

紫外光面発光光源の開発と水処理技術

Development of Ultraviolet-Light-Emitting Light Source and Water Treatment Technology

佐々木良樹
Yoshiki Sasaki

長尾宣明
Nobuaki Nagao

頭川武央
Takehiro Zukawa

神子直之
Naoyuki Kamiko

黒澤貴子
Takako Kurosawa

要 旨

環境汚染の課題がある水銀を含まない光源として、物質分解用途に真空紫外光光源、殺菌用途に深紫外光光源を開発した。真空紫外光光源は、基板の片面にサファイアガラスを用いることで、Xeガスの放電によって発生する147 nmの共鳴線と172 nmの分子線の発光スペクトルをもつ真空紫外光を放出する。深紫外光光源は、真空紫外光光源の内部に深紫外光に波長変換する蛍光体を設けることで、中心波長が232 nmのブロードな発光スペクトルをもつ深紫外光を放出する。真空紫外光光源は、汚染物質を想定した有機物であるインジゴカルミンに照射することで、炭素成分の67.1%をCO₂に分解することを示した。また、深紫外光光源は、大腸菌ファージφX174とMS2の殺菌効果を確認し、殺菌光源として使用できることを示した。

Abstract

We developed a vacuum ultraviolet light source for material decomposition and a deep ultraviolet light source for sterilization applications as a mercury-free light source. The vacuum ultraviolet light source has peaks of two spectra derived from a resonance line of 147 nm and molecular line of 172 nm. The deep ultraviolet light source has a broad spectrum with a center wavelength at 232 nm and the full width at half maximum is 40 nm. The vacuum ultraviolet light source decomposed 67.1 % of the carbon component contained in indigo carmine into CO₂. Furthermore, the bactericidal effects of E. coli phage φ X174 and MS 2 were confirmed with a deep ultraviolet light source.

1. はじめに

近年の上水処理技術において、塩素消毒に耐性をもつ病原性原虫クリプトスポリジウムによる集団感染を対策するために、原水が地表水でない場合は水銀ランプによる紫外線処理が導入されるようになった[1]。また、下水処理技術においても、染料などの難分解物質の処理のために水銀ランプを用いた分解処理が注目されている[2]。しかしながら、水銀は環境負荷への影響が大きいため規制が厳しくなり、水銀を用いない新しい紫外光光源が望まれている[3]。

このような光源としては、小型で高い発光効率が期待できるDUV-LED (Deep Ultraviolet-light Emitting diode) が注目されている[4]。しかし、水処理用の紫外線光源は、高い出力と大面積の処理が必要となるため、低圧水銀ランプと同等の出力や発光面積を得るためにDUV-LEDを多数整列させる必要があった[5]。

筆者らは、上水処理における殺菌と下水処理における難分解物質の分解のための、水銀を用いない新しい紫外光光源の開発を行った。

本稿では、殺菌用の深紫外光光源と物質分解用の真空紫外光光源の開発の概要と、開発した光源の特性およびその殺菌・物質分解効果について報告する。

ここで、真空紫外光は10 nm～200 nm、深紫外光は

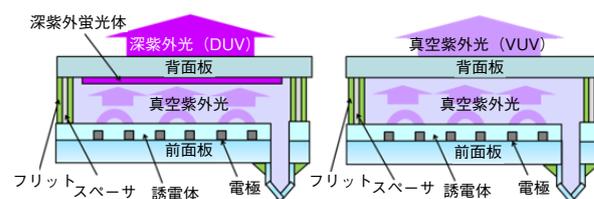
200nm～280 nmの波長をもつ紫外光をさす。

2. 紫外光光源の開発

2.1 提案する紫外光光源とその課題

筆者らは、水銀を使わない高出力で大面積の紫外光光源を実現するために、PDP (Plasma Display Panel) の発光原理に着目した。PDPは、希ガスの放電で生じる真空紫外光で蛍光体を光励起し可視光を得る。希ガスを用いることで光源が水銀レスとなることに加え、PDPで実証したように大型化が容易であることから、面積を広くすることで高い出力を得られることが期待できる。

提案する紫外光光源の構造を第1図に示す。紫外光光源は、スペーサを介して前面板と背面板をフリットガラスで溶着し、放電空間を形成する。放電空間には、ネオ



第1図 紫外光光源の構造

Fig. 1 Structures of ultraviolet light source

ン (Ne) とキセノン (Xe) を混合した放電ガスを封入する。前面板には、櫛 (くし) 形状の電極を形成し、その電極を覆うように誘電体を形成する。背面板には、真空紫外光を透過できる材料を用いる。深紫外光光源においては、放電ガスにより発生する真空紫外光を深紫外光に波長変換する蛍光体を背面板に形成する。

紫外光光源の動作原理を以下に説明する。隣接する電極に極性が異なる電圧を印加することで、誘電体を介した放電空間に面放電が発生する。この放電により放電ガス中のXeが励起され、基底状態に戻る際に147 nmと172 nmの真空紫外光が生じる。真空紫外光光源は、この真空紫外光を背面板側へ放出し、深紫外光光源は、真空紫外光を光源内部に設けた蛍光体で波長変換した深紫外光を背面板側へ放出する。

PDPの可視光発光原理を紫外光光源に応用するためには、課題が2点ある。1点目は背面板の材料が紫外光を透過する必要があるために、現在使用しているガラス基板が使用できないこと、2点目は発光層の材料として現在使用している可視蛍光体が使用できないことである。以下に、これらの課題に対する検討内容を示す。

2.2 背面板材料の検討

第1図記載のデバイス構成要素は、紫外光光源を実現するために次の2つの仕様を満たす必要があった。1つ目は前面板を電極や誘電体との熱特性を合わせるためにガラス材料とすることである。2つ目は放電空間に不純ガスが混入することを防ぐために前面板と背面板を熱プロセスにより溶着するが、その際に気密性を保つことのできる前面板と背面板の材料を組み合わせることである。

筆者らは、一般的に紫外光透過材料として使用される石英と、高価であるが短波長の紫外光を透過するサファイアを選んだ。およそ500℃の熱プロセスを経てガラス基板と候補材料を溶着した結果、石英ではクラックが生じたが、サファイアはクラックを発生させずに密閉した放電空間を形成できた。

この要因としては、従来のフリットガラスとガラス基板の熱膨張係数がおよそ $70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ に対して、石英が $6 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ と1桁小さく、サファイアはガラスと近い $50 \sim 70 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ であるためと考えている。各構成材料との熱膨張係数差が小さいサファイアは熱プロセスによる残留応力が生じにくく密閉空間が維持できる。

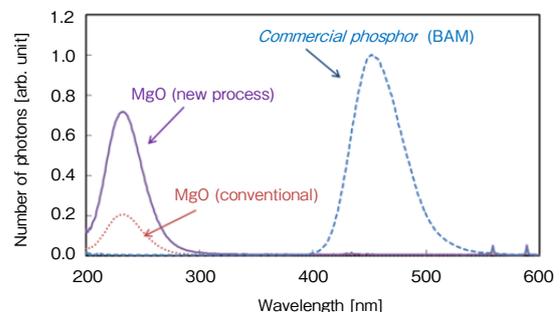
以上の検討から、紫外光光源の背面板材料にサファイアを用いることで、紫外光を透過しつつ気密性の高い放電空間を実現した。

2.3 発光材料の検討

筆者らは、PDPの放電制御用に開発された酸化マグネシウム (MgO) 粉体が真空紫外光の励起により紫外発光する知見を得ており[6]、深紫外光光源用の蛍光体として使用する検討を行った。

MgO粉体は、水酸化マグネシウムの原料、焼成条件およびフラックスに用いるフッ素 (F) の量により、紫外光の強度が変化することがわかっていたが、発光サイトが不明であったために発光強度の制御が困難であった。そこで、第一原理計算を用いてMgO粉体の発光サイトの明確化に取り組んだ結果、Mgと酸素欠陥およびドーパされたFからなる複合欠陥が、(001)面の第1原子層に形成された時のみ、紫外領域で発光することがわかった。これを基に、FがMgO粉体に積極的にドーパされるように焼成プロセスを変更してMgO粉末を作製し、発光強度の測定を行った。励起光に146 nmのエキシマランプを用い、マルチチャンネル分光器で測定を行った。また、一般的な可視蛍光体と発光特性を比較するため、PDPで用いている青色蛍光体材料 (BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺, BAM) を同時に測定した。焼成プロセス変更前後のMgO粉体とBAMの発光スペクトルの測定結果を第2図に示す。第2図から、MgO粉体の発光スペクトルは、232 nmを中心波長とした半値幅40 nmのブロードな発光をもち、焼成プロセスを変更することで、従来のMgO粉体よりも発光強度が3.5倍上昇することがわかる。同時に測定したBAMの量子効率が80%~90%であることから、焼成プロセスを変更したMgO粉体の量子効率は、約50%であると見積もることができる。

以上の検討から、MgOの発光原理を解析した計算結果を基に焼成プロセスを変更し、量子効率の高いMgO粉体の深紫外蛍光体を実現した。



第2図 MgO粉体とBAM蛍光体の蛍光スペクトル

Fig. 2 Fluorescence spectra of MgO powders and BAM phosphor

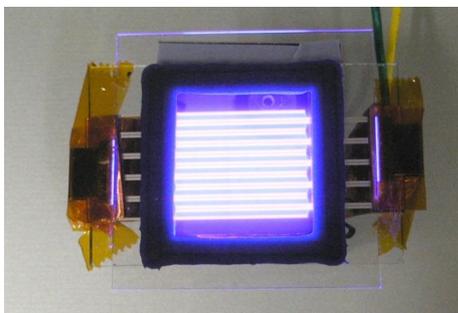
2.4 試作

提案した紫外光光源の試作を行った。背面板は50 mm角、厚み0.5 mmのサファイア基板を用い、前面板は40 mm

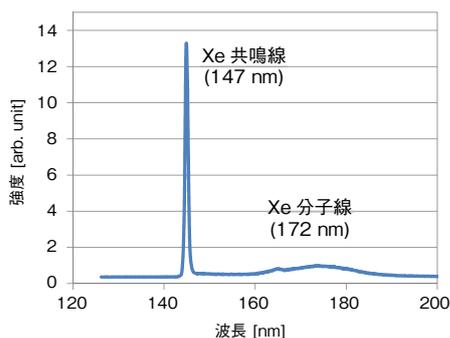
×60 mm, 厚み1.8 mmのガラス基板を用いた。ガラス基板の表面に、銀ペーストを用いて幅1 mm, ギャップ1 mmの1対の楕型電極を形成して焼成した。その上に誘電体のガラスペーストを塗布して焼成した。次に、深紫外光光源のみに背面板上に蛍光体を形成し、2枚の基板間に厚さ1 mmのスペーサを配置して、周囲をシールフリットで溶着し、25 mm角の放電空間を形成した。放電空間内にはNe (95 %) -Xe (5 %) の混合ガスを封入した。

2.5 特性

第3図に真空紫外光光源の点灯状態を、第4図に真空紫外分光器と分光用検出器で測定した真空紫外光光源の発光スペクトルを示す。



第3図 真空紫外光光源の点灯状態
Fig. 3 Lighting state of vacuum ultraviolet light source



第4図 真空紫外光光源の発光スペクトル
Fig. 4 Emission spectrum of vacuum ultraviolet light source

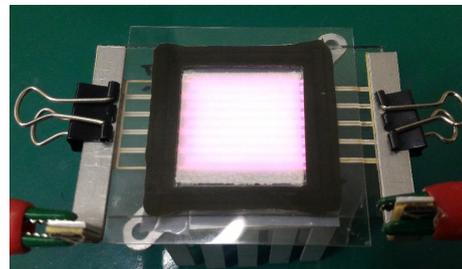
真空紫外光光源の発光スペクトルは、147 nmにXeの共鳴線のピーク、172 nmに分子線のピークが見られる。

次に、第5図に深紫外光光源の点灯状態を示す。

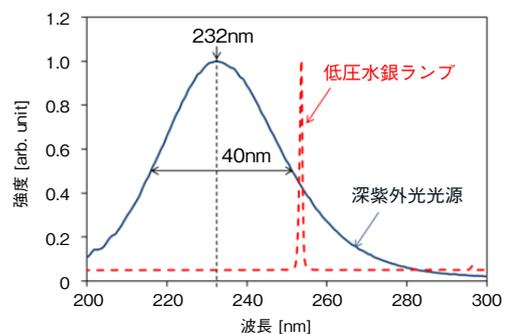
深紫外測定用積分球にて測定した発光スペクトルを第6図に、発光強度を第7図に示す。

発光スペクトルは、発光中心が232 nmで半値幅が40 nmのブロードな発光スペクトルであった。発光強度は、電

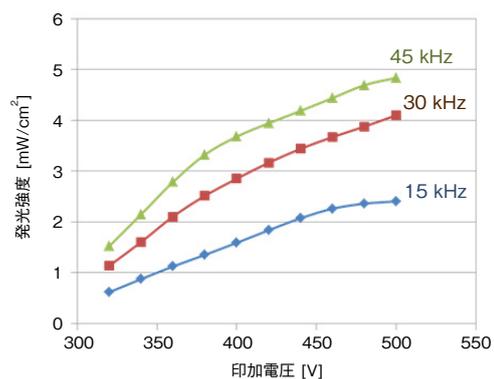
圧、および印加する交流電圧の周波数に合わせて可変であり、45 kHzで500 Vの矩(く)形波を印加した場合、約5 mW/cm²であった。



第5図 深紫外光光源の点灯状態
Fig. 5 Lighting state of deep ultraviolet light source



第6図 深紫外光光源の発光スペクトル
Fig. 6 Emission spectra of deep ultraviolet light source and low-pressure mercury lamp



第7図 深紫外光光源の発光強度
Fig. 7 Emission intensity of deep ultraviolet light source

3. 紫外光の効果検証

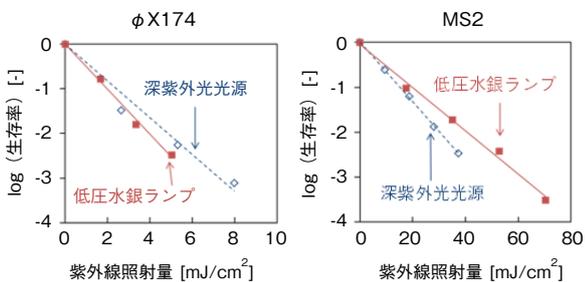
3.1 殺菌効果の確認

提案した深紫外光光源の殺菌効果を確認するため、DNA型大腸菌ファージφX174 とRNA型大腸菌ファージ

MS2に対する殺菌効果を一般的に殺菌光源として用いられる低圧水銀ランプと比較した。

各大腸菌ファージは、液体培地中で高濃度に調製したウイルスをリン酸緩衝液で10000倍希釈して試料とした。殺菌処理は、試料の10 cm上方から深紫外光光源と低圧水銀ランプを任意の時間照射した。各光源には、5 cm²の開口を設けたマスクを設け、同面積での発光とした。紫外光照射量は、KI/KIO₃化学光量計によって測定を行い、サンプルに照射されるおおよその照度は、深紫外光光源が50 μW/cm²、低圧水銀ランプが190 μW/cm²であった。殺菌効果を示す残存率の測定は重層寒天培地法によりプラックの測定で行った[7]。

KI/KIO₃化学光量計によって測定した深紫外光光源と低圧水銀ランプにおける紫外光照射量と残存率の関係を第8図に示す。紫外光照射量は、照射強度 [mW/cm²] と照射時間 [s] の積であり、同じ紫外光照射量による残存率の差が紫外光の波長による殺菌効果の差と考えられる。第8図から、φX174 に対しては低圧水銀ランプの方が深紫外光光源より殺菌効果が大きい。MS2では深紫外光光源の方が大きくなる。これは、菌ごとに殺菌効果の紫外光波長感度が異なる[8]ことが原因と考えられる。



第8図 紫外線照射量と生存率の関係
Fig. 8 Relation between exposure dose and survival rate

以上の結果から、深紫外光光源のもつ232 nmの発光波長においても、低圧水銀ランプの254 nmと同程度の殺菌効果を持ち、また低圧水銀ランプよりも殺菌効果が優れる菌が存在することがわかった。

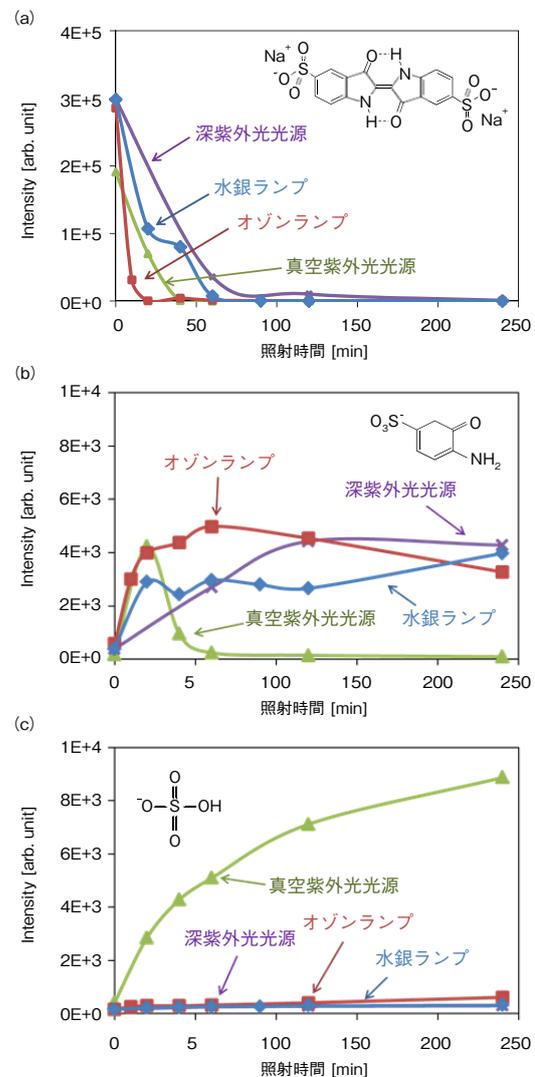
3.2 分解効果の確認

開発した2種類の光源について有機物の分解効果を確認するため、有機物の色素であるインジゴカルミンを用いて光分解効果を確認した。

実験は、200 ppmに薄めたインジゴカルミン水溶液をφ32 mm、深さ10 mmのシャーレに入れ、攪拌（かくはん）子で攪拌しながらシャーレの上部から紫外光を水溶液に所定の時間照射した。今回開発した2つの光源の比較

のために、25 mm角のマスクを介した低圧水銀ランプとオゾンランプ（発光波長185 nmおよび254 nm）を用いた。深紫外光光源および低圧水銀ランプの発光強度は、深紫外光光源が4.8 mW/cm²、低圧水銀ランプが6.6 mW/cm²であった。また、オゾンランプは185 nmと254 nmの紫外光が出ているが、測定値を保証した測定器を所有していないため、172 nm用照度計で測定し参考値とした。測定値は40.5 mW/cm²であった。

各光源の紫外線照射後に水溶液中に残存するインジゴカルミンおよび分解されることで生成した中間生成物の量の時間推移を液体クロマトグラフィ質量分析法で測定した。インジゴカルミン、中間生成物および硫酸水素イオンの時間変化を第9図の(a)、(b)および(c)に示す。



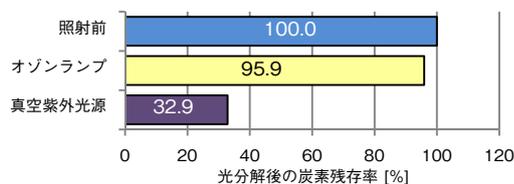
第9図 LC/MSによる同定結果
(a) インジゴカルミン、(b) 中間生成物、(c) 硫酸水素イオン
Fig. 9 Results of identification by LC/MS
(a) Indigo carmine, (b) Intermediate product, (c) Hydrogen sulfate ion

第9図 (a) の結果から、すべての光源の紫外光照射によりインジゴカルミンが分解されることがわかる。また、第9図 (b) の結果から、インジゴカルミンが分解して生成したとみられる中間生成物は、いずれの光源の紫外光照射でも増加するが、真空紫外光光源のみ増加後すぐに減少する。これは、この中間生成物が真空紫外光光源のみで再び分解されたためと考えられる。第9図 (c) は、有機成分をすべて分解することで最終的に残留する硫酸水素イオンの推移を示しているが、真空紫外光光源のみで増加している。

以上の結果から、すべての光源の紫外光でインジゴカルミンを分解できるが、真空紫外光光源はより低分子まで分解できることがわかった。

3.3 真空紫外光光源の分解性能

前記の分解実験において、真空紫外光光源は30分程度の照射によりシャーレ内部に気泡が発生した。この気泡の成分をガスクロマトグラフィにて測定した結果、二酸化炭素 (CO₂) であった。これはインジゴカルミンの有機成分が気体であるCO₂に分解された結果と考えられる。そこで、有機成分の分解能力を定量的に調べるために残留炭素分析を行った。紫外線照射前の溶液と、オゾンランプおよび真空紫外光光源を各4時間照射した溶液の分析結果を第10図に示す。



第10図 残留炭素分析の結果

Fig. 10 Results of residual carbon analysis

第10図から、真空紫外光光源は4時間で67.1%の有機成分をCO₂に分解した。一方、同じく真空紫外光を発するオゾンランプは4.1%しか分解していない。2.2節で示した172 nm用照度計の測定結果や第9図 (a) においてオゾンランプの減少傾向が最も大きいことから、光源の発光強度は真空紫外光源よりオゾンランプの方が大きいと考えられる。しかし、残留炭素分析の結果では、真空紫外光光源の方がオゾンランプより分解性能が高い。この要因の考察を以下に示す。

第1表に各種化学結合の結合解離エネルギーを示す[9]。インジゴカルミンの分子構造は、第9図 (a) に示したように炭素の1重結合および2重結合が主であり、第1表から1重結合の解離結合エネルギーが約400 kJ/mol、2重結合

が約700 kJ/molであることがわかる。一方、オゾンランプが発する185 nmの真空紫外光が647 kJ/mol、真空紫外光源の147 nmが814 kJ/molのエネルギーに相当するため、オゾンランプは炭素の2重結合を解離させるために必要なエネルギーをほとんどもっていないことがわかる。このため、オゾンランプの真空紫外光は、中間生成物である第9図 (b) に存在するベンゼン環を分解することがほとんどできず、有機成分をCO₂まで分解することができないと考えられる。

第1表 各種化学結合の結合解離エネルギー[9]

Table 1 Bond dissociation energy of various chemical bands[9]

[kJ/mol]			
H-CH ₃	434	F-CH ₃	452
H-C ₂ H ₅	412	F-CF ₃	543
CH ₃ -CH ₃	368	CF ₃ -CF ₃	410
CH ₃ -C ₂ H ₅	357	H-(CH=CH ₂)	455
CH ₃ -OH	383	H-(C≡CH)	500
CH ₃ -OCH ₃	342	H-C ₆ H ₅	460
C ₂ H ₅ -OC ₂ H ₅	322	CH ₃ -(CHCH ₂)	466
CH ₃ -COCH ₃	355	CH ₃ -(C≡CH)	465
CH ₃ -COOH	403	C ₆ H ₅ -CH ₃	417
CH ₃ CO-OH	448	C ₆ H ₅ -C ₆ H ₅	468
CH ₃ COO-C ₂ H ₅	360	C ₆ H ₅ -OCH ₃	409
CH ₃ CO-OC ₂ H ₅	364	CH ₂ =CH ₂	718
CH ₃ CO-NH ₂	368	CH≡CH	960

4. まとめ

水銀レスで高い出力をもつ殺菌用の紫外光光源を実現するため、PDPで用いられる面バリア放電を用いた新しい紫外光光源の開発を行った。真空紫外光光源は、147 nmと172 nmの真空紫外光を放出する。深紫外光光源は、中心波長232 nm、半値幅40 nmの深紫外光を放出し、その発光強度は、45 kHzで500 Vの矩形波を印加した場合、約5 mW/cm²であった。

深紫外光光源の殺菌効果を確認するため、水銀ランプと深紫外光光源の紫外光を大腸菌フェージφX174とMS2に照射し、殺菌効果を評価した。この結果から、開発した紫外光光源が殺菌光源として利用できることを示した。また、同じ光量を菌に照射した場合、菌の種類によって低圧水銀ランプよりも高い殺菌効果を得ることがわかった。

さらに、真空紫外光光源と深紫外光光源の物質分解効果を確認するため、有機物であるインジゴカルミンに各光源の紫外光を照射し、分解効果を評価した。開発した真空紫外光光源は、他種の紫外光光源よりも高い分解性能を示し、紫外光を4時間照射することで7割近い炭素成

分をCO₂に分解した。

今後は、平面型のため保守が容易で、大面積化により出力の向上が見込めるこれらの光源を用いて、社会課題となっている強毒性の菌に対する殺菌効果の検討や難分解物質の分解効果の検討を行う予定である。

参考文献

- [1] 浦島邦子, "世界における上下水道処理技術と水道業民営化の動向," 科学技術動向, 2003年10月号, pp.14-20.
- [2] H.Huang, et al., "Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation," Catalysis Today, vol. 201, pp. 189-194, Mar. 2013.
- [3] 丸田晃三, "UVフィールドエミッションランプ," IWASAKI テクニカルレポート, <http://www.iwasaki.co.jp/tech-rep/technical/113/>, 参照 Apr. 19. 2017.
- [4] Hideki. Hirayama et al., "222-282 nm AlGaIn and InAlGaIn based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire," Phys. Status Solidi A 206, no. 6, pp.1176-1182, 2009.
- [5] K. Oguma et al., "Application of UV light emitting diodes to batch and flow-through water disinfection systems," Desalination, vol. 328, pp. 24-30, Nov. 2013.
- [6] M. Sakai et al., "High-Intensity Deep-UV Radiation and Exo-Electron Emission of MgO Powders for AC PDPs," Proceedings of the 21st International Display Workshops, Society for Information Display, Niigata, pp. 605-608, 2014.
- [7] (社)日本化学会(編), 実験化学講座29 バイオテクノロジーの基本技術, 第5版, 丸善(株), 東京, pp.104-105, 2006.
- [8] S. Verhoeven et al., "Bacillus Pumilus as a High-Resistance Surrogate for High-Dose UV Reactor Validation," IUVA News vol. 15, no. 3, pp. 10-17, 2013.
- [9] 柿本雅明 他, 耐熱性高分子電子材料, (株)シーエムシー出版, 東京, p. 6, 2003.

執筆者紹介



佐々木 良樹 Yoshiki Sasaki
先端研究本部 光応用プロジェクト室
Applied Photoelectronics Research Lab.,
Advanced Research Div.



頭川 武央 Takehiro Zukawa
先端研究本部 材料・デバイス研究室
Materials and Devices Research Lab.,
Advanced Research Div.



黒澤 貴子 Takako Kurosawa
先端研究本部 基盤技術研究部
Fundamental Technology Research Department,
Advanced Research Div.



長尾 宣明 Nobuaki Nagao
先端研究本部 材料・デバイス研究室
Materials and Devices Research Lab.,
Advanced Research Div.
工学博士



神子 直之 Naoyuki Kamiko
立命館大学 理工学部 環境システム工学科
Department of Environmental Systems Engineering,
College of Science and Engineering, Ritsumeikan
University
工学博士