



蛍光体を ITO 膜付ガラス盤上へ塗布する簡易な方法

中瀬 貴文, 比村 治彦, 塩野 剛司¹⁾, 竹内 信行¹⁾

京都工芸繊維大学大学院電子システム工学専攻, ¹⁾京都工芸繊維大学大学院物質工学専攻

(論文受付: 2012年12月25日 / 論文受理: 2013年1月24日)

プラズマ受動的測定法の一つに、蛍光面を用いたプラズマ粒子束測定法がある。この蛍光面は、導電性をもつ固体表面へと蛍光体を塗布することで作成される。本論文では、蛍光体を ITO 膜付ガラス盤へ塗布する簡易な方法を説明する。

Keywords:

fluorescence, fluorescent screen, phosphor, plasma particle flux, passive measurement, ITO glass

1. はじめに

荷電粒子、特に速い電子を蛍光面に衝突させた際に放出される光は、古くからブラウン管やオシロスコープ、パソコン用ディスプレイなどの工業製品で利用されてきた[1]。我々の日常生活の身近にあるこの光は、学術研究においてもよく利用されている。プラズマ計測では受動的計測法[2,3]に分類されており、例えば高温プラズマでは、磁気面の閉じ具合や磁束管の形状を調べるときに用いられている[4]。これは、多くの実験室プラズマにおいて、磁場 B に巻きつく電子のラーマー半径 $r_e (= m_e v_{\perp} / eB)$ が長くない事実因っている。実際、簡単な計算からわかるように、熱電子放出により金属表面から飛び出してくる熱電子の代表的な温度 (~ 0.2 eV) から核融合プラズマ温度 (~ 2 keV) まで、 T_e が4桁のダイナミックレンジで変化したとしても、 $B \sim 1$ kG 前後以上の強さであれば、 r_e はたかだかサブミリメートルオーダーにすぎない。つまり、 B の中を飛行する電子の軌道や到達位置さえ蛍光面の発光から明らかにすれば、我々が知りたい B はそこからサブミリメートル以内に存在している。

一方、プラズマ基礎の分野では、例えば直線型装置に閉じ込められた非中性プラズマの2次元断面形状や、さらには自己組織化へと系が進む巨視的なダイナミクスまでもが視覚的に明らかにされているが[5]、これは荷電粒子群が磁力線に沿ってそのまま引き出されることをうまく利用したものである。また、蛍光面の発光の様子をカメラ撮影して、発光の強弱を画像処理することにより、プラズマの密度分布のような局所的かつ微視的情報までもが得られている。さらには、この蛍光面に導電性を持たすことで、蛍光面に流れ込む荷電粒子の総量を電流として測定することができる。導電性を持たせる方法としては、蛍光面の上からアルミニウム薄膜をコーティングする方法(アルミバック)や、酸化インジウムに良好な電気伝導性をもつず

(Sn) を添加した透明な酸化インジウム (Indium Tin Oxide) 膜の付いたガラス盤の上に蛍光面を製作する方法がある。

前者は阻止能[6]の短い電子が測定対象の場合には有用であり、後者は阻止能の長いイオンに対しても用いることができる。また、別の特徴として、アルミニウム薄膜をコーティングする方法では、カメラで蛍光面を撮影する際、蛍光面のバックグラウンド光を遮断することができる。このため、コントラストの高い画像を撮影することができる上、蛍光面がプラズマに露出しないので、蛍光体の剥離が起こりにくい。この一方、ITO 膜付ガラス盤 (ITO ガラス) では、蛍光面がプラズマ対向面となりプラズマに露出するため、蛍光体が剥離しやすい欠点があるものの、ITO 膜自体は無色透明であるので発光量を減らすことがない。

このように、プラズマ計測においても蛍光体が塗布された蛍光面が使用されているが、その製作方法について詳しく書かれた手順書として公開されているものは、文献[7]などが挙げられるが、その数は少ない。実際、特許として公開されている手法[8-10]があるものの、それらは特定の装置を必要としていたり、独自のノウハウや経験等、非公開事項が含まれているため、プラズマ研究者が手軽に同じ性能の蛍光面を製作することは決して容易ではない。そのため、筆者達の研究グループが本学会の年会において尋ねられる質問にも、この蛍光面に関するものが後を絶たない。そこで、本論文の紙面を借りて、蛍光体を ITO ガラス上へ塗布する我々の製作方法を公開する。本手法は容易に入手できる器具のみを用いているだけでなく、蛍光面の製作開始から完成までわずか2日間必要とするだけである。

2. 蛍光面の作成手順

2.1 蛍光体の決定

日亜化学工業[11]やニラコ[12]のホームページを閲覧す

Simple Method of Coating Phosphor on ITO Glass

NAKASE Takafumi, HIMURA Haruhiko, SHIONO Takeshi and TAKEUCHI Nobuyuki corresponding author's e-mail: nakase10@nuclear.es.kit.ac.jp

るとわかるように、様々な種類の蛍光体が販売されている。表1には代表的な蛍光体の特性[13-16]がまとめられているが、蛍光体によって発光色や残光時間が大きく異なっていることがわかる。そのため、対象とするプラズマ現象の時間変化スケールや、バックグラウンド光の有無に応じて、適当な蛍光体を選定する必要がある。例えば、高速度カメラを用いて2次元蛍光面に飛来するプラズマの連続的な空間・時間変化を観測したい場合、残光時間の短い蛍光体を使用する必要がある。これとは反対に、ある撮影時間におけるプラズマの空間分布のみをみたい場合は、カメラの露光時間を長くしておいて発光の時間積分値を測定すればよい。この目的に対しては、残光時間ができるだけ長い蛍光体を使えば、それだけ輝度の高いカメラ撮影画像を得ることができるので、測定に対して有利となる。

その他、蛍光体の選定の際に注意すべき事項として、使用するカメラの種類によっては、撮影感度の高い波長領域が必ずしも可視光領域にあるのではなく、赤外領域や紫外領域へとずらしてある。このようなカメラを用いる場合には、その波長領域内にピーク波長をもつ蛍光体を選定すればよい。また、ITOガラス上に塗布された蛍光体の発光を撮影する場合、バックグラウンド光が入らないような視線角度で蛍光体の発光を撮影できればよいが、どうしてもバックグラウンド光を避けられない撮影角度の場合には、そのバックグラウンド光の波長と異なる発光色をもつ蛍光体を選ぶようにするとよい。

2.2 絶縁性蛍光体への導電性付与

次節で紹介する蛍光面の製作方法で使用した蛍光体はP45と呼ばれるものであり、導電性をもたない。つまり、絶縁物である。このような絶縁性の蛍光体をそのまま塗布すると、その日の最初のプラズマショット（ファーストショット）では蛍光面が発光するものの、その際に測定対象としている荷電粒子群の少なくとも一部が蛍光面の中に捕捉されてしまい、蛍光面が電氣的にチャージアップしはじめる。例えば、電子束を測定している場合、蛍光面が負電位にバイアスされる。この負バイアスは電子束を跳ね返すための抑制電位 (retarding voltage) として働くので、セカンドショット以降、ショットを重ねるにつれ、蛍光面はますますチャージアップし、蛍光面に衝突できずに跳ね返されてしまう電子束が増え始めて、最終的にはすべての電子束が跳ね返される高電位に蛍光面がバイアスされることになり、発光しなくなる。

このようなチャージアップを回避するためには、蛍光面自身に導電性を付与しなければならない。そのための方法

として、蛍光体に導電性物質を混合する方法がよく用いられている[17]。我々は、P45に酸化インジウム (In_2O_3) を混ぜ合わせている。この In_2O_3 の導電性によって、荷電粒子は蛍光面に溜まることなくITO膜へと到達し、ITOガラス外部へと流れ出ることができるので、残留荷電粒子によるチャージアップは起こらない。

2.3 ITOガラスへの蛍光体の塗布

以下では、ITOガラスの上にP45蛍光体を塗布する2つの方法の手順を紹介する。ここで、P45を選んでいる理由は以下の2つに因る。第一に、現在我々が進めようとしている2流体プラズマ研究[18]では、プラズマの2次元空間分布を知りたいので、蛍光面からの発光の時間積分値を測定すればよい。第二に、我々の実験装置BX-Uは直線型のため[19]、バックグラウンド光として電子銃用フィラメントの加熱による赤色の発光が入る。これらのために、残光時間が1ms程度と比較的長く、緑色を発光色としてもつP45を塗布している。蛍光体としてP45以外のものを選んだ場合でも、以下の塗布法はそのまま有効と思われる。

2.3.1 蛍光体溶液を滴下してITOガラスを傾斜回転する方法

これは非常に単純な方法である。当初は電子デバイス分野の薄膜生成で用いられているスピンコート法を採用していたが、P45蛍光体溶液の粘度に応じてターンテーブルの回転速度を調整することが難しく、P45蛍光体溶液が不均一に広がりやすい。その際に見出したのが、以下の手順のように、手でITOガラスを傾斜回転させながら、P45蛍光体溶液をITOガラス上で広げていく方法である。

[手順]

1. 表2に示しているものを準備する。
2. P45蛍光体と In_2O_3 をよく混ぜる。経験的に求めた結果として、 In_2O_3 の最低必要量は、P45の質量の20%である。
3. P45蛍光体と In_2O_3 の混合粉末をニトロセルロース溶液に入れて溶かす。
4. ITOガラスより大きい平板を用意して、ITO膜がコーティングされている面を上にして、ITOガラスを平板の上に貼り付ける。
5. 図1のように、3で作った溶液をITOガラスの中心へと滴下する。
6. 図2のように、ITOガラスが乗っている平板を両手で持ち、その平板を傾けながら回すことで、溶液をITOガラス全体に延ばしていく。

表1 代表的な蛍光体とその特性。蛍光体の違いにより、発光色と残光時間は大きく異なる。

名称	組成	ピーク波長	発光色	残光時間
P1	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$	525 nm	緑	11 ms
P15	ZnO:Zn	504 nm	緑	2.8 μs
P31	ZnS:Cu	520 nm	緑	40 μs
P45	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S:Tb}^{+3}$	545 nm	緑	1.8 ms
P47	$\text{Y}_2\text{SiO}_5\text{:Ce}^{+3}$	400 nm	紫青	80 ns

表2 直径12cmのITOガラスへの蛍光体塗布に用いるP45蛍光体溶液のための準備物。対象とするITOガラスの面積に応じて、各分量を比例変化させればよい。

名称	分量
P45蛍光体	2.0 g
酸化インジウム (In_2O_3)	0.4 g
ニトロセルロース溶液(*)	5.0 mL

(*) 酢酸ブチル99%，ニトロセルロース1%の混合溶液。

7. ITO ガラスが乗っている平板を水平な机の上に置いて、自然乾燥させる。乾燥するにつれて、P45蛍光体が塗布されている面は白くなっていく。
8. 塗布面が一様に白くなったら、ITO ガラスのみを電気炉の中に入れる。炉内温度を140℃にして10分加熱することで、蛍光面中の有機成分を飛ばす。
9. 電気炉の炉内温度を室温まで自然冷却させた後、炉内から ITO ガラスを取り出す。
10. 配線用電線を接触させる部分の蛍光面をITO膜が露出するまで削る。これで完成である。

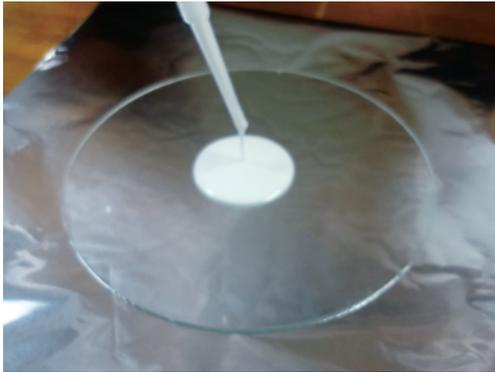


図1 溶液を滴下している様子。



図2 平板を傾斜回転させながら溶液を延ばしている様子。

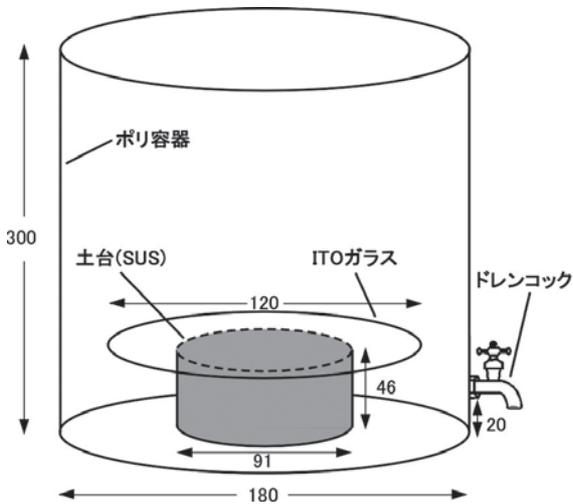


図3 ドレンコック付ポリ容器内で ITO ガラスが設置された様子。

2.3.2 蛍光体を ITO ガラス上に沈殿堆積させる方法

この方法は化学系研究室でよく行われている沈殿を利用している。傾斜回転法に比して、約1日分余計に時間を必要とするが、蛍光体の塗布の仕上がり具合が製作者の腕前によらない上、ITO ガラス上での蛍光面の一様性も良好なので、初心者にはこちらの方法をお奨めする。

[手順]

1. あらかじめ、ITO ガラスの縁を金属製薄板でマスキングする。なお、マスキングをせずに、傾斜回転法と同様、蛍光体を ITO ガラス全域に塗布した後で縁の蛍光面を削り取ってもよい。
2. 図3のように、ドレンコックが付いたポリ容器の中に土台を設置して、その上に ITO ガラスを乗せる。このとき、土台の上面がドレンコックより高くなるように注意する。
3. 表3に示している分量で P45 蛍光体を含んだ沈殿堆積法用の蛍光体溶液を作る。この際、スターラー等を用いて、溶液内で P45 蛍光体と In_2O_3 の粉末粒径が十分に小さくなるまで攪拌する。



図4 P45 蛍光体溶液をドレンコック付ポリ容器内へと流し込んでいる様子。



図5 沈殿堆積法で作られた蛍光面付 ITO ガラスの写真。

表3 沈殿堆積法に用いる溶液の成分。純水の分量のみを増やすとITOガラスより上部に存在する蛍光体の量が増え、蛍光体が沈殿してできる蛍光面が厚くなる。逆に純水の分量のみを減らすと蛍光面は薄くなる。こうして蛍光面の厚みを調整できる。

名称	分量
P45蛍光体	2.4 g
酸化インジウム (In ₂ O ₃)	0.5 g
水ガラス (固形分28%)	58 g
純水	2.0 L

4. 蛍光体溶液を十分に攪拌した後、図4のように、蛍光体溶液を直ちにポリ容器内へと流し込み、そのまま24時間放置する。
5. ドレンコックを徐々に開いて、蛍光体が堆積したITOガラスが空気中に出てくるまで、溶液をゆっくり排水していく。
6. そのままITOガラスを自然乾燥させて、端部のマスキングを取り除くと、図5のように蛍光面が付けられたITOガラスができあがる。

3. 発光試験

完成した蛍光面からの発光の様子と、蛍光面へと入射した荷電粒子群が蛍光面を通過してITO膜を経由してITOガラスから流れ出るかを確かめる。我々の研究室では、拡張MHDプラズマ状態の実験的検証のために直線型実験装置BX-Uを作り、正負2つの非中性プラズマの同時閉じ込め実験から開始している[20]。図6は、沈殿堆積法で製作した蛍光面付ITOガラスを用いて、4本の電子ビーム束が自己組織化を介して一つの電子プラズマを形成した直後の様子を調べたものである。この写真撮影時の条件は、蛍光面に入射する直前の電子加速電圧が5 kV、エンドオンに設置した高速度カメラの露光時間（シャッタースピード）は1 msである。蛍光面が発光している様子から、電子プラズマがほぼ装置軸上で形成されている事実が鮮明にとらえられている[21]。また、このとき、ITO膜から流れ出る電流の計測より、この電子プラズマの粒子数が 1.2×10^9 であることも同時にわかる。

謝辞

本製作試験を進めるにあたり、毛利明博京都大学名誉教授から多くの助言をいただきました。また、本製作に関する先駆的な試行実験は、研究室の卒業生である和田篤始氏（現JAXA）と和田朋希氏（現富士電機）の二人により行われました。最後に、本製作試験の一部は、JSPS 科研費22540504の助成を受けたものです。

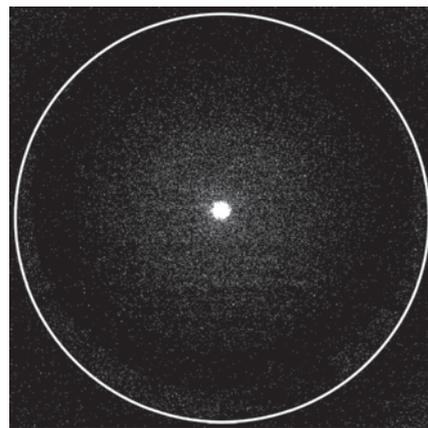


図6 沈殿堆積法で製作した蛍光面が電子プラズマで発光している様子。

参考文献

- [1] 日本学術振興会第132委員会編：電子・イオンビームハンドブック第3版（日刊工業新聞社，1998）p.329.
- [2] 濱本 誠：照明学会誌 **91**, 574 (2007).
- [3] プラズマ・核融合学会編：プラズマ診断の基礎（名古屋大学出版会，1990）.
- [4] M. Shoji *et al.*, IEEE Trans. Plasma Sci. **30**, 82 (2002).
- [5] K. Ito *et al.*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, 2558 (2001).
- [6] C.J. Tung *et al.*, Surf. Sci. **81**, 427 (1979).
- [7] 蛍光体同学会編：蛍光体ハンドブック（オーム社，1987）p.181.
- [8] 小沢隆二：電子照射用蛍光膜，特開平 9-97572, 1997-04-08.
- [9] 内村勝典 他：陰極線管の蛍光膜，特開平 6-49444, 1994-02-22.
- [10] 木村恒夫 他：蛍光体の表面処理方法及び蛍光膜，特開 2001-181620, 2001-07-03.
- [11] <http://www.nichia.co.jp/jp/product/phosphor.html/>
- [12] <http://nilaco.jp/jp/>
- [13] 蛍光体同学会編：蛍光体ハンドブック（オーム社，1987）p.279.
- [14] D. Jimenez-Rey *et al.*, J. Appl. Phys. **104**, 064911 (2008).
- [15] T. Hase *et al.*, Advanc. Electron. Electron Phys. **79**, 271 (1990).
- [16] http://bitsavers.informatik.uni-stuttgart.de/pdf/rca/crt/TPM-1508A_RCA_Phosphors_Oct61.pdf
- [17] 小南裕子 他：電子情報通信学会技術研究報告，EID，電子ディスプレイ **95**, 25 (1996).
- [18] 比村治彦：電気学会論文誌 A **130**, 977 (2010).
- [19] H. Himura *et al.*, Plasma Fusion Res. **8**, 2401017 (2013). (2012).
- [20] H. Shimomura *et al.*, Plasma Fusion Res. **8**, 1201003 (2013).
- [21] 中瀬貴文他：第29回プラズマ・核融合学会年会（2012年），28pC03.