は吸収スペクトルの平均波長を λ_A とすれば、理想的な状態では、

$$E_A = N c h / \lambda_A \quad \text{..... ③}$$

となる。従って、①式と③式は等しい。さらに、蛍光表示板の吸収エネルギー量 E_A は波長変換され、蛍光を発するが、このエネルギー量を E_F とすると、蛍光スペクトルの平均波長が λ_F のとき、

$$E_F = N c h / \lambda_F \quad \text{..... ④}$$

となる。ここで、 N :アボガドロ数、 c :光速、 h :プランク定数である。ストークス損失を考慮すると、③、④式より、

$$E_F = E_A \times \lambda_A / \lambda_F \quad \text{..... ⑤}$$

である。

なお、損失としてストークス損失以外に蛍光染料が光を吸収した後の蛍光量子効率、トラップ効率、再吸収効率などを考慮する必要があるが、ここでは染料、溶液の濃度が理想的であるとして無視している。これらの関係を図3に示す。

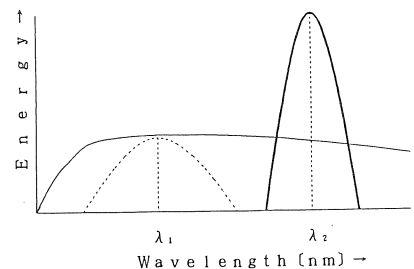


図3 蛍光スペクトル

ここで、図3の細線は入射スペクトルを表し、破線は蛍光染料の波長に対する吸収量特性で、太線はこれらの波長を変換して蛍光を発する蛍光量特性である。

よって、透過型の蛍光表示板からの全エネルギー E_{FA} は①、②、⑤式より、

$$E_{FA} = \int I(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda + \lambda_A / \lambda_F \int I(\lambda) \alpha(\lambda) d\lambda \quad \text{..... ⑥}$$

上式の右辺第一項は表示板を透過してくるエネルギー

一量であり、第二項は蛍光染料によって波長変換されて放射されるエネルギー量である。

一方、普通染料についても入射スペクトル $I(\lambda)$ 、表示板の分光透過率 $\tau'(\lambda)$ とすると、そのエネルギー量 E_1 は、

$$E_1 = \int I(\lambda) \tau'(\lambda) d\lambda \quad \cdots \cdots \textcircled{7}$$

である。

⑥、⑦式より、人間の標準比視感度曲線（明所視、暗所視）を考慮すると、日中、明るいところでの人間の目に感じる蛍光表示板のエネルギー量 E_1 、普通表示板のエネルギー量 E_2 は

$$E_1 = \int I(\lambda) \tau(\lambda) V(\lambda) d\lambda + \lambda_A / \lambda_F \int I(\lambda) \alpha(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad \textcircled{8}$$

$$E_2 = \int I(\lambda) \tau'(\lambda) V(\lambda) d\lambda \quad \cdots \cdots \textcircled{9}$$

である。ここで、 $V(\lambda)$ は明所視の比視感度率である。暗所視の比視感度率を $V'(\lambda)$ とすれば、暗所視の場合も同様に求めることができる。

3. 測定サンプルと測定方法

使用した染料の色は交通標識などで良く見かけるレッド、オレンジ、イエローを対象にした。

普通染料は日本のゲンゼ産業の水性ホビーカラー（90 クリアレッド、92 クリアオレンジ、91 クリアイエロー）を使用し、蛍光染料はドイツのBASF色材研究所において開発された特殊蛍光染料（Red 300、Orange 240、Yellow 083）を使用した。

これらの染料を用いた試料サンプルは普通染料のサンプル（普通サンプル）については純水に溶かして作成し、蛍光染料のそれ（蛍光サンプル）については酢酸エチル（一級）に溶かして作成した。

これらのサンプルの分光透過率はガラスセル（12×12×45mm）に入れて分光光度計（日立製 U-3210型）を用いて測定し、蛍光量は石英セルに入れて蛍光分光光度計（日立製 F-2000型）を用いて測定した。

4. 諸 特 性

4-1 濃度に対する特性

蛍光サンプルの蛍光量は濃度によって異なる。図4はレッドの蛍光サンプルの特性であるが、オレンジとイエローも似たような特性となる。

図4の横軸は蛍光染料の濃度であり、縦軸は蛍光量の比率（最大量を100%）である。濃度を濃くするに従って、蛍光量は増加するが、濃度200 mg/lを超えると、溶液内で光の再吸収が生じ、蛍光量が減少することが

分かる。この結果から、本論文では両サンプルについて濃度200 mg/lを中心にして研究を進めた。

また、蛍光染料は濃度に関わらず、最も蛍光を発する光の波長が色によって異なる。表1に各色の最大蛍光波長を示す。

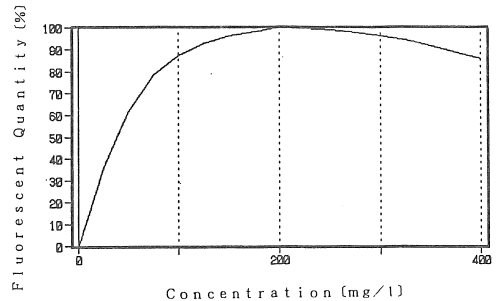


図4 蛍光染料（レッド）の濃度特性

表1 色別の最大蛍光波長

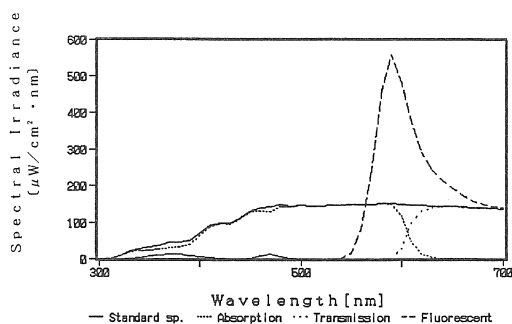
Color	Wavelength [nm]
Red	590
Orange	570
Yellow	510

4-2 太陽光の基準スペクトルにおける特性

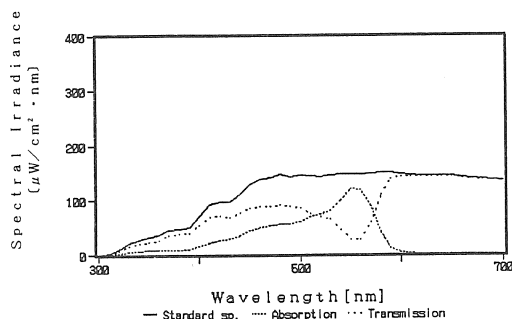
我々は、太陽光によって交通標識をはじめとする物体を認識している。従って、太陽光の基準スペクトルの下で蛍光サンプルと普通サンプルを比較した。ここで、太陽光の基準スペクトルとは、太陽電池セルやモジュールの電気出力または変換効率を決定するときに、CIE、JIS原案で規定されているもので図5の実線で示す。また、大気条件はエア・マス（AM）が1.5、オングストロームの混濁度係数 $\alpha=1.5$ 、 $\beta=0.07$ 、オゾン量（ O_3 ）が3.4mm、可降水量（ H_2O ）が10mmで、300～2800nmまでの波長範囲の全天日射量の積分値が1kW/m²になるようにしたものである⁷⁾。太陽光の基準スペクトルの下で蛍光サンプル（レッド）の蛍光特性を図5(a)に、普通サンプル（レッド）の透過特性を同図(b)に示す。

図5(a)の吸収特性は①式の $I(\lambda) \alpha(\lambda)$ 、透過特性は②式の $I(\lambda) \tau(\lambda)$ 、蛍光特性は⑥式の $I(\lambda) \tau(\lambda) + \lambda_1 / \lambda_2 \{ I(\lambda) \alpha(\lambda) \}$ である。同図(b)の吸収特性は $I(\lambda) \{ 1 - \tau'(\lambda) \}$ 、透過特性は⑦式の $I(\lambda) \tau'(\lambda)$ である。

また、太陽光の基準スペクトルの下では、人間の視覚機能は明所視であるので、⑧、⑨式から求めた蛍光サンプルと普通サンプルの明所視特性を図6に示す。



(a)Fluorescent Sample



(b)Ordinary Sample

図5 サンプルの分光放射照度特性
(レッド 濃度200mg/l)

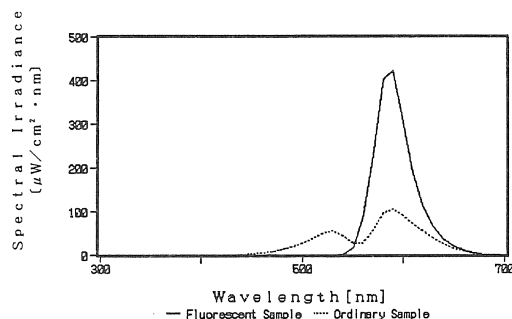


図6 サンプルの明所視特性
(レッド 濃度200mg/l)

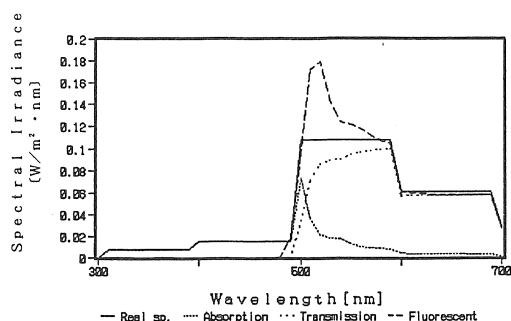
4-3 日没直前における特性

本学9号館屋上に設置されている分光日射計（英弘精機製波長別全天日射計 MS-131WP）で測定した日没直前（1991.6.26 18:00）の太陽光のスペクトル分布を図7の実線で示す。

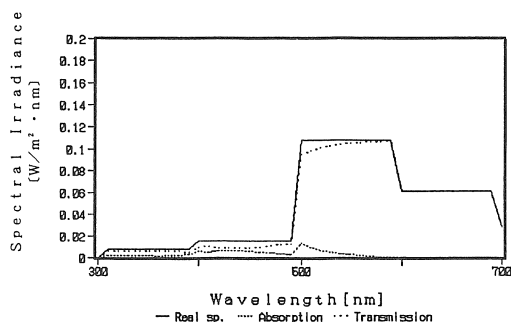
基準スペクトルのときと同様に蛍光サンプル（イエロー）の蛍光特性を図7(a)に、普通サンプル（イエロー）の透過特性を同図(b)に示す。

また、日没直前の人間の視覚機能は暗所視であるの

で蛍光サンプルと普通サンプルの暗所視特性を図8に示す。



(a)Fluorescent Sample



(b)Ordinary Sample

図7 サンプルの分光放射特性
(イエロー 濃度200mg/l)

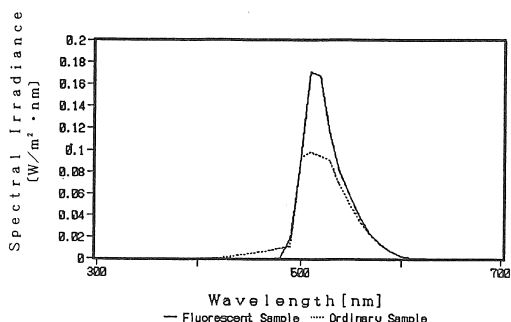


図8 サンプルの暗所視特性
(イエロー 200mg/l)

ここで、分光日射計は35.5°に傾斜させて真南に設置し、全天日射強度を表2に示すように6分割された波長帯別の日射強度として、データを30分毎に30分間の平均値を記録している。

表2 分光日射計の測定波長帯

Channel	Wavelength Band[nm]
CH 1	305～ 395
CH 2	395～ 495
CH 3	495～ 590
CH 4	590～ 695
CH 5	695～ 850
CH 6	850～2800

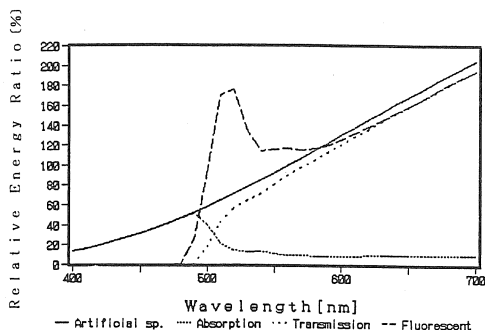
4-4 白熱電球における特性

人工光の1つである白熱電球のスペクトルを図9の実線で示す。白熱電球（タングステン）の色温度は2800Kである⁸⁾。

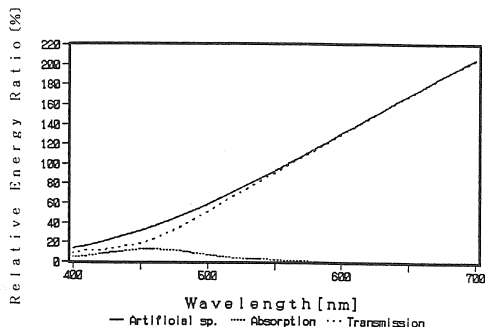
図9において、縦軸の比エネルギーとは標準比視感度曲線V(λ)で、最大となる波長（ここでは10nmおきにとっているので560nm）を100%としたときのそれぞれの波長に対するエネルギー量の比である。

蛍光サンプル（イエロー）の蛍光特性を図9(a)に、普通サンプル（イエロー）の透過特性を同図(b)に示す。

また、蛍光サンプル（イエロー）と普通サンプル（イエロー）の明所視特性を図10(a)に、暗所視特性を同図(b)に示す。

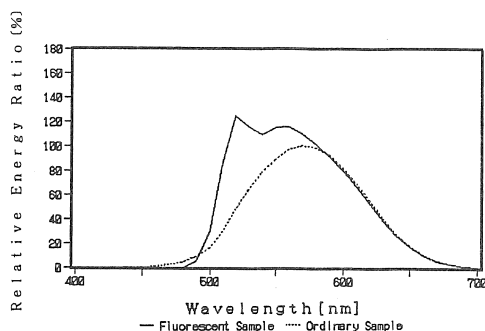


(a)Fluorescent Sample

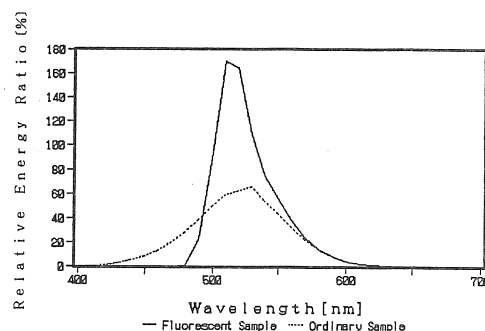


(b)Ordinary Sample

図9 サンプルの分光放射照度特性
(イエロー 200mg/l)



(a)Potopic Characteristic of Sample



(b)Scotopic Characteristics of Sample

図10 サンプルの比視感度特性
(イエロー 濃度200mg/l)

5. 考 察

太陽光の基準スペクトルの下での蛍光サンプルと普通サンプルの⑧, ⑨式で表される E_1 , E_2 を比較して表3に示す。

表3 太陽光の基準スペクトル下での
蛍光サンプルと普通サンプルの比較

Color	Concentration [mg/l]	Fluorescent Sample (E_1/E_2)	Ordinary Sample (E_2/E_2)
Red	200	2.41	1.0
Orange	200	1.93	1.0
Yellow	200	1.57	1.0

サンプルは三色（レッド、オレンジ、イエロー）であり、各サンプルとも濃度は200 mg/l一定である。また、特性はいずれも明所視のものである。表中の蛍光サンプルの特性は E_1/E_2 を、普通サンプルのそれは E_2/E_2 を表している。これらの特性から各色とも蛍光サンプルは普通サンプルに比べ、1.6～2.4倍我々の視覚に強い刺激を与え、蛍光染料を使用した表

示板が表示板として優れていることを示している。なお、濃度100 mg/lでの各サンプルについても同様にこの値を求めたところ、200 mg/lの値に比べ、各色とも10~20%小さくなったが、蛍光染料を使用する表示板が有効であることに変わりがなかった。

1991年6月26日午後6時の本学9号館屋上で取得した太陽光に対する E_1/E_2 、 E_2/E_2 の値を表4に示す。

表4 日没直前の太陽光スペクトル下での
蛍光サンプルと普通サンプルの比較

Color	Concentration [mg/l]	Fluorescent Sample (E_1/E_2)	Ordinary Sample (E_2/E_2)
Red	200	0.32	1.0
Orange	200	0.71	1.0
Yellow	200	1.29	1.0

この日の東京地方の日の入りの時刻は午後7時頃であり、ここでは日没直前の太陽光スペクトル分布として使用し、暗所視での比較を行った。サンプルは表3と同様にレッド、オレンジ、イエローの三色である。溶液の濃度が200 mg/lのとき、イエローの E_1/E_2 が1.29で蛍光染料を用いた表示板は普通染料による表示板に比べ、有効であることが分かった。しかし、レッド、オレンジの二色については E_1/E_2 がそれぞれ0.32、0.71であり、暗所視では蛍光染料による表示板は普通染料による表示板より効果が低いことが分かった。なお、濃度100 mg/lの各サンプルについても同様にこの値を求めた。その結果、200 mg/lの値に比べ、7~15%変化したが、各色とも200mg/lの特性を覆すことはなかった。

表5は人工光（タングステン白熱電球、色温度2800 K）に対する明所視、暗所視の特性を比較したものである。

表5 人工光スペクトル下での
蛍光サンプルと普通サンプルの比較

(a)Photopic Vision

Color	Concentration [mg/l]	Fluorescent Sample (E_1/E_2)	Ordinary Sample (E_2/E_2)
Red	200	1.57	1.0
Orange	200	1.44	1.0
Yellow	200	1.25	1.0

(b)Scotopic Vision

Color	Concentration [mg/l]	Fluorescent Sample (E_1/E_2)	Ordinary Sample (E_2/E_2)
Red	200	0.37	1.0
Orange	200	0.79	1.0
Yellow	200	1.45	1.0

表5(a)、(b)はそれぞれ明所視、暗所視の特性である。明所視のとき、三色とも E_1/E_2 の値が1.25~1.57の範囲であり、蛍光染料を使用した表示板は普通染料による表示板より優れていることを示した。一方、暗所視のとき、イエローのみ E_1/E_2 の値が1.45でレッド、オレンジではこの値がそれぞれ0.37、0.79となった。このことから、光源が人工光のとき、明るい所（明所視）では蛍光染料による表示板が有効である。しかし、夕暮れなど（暗所視）ではイエローの蛍光表示板が有効であるものの他の色では普通染料による表示板の方が優れていることが分かる。なお、両特性とも溶液の濃度が100 mg/lのときの値は200 mg/lに比べ、10~20%小さくなった。これらの特性を考察すると次のようになる。

日中などの明るい所では、人間の視覚機能は明所視に従い、標準比視感度曲線のピーク値は555 nm付近に存在する。また、蛍光染料の各色の最大蛍光波長は表1に示すように、510~590 nmにある。一方、蛍光染料は幅広い波長帯域の光を吸収し、これらの光を材料固有の波長に変換して鋭く蛍光を発する。例えば、レッドでは図5(a)から分かるように300 nmから600 nmまでの太陽光を吸収し、590 nmが最大蛍光波長であるように鋭く蛍光を発する。そして、そのピーク値はおよそ560 $\mu\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{nm}$ である。同様にオレンジは570 nmで434、イエローは510 nmで366 $\mu\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{nm}$ である。一方、普通染料では同図(b)から透過光は太陽光のエネルギー150 $\mu\text{W}/\text{cm}^2 \cdot \text{nm}$ を超えることはない。従って、明所視のときレッド、オレンジ、イエローの三色とも蛍光染料を使用した表示板は普通表示板を使用したそれより効果的であることが明らかになった。中でもレッドの最大蛍光波長は590 nmと最も長く、太陽光を最も多く吸収し、蛍光を発する。また、明所視の標準比視感度曲線のピーク値をとる波長が555 nmであることにより、レッドの E_1/E_2 の値が最大となった。これらの結果から、明るい所での表示板に蛍光染料を適用することが望ましく、特にレッドが優れている。

また、明け方、夕暮れなどの薄暗い所、すなわち、暗所視では標準比視感度曲線のピーク波長は507 nmであり、この波長に最も近い最大蛍光波長の色はイエロー

ー(507nm)である。そして、この暗所視の標準比視感度曲線は明所視のそのピーク波長(555nm)ではほぼ零になる鋭い特性を持っている。従って、日没直前の太陽光スペクトルや人工光源では、イエローの蛍光染料の使用が表示板として有効であり、レッド、オレンジの蛍光染料は普通染料に劣る結果となった。

6. 結 論

以上の結果から、次の事項が明らかになった。

- (1) 蛍光量の最も多い蛍光染料の濃度は三色(レッド、オレンジ、イエロー)とも200 mg/l付近である。
- (2) 明るい所で人間の視覚機能が明所視のとき、人間は三色(レッド、オレンジ、イエロー)とも普通染料を使用した表示板より蛍光染料を使用した蛍光表示板の方が1.57~2.41倍強く刺激を受ける。従って、蛍光染料を使用した蛍光表示板は優れており、中でもレッドの蛍光表示板が最も効果的である。
- (3) 夕暮れなどの暗所視のとき、イエローの蛍光染料を使用した蛍光表示板が普通染料を用いた表示板より1.25~1.45倍強く人間に刺激を与え、表示板として効果的である。一方、レッド、オレンジでは普通染料を用いた表示板の方が3倍程度優れている。
- (4) 人工光を使用した表示板を蛍光染料を用いて構成すれば、省電力に寄与できる。
- (5) 使用する場所と時間帯によって、表示板に使用する染料、色を選択すれば、より視認性の高い表示板が構成できる。

参考文献:

- (1) 例えば、前島ほか、LSCを用いたタンデム形光電変換デバイス、電気学会論文誌、D-108-2 (1988), 131-135
- (2) 谷・奥本・小須田、太陽エネルギーの波長変換による光合成に関する研究、太陽エネルギー、15-6 (1989), 40-44
- (3) 殿岡・水野・谷、波長変換材料を用いた表示板の特性、平成2年電気学会全国大会(1990-4), 1516
- (4) 吉岡・石黒・谷、波長変換材料を用いた表示板の特性Ⅱ、平成3年電気学会全国大会(1991-4), 1538

- (5) 岡野・鈴木・谷、蛍光表示板の光学特性に関する研究、平成4年電気学会全国大会(1992-3), 1493
- (6) 社団法人 照明学会編、ライティング・ハンドブック(1984), 6-7, オーム社
- (7) 中原・由井著、レファレンスソーラーセルの屋外較正に関する研究、電子技術総合研究所研究報告, 842(1984), 27-29
- (8) 日本工業標準調査会、JIS光源の演色性評価法 JIS Z 8726(1967-8), 6, 日本規格協会発行