

博士論文

面紫外発光光源の開発と紫外線光源を用いた
処理技術に関する研究

(A Study about Development of Planar Ultraviolet Light Source and
Treatment Technology with Ultraviolet Light Sources)

2019年9月

立命館大学大学院理工学研究科

環境都市専攻博士課程後期課程

頭川 武央

立命館大学審査博士論文

面紫外発光光源の開発と紫外線光源を用いた
処理技術に関する研究
(A Study about Development of Planar Ultraviolet Light Source and
Treatment Technology with Ultraviolet Light Sources)

2019年9月

September 2019

立命館大学大学院理工学研究科
環境都市専攻博士課程後期課程

Doctoral Program in Advanced Architectural, Environmental and Civil Engineering

Graduate School of Science and Engineering

Ritsumeikan University

頭川 武央

ZUKAWA Takehiro

研究指導教員： 神子 直之教授
Supervisor : Professor KAMIKO Naoyuki

博士学位論文要旨

面紫外発光光源の開発と紫外線光源を用いた処理技術に関する研究

立命館大学大学院理工学研究科
環境都市専攻 博士課程後期課程
ズカワ タケヒロ
頭川 武央

紫外線 (Ultraviolet rays、UV) は、殺菌、水浄化、フトリソグラフィ、樹脂硬化等、多方面の産業分野で用いられている。特に、水銀ランプは、発光効率が高く低価格であるため、紫外線光源の主流となってきた。しかしながら、水銀は、生物に対する強い有毒性から、水銀の消費を減らす取り組みがなされている。このため、光源メーカーは水銀ランプの生産を終了すること決定しており、代替となる紫外線光源が検討されている。よって、本論文では、水銀ランプの代替光源としてもちいることが使用できる新しい無水銀の紫外線光源を実現することを目的とした。

まず、新しく提案する面紫外発光光源を実現するための材料選定や作製プロセスを検討した。これにより、147 nm と 172 nm の真空紫外線を発する VUV 型面紫外発光光源と、中心波長が約 240 nm の幅の広い紫外線を発する UV-C 型面紫外発光光源を実現することができた。作製した UV-C 型面紫外発光光源は、水銀ランプよりも短い紫外線を発する。このため、UV-C 型面紫外発光光源が発する殺菌用途として水銀ランプの代替となり得るかを確認するため、大腸菌と大腸菌ファージの不活化効果を水銀ランプと比較した。この結果、作製した UV-C 型面紫外発光光源は、菌に照射する紫外線量が同等である場合、不活化の効果が水銀ランプより 6 割から 8 割程度の不活化効果であることが分かった。また、VUV 型面紫外発光光源が発する真空紫外線も、Xe エキシマランプや石英管を用いた水銀ランプより短い真空紫外線を発する。このため、VUV 型面紫外発光光源が発する真空紫外線が従来の真空紫外光源と有機物の分解効果が異なると考え、この効果について調べた。この結果、作製した VUV 型面紫外発光光源の真空紫外線の有機物の分解効果は、従来の光源である 172 nm の紫外線よりも高いことが分かった。さらに、UV-C 型面紫外発光光源と複数の他の光源の紫外線を用いて紫外線を用いたアレルゲンの不活化効果の波長依存性についても調べた。この結果 220 nm 付近の紫外線は、それより長い紫外線よりもアレルゲンの不活化効果が著しく大きいことが分かった。

以上より、本研究において開発された無水銀の面紫外発光光源は、従来の紫外線光源の代替となることに加え、従来未利用であった短波長領域に関しても有用性が高いことを実験的に示した。本研究の成果により、社会実装に向けた今後の取り組みが期待される。

Abstract of Doctoral Thesis

A Study about Development of Planar Ultraviolet Light Source and Treatment Technology with Ultraviolet Light Sources

Doctoral Program in Advanced Architectural, Environmental and Civil Engineering
Graduate School of Science and Engineering
Ritsumeikan University
ZUKAWA Takehiro

Ultraviolet lights (UV) are widely used in many industrial fields such as sterilization, water purification, photolithography, resin curing, etc. In particular, the mercury lamps have been commonly used because of high luminous efficiency and low cost. However, due to its strong toxicity to organisms, efforts have been made to reduce mercury consumption. Therefore, manufacturers of those decided to end production of mercury lamps, and alternative ultraviolet light sources to replace mercury lamps are being studied. In this thesis, we aimed to realize a new ultraviolet light source without mercury that can be used instead of a mercury lamps.

First, we studied material selection and fabrication process for realizing a newly proposed planar ultraviolet light source (PUVL). As a result, it is achieved to realize a Vacuum Ultra Violet (VUV) type PUVL (VUV type) emitting vacuum ultraviolet light at wavelength of 147 nm and 172 nm and a UV-C type PUVL (UV-C type) emitting UV which is a center wavelength around 240 nm and broad spectrum. The prototype of UV-C type emits UV shorter wavelength than the LP. Therefore, we compared the inactivation effect of *Escherichia coli* (*E. coli*) and *E. coli* phage using the LP and the UV-C type in order to confirm whether the UV-C type can substitute for the LP. As a result, the prototype of the UV-C type had nearly the same inactivation effect of the LP when the UV dose to the bacteria was equivalent. In addition, the VUV type emits vacuum ultraviolet, which are shorter wavelengths than Xe excimer lamp or LP using quartz tubes. Therefore, we also investigated the decomposition effect of the organic matter by the VUV type. As a result, the effect of the VUV type was higher than that of the Xe excimer lamp. Furthermore, we examined the wavelength dependency of the inactivation effect of an allergen using UV-C type and some light sources. As a

result, the UV around 220 nm had a greater inactivating effect than the longer UV.

From this study, it is experimentally confirmed that the mercury-free planar ultraviolet light sources developed in this research is highly useful for the short wavelength region which has not been used, in addition to being a substitute for the conventional ultraviolet light source. The result of this research is expected to be a future approach to social implementation.

面紫外発光光源の開発と紫外線光源を用いた 処理技術に関する研究

目次

第1章	序論.....	1
1.1.	背景.....	1
1.2.	目的.....	8
1.3.	論文の構成.....	8
第2章	面紫外発光光源の開発.....	12
2.1.	緒言.....	12
2.2.	面紫外発光光源の構造の提案と動作原理.....	12
2.3.	面紫外発光光源の特徴.....	13
2.4.	面紫外発光光源の構成材料.....	14
2.4.1.	概要.....	14
2.4.2.	紫外線蛍光体.....	14
2.4.3.	基板材料.....	15
2.4.4.	フリットガラス材料.....	16
2.4.5.	誘電体材料.....	17
2.4.6.	電極材料.....	17
2.5.	面紫外発光光源の作製工程.....	17
2.6.	面紫外発光光源の駆動回路.....	19
2.7.	面紫外発光光源の試作.....	20
2.7.1.	試作条件.....	20
2.7.2.	試作結果.....	21
2.8.	UV-C型面紫外発光光源の発光特性の評価方法.....	23
2.9.	試作した面紫外発光光源(P1-1)の基本特性の評価.....	24
2.9.1.	測定方法.....	24
2.9.2.	基本特性の測定.....	25
2.10.	2章のまとめ.....	28
第3章	面紫外発光光源の特性向上の検討.....	30
3.1.	緒言.....	30
3.2.	電極構造の検討.....	30
3.2.1.	概要.....	30

3.2.2.	シミュレーションによる予測.....	30
3.2.3.	光源の試作.....	32
3.2.4.	試作した光源の評価結果.....	33
3.2.5.	電極構造の検討のまとめ.....	36
3.3.	反射型構造の検討.....	36
3.3.1.	概要.....	36
3.3.2.	光源の試作.....	37
3.3.3.	試作した光源の特性評価.....	37
3.3.4.	反射型構造のまとめ.....	39
3.4.	光源の構造と放電ガスの検討.....	39
3.4.1.	概要.....	39
3.4.2.	光源の試作.....	40
3.4.3.	試作した光源の特性評価.....	40
3.4.4.	光源の構造と放電ガスのまとめ.....	42
3.5.	試作した UV-C 型面紫外発光光源と既存の光源のとの比較.....	43
3.5.1.	概要.....	43
3.5.2.	各光源の測定法.....	43
3.5.3.	測定結果.....	44
3.5.4.	既存の光源のとの比較のまとめ.....	45
3.6.	VUV 型面紫外発光光源の構造と特性.....	45
3.6.1.	概要.....	45
3.6.2.	VUV 型面紫外発光光源の試作.....	45
3.6.3.	特性の測定.....	45
3.6.4.	測定結果.....	46
3.6.5.	VUV 型面紫外発光光源のまとめ.....	48
3.7.	3章のまとめ.....	48
第4章	試作光源の殺菌特性.....	49
4.1.	緒言.....	49
4.2.	実験方法.....	50
4.2.1.	試料の作製.....	50
4.2.2.	紫外線の照射方法.....	51
4.2.3.	不活化効果の評価方法.....	52
4.2.4.	紫外線量の算出.....	53
4.3.	実験結果.....	58
4.4.	考察.....	61
4.5.	4章のまとめ.....	62

第5章	有機物（インジゴカルミン）の分解検討	64
5.1.	緒言	64
5.2.	実験方法	65
5.2.1.	分解効果の確認方法	65
5.2.2.	紫外線光源	66
5.2.3.	紫外線照度の測定	67
5.2.4.	分解効果の解析方法	67
5.3.	結果と考察	68
5.3.1.	HPLC 質量分析の結果	68
5.3.2.	TOC の測定結果	71
5.3.3.	考察	71
5.4.	5章のまとめ	72
第6章	アレルゲン（スギアレルゲン）の不活化の検討	75
6.1.	緒言	75
6.2.	実験方法	76
6.2.1.	実験に使用した紫外線	76
6.2.2.	紫外線の照射方法	78
6.2.3.	アレルゲンの不活化効果の測定方法	79
6.3.	結果と考察	79
6.4.	6章のまとめ	82
第7章	結論	87
7.1.	各章のまとめ	87
7.1.1.	概要	87
7.1.2.	面紫外発光光源の開発	87
7.1.3.	UV-C 型面紫外発光光源の殺菌特性	87
7.1.4.	有機物（インジゴカルミン）の分解検討	87
7.1.5.	アレルゲン（スギアレルゲン）の不活化の検討	88
7.2.	本研究のまとめ	88

第1章 序論

1.1. 背景

可視光線よりも短く軟X線よりも長い 10 ~ 400 nm の波長領域の電磁波である紫外線 (Ultraviolet rays、UV) は、可視光のように目に見えないにも関わらず日焼けや皮膚がん等で健康に影響を与えるため、日常生活の中で身近な存在となっている。また、紫外線は、可視光線よりも高いエネルギーであることや波長が短い光線であることを利用し、フトリソグラフィ、水浄化、樹脂硬化等、多方面の産業分野で用いられている。

紫外線は、赤外線を発見した次の年の 1801 年に、Johann Ritter が塩化銀を塗った紙が分光した紫色の光の外側で黒化が起きることを発見することで存在が証明された。図 1-1 は、電磁波と紫外線の種類と波長域の概略図である。電磁波は波長域ごとに分類され、紫外線は、10 nm から 400 nm の波長域の電磁波を指す。さらに紫外線は、各団体組織などによって、複数に分類される場合がある。これらの代表的な呼称について表 1-1 にまとめた。なお、ここで示した波長範囲は厳密ではなく、各団体組織によって多少定義する波長域が異なる場合もある。波長が 10 nm ~ 200 nm の領域の紫外線は、酸素分子や窒素分子の吸収により真空中でしか電磁波が進行しないことから、真空紫外線 (Vacuum Ultraviolet rays、VUV) と呼ばれている。また、真空紫外線よりも波長が長い 200~400 nm の領域の紫外線は、国際照明委員会 (CIE) において、UV-A (315~380 nm)、UV-B (280~315 nm)、UV-C (200~280 nm) と分類されている [1]。さらに、近年活発に開発されている発光ダイオード (Light Emitting Diode、LED) の分野では、300 nm 以下の波長領域の紫外線を深紫外線 (Deep UV) と名付けられているなど、用途や分野に応じて様々な分類名が存在する [2]。

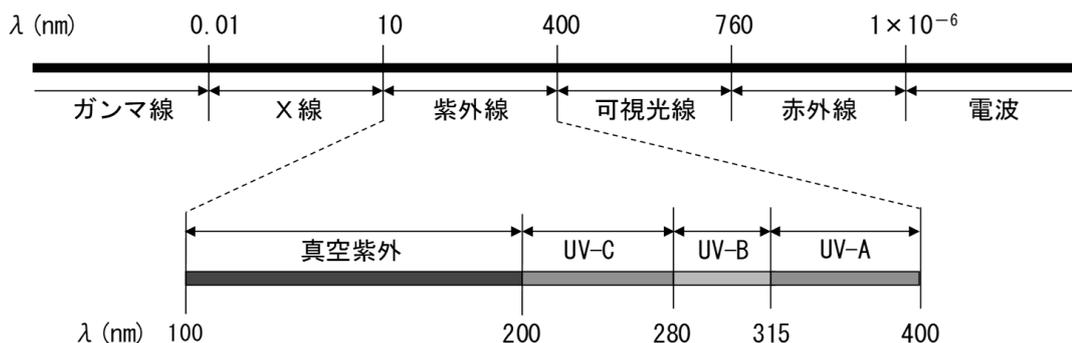


図 1-1 電磁波と紫外線の種類と波長域

表 1-1 電磁波の各波長領域における呼称

呼称	波長領域 (nm)
紫外線	10 ~ 400
UV-A	315 ~ 400
UV-B	280 ~ 315
UV-C	200 ~ 280
真空紫外線 (VUV)	10 ~ 200
深紫外線	200 ~ 300
極端紫外線	10 ~ 121
近紫外線	300 ~ 400
中紫外線	200 ~ 300
遠紫外線	1 ~ 200

紫外線の特徴は、可視光よりも波長が短く、光子のエネルギーが高いことにある。これに関わるプランクの公式を数式 1-1 に示す。

$$u = hv = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{数式 1-1}$$

ここで、 u は光子 1 個のエネルギー (J)、 h はプランク定数 (6.626×10^{-34} J·s)、 V は周波数 (Hz または s^{-1})、 c は真空中での光子の速度 (2.998×10^8 m·s $^{-1}$)、 λ は波長 (m^{-1})、を示す。プランクの法則から、可視光よりも波長が短い紫外線は、光子 1 個のエネルギーが可視光より高いことがわかる [1]。

波長が短い特徴を生かした応用分野としては、半導体分野で多く用いられるフォトリソグラフィがある。フォトリソグラフィは、基板に塗布した感光性樹脂を形成したいパターンをマスクを介して紫外線を当てて照射部を変質させ、専用の洗浄液で変質部または非変質部を洗い流すことにより任意のパターンの樹脂を基板上に形成する方法である。実現できるパターンの最狭幅は、照射される光の波長が短いほど細かいパターンを形成できるため、近年では極端紫外線の領域の光を用いる技術が検討されている [3, 4]。また、紫外線の光子のエネルギーが高いことを生かした応用分野としては、基板表面に付着した有機物を気化することで清浄化する技術が半導体やディスプレイの分野で用いられている [5]。さらに、紫外線の用途の一つとして、殺菌が挙げられる。Bernard と Morgan が 1903 年に約 250 nm で最も殺菌効率が高くなることを発見し、1900 年初頭にいくつかの場所で飲料水の殺菌用途として紫外線が用いられた。その後、コストが低い塩素殺菌に置き換わったが、塩素と有機物が反応して発生するトリハロメタンの発がん性の問題や、Bolton 等が下痢症の原因となる Cryptosporidium に対して殺菌性が高いことを発見したことで、ヨーロッパやアメリカで近年再び飲料水に紫外線が用いられている [1]。さらに、簡易でメンテの手軽さから、医療器具の保管庫、安全キャビネット、食材の保管庫等、多くの場所で紫外線が殺菌用途に

用いられている [6, 7]。

紫外線の光源は、水銀ランプ、エキシマランプ、UV-LED(Ultraviolet Light Emitting Diode)、紫外線レーザー、等が挙げられる。特に、水銀ランプは、発光効率が20%~30%程度と高く、さらに、低価格であるため、幅広い用途に使用されてきた。その発光原理は、ガラス管または石英管の中へ封入された水銀原子がアーク放電によって励起した後、原子が脱励起する際に生じる紫外線を利用している。なお、一般家庭で用いられている蛍光灯は、水銀ランプのガラス管の内側に白色に発光する蛍光体を塗布されたものであり、基本構造は紫外線の水銀ランプと同じである。水銀ランプは、封入する水銀蒸気の圧力によって低圧水銀ランプと高圧水銀ランプに分類できる。低圧水銀ランプでは、185 nm と 254 nm の輝線を、高圧水銀ランプでは複数の連続的な波長の紫外線を発する。また、水銀を封入する管は、真空紫外線が必要な場合には真空紫外線を透過する石英管を、真空紫外線が不要の場合には真空紫外線を吸収するガラス管を用いる [8, 9]。その水銀ランプの課題として、主に以下の3点挙げられる。

① 水銀消費量の規制

水銀は、生物の中樞神経系及び抹消神経に対しての強い有毒性がある。例えば、水銀が起因した水俣病は、環境中に排出された水銀が食物連鎖に取り込まれた魚類等を妊婦が摂取することで、胎児に神経発達障害を発生させた [10]。図 1-2 は、国連環境計画 (UNEP) が報告した動物に取り込まれた水銀濃度の年度変化を示す [11]。図から、産業化が進んだ1900 年から急激に生物内の蓄積が進んでいることが分かる。このため、欧州連合による「WEEE & RoHS 指令」や「水銀に関する水俣条約」により、世界的に水銀の消費を減らす取り組みがなされている [12, 13]。特に水俣条約では、

- 1) 水銀使用の16品目の製造を中止
- 2) 輸出入の厳格管理
- 3) 大気への排出削減
- 4) 水銀を含む廃棄物の管理
- 5) 小規模金採掘への指導とその撤廃
- 6) 水銀鉱山の開発禁止と廃鉱

が示されており、1)の品目の中に光源が含まれている。これを受けて、国内の光源メーカーであるパナソニックや東芝では、2020 年までに水銀ランプの生産を終了すること決定している [14, 15]。現時点では、代替品がないことを理由に紫外線光源などの特殊用途の光源は規制を除外されているが、代替品の実現により紫外線光源も規制対象となり得ると考えられる。

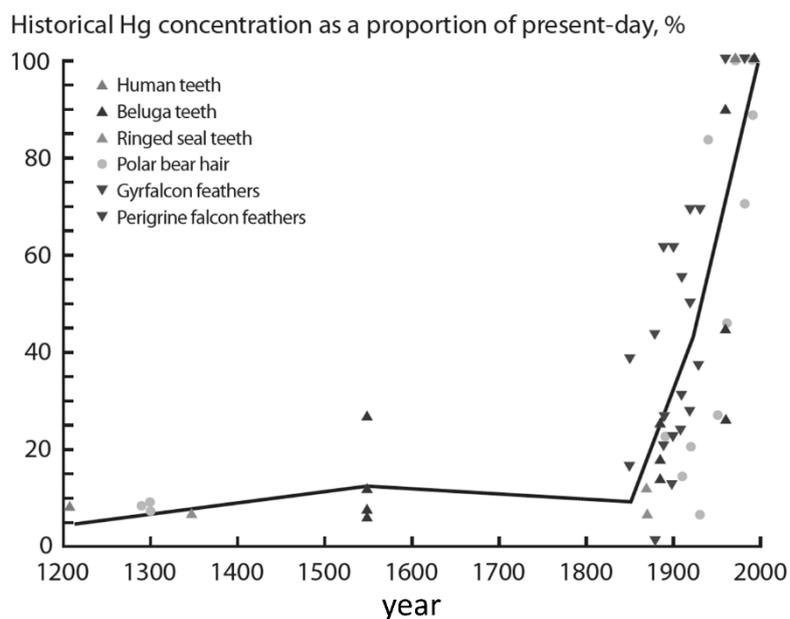


図 1-2 動物に取り込まれた水銀濃度の年度変化
 出典：UNEP, Global Mercury Assessment 2013, (2014)

② 特定の発光波長

水銀ランプは、放電により励起された水銀原子が基底状態または準安定状態に戻る際に発するエネルギーによって発光波長が決まる。水銀のエネルギー準位ダイアグラムを図 1-3 に示す [16]。このエネルギー差と波長の関係は数式 (1) で示したプランクの公式に従うため、水銀原子の紫外線域の発光は 185 nm、254 nm の紫外線となる。低圧水銀ランプと中圧低圧水銀ランプの UV-C 領域の相対発光スペクトルを図 1-4 に示す [1]。低圧水銀ランプは、前述した 254 nm の紫外線を発するが、中圧低圧水銀ランプや高圧低圧水銀ランプでは、光源内の水銀原子の密度が高く自由電子の水銀イオンとの衝突確率が高くなるため、これらの再結合による非連続な発光が現れる。ただし、この発光は、自由電子の運動エネルギーにより決まるため制御することは難しく、紫外線の波長を任意に変更することはできない。

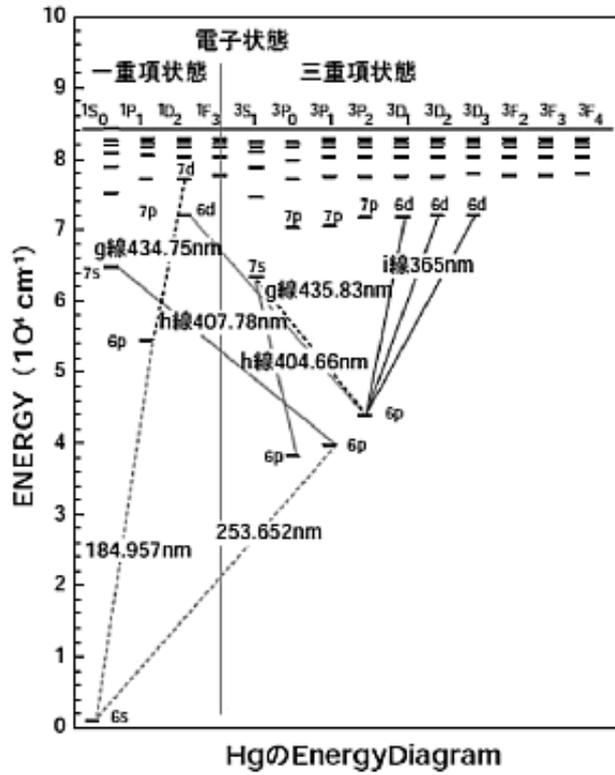


図 1-3 水銀のエネルギー準位ダイアグラム
 出典：ウシオ電機，ライトエッジ，No. 27，(2004)

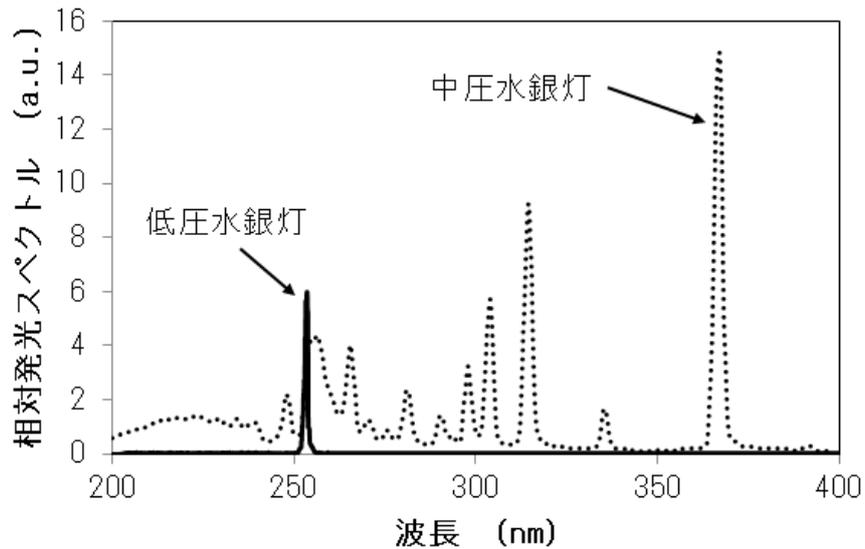


図 1-4 低圧水銀ランプと中圧水銀ランプの相対発光スペクトル
 出典：James R. Bolton, Ultra Violet Applications Handbook, (2015)

③ 照射特性

紫外線を用いたフォトリソグラフィでは、レジストの硬化状態が積算紫外線量によって決まるため、紫外線を基板に対して均一に照射する必要がある。特に、近年は液晶ディスプレイなどで基板が大型化しており、紫外線を大面積の対象物へ均一に照射するニーズが高まっている [17]。また、2007年3月に公布された水道施設の技術的基準を定める省令の一部を改正する省令（平成19年厚生労働省令第54号）により、耐塩素性病原生物対策として上水処理設備に紫外線処理が導入され始めている [18]。この適用要件として、「紫外線処理設備は、紫外線照射槽を通過する水量の95%以上に対して、紫外線（253.7 nm付近）の照射量を常時 $10 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 以上確保できるものでなければならない。」とあり、水に照射される紫外線の照射量を保証する必要がある。これらの紫外線処理装置に水銀ランプを用いる場合、円柱形状の水銀ランプを複数本横に並列に配列するか、細い直管をUの字等に加工した光源を用いる場合が多い [19, 20]。しかし、この方法では対象物と光源の距離にバラツキができるため、処理装置は、反射鏡や拡散板などに対して複雑な光路設計が必要である。

水銀ランプ以外の紫外線光源としては、エキシマランプ、紫外線レーザー、UV-LEDが挙げられる。エキシマランプは、希ガスや希ガスとハロゲンガスを封入した放電管に外部から高い電界を印可し、ガスに誘電体バリア放電を起こすことで紫外線を発生させる。ガス種を変更することでさまざまな波長の紫外線を生成できるため、実験用途に多く用いられている [20]。しかしながら、エキシマランプは、放電管の形状や構造が複雑であることから高価であり、また、管形状であるため、③で示した大面積への照射に対して不向きである。また、紫外線レーザーは、非常に高出力ではあるが照射面積は直径数 mm であるため、水銀ランプと同じ用途に用いることは適さない [20]。一方、近年、前述した①と②の課題を解決する光源として、UV-LEDの開発が精力的に進められている。UV-LEDの発光原理は、窒化アルミニウム (AlN)、窒化ガリウム (GaN)、窒化インジウム (InN) の混晶の薄膜を積層することで発光層となる量子井戸 (MQW) を作成し、この発光層に電界を印可することで紫外線を発する。UV-LEDの紫外線の発光波長は、バンドギャップが 6.3 eV の AlN、3.4 eV の GaN、0.65 eV の InN の組成を変更することで量子井戸層のバンドギャップを変更し、紫外線の波長を任意に変更することが可能である。UV-LEDの一般的な構造を図 1-5、発光層の組成を変更することでUV-LEDの発光波長を変更した例を図 1-6 に示す [21]。図 1-6 から、井戸層の窒化アルミニウムの割合が高くなるほど発光波長のピークが短波長に移動していることがわかる。

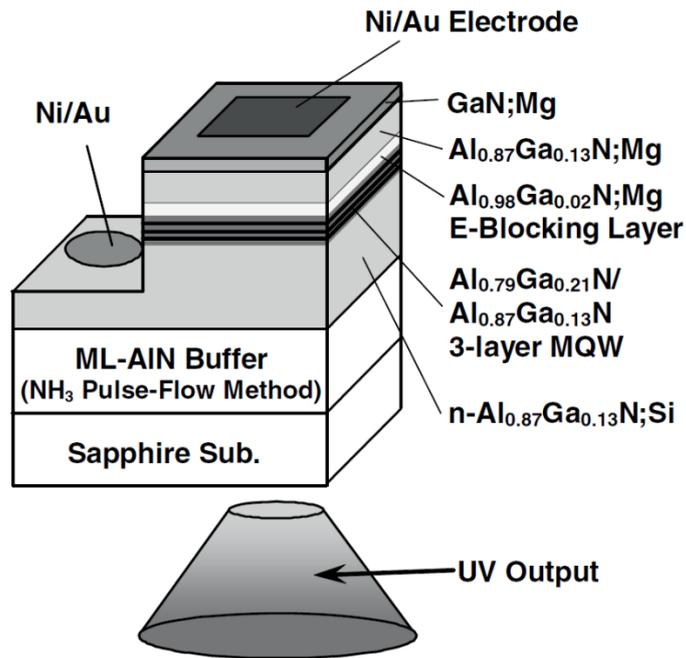


図 1-5 UV-LED の構造と各層の組成

出典 : Phys. Status Solidi A, 206, No. 6 (2009)

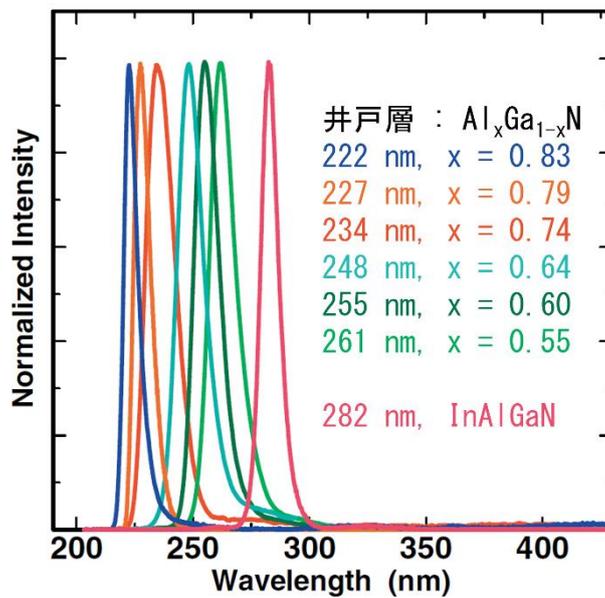


図 1-6 発光層の組成を変更した UV-LED の発光スペクトル

出典 : Phys. Status Solidi A, 206, No. 6 (2009)

UV-LED は、275 nm の紫外線で 20% 以上の外部量子効率が報告されており、水銀と並ぶ効率が実現できている。しかしながら、UV-LED の発光層は、バンドギャップが大きい AlN の割合を増やすほど格子定数のひずみが大きくなるため、発光層に格子欠陥が発生すること

で発光効率が低下する課題がある。例えば、水銀ランプと同じ 254 nm 程度の波長の UV-LED は、効率が 1%程度まで大きく低下する [2]。また、紫外線を大面積の対象物へ均一に照射する場合、UV-LED は点光源であるため、多数の UV-LED をマトリクス状に並べる必要がある [22]。

このように、水銀ランプは、先に挙げた①から③の課題を持っており、水銀ランプ以外の光源においても、現時点では課題をすべて解決できる光源が存在しない。

1.2. 目的

本研究では、先に挙げた水銀ランプの持つ①～③の課題を解決する新しい紫外線光源を実現することを目的とした。①の課題に対しては、エキシマランプと同様に希ガスの放電で発生する紫外線を用いることで解決した。②の課題に対しては、光源内に紫外線蛍光体を設け、放電に伴う紫外線を目的の波長に変換することで解決した。③の課題に対しては、プラズマディスプレイで用いられている面バリア放電を用いることで、発光領域を平面形状にすることで解決した。面バリア放電は、プラズマディスプレイで作製プロセスが確立されており、紫外線の出力を高めるための光源の大型化に対応できる利点もある。本研究では、初めに、前述した①から③の課題の解決法的面紫外発光光源の構造を提案し、これを実現する材料選定や作製プロセスを検討した。また、面紫外発光光源は、放電ガスの放電によって真空紫外線を発する VUV 型面紫外発光光源と、その真空紫外線を内部に設けた紫外線蛍光体で UV-C の紫外線へ波長変換する UV-C 型面紫外発光光源を提案した。さらに、提案した面紫外背発光光源を実際に試作した面紫外発光光源の発光特性について測定した。

さらに、発光特性を測定した結果から試作した UV-C 型面紫外発光光源が水銀ランプとは異なる分光特性を持つことが分かったため、この光源が発する紫外線が殺菌や分解などの用途として新しい効果があるかの探索も目的とした。まず、UV-C 型面紫外発光光源の紫外線に対する大腸菌と大腸菌ファージの殺菌効果を水銀ランプと比較した。次に、VUV 型面紫外発光光源が発する真空紫外線の有機物の分解効果を既存の紫外線光源と比較した。さらに、UV-C 型面紫外発光光源と複数の既存の光源の紫外線を用いてアレルギーの不活化効果の波長依存性についても調べた。

1.3. 論文の構成

本論文では、2 章と 3 章で新しい紫外線光源である面紫外発光光源について示し、4 章から 6 章で、この光源の紫外線に関わる新しい効果を探索した検討内容を示す。以下にタイトルと各章の概略内容を示す。

第 1 章 序論

第 2 章 面紫外発光光源の開発

第 3 章 面紫外発光光源の特性向上の検討

第 4 章 試作光源の殺菌特性

第5章 色素（インジゴカルミン）の分解検討

第6章 アレルゲン（スギアレルゲン）の不活化の検討

第7章 結論

第1章では、本研究の背景、目的、構成をまとめた。

第2章では、新しく提案する面紫外発光光源について、提案した構造と実現するための構成材料や作製方法について検討した結果について示す。また、提案したUV-C型面紫外発光光源を試作し、試作した光源の発光特性についても示す。

第3章では、2章で試作したUV-C型面紫外発光光源の発光出力が既存の紫外線光源より低かったため、より高い発光出力が得られるような光源の構造や材料の最適化の検討を行った結果について示す。また、既存の紫外線光源との特性比較を行った結果についても示す。さらに、VUV型面紫外光源を試作し、特性を確認した結果を示す。

第4章では、大腸菌と大腸菌ファージに対する殺菌効果について、第2章で試作したUV-C型面紫外発光光源と一般的に紫外線光源として用いられる低圧水銀ランプとの比較を行った結果について示す。

第5章では、試作したVUV型面紫外発光光源の真空紫外線の有機物の分解効果を検討した結果について示す。試作したVUV型面紫外発光光源が発する真空紫外線は、従来から分解等の用途で用いられる真空紫外線の光源である石英管を用いた低圧水銀ランプ(185 nm)やXeエキシマランプ(172 nm)の真空紫外線よりも短い波長である。このため、有機物の分解効果において波長が短い真空紫外線に優位性があるかを確認した。

第6章では、UV-C型面紫外発光光源の用途探索の検討の一つとして、紫外線によるアレルゲンの不活化効果について検討した結果について示す。既存のUV-Cを発する光源とバンドパスフィルタを用いた複数種のUV-Cをアレルゲンに照射し、アレルゲンの不活化効果の紫外線の波長依存性について検討した。

第7章では、本研究を総括と課題について述べる。

引用文献

- [1] James R. Bolton, *Ultraviolet Applications Handbook 3rd Edition* (updated), Bolton Photonics Inc., 2015.
- [2] H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi, N. Kamata, “227-261 nm AlGaIn-based Deep Ultraviolet Diodes Fabricated on High-quality AlN Buffer on Sapphire,” *Journal of Light & Visual Environment*, 第 32 卷, 第 2 号, pp. 79-82, 2008.
- [3] 岡崎信次, はじめての半導体リソグラフィ技術, 技術評論社, 2011.
- [4] 工藤宏大, “極端紫外線用分子レジスト材料の開発,” *日本接着学会誌*, 第 49 卷, 第 6 号, pp. 211-223, 2013.
- [5] 森田, 金市, “エキシマ光を用いた精密ドライ洗浄技術,” *ライトエッジ*, 第 33 号, 2010.
- [6] 東堯, 白石啓文, “紫外線殺菌灯とその応用,” *食品衛生学雑誌*, 第 2 巻, 第 2 号, pp. 10-17, 1961.
- [7] 大久保憲, “医療器材の洗浄・滅菌と環境整備の要点,” *日本臨床微生物学雑誌*, 第 24 巻, 第 1 号, pp. 1-8, 2014.
- [8] 大埜邦治, “放電ランプ,” *ライトエッジ*, 第 15 号, 1998.
- [9] 蕪木清幸, “紫外光源の応用,” *ライトエッジ*, 第 32 号, 2009.
- [10] “水俣病の教訓と日本の水銀対策,” 環境省.
- [11] “Global Mercury Assessment 2013,” United Nations Environment Programme, 2014.
- [12] “製品中の有害物質に起因する環境負荷の低減方策に関する調査検討報告書,” 環境省, 2005.
- [13] “「水銀に関する水俣条約」の概要,” 環境省, 2013.
- [14] “水銀灯（ランプ）生産終了について,” パナソニック, [オンライン]. Available: <http://www2.panasonic.biz/ls/lighting/conventional/mercurylamp/>.
- [15] “蛍光灯器具の製造中止について,” 東芝, 2016. [オンライン]. Available: <https://www.tlt.co.jp/tlt/information/seihin/finished/20160613/20160613.htm>.
- [16] 鈴木義一, “放電ランプ,” *ライトエッジ*, 第 27 号, 2004.
- [17] 鶴飼育弘, “フラットパネルディスプレイ概論 (8) FPD の製造技術 (1) a-Si TFT アレイ製造,” *The Chemical Times*, 第 2 巻, pp. 2-7, 2012.
- [18] “下水道施設計画・設計指針と解説 後編,” 社団法人日本下水道協会, 2009.
- [19] “水処理・高度処理 紫外線殺菌装置,” タクマ, [オンライン]. Available: <https://www.takuma.co.jp/product/water/kodo/sterilization.html>.

- [20] 松野博光, “エキシマランプ,” *ライトエッジ*, 第 卷 18, 2000.
- [21] H. Hirayama, S. Fujikawa, N. Noguchi, T. Takano, J. Norimatsu, K. Tsubaki , K. Norihiko, “222-282 nm AlGa_N and InAlGa_N-based deep-UV LEDs fabricated on high-quality AlN on sapphire,” *Physica Status Solidi A - applications and materials science*, 第 卷 206, 第 6, p. 1176-1182, 2009.
- [22] “ LED ランプ , ” 岩崎電気 , [オンライン]. Available: https://www.iwasaki.co.jp/product/light_source_info/led-lamp/lhpuv.html.

第2章 面紫外発光光源の開発

2.1. 緒言

本章では、第1章で示した3つの課題（①水銀の使用、②特定の紫外線の波長、③照射特性）を解決する紫外線光源の開発に取り組んだ結果について示す。取り組んだ紫外線光源は、従来の光源では解決が困難であった照射特性の課題を解決するため、発光面が平面で均一な紫外線を照射する光源を目指した。また、上水の処理装置への使用を考慮し、大面積化と高出力化が容易な構造となるように考慮した。以下の節では、提案する紫外線光源である面紫外発光光源の構造について説明する。次に、提案した光源を実現するための構成材料や作製方法について検討した結果について示す。これらの検討の結果、200 nm～300 nmの波長の紫外線を発するUV-C型面紫外発光光源と真空紫外線を発するVUV型面紫外発光光源を試作することができた。試作したこれらの光源の発光特性についても示す。

2.2. 面紫外発光光源の構造の提案と動作原理

提案する面紫外発光光源は、発光面が平面で大型化が容易な構造の面バリア放電の構造を用いた。面バリア放電は、片側の基板に電極と誘電体を設けることが特徴で、平面の発光面を持つプラズマディスプレイの発光原理に用いられている。この構造に用いる電極と誘電体は印刷工程で作製することができるため、光源の大型化が容易となる利点がある。提案するVUV型面紫外発光光源とUV-C型面紫外発光光源の構造を図2-1に示す。光源は、背面板と前面板の2枚の基板がスペーサーを挟んで接合することで、基板間に放電空間となる隙間を設けた構造となっている。放電空間は、放電空間の全周をガラスフリットで接合することによって、完全に気密されている。放電空間には、放電によって真空紫外線が発生するキセノン(Xe)を放電ガスとして封入する。放電ガスを封入するための出入り口として前面板に小さな穴を空け、穴に排気口のためのガラス管をガラスフリットにより接合する。前面板の放電空間側には、図2-2に示すような楕円形状の電極を形成する。この電極上に、バリア放電のための誘電体を形成する。さらに、誘電体上に、誘電体を放電から守る保護層を形成する。UV-C型面紫外発光光源は、背面板の放電空間側に、放電ガスで生じた真空紫外線をUV-Cに波長変換する紫外線蛍光体の発光層を設ける。変換された紫外線は、背面板を透過して光源の外に放出するため、紫外線を透過する材料を背面板の基板に用いる必要がある。

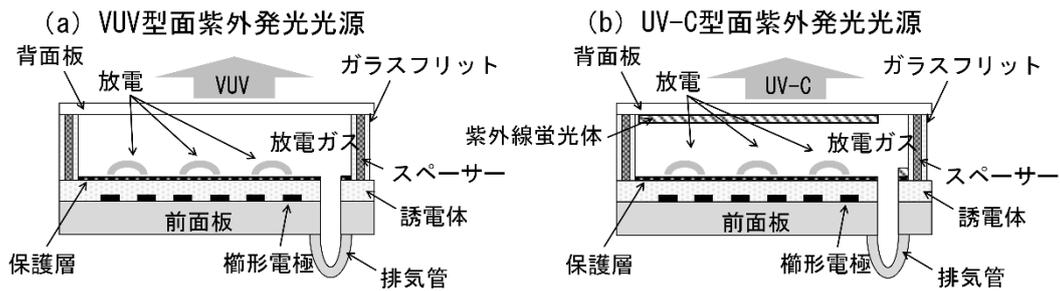


図 2-1 提案する VUV 型紫外線源 (a) と UV-C 型面紫外発光光源 (b)

光源を発光させるためには、楕形に形成された隣接する 2 本の電極に位相が反対の電圧を印加する。電極は、回路接続部だけが放電空間の外に取り出されており、電圧を印可する回路に接続する。この電圧により電極間の狭い領域に高い電界が生じ、電極間の放電ガスが放電する。放電ガスにキセノンを用いた場合、放電で励起されたキセノン原子または分子が脱励起時に真空紫外線が発生し、背面板側から真空紫外線が放出される。また、UV-C 型面紫外発光光源は、放電で発生した真空紫外線を UV-C に波長変換するため、背面側に紫外線蛍光体を層状に設ける。真空紫外線または紫外線蛍光体層によって発生した UV-C は、背面板を透過して光源の外へ放出される。

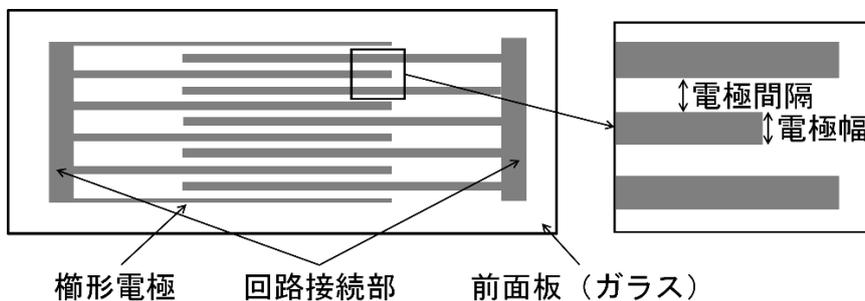


図 2-2 電極形状

2.3. 面紫外発光光源の特徴

提案する面紫外発光光源は、従来の水銀ランプやエキシマランプと比べて、以下に示す優位性が考えられる。

- ① 水銀を用いない紫外線光源として代表的なエキシマランプは、放電で発生するイオンが管内の誘電体へ垂直に衝突するため、誘電体の形状変化や変質が大きく、寿命が 1000 時間程度となっている。一方、面バリア放電では、イオンの衝突が誘電体に対して斜めに衝突するため、光源の寿命を延ばすことができると考えられる。例えば、面バリア放電を用いた同構造のプラズマディスプレイは、数万時間の点灯時間を保証している。

- ② UV-C 型面紫外発光光源は、蛍光体の材料を変更することにより任意の波長の紫外線を発生させることができる。一方、UV-C 用の低圧水銀ランプやエキシマランプは、放電ガス固有のエネルギー準位に基づいた紫外線しか発生させることしかできない。
- ③ 面バリア放電は、電極間隔が数mmの小さな放電領域が配列するため、形状や光源設計の自由度が高い。特に、低圧水銀ランプや UV-LED で実現が難しかった均一な面光源を容易に実現することができる。
- ④ 紫外線の発光強度は、放電回数や電圧で変更が可能であるため、広い範囲の発光強度を連続的に出力することができる。提案する光源の構造は、1回の放電強度が非常に微弱である。このため、光源を発光させるために、数 kHz の周波数で電圧を印加し、連続的にパルス点灯をさせる。放電強度は、印加する周波数で変更できるため、弱い発光強度から強い発光強度まで連続的に変更することができる。

一方で、提案する面紫外発光光源は、放電間距離が非常に短いため、発光効率が他の紫外線光源よりも低いと考えられる。さらに、UV-C 型面紫外発光光源の場合、放電により生じた真空紫外線を蛍光体で波長変換するため、VUV 型面紫外発光光源より発光効率がさらに低くなる。

2.4. 面紫外発光光源の構成材料

2.4.1. 概要

本節では、面紫外発光光源を実現できる構成材料の選定を行った。以下に、紫外線蛍光体、前面板、背面板、フリットの候補材料について示す。

2.4.2. 紫外線蛍光体

UV-C 型面紫外発光光源は、放電ガスの放電で発生する真空紫外線を波長変換できる紫外線蛍光体を用いる。学会等で報告されている UV-C を発生させる蛍光体を表 2-1 に示す。UV-C を発する蛍光体は、発光中心にプラセオジウム (Pr)、ネオジウム (Nd)、セリウム (Ce) が一般的に用いられている。また母材には、リン酸系が多く用いられている [23, 24, 25, 26]。また、発光中心に希土類を用いない紫外線蛍光体として、結晶の欠陥準位により発光する MgO 粉体が挙げられる。MgO 粉体は、特殊な作製工程を用いることで UV-C を発することが知られている [27]。MgO 粉体は、一般的に殺菌の光源として用いられる低圧水銀ランプよりも短い波長の、240 nm 付近にピークを持つ紫外線が発生する。面紫外発光光源の試作に用いる紫外線蛍光体は、入手しやすく安定性に対しても実績がある MgO 粉体を用いることとした。なお、MgO 粉体は紫外線の発光効率を高めるために前処理を行っている。真空雰囲気で行った MgO 粉体に 172 nm の真空紫外線を励起光として照射した際の発光スペクトルを図 2-3 に示す。測定は、マルチチャンネル分光器 (C10027-01、浜松ホトニクス) を用いて測定した。図から、試作に使用した MgO 粉体は、真空紫外線により励起されると 240 nm 付近をピークとした幅の広い紫外線を発することがわかる。

表 2-1 紫外線蛍光体の一覧

Pr 系		Nd 系		Ce 系	
蛍光体種	発光波長	蛍光体種	発光波長	蛍光体種	発光波長
LaPO ₄ :Pr	228 nm	LaPO ₄ :Nd	274 nm	LaF ₃ :Ce	286 nm
YPO ₄ :Pr	260 nm	YPO ₄ :Nd	263 nm	YF ₃ :Ce	298 nm
YOBBr:Pr	297 nm	BaY ₂ F ₈ :Nd	256 nm	LiSrAlF ₆ :Ce	288 nm
Li ₆ Y(BO ₃) ₃ :Pr	263 nm	YF ₃ :Nd	228 nm	LiCaAlF ₆ :Ce	287 nm
BaY ₂ F ₈ :Pr	228 nm	LiYF ₄ :Nd	228 nm	SrB ₆ O ₁₀ :Ce	297 nm
K ₂ YF ₅ :Pr	224 nm	LaF ₃ :Nd	224 nm		
YOC1:Pr	256 nm				

欠陥準位による発光	
蛍光体種	発光波長
MgO 粉体	240 nm

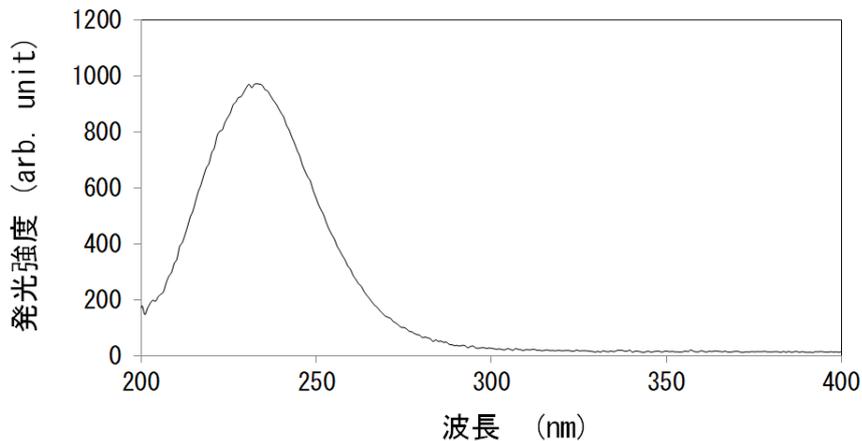


図 2-3 試作に用いた MgO 粉体の発光スペクトル

2.4.3. 基板材料

背面板は、真空紫外線や UV-C を透過する材料が必要である。一方、前面板は、紫外線を透過する必要はないが、銀電極や誘電体を形成する必要がある。さらに、前面板と背面板はフリットガラスを焼成して融着させるため、熱工程時の熱収縮による応力を抑制する必要がある。このため、各構成材料の熱膨張係数ができるだけ近い材料を選択する必要がある。各基板の候補材料を表 2-2 に示す。

表 2-2 前面板と背面板の候補材料

材料	ガラス	石英	サファイア	
軟化点	℃@107.65dPa·s	836	1600	2040
膨張係数	$\times 10^{-7} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (@30~80 °C)	83	6	50~80
密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.82	2.2	3.97
ヤング率	$\text{kgf} \cdot \text{mm}^{-2}$	7.7×10^3	7.4×10^5	4.7×10^6
透過率	254 nm、1 mm	0%	>80%	>80%

ガラスは、紫外線が透過しないため背面板には用いる事ができないが、ガラス上に設けるための電極や誘電体の材料が多く存在するため、材料の選択肢が多い利点がある。石英は、深紫外線の透過率が非常に高く、また比較的安価に入手が可能である。ただし、石英の熱膨張係数は、一般的なガラスの1/10程度と、非常に低い。サファイアガラスは、高価であるため、光源を実用化する際のコストが課題となる可能性が高い。しかし、熱膨張係数がガラスと近いため、従来のフリットやガラスとの異種材料接合が容易と考えられる。

2.4.4. フリットガラス材料

前面板と背面板の接合は、フリットガラスが焼成によりガラス化することで実現する。このため、前面板と背面板とフリットガラスの熱膨張係数が大きく異なると、熱工程の熱収縮によって基板やフリットガラスが割れてしまう可能性がある。基板材料に石英を使う場合は、熱膨張係数が非常に小さいため、この課題が特に顕著となる。表 2-3 に検討したフリットガラスの候補材料の一覧を示す。表 2-3 の通常品は、一般的なガラスを接合する際に用いるフリットガラス材料である。低膨張品①と低膨張品②は、各メーカーの中で熱膨張係数の小さいフリットガラスを指定して入手した材料である。

表 2-3 検討したフリットガラスの候補材料

		通常品	低膨張品①	低膨張品②
転移点	℃	299	299	348
屈伏点	℃	328	328	未開示
軟化点	℃	452	未開示	416
膨張係数	$\times 10^{-7} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (@30~380 °C)	71	38.4	未開示
密度	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	6.12	6.91	

2.4.5. 誘電体材料

前面面板にガラスの基板を用いる場合は、誘電体用ガラスペーストを電極上に 30 μm の厚さで形成した。一方、前面板に石英を用いる場合は、熱膨張係数が大きいガラスの誘電体ペーストを用いることができない。このため、 MgO の保護層を通常の膜厚 (1 μm) よりも厚い 4 μm の厚さで成膜することで誘電体層の代用にすることにした。

2.4.6. 電極材料

前面板の材料にガラスを用いる場合は、感光性銀電極ペーストを用いることにした。一方、前面板の材料に石英を用いる場合は、前節で示したように、保護層を厚く成膜することで代用する。しかし、感光性銀電極ペーストで形成した電極の厚さは数 μm となるため、保護層を厚くしても電極を完全に覆うことは難しい。このため、前面板の材料に石英を用いる場合は、クロムと銅とクロムを 100 nm ずつ積層した薄膜電極を用いる。

2.5. 面紫外発光光源の作製工程

提案した新しい面紫外発光光源の作製工程について説明する。作製工程のフローチャートの概略図を図 2-4 に示す。また、図中の各(a)～(m)の工程の詳細について以下に示す。

(a) 基板洗浄

面紫外発光光源の構成材料の洗浄を行う。背面板、前面板、スペーサーを、アセトンと純水で交互に 5 分間超音波洗浄を行う。洗浄後、135 度のドライオープンで乾燥させる。

(b) 銀電極の形成

前面板に図 2-2 の楕形電極を形成する。前面板材料にガラスを用いる場合は、感光性銀電極ペーストによりフォトリソグラフィで楕形電極の形状にパターンニングする。まず、ガラスの背面板にスクリーン印刷で感光性銀電極ペーストを基板全体にベタで印刷する。印刷後、ドライオープンを用いて 135 度で 15 分間乾燥させる。その後、背面板に印刷した感光性銀電極ペーストを図 2-2 の楕形電極のネガフォトマスクを通して露光する。露光条件は、感光性銀電極ペーストの条件に従う。露光後、ドライオープンを用いて 130 度で 10 分間乾燥させる。乾燥後、基板を現像液 (0.4%炭酸ナトリウム水溶液) で 30 秒間ゆすぎ洗いし、現像を行う。現像後、10 秒間純水ですすぎ洗いを行い、スプレー乾燥を行う。さらに、現像後の感光性銀電極ペーストを、昇温時間 1 時間、トップキープ 593 度 20 分間で焼成を行い、銀電極を基板に溶着させる。背面板に石英を用いる場合は、抵抗加熱真空蒸着によってクロムと銅とクロムを 100 nm ずつ積層成膜し、金属薄膜電極を形成する。

(c) 誘電体形成

形成した銀電極を覆うように誘電体を形成する。前面板にガラスを用いる場合は、楕形電極の放電領域 (左右から配した電極が隣接する領域) より少し大きい領域に誘電体

ガラスペーストを 100 μm の厚みでスキージ印刷を行う。印刷後、ドライオープンにより 130 度で 15 分間乾燥させる。乾燥後、昇温時間 20 分間、トップキープ 350 度 10 分間で焼成を行い、背面板の銀電極上にガラスの誘電体層を固着させる。背面板に石英を用いる場合は、保護層を厚くすることで代替するため、本工程は行わない。

(d) 保護膜の形成

放電によるイオン衝撃から誘電体を守り、放電が開始する電圧を下げる働きを持つ酸化マグネシウムの保護層を(c)で形成した誘電体をすべて覆うように形成する。誘電体を形成した領域と同じ大きさの金属マスクを通して酸化マグネシウムを電子ビーム蒸着により 1 μm の膜厚で成膜する。なお、酸化マグネシウムの結晶性を高めるため、製膜中は基板を 280 度に加熱する。背面板に石英を用いる場合は、誘電体の代替としても保護膜を用いるため、4 μm 成膜する。

(e) 紫外線蛍光体形成 (UV-C 型面紫外発光光源のみの工程)

背面板に放電によって発生する真空紫外線を UV-C に波長変換するための紫外線蛍光体膜を形成する。まず、 α ターピネオールで分子量 100 の樹脂を溶解したビニクルに固形分比が 25%になるように紫外線蛍光体を混合し、紫外線蛍光体ペーストを作製する。作製したペーストは、乾燥膜厚が 10 μm となるように背面板の発光領域にスキージ印刷を行い、焼成炉を用いて 130 度で 15 分間乾燥させる。

(f) フリット塗布・乾燥

各構成材料を隙間なく接着させるため、事前に構成材料の接着領域にフリットガラスを塗布する。背面板と前面板の間に挟むスペーサー (0.7 mm の短冊状のガラス板) の全面と、背面板と前面板の放電空間の周囲と排気管の接着領域にフリットガラスのペーストを塗布し、焼成炉を用いて 120 度で 30 分間乾燥させる。

(g) 組み立て

構成材料を面紫外発光光源の形状に組み立てる。まず、フリットを塗布した前面板、背面板、スペーサーを焼成炉により 470 度で 30 分間仮焼成する。次に、背面板と前面板の間にスペーサーを挟んで金属クリップで固定し、さらに、排気管を背面板の排気口部に金属クリップで固定する。その後、金属クリップで組み立てた部材を焼成炉により 490 度で 30 分間焼成する。

(h) ガス封入・チップオフ

光源内部の放電空間に放電ガスを封入する。まず、排気管に真空排気装置を用いて放電空間を 10^{-4} Pa まで排気し、その状態を維持しながら 400 度で 2 時間焼成する。これにより、放電空間内に付着した有機物などの不純物を焼き飛ばす。次に、光源を 4 時間以上かけて排気したまま冷却し、冷却後に排気管から放電ガスを任意の圧力で導入する。その後、ガスバーナーで排気管の先端を溶着密閉 (チップオフ) する。

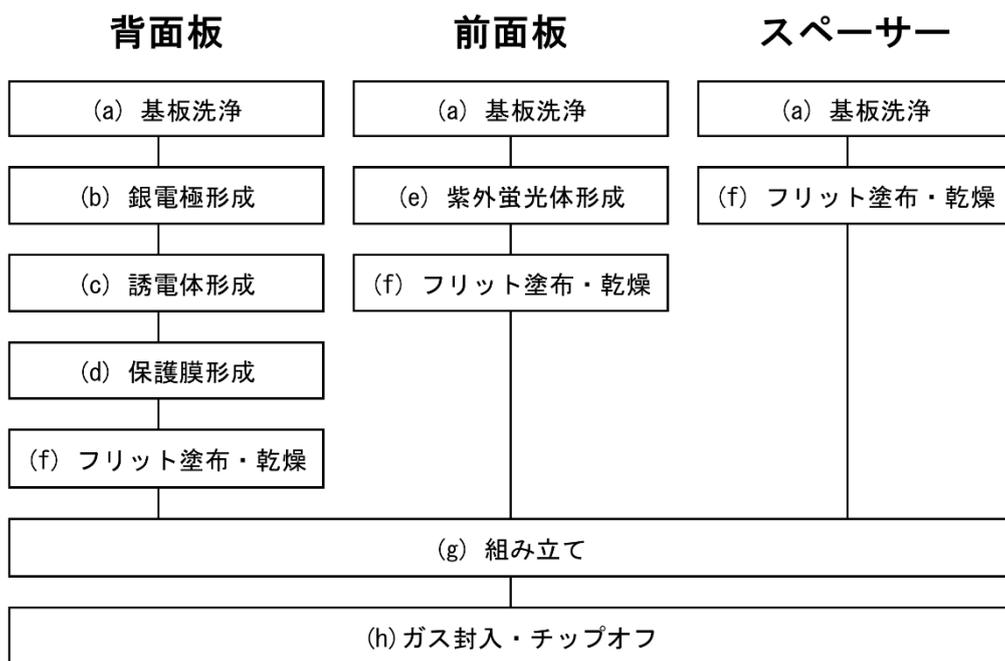


図 2-4 光源の作製プロセスの工程フロー (VUV 型面紫外発光光源では(e)の工程は省く)

2.6. 面紫外発光光源の駆動回路

面紫外発光光源の点灯動作に使用した回路の構成を図 2-5 に示す。駆動回路は、2 つの電極端子から周波数変更用のロータリースイッチで設定された周波数の矩形波の電圧を出力する機能を持つ。矩形波の周波数は、15 kHz~156 kHz まで変更可能である。矩形波の電圧は、波形用電源の電圧を変更することで設定する。なお、回路の耐圧が 500 V であるため、出力できる矩形波の電圧も、0 V から 500 V の範囲に限られる。両方の電極端子は、図 2-2 に示した面紫外発光光源の各櫛型電極の回路接続部に接続し、矩形波の電圧を光源に印加する。

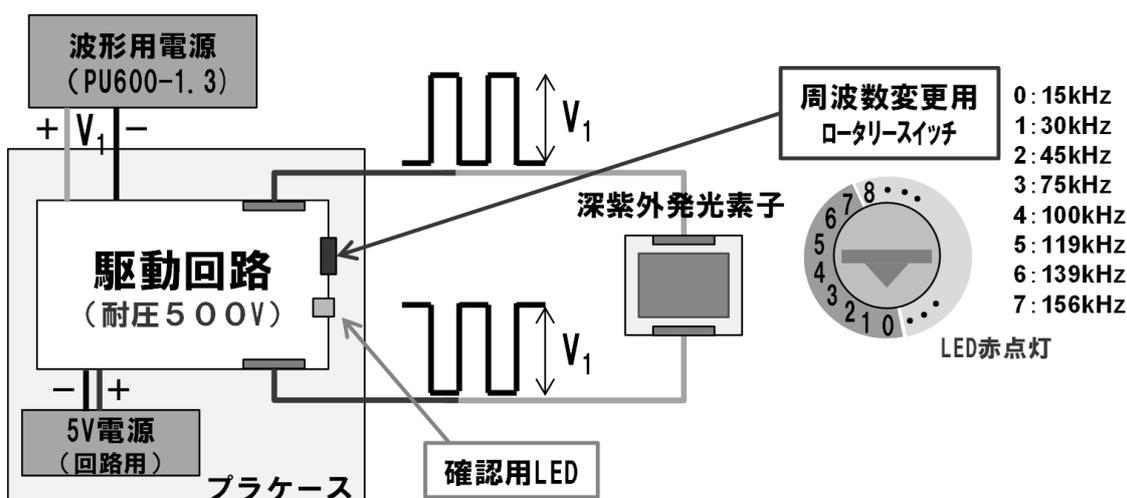


図 2-5 使用した回路の構成

2.7. 面紫外発光光源の試作

2.7.1. 試作条件

面紫外発光光源を実現できる構成材料の組み合わせを確認するため、実際に UV-C 型面紫外発光光源を試作することで確認した。試作した構成材料の組み合わせを表 2-4 に示す。

表 2-4 試作した UV-C 型面紫外発光光源の構成材料

試作名	P1-1	P1-2	P1-3	P1-4
前面板材料	通常ガラス		石英	
背面板材料	サファイア	石英		
フリット	通常品		低膨張品①	低膨張品②
電極	感光性電極ペースト		クロム／銅／クロム	
誘電体	誘電体用ガラスペースト		MgO 厚膜 (4 μm)	
保護層	MgO 膜 (1 μm)			
発光層	MgO 粉体			
放電ガス	Ne 95% + Xe 5%、全圧 20 kPa			
電極構造	電極間隔 0.1 mm、電極幅 0.2 mm			

P1-1 は、前面板の材料にはガラスを用い、背面板の材料にサファイアを用いた光源である。P1-2 は、前面板の材料にはガラスを用い、背面板の材料に石英を用いた光源である。P1-3 と P1-4、前面板も背面板も石英を用いた光源である。背面板に熱膨張係数の低い石英を用いるため、電極にクロム／銅／クロムの薄膜電極を、誘電体に MgO の保護層を用いている。また、フリットガラスは、熱膨張係数の低い低膨張品①と低膨張品②を用いた。試作した面紫外発光光源の放電ガスは、ネオン (Ne) を 1 kPa とキセノン (Xe) を 19 kPa 封入

した混合ガス (Ne95% + Xe5%混合ガス) を全圧 20 kPa で封入した。紫外線蛍光体は、MgO 粉末を前面板に約 30 μm 形成した。楕形電極の形状は、図 2-2 で示した電極間隔が 0.1 mm、電極幅が 0.2 mm の楕型電極を形成した。また、光源の発光領域は、1 辺が 25 mm の正方形の形状となるように作製した。

2.7.2. 試作結果

試作結果を表 2-5 に示す。表中において、基板に割れやガス導入時にリークが発生した場合は割れ・リークの行に×を、異常がない場合は○を示した。また、試作した面紫外発光光源に電圧を印可して点灯を試みた際に、放電が発生した場合は点灯動作の行に○を、放電が起きない場合は×を示した。表 2-5 から、点灯できた面紫外発光光源は、P1-1 のみであった。P1-1 の点灯状態を図 2-6 に示す。図から、P1-1 は、全体に問題なく点灯動作していることが分かる。P1-2 は基板に熱応力に起因すると考えられる割れが発生した。一方、P1-3 と P1-4 は、パネルにリークや割れが見られなかったが、電圧を印加しても点灯動作することができなかった。この要因として、目に見えない微小な割れが発生することで、放電ガスがリークした可能性が挙げられる。これを確認するため、テスラコイルによって光源の外から高電圧を印加し、光源内部に放電が発生するかを確認した。この方法は、光源とテスラコイルの間に火花放電を発生させることで、パネル内に放電が起これば放電ガスがリークしていない確証を得ることができる。P1-3 のパネルをテスラコイルにて点灯させた写真を図 2-7 に示す。図 2-7 から、光源内に放電が発生していることが分かる。また、P2-5 の光源も P1-3 と同様に放電が見られた。このため、P1-3 と P1-4 点灯動作をしない要因は、光源の割れや放電ガスのリークではないことが分かった

表 2-5 試作結果

試作名	P1-1	P1-2	P1-3	P1-4
前面板材料	通常ガラス		石英	
背面板材料	サファイア	石英		
フリット	通常品		低膨張品①	低膨張品②
割れ・リーク	○	×	○	
点灯動作	○	×		

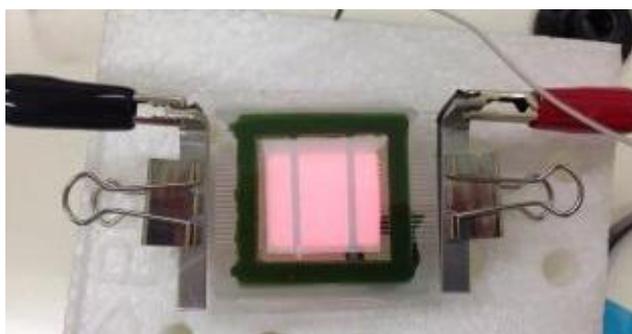


図 2-6 P1-1 の点灯状態

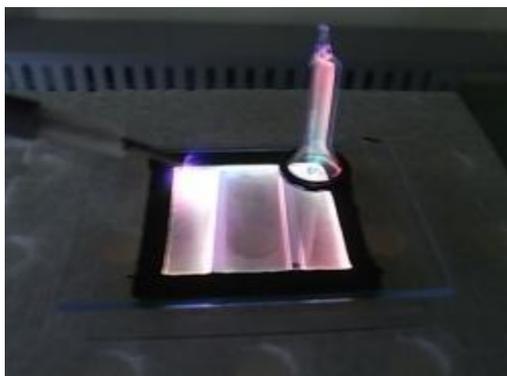


図 2-7 P1-3 にテスラコイルで高電圧を印加させた様子

P1-3 と P1-4 が点灯動作しない要因を調べるため、光源を割断して前面板の電極部を光学顕微鏡で観察した。観察した写真を図 2-8 に示す。図 2-8 の赤い点線に囲まれた領域は、保護層及び誘電体が形成された領域である。図 8 から、電極が保護層を形成した領域で剥がれて断線していることが分かった。酸化マグネシウム膜の熱膨張係数を調べた結果、 $110 \times 10^{-7} \cdot \text{°C}^{-1}$ であり、石英の 20 倍もあることが分かった。このため、電極は、熱工程時に誘電体の代替に用いた厚膜の保護膜と石英の基板の熱収縮の差により、電極に断線が発生したと考えられる。このため、前面板に石英を用いる場合は、誘電体や保護層も熱膨張係数の小さな材料にする必要があることが分かった。

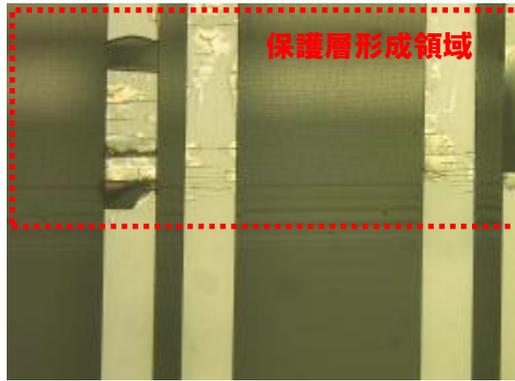


図 2-8 P1-3 の前面板の電極部拡大写真

試作で点灯が確認できた P1-1 が紫外線を発するかを確認するため、マルチチャンネル分光器にて前面板の発光領域で発光スペクトルを測定し、紫外線蛍光体の発光が現れているかを確認した。P1-1 の発光スペクトルを図 2-9 に示す。図から、図 2-3 に示した紫外線蛍光体に用いた MgO 粉体と同様の発光スペクトルが P1-1 の発光スペクトルに確認できる。このため、P1-1 は紫外線光源としての動作ができていることが分かった。また、測定中はオゾン臭を感じた。これは、放電で発生した真空紫外線が前面板を通して光源の外に発しているためと考えられる。

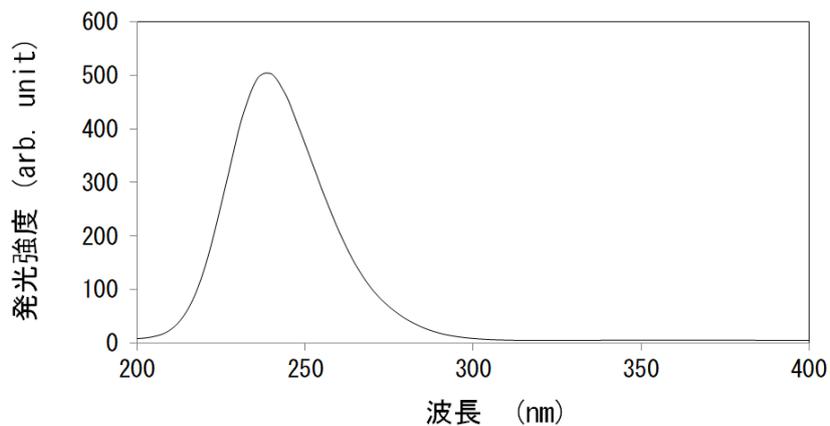


図 2-9 P1-1 を点灯した際の発光スペクトル

2. 8. UV-C 型面紫外発光光源の発光特性の評価方法

前節のマルチチャンネル分光器の測定は、分光特性しか測定することができない。このため、試作した面紫外発光光源の発光特性を測定するために、紫外測定用積分球システム (OP-RADIANT-UV、オーシャンフォトニクス) を用いた。この構成の概略図を図 2-10 に示す。積分球は、UV-C 領域の反射率が高いスペクトラロンを反射材に用いている。さらに、積分球内部の空洞の中心を測定用開口部側へずらし、試作した光源と同じ発光領域である 1 辺が

25 mmの正方形の測定用開口となるように設計してある。検出器用開口部は、電子冷却裏面入射型高 S/N ファイバマルチチャンネル分光器 (QE Pro、オーシャンフォトニクス) と接続されており、この分光器により測定用開口部の放射束と分光放射束を測定することができる。

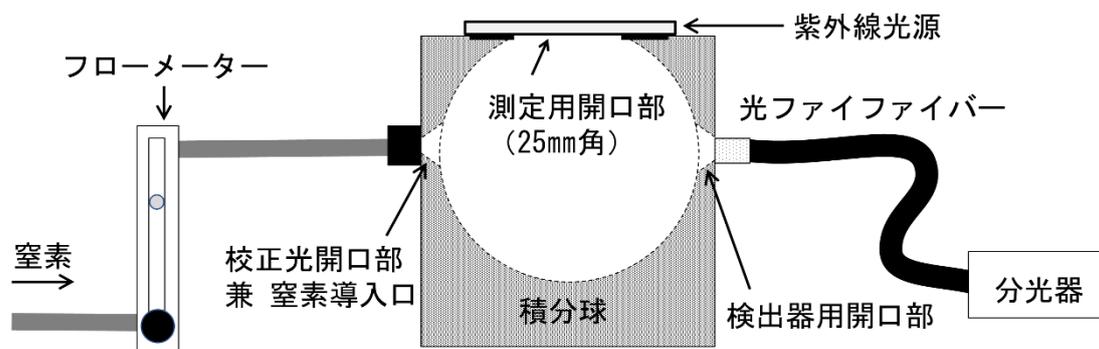


図 2-10 測定装置の構成

2.9. 試作した面紫外発光光源 (P1-1) の基本特性の評価

2.9.1. 測定方法

試作した光源の基本特性の評価は、光源の特性を安定させるために、点灯開始電圧から 20 V 高い電圧の 15 kHz の矩形波で 1 時間連続点灯した後に行った。

発光特性は、試作した光源の発光領域を紫外測定用積分球システムの測定用開口部と一致するように開口部の直上に設置し、開口部に照射される放射束 (W) と分光放射束 ($W \cdot nm^{-1}$) を測定した。なお、P1-1 の発光領域と開口部の大きさは同じ大きさであるため、測定された放射束は P1-1 の全放射束として扱うことができる。また、放射束を開口部の面積 ($6.25 cm^2$) で除することで、発光面の単位面積当たりの放射束である放射照度 ($W \cdot m^{-2}$) も算出した。

点灯開始電圧は、光源を全面に点灯するまで電圧を上げた後に 0 V まで電圧を下げて一旦消灯させ、再度電圧を上げてデバイスの全面が点灯する電圧として測定した。

発光効率は、図 2-5 に示した波形用電源が点灯回路に供給する電流値と電圧値を用いて算出した。発光効率の計算方法は式 (2) と式 (3) で算出した。

$$\eta = E/P \quad \text{数式 2-1}$$

$$P = V_1(I_{on} - I_{off}) \quad \text{数式 2-2}$$

数式 2-1 において、発光効率 η (%) は、光源の全放射束 E を点灯による消費電力 P で割ることにより算出した。また、数式 2-2 における消費電力 P は、発光効率の算出に駆動回路での電力損失を省くため、点灯状態の電流値から非点灯状態の電流値を差し引いた電流値で電力を算出した。具体的な測定法としては、まず、光源を回路に接続して点灯させた際の電圧 V_1 における電流値 I_{on} を測定した。次に、回路を光源の電極に接続しないで電圧を V_1 に設定し、回路による損失である電流値 I_{off} を測定した。これらの電流値を用いて式 (2) の式によ

り消費電力を算出した。

2.9.2. 基本特性の測定

P1-1 の分光放射照度を図 2-11 に示す。測定は、電圧が 200 V で 15 kHz の周波数の矩形波を印可した。図から、240 nm 付近にピークを持つ MgO 粉体の紫外線発光が測定されている。

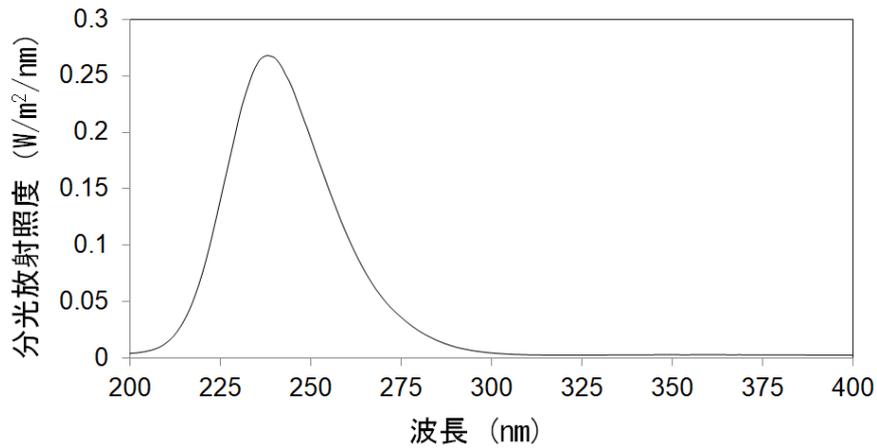


図 2-11 紫外測定用積分球システムで測定した P1-1 の放射照度

P1-1 の印可する矩形波の電圧を変更した際の放射束を図 2-12 に示す。300 V 以上の電圧では電極間に異常放電が発生したため、測定は 300 V までで行った。矩形波の周波数は 15 kHz で測定を行った。P1-1 の点灯開始電圧はおよそ 140 V であるが、点灯開始電圧から電圧が高くするにつれて放射束が上昇し、200 V で放射束が 0.18 mW となることが分かった。また、200 V 以上では電圧を高くするに伴い放射束が低下するが、その後再度上昇した。

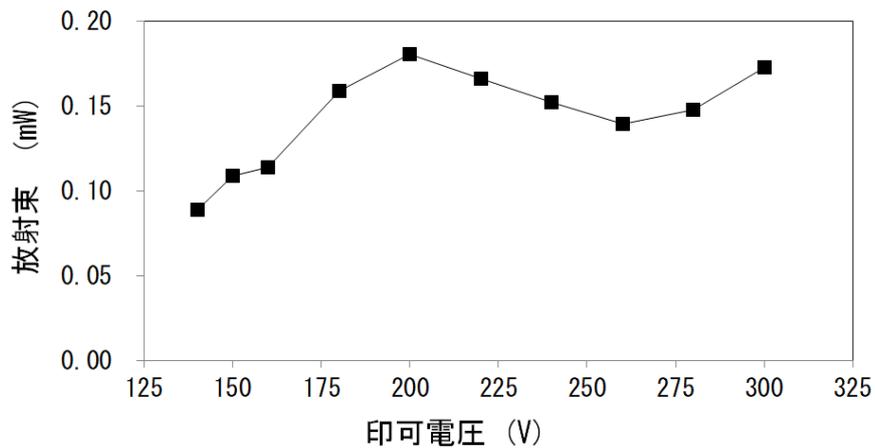


図 2-12 P1-1 の放射照度の印可電圧依存性

P1-1 に印可する矩形波の周波数が 15 kHz と 156 kHz の際の点灯開始電圧を図 2-13 に示す。図から、周波数を変更すると点灯開始電圧は 3 V 程度低下することが分かった。

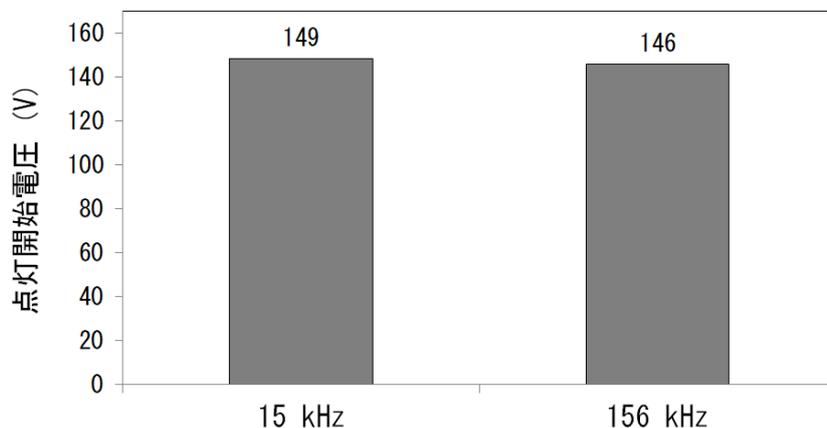


図 2-13 P1-1 の点灯開始電圧の周波数依存性

P1-1 に印可する矩形波の周波数を変更した際の放射照度の変化を図 2-14 に示す。図の放射照度は、15 kHz の放射照度で規格化した相対放射照度として示している。すべての周波数の矩形波の電圧は、200 V で測定した。図 2-14 から、矩形波の周波数を高くなるほど、放射照度が大きくなることが分かる。これは放電の回数が周波数に応じて多くなるためである。ただし、15 kHz の 10 倍以上の周波数である 156 kHz における放射照度は、4.5 倍程度しか上昇していない。このため、周波数による放射照度の変化は、周波数に比例せずに飽和傾向であることが分かる。

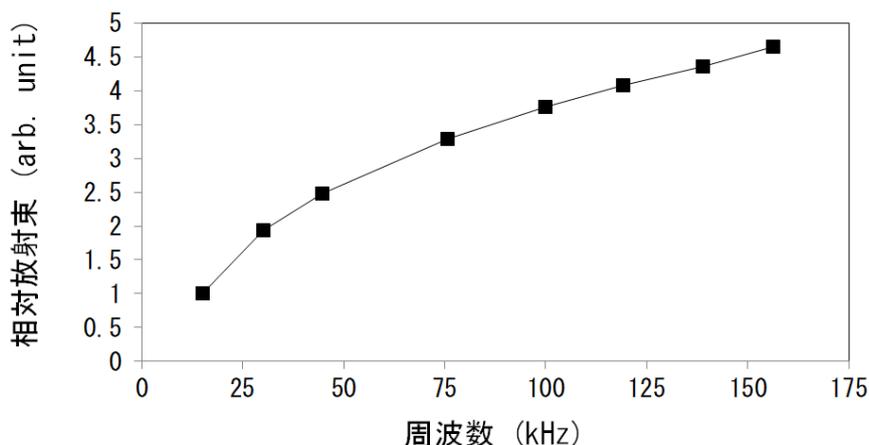


図 2-14 P1-1 の相対放射照度の周波数依存性

P1-1 に印可する矩形波の周波数を 15 kHz に固定し、電圧に対する発光効率の変化を測定した結果を図 2-15 に示す。放射照度が高かった 200 V の印可電圧においては、0.045% の発光効率であった。

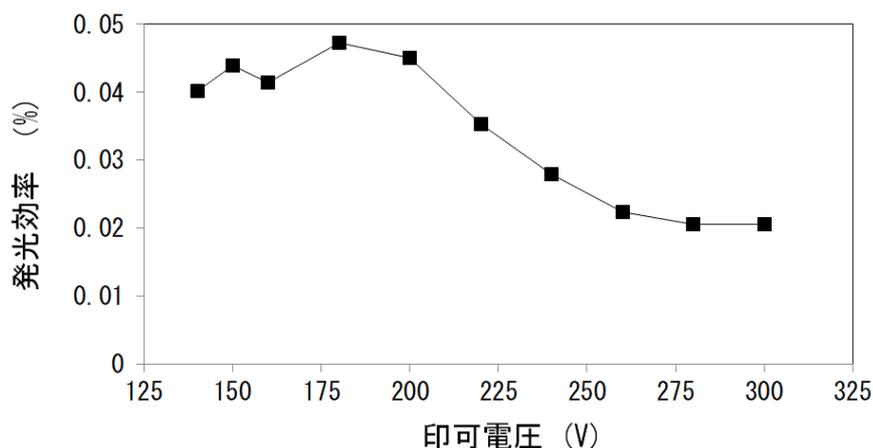


図 2-15 P1-1 の発光効率の印可電圧依存性 (15 kHz)

周波数を変更した際の相対発光効率の変化を図 2-16 に示す。図 2-16 の測定は電圧が 200 V の矩形波で測定を行い、縦軸は 15 kHz の発光効率で規格化して示した。図 2-16 から、周波数を高くするほど発光効率が低下することが分かった。さらに、周波数が 15 kHz の 10 倍以上の 156 kHz における相対発光効率は、0.5 倍程度であった。これは、156 kHz における放射照度が 4.5 倍程度しか高くならなかったこと一致している。

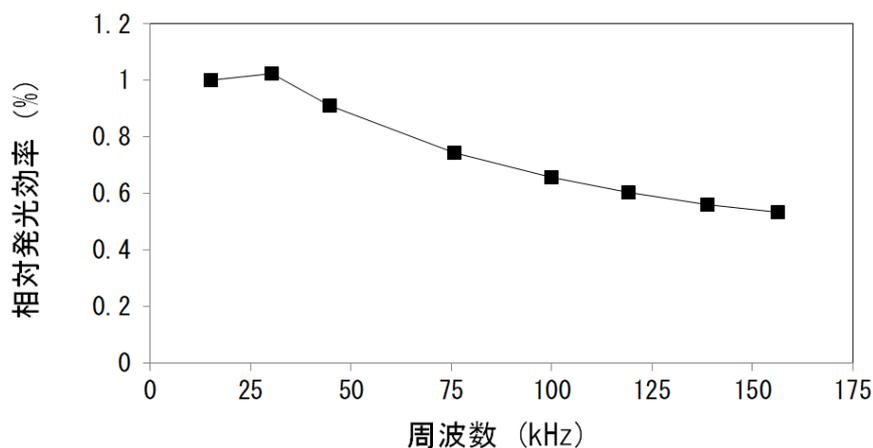


図 2-16 P1-1 の相対効率の周波数依存性

2.10. 2章のまとめ

本章では、面放電を用いた新しい面紫外発光光源の構造とその作製工程を提案し、この光源を実現できる構成材料の選定を実際に試作することで検討した。検討の結果、背面板と前面板にガラスとサファイアを用い紫外線蛍光体に MgO 粉体を用いることで、240 nm 付近にピークを持つ幅の広い紫外線を発する UV-C 型面紫外発光光源を実現することができた。さらに、積分球を用いた発光特性の測定により、試作した光源は、電圧が 200 V で周波数が 15 kHz の矩形波の電圧を印可した場合、1 辺が 2.5 cm の正方形の発光面からの全放射束が 0.18 mW、の紫外線を発することが分かった。また、この光源は周波数を高くすることで光源の全放射束を高くすることができるが、周波数に伴って効率が低下することが分かった。P1-1 の諸特性とその測定条件を表 2-6 にまとめる。なお、VUV 型面紫外発光光源は、UV-C 型面紫外発光光源から紫外線蛍光の工程を省くだけの差であるため、P1-1 と同じ構成材料と作製工程で VUV 型面紫外発光光源も実現できると考えられる。

表 2-6 P1-1 の諸特性とその測定条件

	P1-1 の特性	測定条件
点灯開始電圧 (V)	152	15 kHz
紫外線のピーク波長 (nm)	240	200 V、15 kHz
放射束 (mW)	0.18	
放射照度 (W/m ²)	0.29	
発光効率 (%)	0.045	

引用文献

- [23] 福本滋, 林弥史, 畑山智亮, 野口透, 伊吹淳章, “LaPO₄:Tb,Ce 系蛍光体 254nm 励起と 365nm 励起による発光特性の比較,” *照明学会誌*, 第 77 卷, 第 10 号, pp. 24-28, 1993.
- [24] W. Da-Wei, H. Shi-Hua, Y. Fang-Tian, T. Ye, “Scintillation properties of YPO₄:RE (RE=Ce³⁺, Pr³⁺ or Nd³⁺),” *Chinese Physics C*, 第 33 卷, 第 11 号, pp. 1019-1022, 2009.
- [25] M. Yao, R. Hall, W. Chen, D. P. Mohite, N. Leventis, N. Lu, J. Wang, K. J. Moon, H. Luo, H. Lu, “Luminescent LaF₃:Ce-Doped Organically Modified Nanoporous Silica Xerogels,” *Journal Of Applied Physics*, 第 113 卷, p. 013111, 2013.
- [26] K. Watanabe, T. Yanagida, K. Fukuda, A. Koike, T. Aoki, A. Uritani, “Portable Neutron Detector Using Ce:LiCaAlF₆ Scintillator,” *Sensors and Materials*, 第 27 卷, 第 3 号, pp. 269-275, 2015.
- [27] H. Tolner, “Fundamental Aspects of Exoemission in Plasma Display Panels,” *SID Symposium Digest of Technical Papers*, 第 38 卷, 第 1 号, pp. 1425-1429, 2007.

第3章 面紫外発光光源の特性向上の検討

3.1. 緒言

本章は、第2章で試作したUV-C型面紫外発光光源について、実用化に向けた特性の向上に取り組んだ結果を示す。試作したUV-C型面紫外発光光源(P1-1)は、紫外線の全放射束が0.18 mW、発光効率が約0.045%であった。一方、既存の紫外線LEDは、全放射束が数mW以上で発光効率が数%であるため、提案したUV-C型面紫外発光光源を実用に用いるには更なる発光特性の向上が必要である。

本章では、試作したUV-C型面紫外発光光源の電極構造、デバイス構造、放電ガスを変更することで発光特性の向上に取り組んだ内容を各節に分けて示す。

3.2. 電極構造の検討

3.2.1. 概要

電極構造は、放電の電界分布と電流に影響を与えるため、放電の強度や紫外線の生成効率に強く影響を与える。以下に、電極構造の主なパラメーターとその影響を説明する。

■ 電極間隔

2本の電極間の中で放電が発生する場合、電極間隔が放電の長さとなる。放電の電極付近は、放電が形成される領域であるため、真空紫外線を生成する効率が悪い。一方、電極と電極の間は、放電状態が安定に形成されている領域となり、真空紫外線を生成する効率が高くなる。電極間隔が広い場合、電極と電極の間の距離が長い場合真空紫外線の生成する効率は高くなるが、放電空間の電界強度が小さくなるため放電に必要な電圧は高くなる。

■ 電極幅

面バリア放電では、電極幅が広いほど放電時に流れる電流が多くなるため、紫外線源の発光出力が大きくなる傾向を持つ。また、点灯開始電圧も低下する傾向を持つ。

本節は、発光特性の向上のために、これら電極構造のパラメーターについて検討した結果について示す。

3.2.2. シミュレーションによる予測

電極構造の予備検討のため、事前に放電シミュレーションソフトにて電極間隔を変更した場合の効率向上効果の見積もりを行った。使用したソフトウェアは、パイオニア製の放電シミュレーションソフトを用いた[28]。このソフトでは、直方体のメッシュに分割したセル内部の各量(電位、電界、電子温度、粒子密度、壁電荷密度)の時間的变化や電極の電圧電流の時間変化、放電特性(壁電圧伝達曲線、放電電圧、紫外出力、紫外線効率、エネルギー収支)を求めることができる。特に、紫外線の発生に関わる放電で発生するイオンや励起状態、共鳴線の吸収等を正確に求めることができる。行ったシミュレーションは、計算時間

を短縮するため、対向放電の1次元モデルを用い、電子生成割合と真空紫外線の発生効率を計算した。図 3-1 に計算で使用した1次元モデルを、表 3-1 に計算で使用した3種類のパラメーターを示す。電極間隔は、基礎検討時の電極間隔である 0.1 mmとその10倍の間隔である 1 mmで計算を行った。放電ガスは、第2章で用いた Ne95% + Xe5%混合ガスで計算を行った。放電ガスをデバイス内に封入する全圧は、5 kPa と 20 kPa で計算を行った。誘電体の膜厚は、30 μm で計算を行った。各モデルの印加電圧は、250 V、300 V、400 V で固定して計算した。



図 3-1 計算で用いた1次元モデル

表 3-1 計算に使用したパラメーター

	電極間隔 (μm)	Xe 割合	全圧 (kPa)	印加電圧 (V)
1	100	5%	20	250
2	1000	5%	5	300
3			20	400

計算結果を図 3-2 に示す。図 3-2 の棒グラフの相対紫外線出力は、放電で発生する真空紫外線の強度を計算した結果であり、P1-1 の試作条件 (20 kPa、Xe 5%、100 μm) で規格化して示した。紫外線蛍光体を励起する真空紫外線の大きさを示す相対紫外線出力は、面紫外発光光源の発光出力に直接関係する値である。紫外線励起効率は、投入電力が Xe から放出される真空紫外線のエネルギーに変換される効率の計算結果を示している。これは、面紫外発光光源の発光効率に直接関係する値である。図から、放電時に生成される真空紫外線は、電極間隔を 100 μm から 1000 μm へ 10 倍することで、紫外線出力や発光効率が約 3 倍に向上していることが分かる。また、全圧が 5 kPa の場合は、発光効率のみが向上することが分かった。

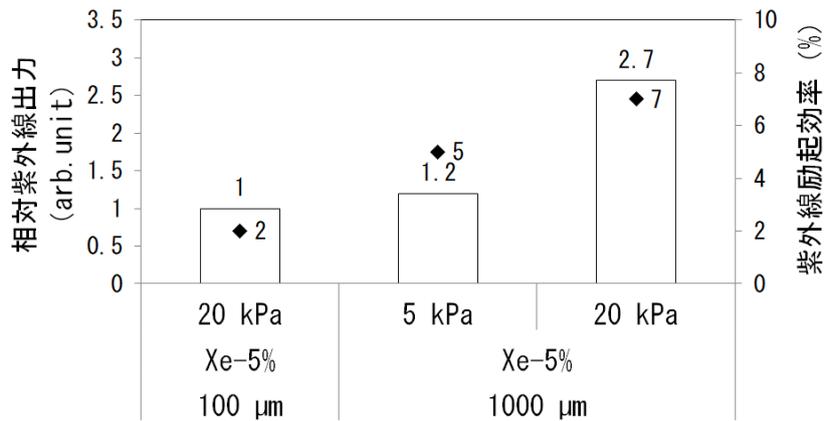


図 3-2 シミュレーションソフトによる計算結果

3.2.3. 光源の試作

シミュレーションソフトウェアを用いた計算結果から、電極間隔を広げることで面紫外発光光源の発光効率が3倍程度向上することが分かった。このため、新たに電極間隔を広げた楕形電極のネガフォトマスクを再設計した。設計した構造の詳細を表 3-2 に、概略図を図 3-4 に示す。新しく設計したマスクは、電極間隔を従来の 0.1 mm から 1 mm に広げた。電極幅は、素子内の電極面積低下による電流量の減少を抑制するため、0.2 mm から 0.5 mm に広げた。電極と電極の間は、放電が起こる領域（図 3-3 の灰色領域）と放電が起こらない非放電間隔がある。非放電間隔は、0.1 mm から 0.5 mm に変更した。図 3-4 に実際に試作に使用したマスクの構造を示す。

表 3-2 マスクの設計の詳細

試作内容	P1-1	新設計
電極間隔 (mm)	0.1	1
電極幅 (mm)	0.2	0.5
非放電間隔 (mm)	0.1	0.5
放電間隔数 (本)	34	8
有効放電面積 (mm ²)	425	400
電極面積 (mm ²)	170	200

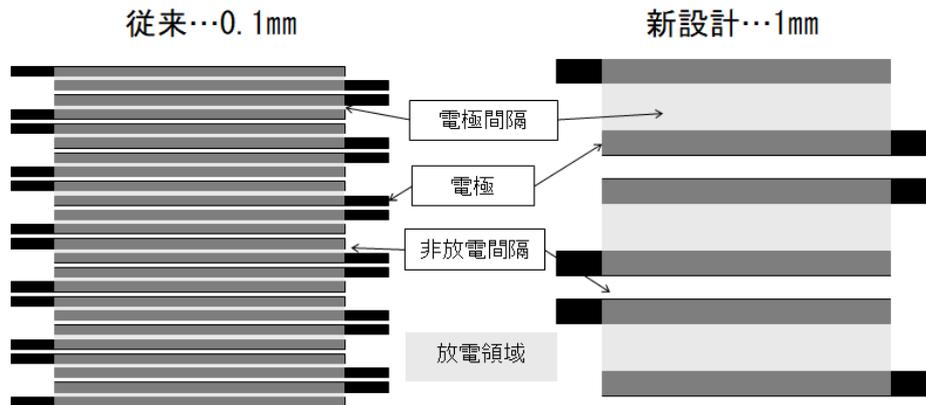


図 3-3 新設計のマスクと従来のマスクの比較図

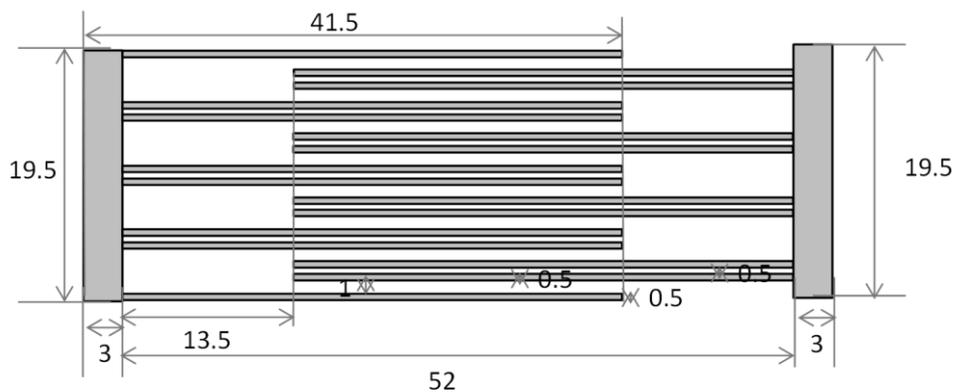


図 3-4 使用した新設計のマスク

新しく設計した図 3-4 のマスクを用いて電極間隔の広い UV-C 型面紫外発光光源 (P2-1) を試作し、発光特性を第 2 章で試作した P1-1 と比較した。放電ガスは、P1-1 と同じく、Ne が 95% で Xe が 5% の割合で混合した放電ガスを 20 kPa の圧力で光源に封入した。構成材料、構造、及び作製工程は、P1-1 の試作条件と同様に行った。

3.2.4. 試作した光源の評価結果

P1-1 と電極間隔を広げた新設計のマスクを用いて試作した光源 P2-1 の点灯開始電圧と放射束の比較を図 3-5 と図 3-6 に示す。図 3-5 から、電極間隔を 0.1 mm から 1 mm に広げることによって、点灯開始電圧が 100 V 以上上昇していることが分かった。図 3-6 の放射束の測定は、第 2 章で示した紫外測定用積分球システムを用いた。測定は、矩形波の周波数を 15 kHz に固定し、電圧変更しながら行った。放射束は、P1-1 が 200 V で 0.18 mW に対して、新設計のマスクの光源である P2-1 が 300 V で 0.63 mW であった。これは約 3.5 倍であり、図 3-2 の計算結果の 3 倍と同等の結果であった。

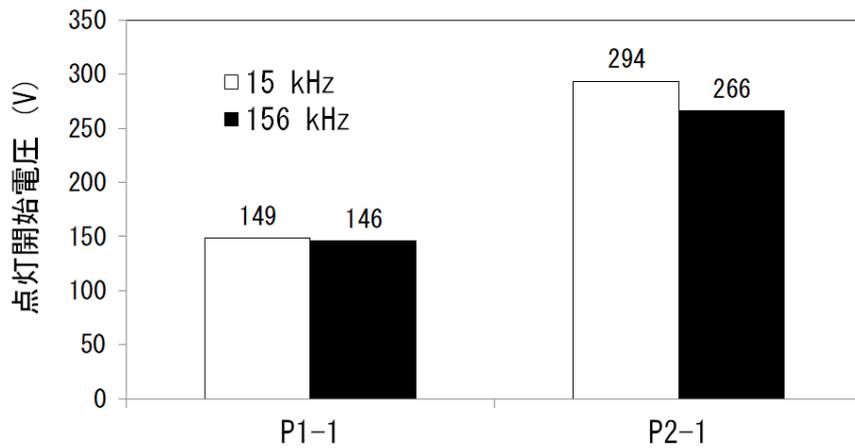


図 3-5 P1-1 (0.1 mm) と P2-1 (1 mm) の点灯開始電圧

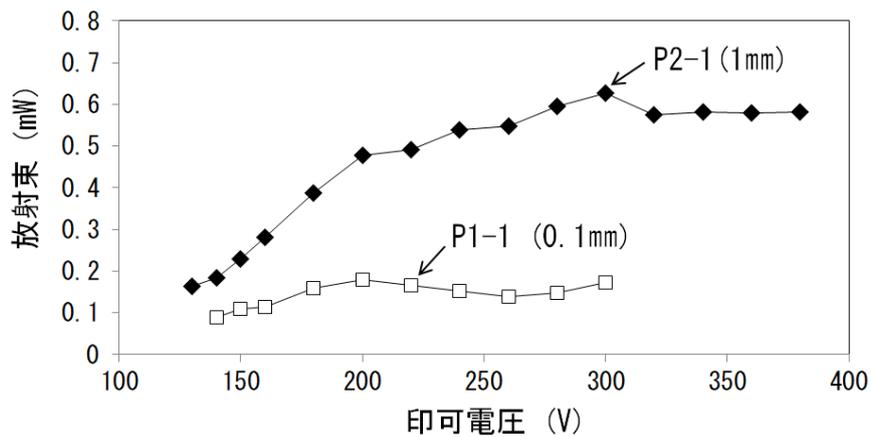


図 3-6 P1-1 (0.1 mm) と P2-1 (1 mm) の放射束

P1-1 と新設計のマスクの光源 P2-1 において、15 kHz と 156 kHz の周波数における各放射束と発光効率を図 3-7 に示す。図 3-6 でも示したように、15 kHz で測定した場合は、新設計のマスクの光源 (1 mm) の発光効率が P1-1 (0.1 mm) より約 3 倍程度向上していた。一方、156 kHz で測定した場合の発光効率は、P1-1 と新設計のマスクの光源が同程度であり、電極間隔を広げても向上効果がみられなかった。また放射束の向上率も 2 倍以下に低下した。

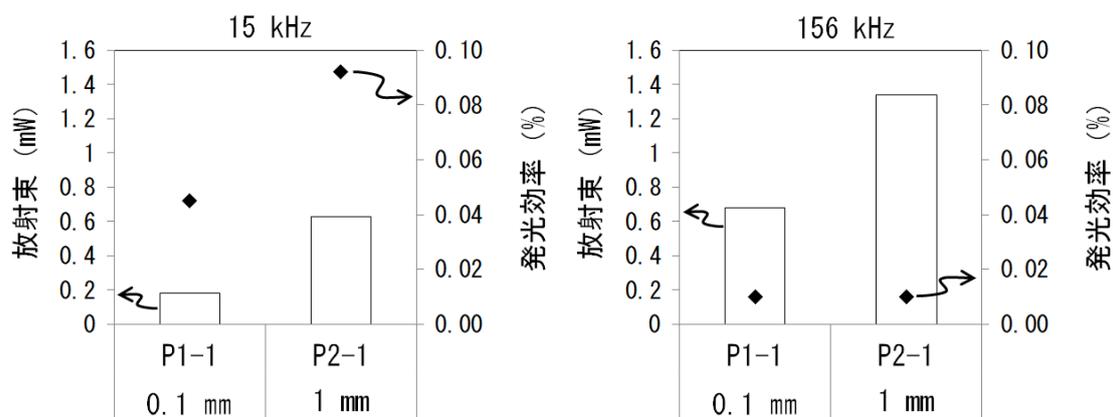


図 3-7 15 kHz (左図) と 156 kHz (右図) で測定した各光源の放射照度と発光効率

156 kHz の周波数で電極幅による発光効率の向上効果が表れない要因は、放電長が伸びることで放電形成に時間がかかるためであると考えられる。この考察を確認するため、図 3-1 のモデルと表 3-1 のパラメーターを用いた放電シミュレーションソフトにより、放電の形成時間を計算した。結果を図 3-8 に示す。図 3-8 の縦軸は、計算により得られた放電により発生した紫外線の強度を、横軸は電圧を印加した時間からの経過時間を示している。図 3-8 から、電極間隔が 0.1 mm の場合は、紫外線が発生して消えるまでに約 0.5 μsec 要している。一方、電極間隔が 1 mm 場合は 2 μsec から発光が始まり 3 μsec で消える。電極幅が 1 mm において、発光が始まる 2 μsec の時間は、放電が形成されるまでに必要な時間を示している。つまり、放電長が長くなることで、放電が形成されるまでの時間が大きくなることが計算結果から分かる。156 kHz の矩形波は、電圧の極性が入れ替わる時間間隔が約 3.3 μsec である。このため、電極間隔が 1 mm の場合、放電ガスが終了する前に次の放電が発生していると予想される。以上のように、電極間隔が 1 mm の場合は、放電時間が長くなるため、156 kHz の駆動電圧では不完全な放電状態になることで発光効率の向上効果が悪化したと考えられる。

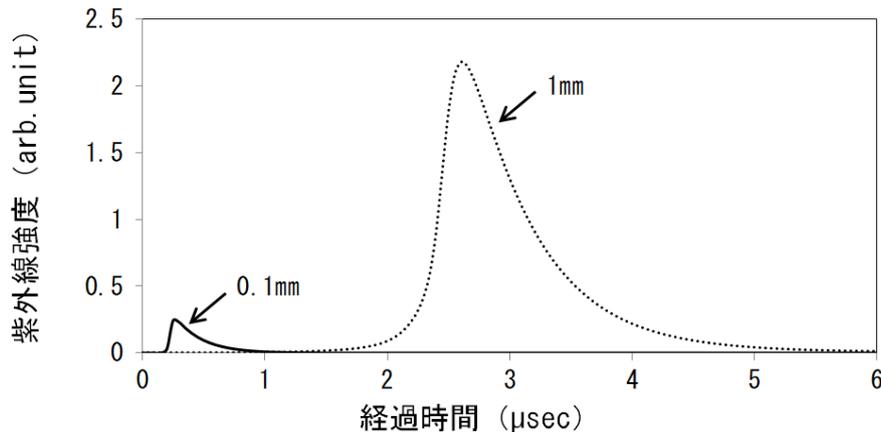


図 3-8 電極間隔を変更した際の放電の形成時間の計算結果

3.2.5. 電極構造の検討のまとめ

シミュレーションソフトを用いた計算結果から、電極間隔を従来の 0.1 mm から 1 mm に広げることで、光源の紫外線強度と発光効率を約 3 倍に向上できることが分かった。この計算結果を基に、電極の間隔を 0.1 mm から 1 mm に広げた光源を作製し、放射照度と発光効率を測定した。試作した光源の特性は、発光強度と発光効率が約 3 倍に向上し、計算結果と一致することを確認した。しかしながら、印加する矩形波の電圧の周波数を 15 kHz から 156 kHz に変更すると、発光効率の向上効果は無くなることが分かった。この要因を調べるため、放電が終了するまでの時間をシミュレーションソフトで計算した。この結果、1 mm の電極間隔では、放電が終わる前に矩形波の極性が変わり不完全な放電となるため、放射束や発光効率が悪化したと考えられる。

3.3. 反射型構造の検討

3.3.1. 概要

本節では、第 2 章で提案した UV-C 型面紫外発光光源の蛍光体層の構造を変更することで発光特性の向上に取り組んだ結果について示す。第 2 章で提案した構造と本節で新たに提案する構造を図 3-9 に示す。新しい構造は、前面板のみに紫外線蛍光体を形成した第 2 章で提案した構造（以下、透過型）に対して、さらに背面板にも紫外線蛍光体の厚膜を発光層と反射層として設ける構造（以下、反射型）となっている。この構造は、放電で発生する真空紫外線によって紫外線を発生させるため、従来損失となっていた電極側に照射される真空紫外線の利用効率を向上する効果があると考えられる。さらに、前面板側の発光層から電極側に発した紫外線も、紫外線蛍光体の厚膜で前面板側へ再度全反射することができるため、紫外線の取り出し効率を向上させる効果もあると考えられる。本節では、これらの効果を実証するために、実際に図 3-9 の構造の UV-C 型面紫外発光光源を試作し特性を評価した結果について示す。

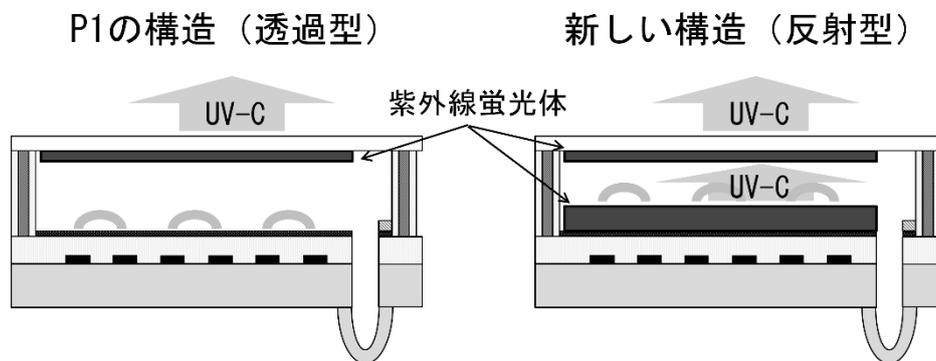


図 3-9 従来の構造と新しく提案した反射層を設けた構造

3.3.2. 光源の試作

新しく提案した反射型の構造の光源 (P2-2) を作製し、透過型である P1-1 の発光特性と比較した。背面板の紫外線蛍光体の厚膜は、保護膜を成膜した後、前面板と同様の方法で背面板に形成した。なお、背面板側の紫外線蛍光体の膜厚は、乾燥膜厚が 30 μm になるように形成した。放電ガスは、P1-1 と同様に、Ne95% + Xe5%混合ガスを 20 kPa の圧力で光源に封入した。構成材料、構造、及び作製工程は、P1-1 の試作条件と同様に行った。

3.3.3. 試作した光源の特性評価

第 2 章で試作した透過型の UV-C 型面紫外発光光源 (P1-1) と本節で試作した反射型の UV-C 型面紫外発光光源の P2-2 の点灯開始電圧、放射照度、発光効率を図 3-10、図 3-11、図 3-12 に示す。なお、この P2-2 光源は、矩形波の電圧が 300 V よりも高い電圧において誤放電が発生したため、300 V 以下で測定を行った。図 3-10 から、新しく提案した反射型の UV-C 型面紫外発光光源は、点灯開始電圧が 50 V 程度高くなることが分かった。この要因は、保護層である MgO が点灯開始電圧を下げる働きを持つため、紫外線蛍光体の下に保護層が隠れることで点灯開始電圧を下げる効果が小さくなったためと考えられる [29]。図 3-11 から、反射型の P2-2 は、矩形波の電圧が 300 V で 0.77 mW の放射束となることが分かった。この放射照度の値は、透過型の光源 (P1-1) と比べて約 4 倍の大きさとなる。また、反射型の光源は、測定範囲の電圧に対して飽和していない。これは、反射型により点灯開始電圧が上昇したため、飽和する電圧も上昇したと考えられる。図 3-12 から、反射型の光源の発光効率は、矩形波の電圧が 300 V で 0.063%であった。よって、反射型の光源の発光効率は、透過型の光源に比べて約 1.5 倍向上することが分かった。

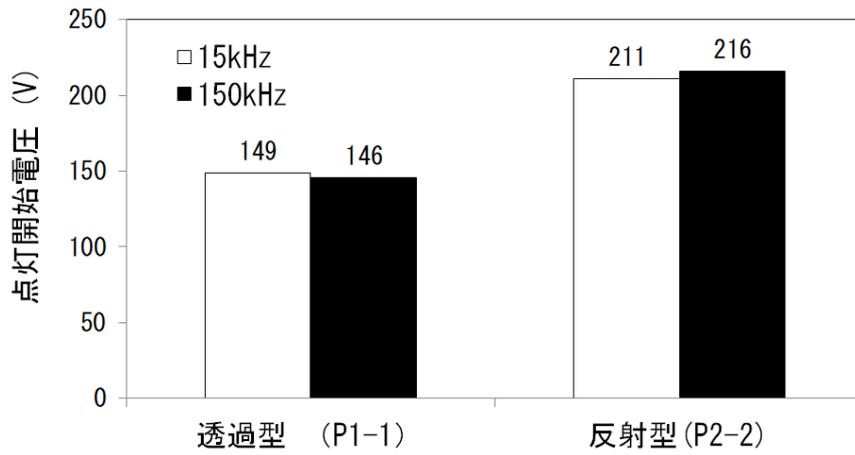


図 3-10 透過型の光源 (P1-1) と反射型の光源の点灯開始電圧

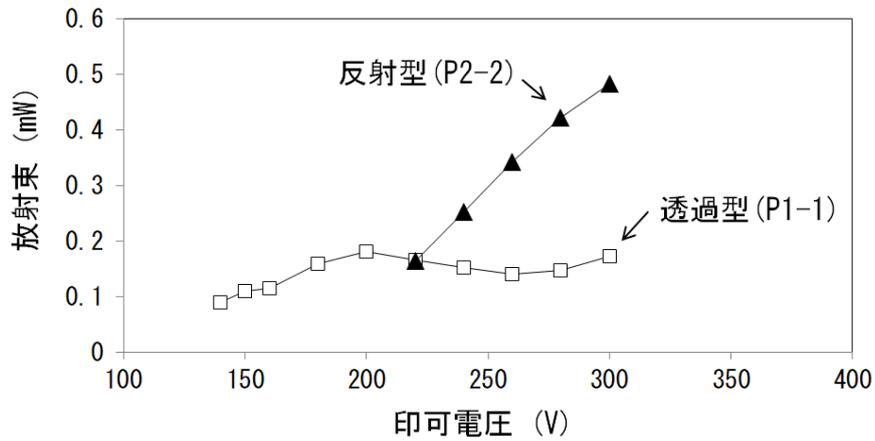


図 3-11 透過型の光源 (P1-1) と反射型の光源 (P2-2) の放射照度

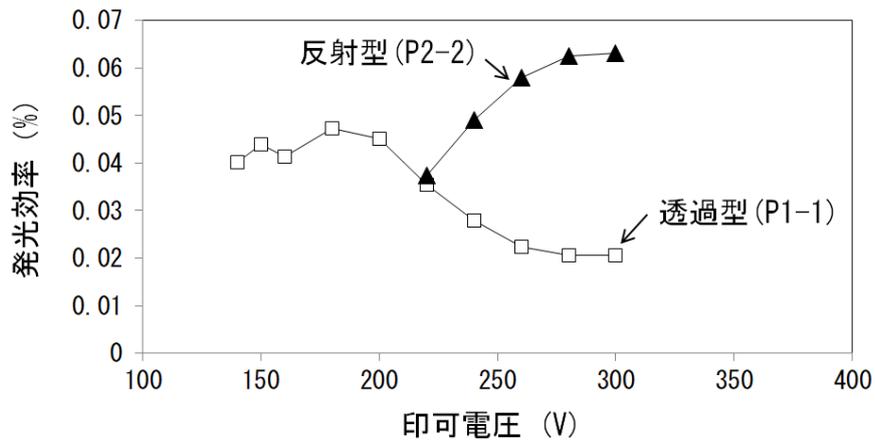


図 3-12 透過型の光源 (P1-1) と反射型の光源 (P2-2) の発光効率

3.3.4. 反射型構造のまとめ

本節では、放電により発生する真空紫外線の利用率を高めるために、紫外線蛍光体を背面板にも設けた反射型の面紫外発光光源を提案した。提案した光源の特性の向上効果を確認するため、反射型の光源を試作し、第2章で示した透過型の光源と特性の比較を行った。この結果、反射型の光源は、点灯開始電圧が約 50 V 上昇するが、放射束が約 4 倍、発光効率が約 1.5 倍向上することが分かった。

3.4. 光源の構造と放電ガスの検討

3.4.1. 概要

本節では、第2章で試作した UV-C 型面紫外発光光源の放電ガスの条件を変更することで発光特性向上に取り組んだ結果について示す。第2章で示した放電ガスの条件は、Ne95% + Xe5%混合ガスを 20 kPa の圧力で光源に封入した。しかし、放電ガスの条件は、電極と同様に、放電の強さや効率に大きく影響を与える。以下に、放電ガスの主な条件と光源の特性に与える影響を説明する。

- 放電ガスの混合比

第2章で試作した UV-C 型面紫外発光光源に使用した放電ガスは、Ne95% + Xe5%混合ガスを用いている。UV-C を発する発光層に用いる MgO 粉体は、バンドギャップが 7.8 eV と非常に大きく、真空紫外域の励起光が必要である。一方、Xe は、励起状態から基底状態に安定化する際に 147 nm と 172 nm の真空紫外線を発する。このため、MgO 粉体を発光させるためには Xe の放電で発生する真空紫外線が有効である。一方、Ne は、ペニング効果により点灯開始電圧を低下させる効果を持つ。一般的には、Ne と Xe の混合ガスを放電ガスとして用いた場合、Ne の割合が増えるほど点灯開始電圧が低下する傾向を持つ。しかしながら、Ne の割合が増えると Xe の割合が下がることになるため、発生する真空紫外線の発光強度が低下する傾向を持つ。

- 放電ガスの全圧

光源内に封入する放電ガスの全圧は、放電ガスの漏えいと安全性を保つため、大気圧以下にすることが必要である。光源に封入する放電ガスの全圧を上げた場合、空間中の放電ガスの密度が高くなるため、自由電子と放電ガスの衝突確率が上がり、紫外線の発生量が増加する。一方で、ある一定以上の全圧の場合は、自由電子が放電を形成するために必要な加速エネルギーを得る前に放電ガスに衝突しやすくなるため、点灯開始電圧が上昇する傾向を持つ。

今回は、前節での電極構造の検討と反射構造の検討に放電ガスの検討を組み合わせることで、UV-C 型面紫外発光光源の発光特性の向上効果を確認した。なお、使用する点灯回路の電圧の耐圧は 500 V であるため、UV-C 型面紫外発光光源の点灯開始電圧も 500 V 以下である必要がある。

3.4.2. 光源の試作

P1-1 から放電ガスの条件、電極構造、反射型の構造を変更した光源を試作した。電極構造は、図 3-3 で示した電極間隔が 0.1 mm の従来のマスクと電極間隔が 1 mm の新設計のマスクを用いて試作した。放電ガスは、Ne95% + Xe5% 混合ガスと、Xe のみのガス (Xe100%) を用いた。光源に封入する放電ガスの圧力は、7 kPa と 20 kPa と 60 kPa を検討した。紫外線蛍光体の構造は、透過型と反射型を検討した。試作した光源の作製条件を表 3-3 に示す。

表 3-3 試作した光源の条件

試作内容	P1-1	P2-3	P2-4	P2-5	P2-6	P2-7	P2-8
構造	透過型		反射型				
電極間隔(mm)	0.1	1	0.1	1	0.1		1
全圧(kPa)	20			60	20	60	7
放電ガス	Xe5% + Ne95%				Xe100%		

3.4.3. 試作した光源の特性評価

試作した光源の点灯開始電圧、放射照度、及び発光効率を図 3-13、図 3-14、及び図 3-15 に示す。なお、P2-7 (反射型、電極幅 0.1 mm、放電ガス圧 60 kPa、Xe100%) は、点灯回路の電圧を 500 V に設定しても点灯できなかった。図 3-14 と図 3-15 の発光特性は、500 V 以下の電圧で放射束が最大値となる電圧での値を示した。図 3-13 から、試作した光源の点灯開始電圧は、いずれの変更点においても放電開始電圧が P1-1 よりも高くなっていることが分かる。図 3-14 から、P2-5 (反射型、電極幅 1 mm、放電ガス圧 60 kPa、Xe5%+Ne95%) の条件が最も放射束が高く、矩形波の電圧が 500 V の時に 13.26 mW であった。これは P1-1 から約 73 倍向上した。また図 3-15 から、P2-5 の効率は 0.370% であり、P1-1 の発光効率から約 8 倍向上した。

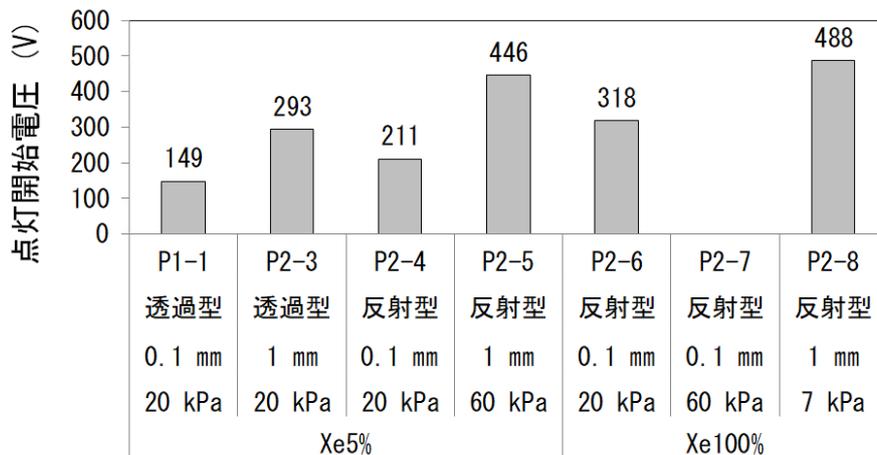


図 3-13 試作した光源の点灯開始電圧

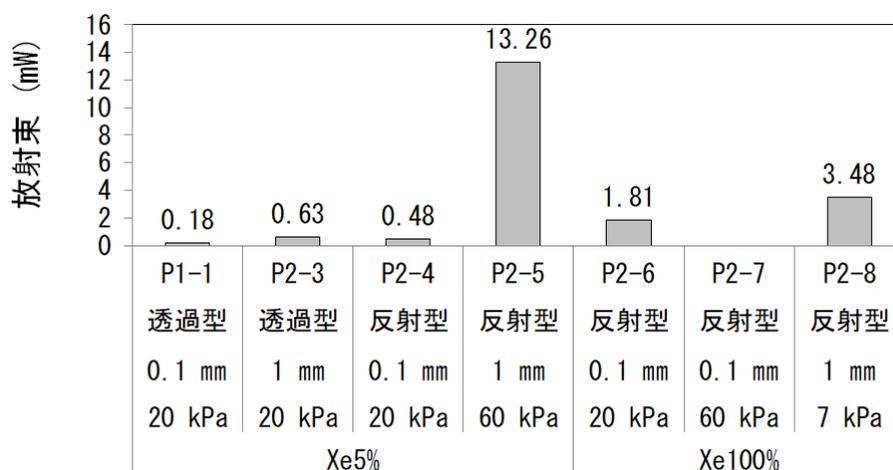


図 3-14 試作した光源の放射照度

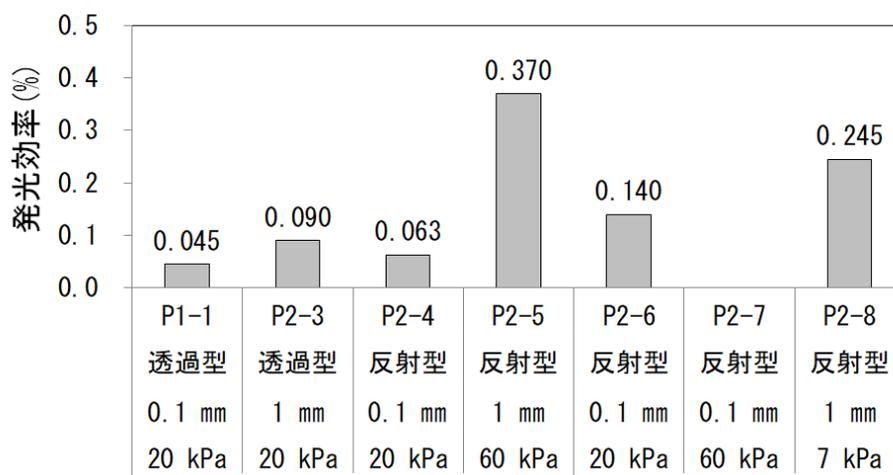


図 3-15 試作した光源の発光効率

ここで、最も放射束が高かった P2-5 について、周波数が 15kHz における放射束と効率の電圧依存性を図 3-16 と図 3-17 に示す。放射束は電圧に対して単調に増加している。また効率は印可電圧が高いほど低下する傾向を持つ。

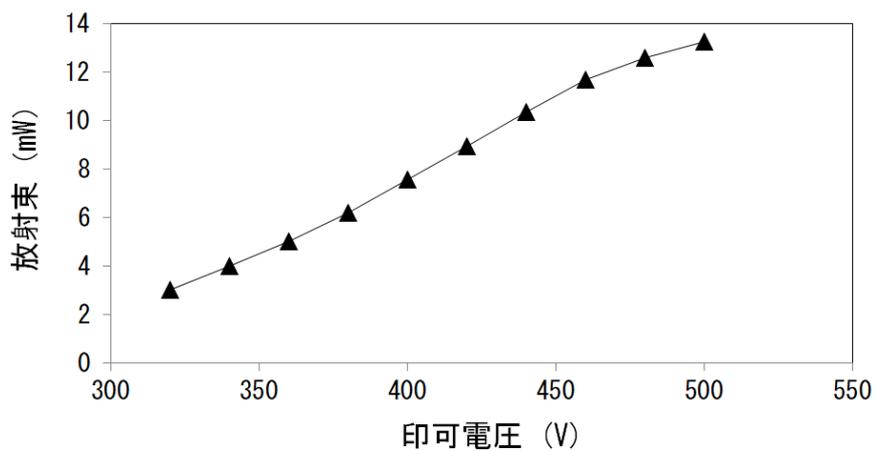


図 3-16 P2-5 の放射束の電圧依存性

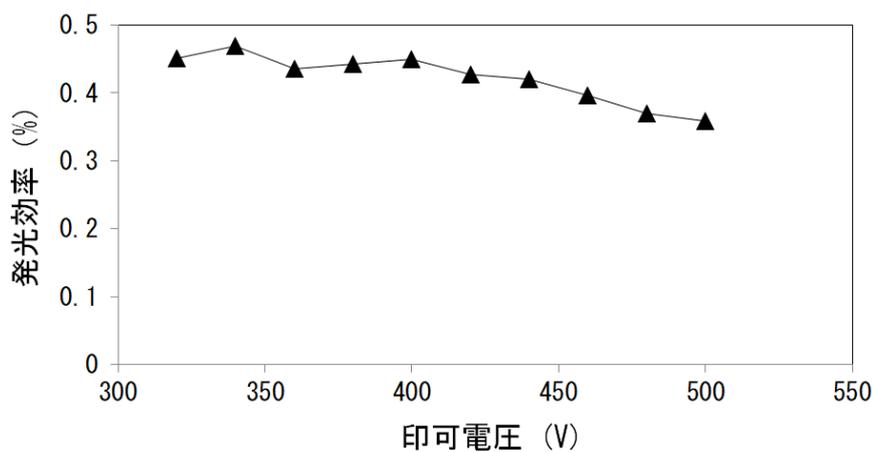


図 3-17 P2-5 の発光効率の電圧依存性

3.4.4. 光源の構造と放電ガスのまとめ

面紫外発光光源の発光特性を向上させるために、電極の構造、光源の構造、放電ガスの条件を変更した UV-C 型面紫外発光光源を試作し、特性の評価を行った。この結果、第 2 章で試作した P1-1 と比べて放射束が 73 倍、発光効率が約 8 倍に向上した。今回試作した光源の中で最も放射束が高かった光源について、P1-1 からの変更条件と特性向上効果の比較を表 3-4 にまとめる。

表 3-4 電極構造・パネル構造・放電ガスの検討結果による特性向上効果

	P1-1	P2-5	変化量
放電ガス種	Xe5%+Ne95%	Xe5%+Ne95%	—
放電ガス全圧 (kPa)	20	60	—
電極間隔 (mm)	0.1	1	—
構造	透過型	反射型	—
点灯開始電圧 (V)	149	446	+297
放射束 (mW)	0.18	13.26	約 32 倍
放射束最大電圧 (V)	200	500	—
発光効率 (%) (放射束最大電圧時)	0.045	0.37	約 8 倍

3.5. 試作した UV-C 型面紫外発光光源と既存の光源のとの比較

3.5.1. 概要

本節では、第 3 章で試作した放射照度が最も高かった UV-C 型面紫外発光光源 (P2-5) が既存の UV-C を発する紫外線光源の発光特性と比較して遜色がないかを確認するため、既存の紫外線光源の P2-5 の発光面と同一の面積から照射される放射束と分光放射照度を比較した結果について示す。

3.5.2. 各光源の測定法

測定に用いた紫外線光源は、大きさや形状がそれぞれ異なる。このため、同じ発光領域からの特性を比較するために、1 辺が 25 mm の正方形の開口がある金属ケースに開口部が各光源の発光領域に接するように格納した。UV-C 型面紫外光源 P2-5 に印可する矩形波の電圧は 500 V で周波数は、15 kHz、30 kHz、45 kHz で行った。比較した既存の紫外線光源の外観写真を図 3-18 に示す。各光源は、UV-C 型面紫外光源 P2-5 (a)、低圧水銀ランプ (GL-4、東芝) (b)、Xe エキシマランプの内部に紫外線蛍光体を形成した蛍光エキシマランプ (UXFL-UST10L70-13A, ウシオ) (c)、UV-C 紫外線を 9 チップ配置した市販の紫外線 LED モジュール (TKG-3024-8300, DOWA) (d) である紫外線 LED は、120 mA の電流制限をかけて電圧を印可した。測定は、第 2 章で示した紫外測定用積分球システムを用い、積分球の測定用開口部と金属ケースの開口部との形状を合わせるように密着させて測定した。

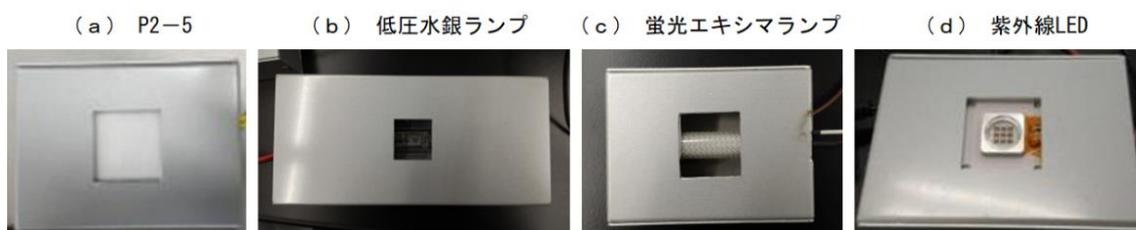


図 3-18 比較した紫外線光源の外観写真

3.5.3. 測定結果

各光源を点灯させて放射束を測定した結果を図 3-19 に示す。図 3-19 から、試作した UV-C 型面紫外発光光源は、45 kHz の矩形波の電圧で点灯させた場合、放射束は 26.9 mW であり、UV-C 領域の紫外線 LED と同等以上の発光出力を持つことが分かった。一方、低圧水銀ランプは、41.1 mW でさらに高い紫外線出力であることが分かった。このため、低圧水銀ランプの代替として使用されるには、さらなる出力の向上が必要であると考えられる。

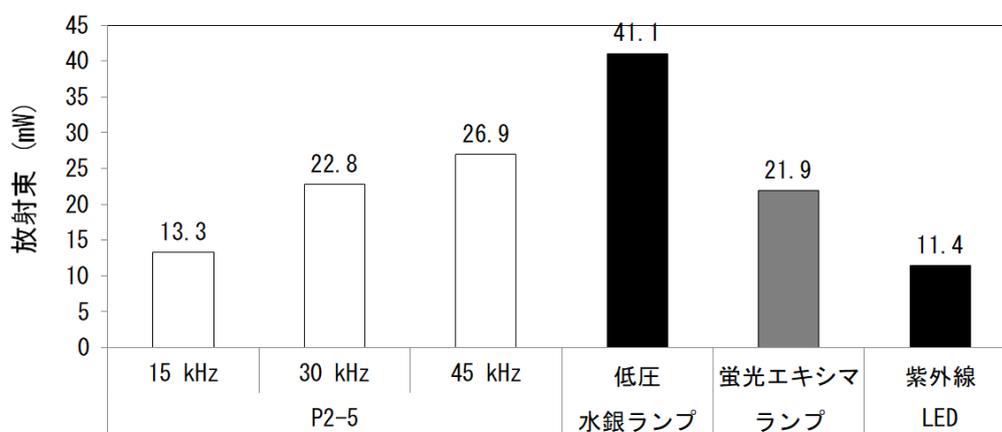


図 3-19 各光源の放射束

各光源の相対分光放射束を図 3-20 に示す。図 3-20 の縦軸は、分光放射束を最大値で規格化して示している。図から、各光源は発光分光分布が異なることが分かる。試作した P2-5 は、低圧水銀ランプや紫外線 LED よりも短い波長の紫外線であることが分かった。また、P2-5 が発する紫外線の分光分布は、低圧水銀ランプや紫外線 LED よりも半値幅が広いことが分かった。

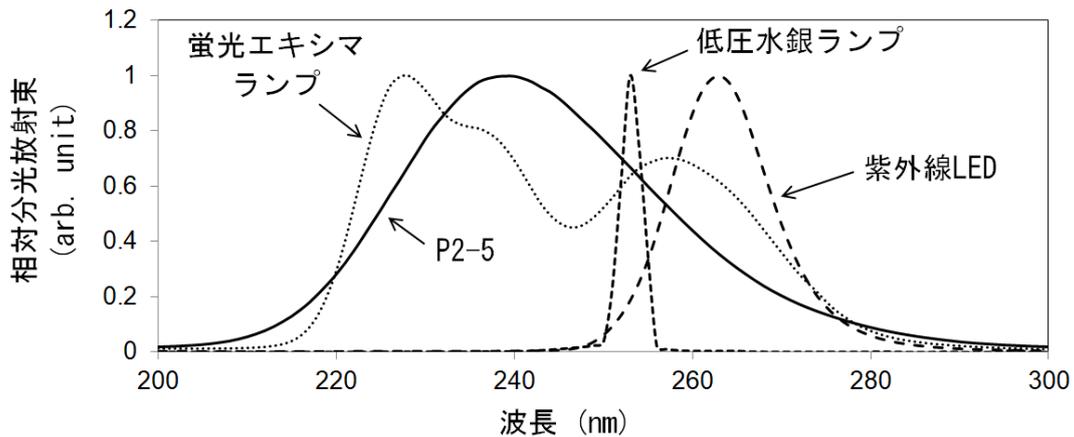


図 3-20 各光源の相対分光放射束

3.5.4. 既存の光源のとの比較のまとめ

本節では、試作した UV-C 型面紫外発光光源と市販されている既存の紫外線光源の発光特性を比較し、試作した UV-C 面紫外発光光源の実用性を確認した。既存の紫外線光源は、低圧水銀ランプ、蛍光エキシマランプ、紫外線 LED を測定した。測定装置には、紫外測定用積分球システムを用い、1 辺が 25 mm 角の正方形の開口部から放射される各光源の放射束と分光放射束を測定した。測定の結果、試作した面紫外発光光源は、低圧水銀ランプより約 3 割低い放射束であり、発光出力をさらに改善する必要があると考えられる。また、試作した面紫外発光光源の分光放射束は、低圧水銀ランプや紫外線 LED よりも短い波長の紫外線を多く含んでいることが分かった。

3.6. VUV 型面紫外発光光源の構造と特性

3.6.1. 概要

面紫外発光光源は、図 2-1 に示した放電空間内部に紫外線蛍光体を設けない構造にすることで、放電により発生する真空紫外線を光源の外部に発する VUV 型面紫外発光光源を実現できる。本節では、VUV 型面紫外発光光源を作製し、その特性を測定した結果について示す。

3.6.2. VUV 型面紫外発光光源の試作

試作した面紫外発光光源である P2-9 は、P2-5 で紫外線蛍光体を設けない以外、同じ構造と放電ガスの条件で作製した。作成方法も P2-5 と同様に行った。

3.6.3. 特性の測定

試作した VUV 型面紫外発光光源である P2-9 は、真空紫外分光器 (234/302, McPherson) と分光用検出器 (iDUS416, Andor) により発光スペクトルを測定した。測定は、真空紫外線

が酸素に吸収されるのを防ぐために、窒素雰囲気チャンバー内で行った。また、VUV型面紫外発光光源の真空紫外線の光量を測定するため、147 nm用の真空紫外線用照度計（C9536、H9535-147、Hamamatsu photonics）を用い、照度計のセンサー受光部を光源の発光面から2 cm離れた際の紫外線照度を測定した。照度計のセンサーの最大値を1とした時の相対波長感度を図3-21に示す。光源に印加する矩形波は、周波数を15 kHzと30 kHzと45 kHzとし、電圧を280 Vから500 Vまで20 Vずつ変更して測定した。測定は、窒素雰囲気に置換したチャンバー中で行った。

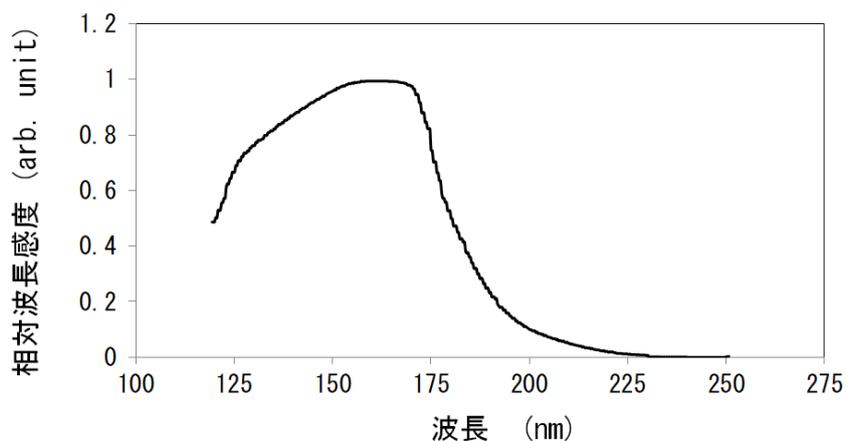


図 3-21 真空紫外線用照度計のセンサー受光部の相対波長感度

3.6.4. 測定結果

P2-9の発光スペクトルの測定結果を図3-22に示す。P2-9の最大強度の波長はXeの共鳴線と考えられる147 nmであるが、Xeの分子線だと考えられる172 nmを中心とした幅広い紫外線も存在した。よって試作したP2-9は複数の波長の真空紫外線を発する複波長光源であることが分かった。

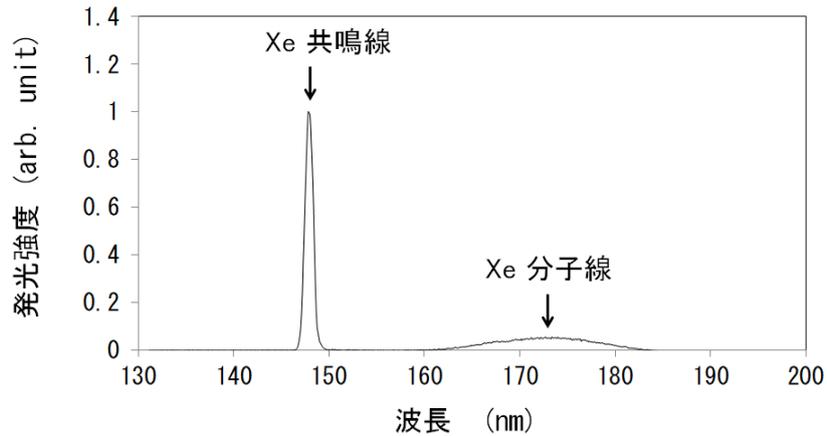


図 3-22 VUV 型面紫外発光光源 (P2-9) の発光スペクトル

P2-9 の印可電圧と矩形波の周波数を変更した際の紫外線照度の関係を図 3-23 に示す。図から、印可電圧を高くすると照度は上昇傾向を持つことが分かった。また、周波数を高くするほど紫外線照度が高くなることが分かった。P2-9 の紫外線照度は、周波数が 15 kHz で電圧が 400 V の矩形波を印可した場合、真空紫外線照度計の値で $4.2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。ただし、この照度計の波長感度は、図 3-21 で示したように、172 nm にも 147 nm の半分程度の感度になっている。さらに、この照度計が 147 nm のみの単波長光源で校正されている。よって、複波長光源である P2-9 を測定した紫外線照度の値は、この照度計が 172 nm の領域の紫外線が正確に測定できないため、実際の真空紫外線の紫外線照度より小さく表示されると考えられる。

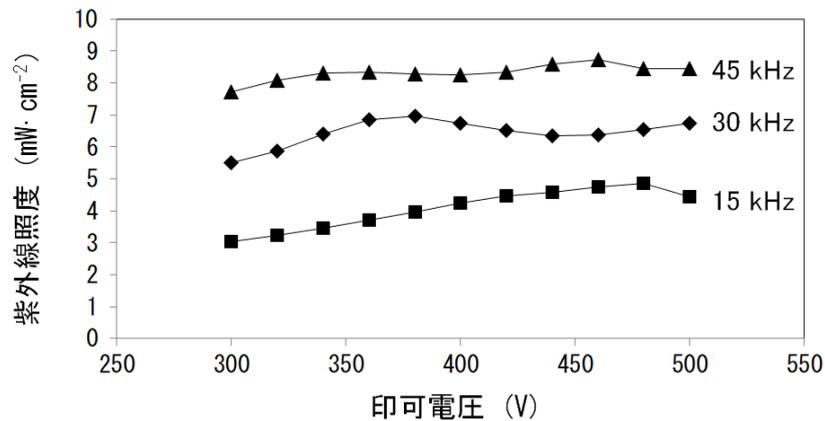


図 3-23 VUV 型面紫外発光光源 (P2-9) の印可電圧と紫外線照度の関係

3.6.5. VUV 型面紫外発光光源のまとめ

本節では、P2-5 とほぼ同構造の VUV 型面紫外発光光源を試作し、発光スペクトルと紫外線照度を測定した。発光スペクトルの測定結果から、試作した VUV 型面紫外発光光源である P2-9 は、147nm の鋭いピークと 172nm の幅広い真空紫外線を発する複波長の真空紫外線光源であることがわかった。また、P2-9 を 147nm 用の紫外線照度計で測定した場合、周波数が 15 kHz で電圧が 400 V の矩形波において $4.2 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ であった。ただし、この値は、実際の紫外線照度より小さく表示されると考えられる。

3.7. 3 章のまとめ

本章では、第 2 章で試作した UV-C 型面紫外発光光源の特性の向上のために、光源の構造や放電ガスの条件について検討を行った。その結果、発光層の構造、電極構造、放電ガスの封入圧力を変更することで、放射束が 0.18 mW から 13.26 mW に、発光効率が 0.045% から 0.37% に向上することができた。ただし、この放射束の値は、既存の紫外線光源である低圧水銀ランプより低い値であるため、低圧水銀ランプの代替として用いるには更なる向上が望ましいことが分かった。また、UV-C 型面紫外発光光源の分光放射束は、低圧水銀ランプの紫外線よりも短い波長の紫外線を多く含んでいることが分かった。さらに、検討後の UV-C 型面紫外発光光源から紫外線蛍光体を除いた VUV 型面紫外発光光源を試作し、特性を確認した。発光スペクトルの測定結果から、試作した VUV 型面紫外発光光源は、147 nm の鋭いピークと 172nm の幅広い真空紫外線を発する複波長光源であることを確認した。

引用文献

- [28] 皆川登, 阿部裕之, “PDP 放電シミュレータの開発,” *PIONEER R&D*, 第 18 巻, 第 2 号, pp. 56-69, 2008.
- [29] T. Shinoda, H. Uchiike, S. Andoh, “Low-voltage operated AC plasma-display panels,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, 第 26 巻, 第 8 号, pp. 1163 - 1167, 1979.

第4章 試作光源の殺菌特性

4.1. 緒言

紫外線光源の主な使用用途の一つに、医療器具保管庫、食品の製造装置、飲料水等に用いられる紫外線殺菌が挙げられる。紫外線による殺菌効果の歴史は古く、1887年に Downes と Blunt が太陽光を当てると培地中の細菌が殺菌されることを発見したことから始まる。1903年に、Bernard と Morgan が 250 nm 付近の波長の紫外線が効率的に細菌を不活化できることを発見し、1910年にはフランスで飲料水の消毒に使用されるまで至っている [1]。

紫外線による主な殺菌のメカニズムは、DNA や RNA が紫外線を吸収することで変質し、細胞の複製能力が失われることにある。DNA は、アデニン、チミン、グアニン、シトシンの 4 つの塩基から構成されている。このうち、DNA のチミンが隣接する部分に紫外線が照射された場合、図 4-2 に示すように、2 つのチミンが結合しチミンダイマーが形成され、細胞を正しく複製することができなくなる。DNA の吸収スペクトルを図 4-1 に示すが、チミンダイマーの形成は DNA の吸収係数が大きい 260 nm 付近の紫外線で発生しやすい。このため、254 nm の紫外線を発する低圧水銀ランプは紫外線殺菌の光源として非常に適している。一方、大腸菌等の細菌は、生成されたチミンダイマーに UVA が照射されると細菌自身が持つ酵素によってチミンダイマーを乖離させる能力を持つ。この能力は、光回復効果と呼ばれている [1, 30]。

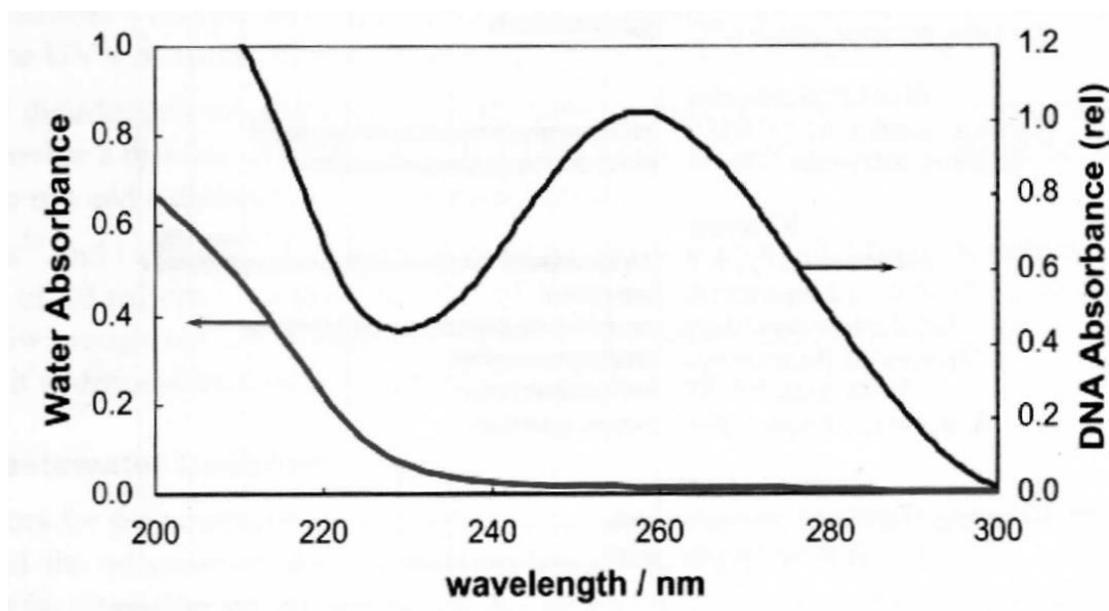


図 4-1 DNA と飲料水の吸収スペクトル

出典：James R. Bolton, Ultra Violet Applications Handbook, (2015)

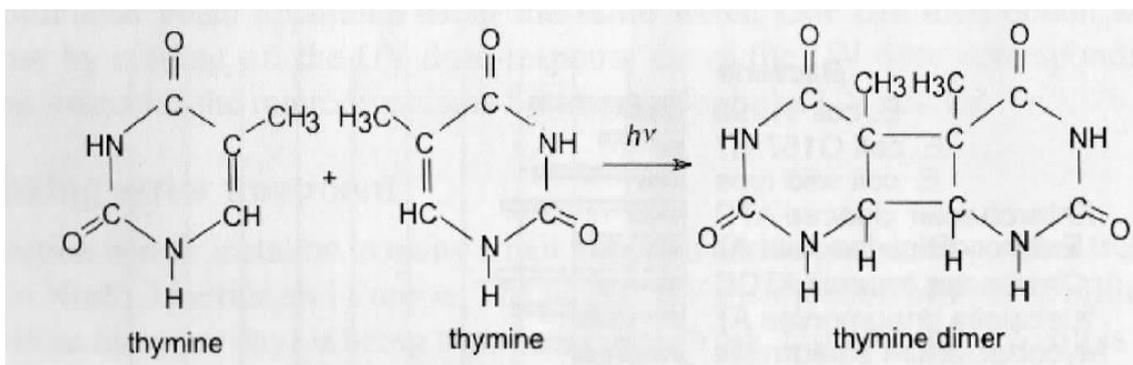


図 4-2 光化学応答によるチミンの 2 量化的概略図

出典：James R. Bolton, *Ultra Violet Applications Handbook*, (2015)

試作した UV-C 面紫外発光光源の分光放射束は、図 3-20 で示すように、低圧水銀ランプよりも幅が広く短い波長の紫外線の割合が多い。このため、試作した面紫外発光光源と低圧水銀ランプとが同じ紫外線量の紫外線を細菌に照射した場合、殺菌効果が低圧水銀ランプと異なる可能性がある。本章では、試作した UV-C 面紫外発光光源が紫外線殺菌用の光源として一般的な低圧水銀ランプと同等の殺菌効果が得られるかを確認するため、細菌の不活化効果を比較した結果について示す。

4.2. 実験方法

4.2.1. 試料の作製

紫外線による不活化効果を確認した細菌は、大腸菌ファージ Φ X174 と大腸菌 *E. coli* C を用いた。紫外線を照射する *E. coli* C の試料は、*E. coli* C を培養したペトリ皿から直径 1~2 mm 程度のコロニーを 1 つ採取し、液体培地を 10 mL 入れたバイアル瓶にて 37 °C、24 時間の培養を行った。その後、リン酸緩衝液を用いて 10000 倍希釈し、試料とした。 Φ X174 の試料は、液体培地中で高濃度に調整した Φ X174 をリン酸緩衝液で 10000 倍希釈し、試料とした。使用した液体培地とリン酸緩衝液の組成を表 4-1 と表 4-2 に示す。液体培地とリン酸緩衝液は、組成物を溶解して耐圧瓶に分注し、使用前にオートクレーブで 120 °C、30 min の条件下で滅菌操作を行った後に使用した。

表 4-1 液体培地の組成

培地の種類	試薬名	分量
液体培地	蒸留水	100 ml
	ポリペプトン	1 g
	酵母エキス	0.5 g
	塩化ナトリウム	0.5 g
	グルコース	0.15 g
	硫酸マグネシウム七水和物	0.02 g
	硫酸マンガン四水和物	0.005 g

表 4-2 リン酸緩衝液の組成

試薬名	分量
蒸留水	100 ml
リン酸二水素カリウム	0.02 g
塩化カリウム	0.02 g
リン酸水素二ナトリウム	0.115 g
塩化ナトリウム	0.8 g

4.2.2. 紫外線の照射方法

実験に用いた紫外線光源は、試作した UV-C 型面紫外発光光源 (P2-5) と市販の低圧水銀ランプ (GL5、東芝) を用いた。P2-5 は電圧 450 V、周波数 30 kHz で点灯させた。紫外線光源の試料への照射方法の構成を図 4-3 に示す。試料はペトリ皿に入れてその上から空気が入らないように石英ガラスで蓋をした。ペトリ皿の中にはスターラーを入れ、試料を攪拌しながら紫外線を照射した。光源はペトリ皿の 10 cm 直上に設置した。光源は、発光面積が 5 cm² となるように光源の発光領域を開口マスクで覆った。

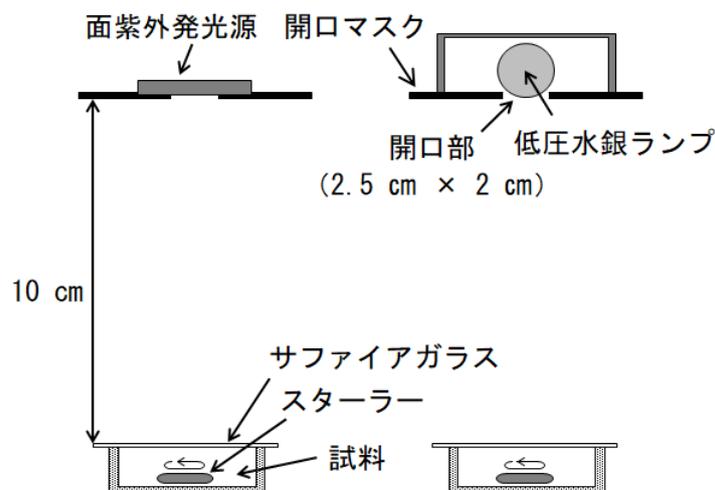


図 4-3 実験の構成

4.2.3. 不活化効果の評価方法

不活化効果は、紫外線を照射した試料を培養し、照射前後での菌量の減少割合を不活化効果として測定した。試料に照射される紫外線の照度は、都度、紫外線用照度計 (UVR-300, TOPCON) で測定した。不活化率の測定は、大腸菌 *E. coli* C においては混釈法にてコロニー数の測定を、大腸菌ファージ Φ X174 においては重層寒天培地法によりブラックの測定を行った。不活化率 S は以下の式により算出した。

$$S = \frac{S_I}{S_0} \quad \text{数式 4-1}$$

なお、 S_I は不活化後の試料濃度 ($\text{CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、または $\text{PFU} \cdot \text{mL}^{-1}$)、 S_0 は初期試料濃度 ($\text{CFU} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、または $\text{PFU} \cdot \text{mL}^{-1}$) である。

E. coli C の菌数確認のために行った混釈法の測定手順を示す。

- 1-1) 紫外線照射後の *E. coli* C の試料を 100000 倍まで 10 倍ごとにリン酸緩衝液で希釈し、1 mL ペトリ皿の中央に入れる
- 1-2) 溶解後に 45~50 °C に保温した下層寒天培地を 10 mL 程度ペトリ皿に流し入れる。
- 1-3) インキュベーターで 37 °C、24 時間の条件で培養を行う。
- 1-4) コロニーの測定を行う。この際、ペトリ皿上に 30~300 個のコロニーを形成したペトリ皿を用いて試料の大腸菌濃度の算出を行う。

大腸菌ファージ Φ X174 の菌数は、重層寒天培地法で測定した。以下に測定手順を示す。

- 2-1) 溶解後に 45~50 °C に保温した下層寒天培地を、ペトリ皿に 10 mL 程度注ぎ入れ、固化させる。
- 2-2) 上層寒天培地に 2 時間から 4 時間培養した大腸菌 *E. coli* C の菌液を 0.2 mL 入れる。
- 2-3) 紫外線照射後の大腸菌ファージ Φ X174 の菌液を 100000 倍まで 10 倍ごとにリン酸

緩衝液で希釈し、上層寒天に各菌液を 0.1 mL の入れて軽く振盪させた後、固化させた下層寒天培地に広げる

2-4) インキュベーターにて 37 °C、24 時間の条件で培養を行う。

2-5) 30～300 個のプラックを形成したペトリ皿を用いて試料のプラック濃度の算出を行う。

コロニー濃度及びプラック濃度は以下の式にて算出をした。

$$\text{大腸菌濃度(CFU} \cdot \text{mL}^{-1}\text{), フェージ濃度(PFU} \cdot \text{mL}^{-1}\text{)} = \frac{a}{V \cdot 10^{-x}} \quad \text{数式 4-2}$$

ここで、 a は大腸菌数(CFU)またはプラック数(PFU)、 V は試料量(mL)、 x は希釈倍率を示す。

測定に使用した培地の組成を表 4-3 に示す。

表 4-3 菌数の測定に使用した培地の組成

培地の種類	試薬名	分量
下層寒天培地	液体培地	100 ml
	寒天	1.1 g
上層寒天培地	液体培地	100 ml
	寒天	1.1 g
	塩化カルシウム	0.09 g

4.2.4. 紫外線量の算出

前述した紫外線照度計の受光センサーの波長感度は、低圧水銀ランプの 254 nm の紫外線を正確に測定できるように設計されている。よって、試作した面紫外発光光源である P2-5 にこの紫外線照度計を用いた場合、低圧水銀ランプと UV-C 型面紫外発光光源の紫外線の波長が異なるため、実際の紫外線照度は紫外線照度計が示す値と異なる。このため、各光源の紫外線がペトリ皿を照射する正しい紫外線量を KI/KIO₃ 化学光量計で測定し、紫外線照度計で表示される値の補正值を算出した。補正值の算出方法を数式 4-4 に示す。

$$\text{補正值 (-)} = \frac{\text{化学光量計による測定値(mW} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}}{\text{紫外線照度計の測定値(mW} \cdot \text{cm}^{-2}\text{)}} \quad \text{数式 4-3}$$

KI/KIO₃ 化学光量計は、KI/KIO₃ 溶液が紫外線に暴露されると分解生成物であるヨウ素イオン (I₃⁻) が生じることで溶液の色が変化することを利用して示す。

3-1) ペトリ皿の内径、水深を計測する。

3-2) 蒸留水 100 mL あたり、ヨウ化カリウム (KI) 9.96 g、ヨウ素酸カリウム (KIO₃) 2.14 g、四ホウ酸ナトリウム (Na₂B₄O₇ · 10H₂O) 0.381 g を溶かし、よく混ぜる。

3-3) 分光光度計を用いて、②で作成した溶液の 300 nm、352 nm における吸光度を測定す

る。その際、それぞれが概ね 0.58、0.02 であることを確認する。

- 3-4) 実験間の溶液の 352 nm 吸光度を測定する。
- 3-5) UV ランプの照度を UV 照度計で測定する。照度計の受光部の上に石英ガラスを置き、照度を測定する。石英ガラスの有無による照度への影響を調べる。
- 3-6) ガラスペトリ皿に十字攪拌子を入れ、溶液を注ぎ気泡が入らないように石英ガラスで蓋をする。溶液を注いだペトリ皿を紫外線照射装置に設置し、攪拌しながら紫外線を照射する。この時、照度を適宜チェックし、照度が安定していることを確認する。
- 3-7) 照射後は速やかに分光光度計で 352 nm 吸光度を測定する。
- 3-8) 照射時間を変えて、数回程度 3-6)、3-7) の作業を繰り返す。
- 3-9) 実験後の UV-C 平面紫外発光光源と低圧水銀ランプの照度を測定する。
- 3-10) 実験後の溶液の 352 nm 吸光度を測定する。
- 3-11) 各照射時間における吸光度の関係から回帰式を求め、紫外線照度を算出する。

紫外線照度の算出に用いる式を以下に示す。

$$[I_3^-] = \frac{A_{352}(\text{sample}) - A_{352}(\text{blank})}{\epsilon_{\text{complex}}} \quad \text{数式 4-4}$$

$$I_3^- = [I_3^-] \times V \quad \text{数式 4-5}$$

$$\text{Einstein} = \frac{I_3^-}{\Phi} \quad \text{数式 4-6}$$

$$E_p = \frac{\text{Einstein}}{\text{Area} \cdot t} \quad \text{数式 4-7}$$

$$U_\lambda = \frac{h \cdot c \cdot N_A}{\lambda} \quad \text{数式 4-8}$$

$$E = E_p \cdot U_\lambda \quad \text{数式 4-9}$$

ここで、 $[I_3^-]$ は I_3^- の体積モル濃度(M)、 $A_{352}(\text{sample})$ はサンプルの 352 nm 吸光度(cm^{-1})、 $A_{352}(\text{blank})$ はブランクの 352 nm 吸光度(cm^{-1})、 $\epsilon_{\text{complex}}$ は I_3^- のモル吸光係数($\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$)、 I_3^- は I_3^- のモル数(mol)、 V は容積(L)、**Einstein**は、光子のモル数(E)、 Φ は量子収率(-)、 E_p は光子照度($\text{E} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)、**Area**は照射面積(cm^2)、 t は照射時間(sec)、 U_λ は波長 λ (nm)の光子エネルギー($\text{J} \cdot \text{E}^{-1}$)、 h はプランク定数($\text{J} \cdot \text{s}$)、 c は光の速さ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)、 N_A はアボガドロ定数(mol^{-1})、 λ は波長(nm)、 E は照度($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)、である。

式 1 から式 6 までを整理し、得た式を以下に示す。

$$\frac{A_{352}(\text{sample}) - A_{352}(\text{blank})}{t} = \frac{\epsilon_{\text{complex}}}{h \cdot c \cdot N_A \cdot d} \cdot E \cdot \Phi \cdot \lambda \quad \text{数式 4-10}$$

ここで、 d は水深(cm)である。

数式 4-10 により、単一波長の紫外線照度は計算される。しかし、P2-5 は幅の広い分光分布をもつため、光源の照度を求めるためには各波長の照度を求め、積算する必要がある。

全体の照度を E_{all} とした場合の波長 λ における紫外線照度 E_λ は、P2-5の相対分光放射照度の相対度数 R_λ を以下の数式 4-11 で定義した場合、

$$\int_{200}^{300} R_\lambda d\lambda = 1 \quad \text{数式 4-11}$$

$$E_\lambda = E_{all} \cdot R_\lambda \quad \text{数式 4-12}$$

と表される。数式 4-10 及び数式 4-12 より、複数波長の紫外線照度は以下の数式 4-13 によって表される。

$$\begin{aligned} \frac{[A_{352}(\text{sample}) - A_{352}(\text{blank})]}{t} &= \frac{\epsilon_{\text{complex}}}{h \cdot c \cdot N_A \cdot d} \cdot \int E_\lambda \cdot \Phi_\lambda \cdot \lambda d\lambda \\ &= \frac{\epsilon_{\text{complex}}}{h \cdot c \cdot N_A \cdot d} \cdot E_{all} \int R_\lambda \cdot \Phi_\lambda \cdot \lambda d\lambda \end{aligned} \quad \text{数式 4-13}$$

ここで、 E_λ は波長 λ における紫外線照度($\text{W} \cdot \text{nm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$)、 Φ_λ は波長 λ における量子収率(-)、 E_{all} は全照度($\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$)、 R_λ は波長 λ における相対強度の相対度数(nm^{-1})である。

各波長の量子収率はGoldstein, Rabani らの論文で算出した値を用いた [31]。この論文に記載の各波長の量子収率 Φ を表 4-4 に示す。また表 4-4 に示した以外の波長の量子収率 Φ は、表 4-4 の値を用いて図 4-4 に示すように 2 点間の線形近似を取り、その近似式からそれぞれ算出した。その結果を図 4-5 に示す。

表 4-4 Goldstein, Rabani らの論文における各波長の量子収率 Φ

波長 (nm)	量子収率
214	0.93
220	0.98
228	0.87
240	0.88
254	0.68
260	0.54
270	0.44
284	0.3

出典: Goldstein S. and Rabani J., *J. of Photochem, and Photobiol. A: Chemistry*, 193, 1, 50-55 (2008)

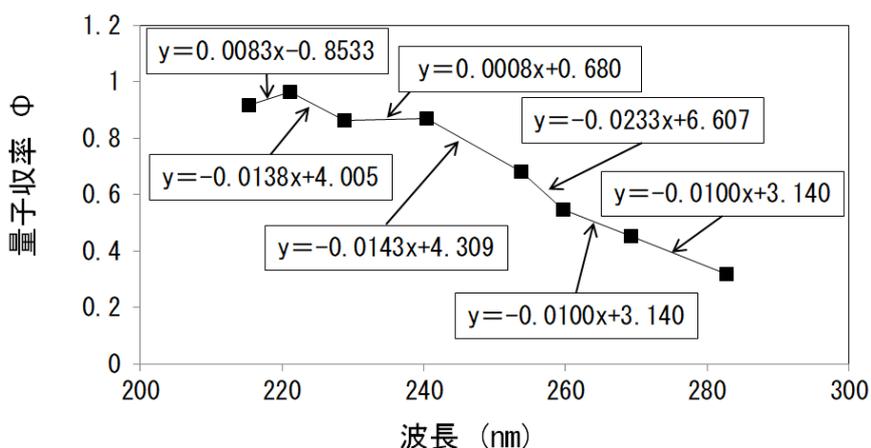


図 4-4 各波長の量子収率と各 2 点間の近似式

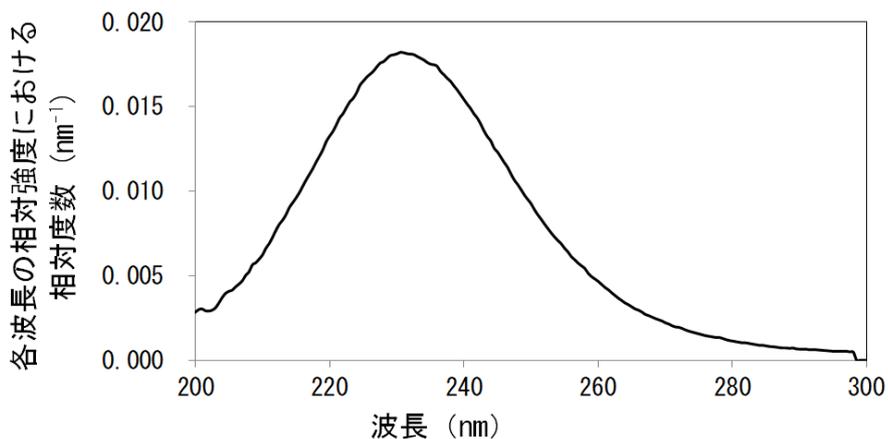


図 4-5 試作した面紫外発光光源 (P2-5) における各波長の相対強度における相対度数

KI/KIO₃ 化学線量計の算出に用いた定数等の数値を以下に示す。

表 4-5 照度算出に用いた定数

水深 (cm)	1.7
ランプ距離 (cm)	10
プランク定数 h (J·s)	6.6×10^{-31}
光の速さ c (cm·s ⁻¹)	2.997×10^{10}
アボガドロ定数 N_A (mol ⁻¹)	6.022×10^{23}
モル吸光係数 $\epsilon_{complex}$ (mol ⁻¹ ·cm ²)	2.763×10^7
$\int R_\lambda \cdot \Phi_\lambda \cdot \lambda d\lambda$ (cm)	1.882×10^{-5}

図 4-3 で示す実験の構成において、試料を KI/KIO₃ 溶液に置き換えて設置し、低圧水銀ラ

ランプの紫外線を照射した。KI/KIO₃ 化学線量計の測定結果から低圧水銀ランプの補正値を算出した結果を下記に示す。紫外線を照射した時間に対する KI/KIO₃ 溶液の 352 nm の吸光度の変化である $[A_{352}(\text{sample}) - A_{352}(\text{blank})]$ の結果を図 4-6 に示す。ここで、254 nm の量子収率 Φ_{254} は表 4-4 から、0.68 である。この量子収率を用いて化学線量計で算出された紫外線の照度は 0.1676 mW/cm² であった。一方、紫外線照度計で測定した照度は、0.194 mW/cm² であった。これらの値から、低圧水銀ランプの紫外線の補正値は 0.865 となった。

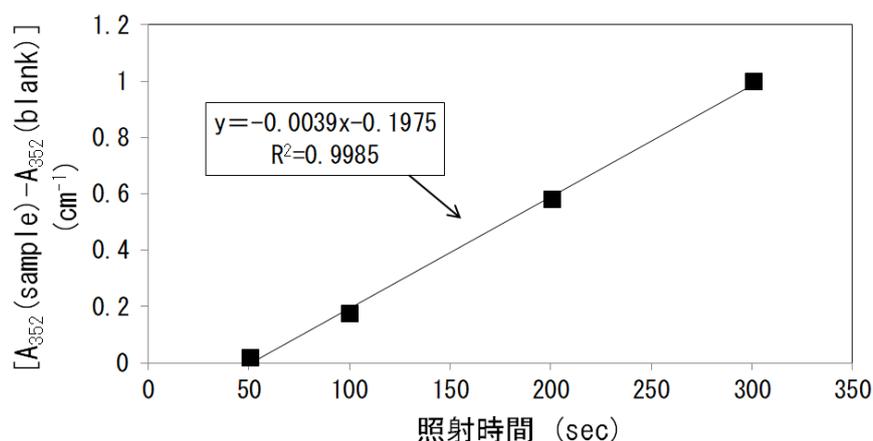


図 4-6 低圧水銀ランプにおける照射時間と吸光度の関係

試作した面紫外発光光源である P2-5 の補正値を算出した結果を下記に示す。P2-5 の紫外線を照射した時間に対する $[A_{352}(\text{sample}) - A_{352}(\text{blank})]$ の変化の結果を図 4-6 に示す。ここで、図 4-4 で示した各量子収率を数式 4-12 に用いて算出した化学線量計の紫外線の照度は 0.0532 mW/cm² であった。一方、紫外線照度計で測定した照度は、0.0368 mW/cm² であった。これらの値から、試作した面紫外発光光源である P2-5 の紫外線の補正値は 1.447 となった。なお、本実験の構成における P2-5 の紫外線照度は、低圧水銀ランプと比べ約 3 割 (0.0532/0.1676) の出力であった。

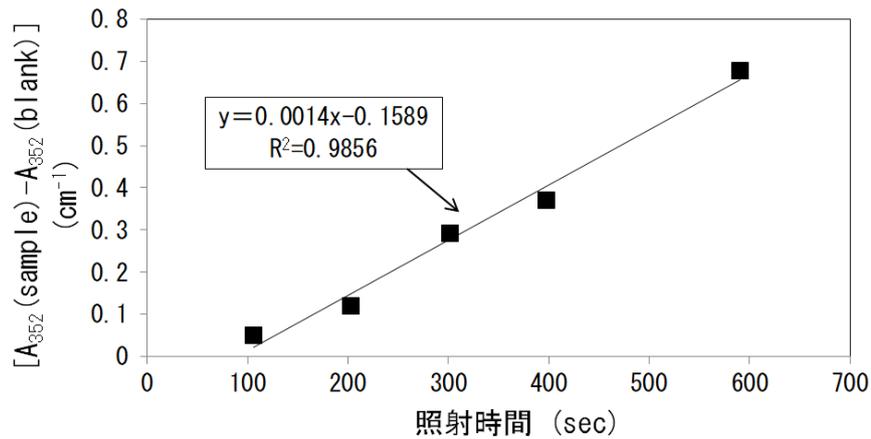


図 4-7 P2-5 における照射時間と吸光度の関係

4.3. 実験結果

低圧水銀ランプと P2-5 の紫外線を大腸菌ファージΦX174 の試料に照射時間を変えて照射した際の不活化効果の測定結果を表 4-6 と表 4-7 に示す。

表 4-6 低圧水銀ランプによる大腸菌ファージΦX174 の実験結果

照射時間 (sec)	溶菌班数 (PFU)		希釈倍数	ファージ濃度 (PFU·mL ⁻¹)	Log 生残率 S (-)
	測定値	平均値			
0	160	155.5	3	1.56 × 10 ⁶	0
	151				
10	262	256.5	2	2.57 × 10 ⁵	-0.78
	251				
20	242	249	1	2.49 × 10 ⁴	-1.8
	256				
30	46	51.5	1	5.15 × 10 ³	-2.48
	57				

表 4-7 UV-C 型面紫外発光光源 (P2-5) による大腸菌ファージΦX174 の実験結果

照射時間 (sec)	溶菌班数 (PFU)		希釈倍数	ファージ濃度 (PFU·mL ⁻¹)	Log 生残率 S (-)
	測定値	平均値			
0	148	152	3	1.52×10 ⁶	0
	156				
50	56	49	2	4.90×10 ⁴	-1.49
	242				
100	80	83	1	8.30×10 ³	-2.26
	86				
150	120	117.5	0	1.18×10 ³	-3.11
	115				

低圧水銀ランプと P2-5 の紫外線を大腸菌 E. coli C の試料に照射時間を変えて照射した際の不活化効果の測定結果を表 4-7 と表 4-8 に示す。

表 4-8 低圧水銀ランプによる大腸菌 E. coli C の実験結果

照射時間 (sec)	溶菌班数 (PFU)		希釈倍数	ファージ濃度 (PFU·mL ⁻¹)	Log 生残率 S (-)
	測定値	平均値			
0	37	39	4	3.90×10 ⁶	0
	41				
30	53	46.5	4	4.65×10 ⁵	0.08
	40				
60	201	185	3	1.85×10 ⁵	-0.32
	169				
90	36	33.5	2	3.35×10 ³	-2.07
	31				
120	132	133	0	1.33×10 ²	-3.47
	134				

表 4-9 UV-C 型面紫外発光光源 (P2-5) による大腸菌 E. coli C の実験結果

照射時間 (sec)	溶菌班数 (PFU)		希釈倍数	ファージ濃度 (PFU·mL ⁻¹)	Log 生残率 S (-)
	測定値	平均値			
0	49	50	3	5.00×10 ⁴	0
	51				
90	31	38	3	3.80×10 ⁴	-0.12
	45				
180	32	36.5	3	3.65×10 ⁴	-0.14
	41				
270	248	253.5	2	2.54×10 ⁴	-0.29
	259				
360	131	135.5	2	1.36×10 ⁴	-0.57
	140				
450	160	155.5	1	1.56×10 ³	-1.51
	151				

4.2.4 で得られた補正係数を用いて紫外線線量計の測定値から算出した紫外線量と、大腸菌ファージΦX174 と大腸菌 E. coli C の不活化効果の測定結果との関係を図 4-8 と図 4-9 に示す。

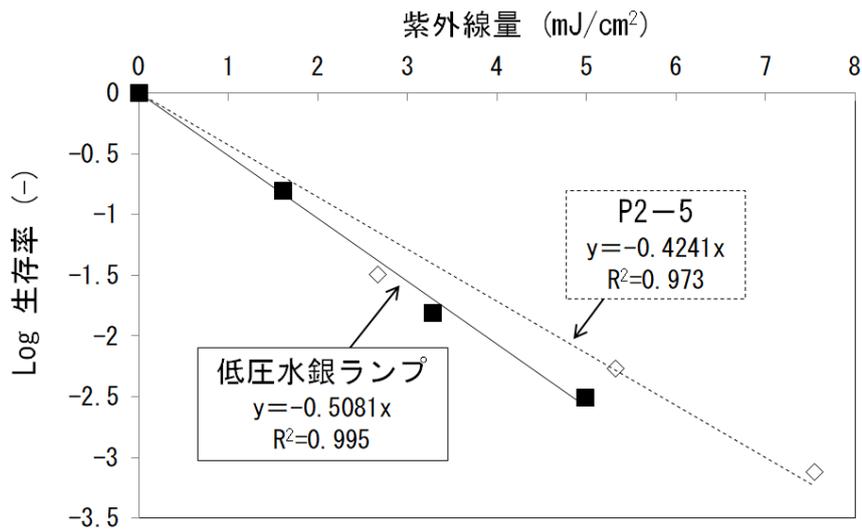


図 4-8 大腸菌ファージΦX174 における紫外線量と Log 生残率の関係

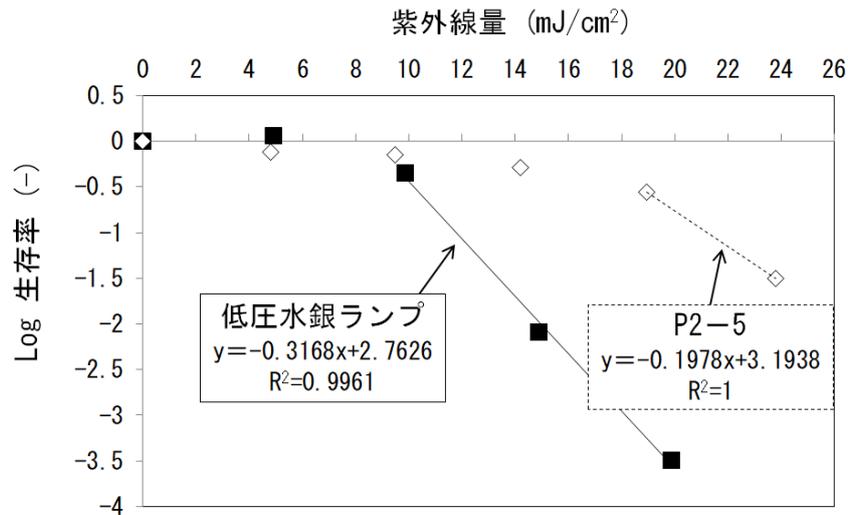


図 4-9 大腸菌 E. coli C における紫外線量と log 生残率の関係

大腸菌ファージΦX174 において同一の紫外線量で比較した場合、P2-5 の紫外線は低圧水銀ランプと比べて約 8 割の不活化効果であると考えられる。一方、大腸菌 E. coli C における不活化効果は、紫外線照射しても不活化効果が得られない領域を除いて回帰直線を引いた傾きで比較した。この場合、同一紫外線量で比較した結果、P2-5 の紫外線は低圧水銀ランプの紫外線と比べて 6 割程度の不活化効果であった。

4.4. 考察

実験の結果から、試作した UV-C 型面紫外発光光源である P2-5 の紫外線は、大腸菌 E. coli C と大腸菌ファージΦX174 を不活化できることが分かった。また、その不活化効果は、水銀ランプの紫外線と同じ紫外線量を菌に照射した場合の不活化効果と比べて小さくなることが分かった。さらに、菌の種類によって不活化効果が異なることが分かった。P2-5 が水銀ランプよりも不活化効果が小さくなる要因は、図 4-1 で示した DNA の吸収スペクトルから、水銀ランプの紫外線の方が P2-5 の紫外線よりも DNA での吸収が大きいためである考えられる。これを確認するため、水銀ランプの紫外線に対する面紫外発光光源の紫外線の吸収量の割合 r を、以下の式で計算した。

$$r = \frac{\int_{210}^{300} A_{\lambda} \cdot I_{Lp\lambda} \cdot d\lambda}{\int_{210}^{300} A_{\lambda} \cdot I_{DUVL\lambda} \cdot d\lambda} \quad \text{数式 4-14}$$

ここで、波長 λ nm における DNA の吸収スペクトルを A_{λ} 、波長 λ nm における水銀ランプの紫外線の分光分布の強度を $I_{Lp\lambda}$ 、波長 λ nm における水銀ランプの紫外線の分光分布の強度を $I_{DUVL\lambda}$ とした。210 nm から 300 nm の A_{λ} は、図 4-1 の値から読み取った。また、 $I_{Lp\lambda}$ と $I_{DUVL\lambda}$ は、図 3-20 の水銀ランプと P2-5 の値を読み取り、それらの値の 210 nm から 300 nm の積分値が 1 となるように規格化した。この結果、 r は 63% となり、大腸菌での不活化効果の差

が r と近い値であった。このため大腸菌での不活化効果の差は、DNA の紫外線吸収量の差に起因していると考えられる。一方、大腸菌ファージにおいては、大腸菌よりも光源による不活化効果の差が小さかった。この要因は明らかではないが、近年、230 nm から 210 nm 付近の紫外線の波長に対する不活化効果が菌種によって異なることが報告されてきている [32]。よって、菌種によるさらなる明確化のためには、不活化する菌において、紫外線の波長に対する不活化効果を詳細に測定する必要がある。

4.5. 4 章のまとめ

試作した面紫外発光光源である P2-5 の菌の不活化効果を、低圧水銀ランプと比較を行った。確認した菌種は、大腸菌ファージ Φ X174 と大腸菌 *E. coli* C を用いた。実験の構成は、各光源から菌の入った試料までの距離を 10 cm に設置し、開口サイズが 5 cm² で同形状のマスクを各光源の照射部に設けることで等光源面積からの紫外線を比較した。この結果、大腸菌ファージ Φ X174 の紫外線による不活化効果は、P2-5 が低圧水銀ランプの 8 割程度であることが分かった。また、大腸菌 *E. coli* C における不活化効果は、P2-5 が低圧水銀ランプの 6 割程度であることが分かった。以上の結果から、UV-C 型面紫外発光光源である P2-5 を菌の不活化の光源として用いる場合、低圧水銀ランプと同等の不活化効果を得るには低圧水銀ランプよりも大きな紫外線量が必要であることが分かった。また、不活化効果の差は菌種によって異なることも分かった。

引用文献

- [30] 山本和生, “紫外線による DNA 損傷の光回復,” *生物物理*, 第 卷 25, 第 3, pp. 116-123, 1985.
- [31] S. Goldstein , J. Rabani, “The ferrioxalate and iodide-iodate actinometers in the UV region,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 第 卷 193, 第 1, pp. 50-55, 2008.
- [32] S. E. Beck, H. B. Wright, T. M. Hargy, T. C. Larason , K. G. Linden, “Action spectra for validation of pathogen disinfection in medium-pressure ultraviolet (UV) systems,” *Water Research*, 第 卷 70, 第 1, pp. 27-37, 2015.

第5章 有機物（インジゴカルミン）の分解検討

5.1. 緒言

衣類や食品など様々な用途に用いられている色素を含んだ排水は、水溶液中の化学反応により人体に有害な物質へ変質する可能性があることが知られている [32, 33]。色素を含んだ排水の処理法としては、物理処理（活性炭素への吸収やフィルタリング）を用いられる場合が多いが、2次廃棄物が発生する課題がある [34, 35]。このため、色素を直接分解する手法として、酸化剤や触媒により生成したヒドロキシラジカル(OH[•])等の活性酸素を用いて色素を分解させる促進酸化法が検討されている [36]。OH[•]の酸化還元電位は+2.8 eV であるため、OH[•]が強い酸化剤として働き、色素の有機物を炭酸化して分解する。

各種 AOP 法の OH[•]の生成反応について、簡単に説明する。

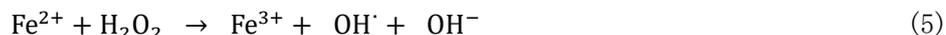
H₂O₂ + UV 法は、処理水に過酸化水素 (H₂O₂) を溶解させ、UV を照射する方法である。H₂O₂ は UV により以下のように光分解され、2つの OH[•]を生成する。



UV/O₃法は、オゾン(O₃)をUV-Cを照射することで光分解し、以下の反応でOH[•]を生成する。



電子フェントン法(5)や光フェントン法(6)では、少量の鉄と H₂O₂ や紫外線を組み合わせることで、以下の反応で鉄表面に OH[•]を生成し、処理水に存在する有機物の分解を行う。



TiO₂+UV 法は、処理水に入れたアナターゼ型の TiO₂に TiO₂のバンドギャップ (Eg, 3.2 eV, 387 nm) よりも高いエネルギーの UV を照射することで、下記の反応により TiO₂の表面に OH[•]を生成させる。



酸化剤や触媒を使わずに OH[•]を生成する簡易な分解方法として、185 nm や 172 nm の波長をもつ VUV を処理水に直接照射して光分解する。AOP 法に用いる UV は、一般的に、水中の酸化剤や触媒に UV を到達させるため、水に吸収されない 200 nm 以上の波長を用いる。一方、VUV 光分解法は、VUV を水分子に直接照射することで下記の反応に従って OH[•]を生成する。



水中における OH[•]の寿命は非常に短く、半減期が 10⁻⁹s と報告されている [37]。さらに、VUV は水により吸収されるため、波長が短くなるほど処理水への侵入深さは浅くなり、減衰

係数は 172 nm で 10^3 cm^{-1} と報告されている [38]。このため、VUV 光分解法の分解反応は、VUV の照射面極近傍のみで起きる。

これまでの VUV 光分解法は、185 nm の VUV を発する低圧水銀ランプや、172 nm の VUV を発する Xe エキシマランプを用いた実験が報告されている [39, 40, 41]。しかし、 OH^\cdot の量子収率は、VUV の波長が短いほど高くなり、185 nm では 0.33、172 nm では 0.42、147 nm では 0.7 となる [42]。このため、172 nm より短い波長を用いた VUV 光分解法を行った場合、高い分解効果を得られる可能性がある。しかしながら、172 nm より短波長の光源は入手しにくいいため、VUV 光分解法の波長に対する光分解効果の比較を行った報告例は少ない。

一方、第 3 章において 147 nm と 172 nm の真空紫外線を発する VUV 型面紫外発光光源を実現した。このため、この光源を用いる事で、VUV 光分解法における波長の影響を確認できると考えられる。よって、本章では、試作した VUV 型面紫外光光源が発する 147 nm の真空紫外線を用いた VUV 光分解法の分解効果が 147 nm より長い紫外線を発する低圧水銀ランプや Xe エキシマランプの紫外線を用いた場合の効果と比較した結果について示す。

5. 2. 実験方法

5. 2. 1. 分解効果の確認方法

VUV 光分解法の分解効果の対象物質には、純水により作製した $3.33 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ のインジゴカルミン水溶液を用いた。インジゴカルミンの化学構造を図 5-1 に示す。インジゴカルミンの構造は、ベンゼン環にピロール環が縮合したインドールが 2 個 2 重結合でつながっている構造であり、その両端に硫酸基が結合している。紫外線をインジゴカルミン水溶液に照射する実験の構成を図 5-2 に示す。インジゴカルミン水溶液への紫外線の照射は、真空紫外線が酸素により吸収されるのを防ぐために、窒素雰囲気中で置換したチャンバー内で行った。インジゴカルミン水溶液は、直径 20 mm、深さ 10 mm のガラス製ペトリ皿に入れた。インジゴカルミン水溶液を攪拌しながら照射するために、ガラス製ペトリ皿に全長 10 mm で径が 4 mm のマグネットネットローターを入れた。また、インジゴカルミン水溶液の蒸発を防ぐため、厚さ 0.5 mm のサファイアガラス (京セラ) で気泡が入らないように蓋をした。光源は、サファイアガラスから 2 cm 上方に設置し、ローターを回しながら紫外線をインジゴカルミン水溶液に照射した。紫外線の照射時間は、マグネットスターラーを回転させながら、3 分間、10 分間、30 分間、100 分間、300 分間とした

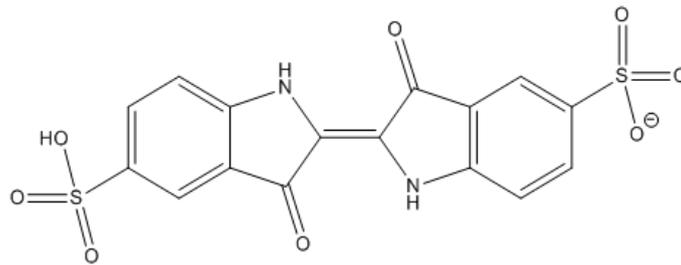


図 5-1 分解対象物のインジゴカルミンの化学構造

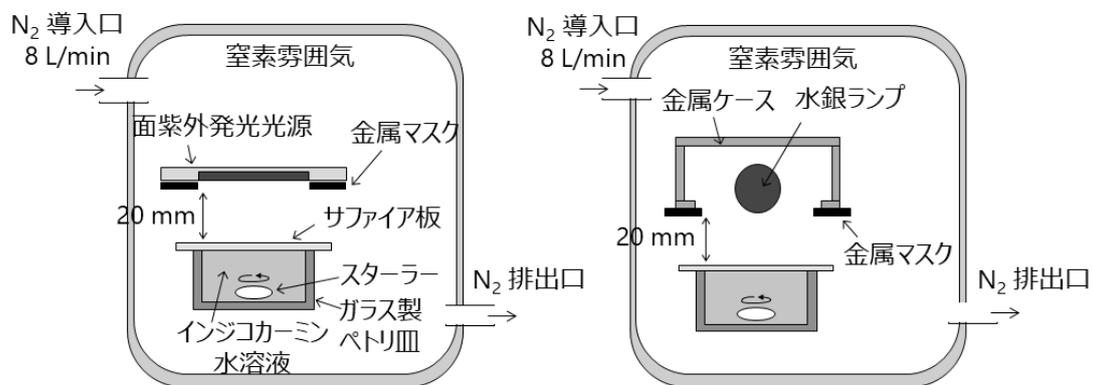


図 5-2 インジゴカルミン水溶液への紫外線照射における実験の構成

5.2.2. 紫外線光源

実験に用いた VUV 型面紫外線光源は、第 3 章において試作した P2-9 を用いた。光源の点灯条件は、印加した矩形波の周波数が 15 kHz、電圧が 320 V とした。また、波長に対する分解効果の差も確認するため、172 nm の真空紫外線を発する Xe エキシマランプ (UXFL-UST10L70-01A, ウシオ電機) と 254 nm の紫外線を発する低圧水銀ランプ (GL-4, 東芝) を比較に用いた。各光源は、サイズや形状が異なるため、発光面に 1 辺 2.5 cm の正方形のメタルマスクを設け、同じ面積の開口からの紫外線をインジゴカルミン水溶液に照射するようにした。面紫外発光光源と比較対象に用いた光源の発光スペクトルを図 3-22 と同様の装置を用いて測定した結果を図 5-3 に示す。

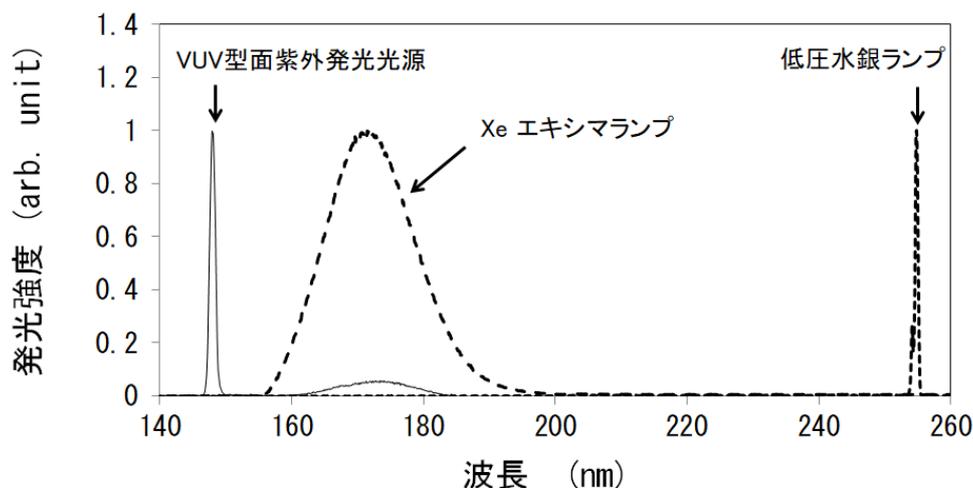


図 5-3 VUV 光分解に使用した各光源の発光スペクトル

5.2.3. 紫外線照度の測定

インジゴカルミン水溶液に照射される各紫外線の照度を確認するため、実験の構成におけるインジゴカルミン水溶液の上面の照度を各光源の波長に近い紫外線で校正した紫外線照度計で測定した。実験の構成でインジゴカルミン水溶液面に到達する照度を測定するため、インジゴカルミン水溶液の蓋として用いるサファイアガラスを各照度計のセンサー部に設置して測定した。各光源に使用した紫外線照度計とその測定結果を表 5-1 に示す

表 5-1 各光源の測定に使用した紫外線照度計

光源	紫外線照度計			測定結果 ($\text{mW} \cdot \text{cm}^{-2}$)
	メーカー	型番	校正波長 (nm)	
面紫外発光光源	浜松ホトニクス	C9536, H9535-146	147	2.8
Xe エキシマランプ	ウシオ電機	UIT150, VUV-S172	172	1.9
低圧水銀ランプ	オーク	UV-M02	254	1.9

5.2.4. 分解効果の解析方法

照射後のインジゴカルミン水溶液は、スポイトでシャーレから採取し、高速液体クロマトグラフィー (high performance liquid chromatography, HPLC) 質量分析装置 (Waters Acquity UPLC system、ウォーター) によって各インジゴカルミン水溶液に含まれる分解生成物の特定と濃度変化を確認した。カラムは Waters ACQUITY UPLC HSS T3 column (2.1 mm × 150 mm I.D., 1.8 μm 、ウォーター) を使用した。移動相 A には、2 mM のギ酸アンモニウムを、移動相 B にはアセトニトリルを用い、流速は、0.5 mL/min に設定した。質量分析の測定は、エレクトロスプレーイオンソース (Electrospray ionization, ESI) 付質量分析計 (SYNAPT G2-Si HDMS、ウォーター) を用いた。ESI 質量分析は、質量電荷比が 50 から

1000 までを測定した。また、有機物の分解能力を定量的に調べるため、各紫外線を 10 分間、30 分、100 分間、300 分間照射したインジゴカルミン水溶液の全有機炭素 (Total Organic Carbon, TOC) を全炭素測定計 (TOC 5000A、島津製作所) で測定した。

5.3. 結果と考察

5.3.1. HPLC 質量分析の結果

各光源の紫外線の照射前、10 分間、30 分間照射後のインジゴカルミン水溶液の Total ion chromatogram (TIC) のスペクトルの測定結果を図 5-4 の上部 3 段に示す。左の列は VUV 型面紫外発光光源である P2-9 の、中央の列は Xe エキシマランプの、右の列は低圧水銀ランプの結果を示している。また、最上段は照射前の、2 段目は 10 分間照射後の、3 段目は 30 分間照射後の測定結果を示している。また、各 TIC スペクトルの (a) から (d) の矢印に示す Duration Time の質量分析結果を図 5-4 の下段 2 段に示す。

(a) のピークは、質量電荷比 (m/z) が 420.98 であったため、同じ質量電荷比のインジゴカルミンであることが分かる。(a) の duration time のピークは、すべての光源の TIC で照射時間とともに低下しているため、いずれの光源の紫外線の波長でもインジゴカルミンが分解されることがわかった。ただし、照射時間に対するピークの低下速度は、P2-9 が最も早い。また、duration time が短い領域では、インジゴカルミンが分解して生成されたと考えられる副生成物のピークが照射時間とともに大きくなっている。ラジカルを用いたインジゴカルミンの分解過程に関する論文を参考に、質量電荷比から推定した分子構造を MS スペクトルの各グラフ上に示す [43, 44]。(b) の分解生成物 ($m/z = 225.98$) は、インドールを繋ぐ中央の 2 重結合が解離することで生成されたと考えられる。(c) の分解生成物 ($m/z = 188.002$) は、(b) の分解生成物からピオール環が分解されて生成されたと考えられる。(d) の硫酸水素イオン ($m/z = 96.960$) は、インジゴカルミンの両端にあるスルホ基が有機化合物から解離して水溶液中に残留した分解生成物と考えられる。(a) から (d) の duration time の TIC ピークを推定した質量電荷比のみを抽出し、そのピークの面積を算出した。照射時間に対する (a) から (d) のピーク面積の変化を図 5-5 に示す。なお、(a) のインジゴカルミンと (d) の硫酸水素イオンのグラフは、各物質で検量線を作製したため、グラフの縦軸を水溶液中の濃度で示している。また、図 5-6 は、紫外線線量に対する (a) から (d) のピーク面積の変化を示す。紫外線線量は、紫外線照度計で測定された表 5-1 の値と照射時間を積算して求めた。

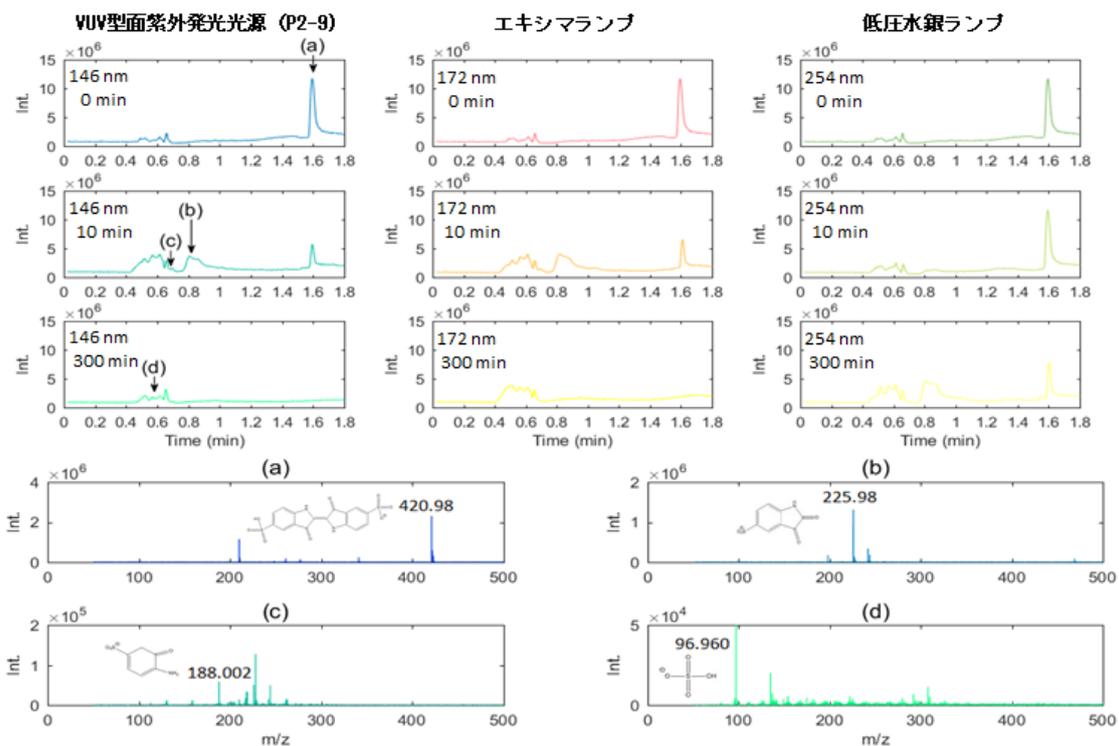


図 5-4 各光源の紫外線の照射時間に対する TIC のスペクトル結果 (上 3 段) と化学構造が推定できた TIC ピークの MS スペクトルとその構造 (下 2 段)

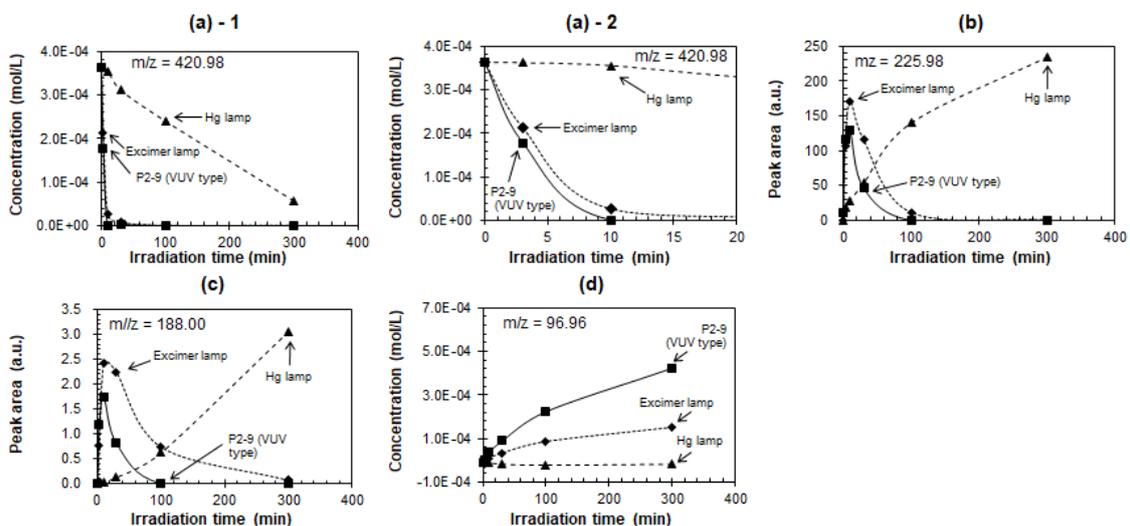


図 5-5 紫外線照射時間に対する (a) から (d) の TIC ピークの面積の変化

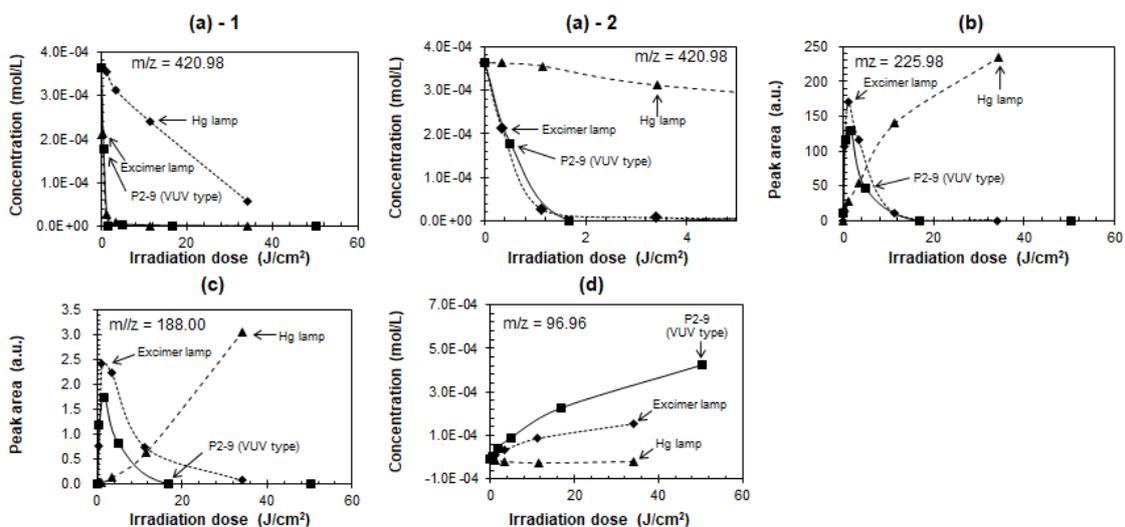


図 5-6 紫外線量に対する (a) から (d) の TIC ピークの面積の変化

図 5-5 の (a)-1 の結果から、すべての光源でインジゴカルミンの濃度が照射時間に応じて減少したことが分かった。図 5-5 と図 5-6 の (a)-2 は、(a)-1 の横軸を拡大したグラフである。図 5-5 の (a)-2 から、インジゴカルミンの分解速度は、VUV 型面紫外発光光源と Xe エキシマランプが同等であり、10 分間の照射でインジゴカルミンがほぼすべて分解されることが分かった。また、図 5-6 の (a)-2 から、紫外線線量で比較した場合でも VUV 型面紫外発光光源と Xe エキシマランプの分解効果は同等となった。一方波長の最も長い低圧水銀ランプの光源は、3 つの光源の中で最もインジゴカルミンの分解速度が遅かった。

(b) の分解生成物は、VUV 型面紫外発光光源と Xe エキシマランプを照射した場合、照射開始直後に急増した後 3 分後に減少傾向となり、100 分間でほぼすべてが分解された。この減少は、インジゴカルミンが分解されて (b) の分解生成物の供給が減少したためと考えられる。この分解生成物の分解速度も VUV 型面紫外発光光源と Xe エキシマランプが同等であった。また、低圧水銀ランプでは増加後の減少がなかった。

(c) の分解生成物も (b) と同様に、面紫外発光光源と Xe エキシマランプで照射直後から増加し、その後減少傾向となった。ただし、この生成物の分解に必要な照射時間は、面紫外発光光源が約 100 分間に対して Xe エキシマランプは 300 分間であった。

(d) の硫酸水素イオンは、147 nm と Xe エキシマランプで増加するが、低圧水銀ランプでは増加しなかった。硫酸水素イオンの生成速度は Xe エキシマランプより VUV 型面紫外発光光源の方が早かった。インジゴカルミンには 2 個のスルホ基が存在するため、スルホ基がすべて硫酸水素イオンとして生成された場合 6.66×10^{-4} mol/L 生成される。一方、(d) から、面紫外発光光源を 300 分間照射した際の硫酸水素イオンの分解生成量は、 4.2×10^{-4} mol/L であったため、インジゴカルミンの 64% のスルホ基が硫酸水素イオンに分解したと推定できる。

5.3.2. TOC の測定結果

図 5-7 に各光源の紫外線を照射した後の紫外線線量に対するインジゴカルミン水溶液の TOC 残存率の測定結果を示す。VUV 型面紫外発光光源である P2-9 の紫外線は、50 J/cm² の時に 49%の残存率であった。また、残存率は、紫外線線量に対して直線的に低下した。一方、低圧水銀ランプと Xe エキシマランプの紫外線は、35 J/cm² の時に 94%と 106%であり、P2-9 より高い残存率であった。

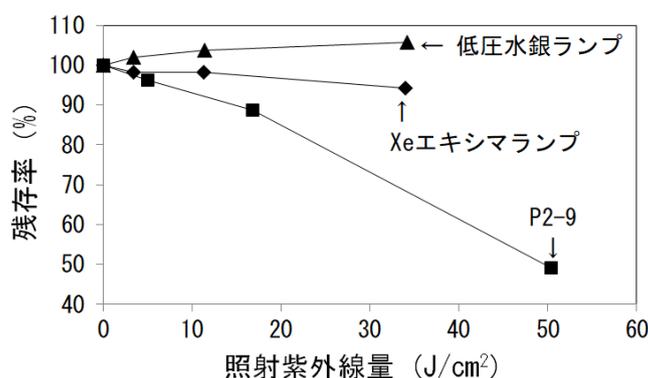


図 5-7 各光源の紫外線を照射後の TOC 残存率

5.3.3. 考察

図 5-8 にインジゴカルミンの分解過程の概略図を示す。また、図 5-5 で特定された (a) から (d) の物質について、図 5-8 の対応する過程にそれぞれ示した。矢印の横に示した値は、図 5-5 の結果から分解できると考えられる紫外線の波長を示している。図 5-5 から、低圧水銀ランプの 254 nm の紫外線は、中間生成物へ分解されることが分かった。しかしながら、低圧水銀ランプの紫外線は、照射時間に対してインドールの派生物である (b) のピークの面積が増加し続けるため、(b) を分解することができないと考えられる。さらに、低圧水銀ランプは、図 5-5 の硫酸水素イオン (d) が増加しないことから、インジゴカルミンや中間生成物から硫酸水素イオンを解離させることができないと考えられる。一方で、Xe エキシマランプや面紫外発光光源の真空紫外線は、インドールの派生物である (b) やベンゼンの派生物である (c) を分解できることが分かる。しかしながら、Xe エキシマランプの TOC の残存率はほとんど減少していない。一方、VUV 型面紫外発光光源の 147 nm と 172 nm の紫外線は、Xe エキシマランプの紫外線よりも中間生成物を無機化する能力が高いことが分かった。この無機化の能力の差の要因は、以下の 2 点が挙げられる。まず、前述したように 147 nm の OH ラジカルの量子効率が 172 nm よりも 2 倍近く大きいため、VUV 型面紫外発光光源の紫外線の OH ラジカルの生成量が Xe エキシマランプよりも多いためと考えられる。さらに、147 nm のエネルギーは 172 nm のエネルギーよりも大きいため、中間生成物に直接 VUV が照射されたときの光分解効果が強いと考えられる。この実験の結果から、VUV 型面紫外発光光源のよ

うに従来の光源よりも短い波長の紫外線を用いる真空紫外線プロセスは、Xe エキシマランプや低圧水銀ランプなどを用いた従来の方法より紫外線で有機物を無機化まで分解する能力が高いことが分かった。

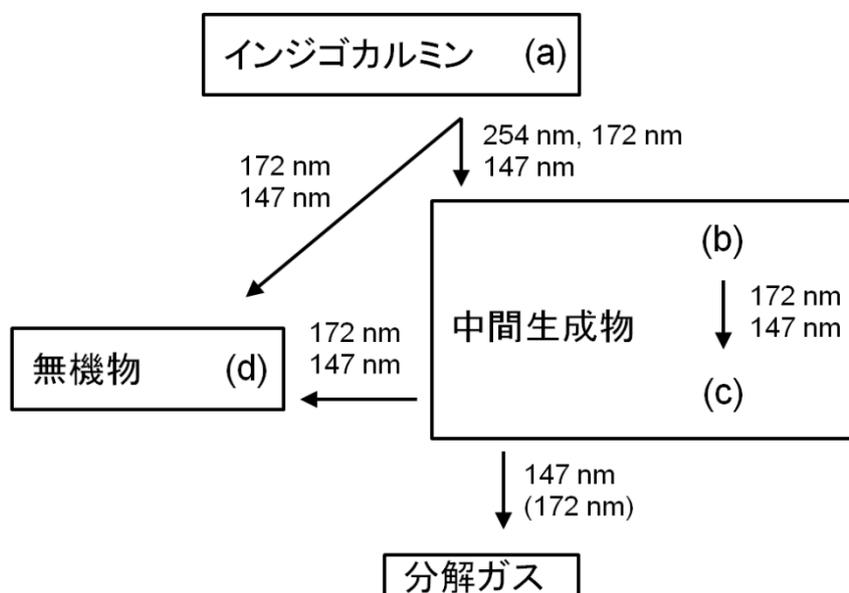


図 5-8 インジゴカルミンの分解過程の概略図

5.4. 5章のまとめ

本章では、第3章で試作したVUV型面紫外発光光源であるP2-9を用いて、VUV光分解法の紫外線の波長に対する有機物の分解効果の差を検討した。分解効果を確認するための対象物として、 3.33×10^{-4} mol/Lのインジゴカルミン水溶液を用いた。分解効果の測定には、HPLCを用いて照射時間に対するインジゴカルミンの分解量とそれに伴う中間生成物の生成量を測定した。さらに、インジゴカルミン水溶液中のTOCについて、照射時間に対する変化も測定した。HPLCの測定結果から、インジゴカルミンの分解により生成される中間生成物の分解速度は、VUV型面紫外発光光源とXeエキシマランプが同等であった。しかし、ベンゼンの派生物等、分子量の小さい中間生成物の分解速度は、Xeエキシマランプの172 nmの真空紫外線より面紫外発光光源の147 nmと172 nmの紫外線の方が早いことが分かった。また、TOCの残存率から、VUV型面紫外発光光源の真空紫外線は、有機物を無機化まで分解する能力が高いと考えられる。

引用文献

- [33] G. S. Heiss, B. Gowan , E. R. Dabbs, “Cloning of DNA from a Rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes,” *FEMS Microbiology Letters*, 第 卷 99, 第 2-3, pp. 221-226, 1992.
- [34] T. Yahagi, M. Degawa, Y. Seino, T. Matsushima, M. Nagao, T. Sugimura , Y. Hashimoto, “Mutagenicity of carcinogenic azo dyes and their derivatives,” *Cancer Letters*, 第 卷 1, pp. 91-96, 1975.
- [35] V. K. Gupta , Suhas, “Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review,” *Journal of Environmental Management*, 第 卷 90, 第 8, pp. 2313-2342, 2009.
- [36] A. Özcan, M. A. Oturan, N. Oturan , Y. Şahin, “Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent,” *Journal of Hazardous Materials*, 第 卷 163, 第 2-3, pp. 1213-1220, 2009.
- [37] O. Legrini, E. Oliveros , A. M. Braun, “Photochemical processes for water treatment,” *Chemical Reviews*, 第 卷 93, 第 2, pp. 671-698, 1993.
- [38] W. A. Pryor, “Oxy-Radicals and Related Species: Their Formation, Lifetimes, and Reactions,” *Annual Review of Physiology*, 第 卷 48, pp. 657-667, 1986.
- [39] J. L. Weeks, G. M. A. C. Meaburn , S. G. , “Absorption Coefficients of Liquid Water and Aqueous Solutions in the Far Ultraviolet,” *Radiation Research*, 第 卷 19, 第 3, pp. 559-567, 1963.
- [40] O. Legrini, E. Oliveros , A. M. Braun, “Photochemical processes for water treatment,” *Chemical Reviews*, 第 卷 93, 第 2, pp. 671-698, 1993.
- [41] J. L. Lopez, F. S. Garcia Einschlag, M. C. González, A. L. Capparelli, E. Oliveros, T. . M. Hashem , A. . M. Braun, “Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 第 卷 137, pp. 177-184, 2000.
- [42] M. C. Gonzalez , A. M. Braun, “VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite,” *Research on chemical intermediates*, 第 卷 21, 第 8-9, p. 837-859, 1995.
- [43] G. Heit, A. Neuner, P.-Y. Saugy , A. M. Braun, “Vacuum-UV (172 nm) Actinometry. The Quantum Yield of the Photolysis of Water,” *Journal of Physical Chemistry A*, 第 卷 102, 第 28, pp. 5551-5561, 1998.
- [44] C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A. V. Vargas-Zavala , R. Abdelhedi, “Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous

medium,” *Applied Catalysis B: Environmental*, 第 卷 67, 第 1-2, pp. 93-104, 2006.

- [45] M. Vautier, C. Guillard , J.-M. Herrmann, “Photocatalytic Degradation of Dyes in Water: Case Study of Indigo and of Indigo Carmine,” *Journal of Catalysis*, 第 卷 201, 第 1, pp. 46-59, 2001.

第6章 アレルゲン（スギアレルゲン）の不活化の検討

6.1. 緒言

近年、喘息、鼻炎、アトピー、食物アレルギー、昆虫アレルギー等、アレルギー性疾患が世界的に問題となっている [45, 46, 47, 48]。アレルギー性疾患の要因となるアレルゲンとしては主にタンパク質が多く、喘息や鼻炎では花粉やカビや動物の死骸やフンが、食物アレルギーでは小麦や卵等が挙げられる。世界保健機関は、空気清浄機や洗濯などによりアレルゲンを物理的に取り除くことや、アレルゲンを含む食品を摂取しないことを推奨している [45, 49, 50, 51]。しかしながら、少ない量でもアレルギー反応が起きる場合もあり、アレルゲンを完全に取り除くことは困難である。さらに、薬剤でアレルゲンを化学的に変質させて不活化する方法も検討されている [52, 53]。しかしながら、薬剤を恒常的に用いるためには、薬剤の事故や乱用を防ぐための貯蔵法や供給の制御法など、安全性や環境への対策が必要になってくる。

薬剤を使わないでアレルゲンを不活化する方法として、紫外線、コールドプラズマ、マイクロ波等も検討されている [54, 55, 56, 57]。特に、プロセスや装置構成を単純化できることから、紫外線によってアレルゲンを不活化する方法が有用だと考えられる。この方法は、従来の 254 nm 付近にピーク波長をもつ紫外線を発する低圧水銀ランプを用いた殺菌装置の知見を流用できると考えられる。一方、近年、紫外線発光ダイオードやエキシマ放電光源等、低圧水銀ランプに代わる新たな紫外線光源が開発されている [58, 59, 60]。これらの光源は、発光層の組成、蛍光体、放電ガス等を変更することにより、UV-C や深紫外と呼ばれる 200 nm から 320 nm の波長範囲の紫外線を放つことができる。このため、近年の紫外殺菌の分野において、紫外線光源として一般的に用いられてきた低圧水銀ランプの 254 nm 以外の波長の紫外線における殺菌効果について多くの検討がされている [61, 62]。さらに、いくつかの研究では、低圧水銀ランプの 254 nm より波長が短い紫外線で殺菌効果が大きくなり、その要因がタンパク質の変質の差であることが報告されている [63, 64]。

これらの知見を基に、254 nm より短い波長の紫外線は、アレルゲンに対しても不活化の効果が大きくなると予想できる。しかしながら、アレルゲンの不活化効果に対する紫外線の波長の影響に関しては、これまでほとんど報告されていない。一方、第3章で試作した UV-C 面発光紫外線光源の P2-5 は、図 3-20 に示すように、一般的な低圧水銀ランプの紫外線よりも短い波長の紫外線を発することができる。このため、P2-5 を用いることによって、アレルゲンの不活化効果に対する紫外線の波長の影響を確認することが可能であり、紫外線を用いたアレルゲンの不活化効果を高める方法を探索することができると考えた。よって、本章では、UV-C 面発光紫外線光源の P2-5 と従来の紫外線光源を複数用意し、これらの紫外線をアレルゲンに照射することで、紫外線の波長に対するアレルゲンの不活化効果の変化について調べた。

なお、粉末のアレルゲンに紫外線を照射する場合、均一に照射する等の取り扱いが困難の

ため、本検討の実験では水溶液中のアレルゲンに対して検討した。このため、飲料水中のアレルゲン等、水分を含むアレルゲンに対して本検討の結果が反映できるが、乾燥状態のアレルゲンの不活化に関しては追って検討が必要である。

6.2. 実験方法

6.2.1. 実験に使用した紫外線

アレルゲンの不活化効果の確認に用いた紫外線は、UV-C 面発光紫外線光源の P2-5 を含む波長が異なる 4 つの紫外線源と 2 種類のバンドパスフィルタを組み合わせで作成した。実験に使用した紫外線源とバンドパスフィルタの仕様を表 6-1 と表 6-2 に示す。低圧水銀ランプ (LP) は 254 nm の輝線の紫外線を発する。第 3 章で試作した UV-C 型面紫外発光光源 (P2-5) は、240 nm 付近にピークを持つ幅広い紫外線を発する。深紫外ランプ (DUVL) は、UV-C 型面紫外発光光源と同様の発光メカニズムであるが、使用する紫外線蛍光体の違いにより P2-5 と異なる波長の紫外線を発する円柱形の光源である。塩化クリプトン (KrCl) エキシマランプ (EL) は、KrCl ガスの放電によって約 220 nm の輝線の紫外線を発する光源である。これらの光源の大きさはそれぞれ異なっている。よって、紫外線を照射する面積を揃えるために、25 mm×25 mm の正方形の開口のある厚さ 0.2 mm の金属マスクを光源の発光部に設けた。バンドパスフィルタは、光源の発光部とマスクとの間に挟んで使用した。

表 6-1 実験に使用した光源一覧

光源名	メーカー	品番	光源の形状	光源の大きさ
低圧水銀ランプ (LP)	東芝	GL-4	円筒	直径 15.5 mm 長さ 134.5 mm
UV-C 型面紫外発光光源 (P2-5)	パナソニック	P2-5	平面	長辺 50 mm 単辺 30 mm
深紫外ランプ (DUVL)	ウシオ電機	UXFL- UST10L70-13A	円筒	直径 11 mm 長さ 62 mm
KrCl エキシマランプ (EL)	センエンジニアリング	MUBK20-22XE	円筒	直径 40 mm 長さ 125 mm

表 6-2 実験に使用したバンドパスフィルタ

名前	大きさ	メーカー	品番	中心波長 (nm)	半値全幅 (nm)
220 nm フィルタ	50 mm 角	Edmund	#67-869	220	10
254 nm フィルタ			#67-876	254	10

表 6-1 の光源に表 6-2 のフィルタを組み合わせた各紫外線の特性を第 2 章で示した紫外測定用積分球システムにより測定した。測定方法の概略図を図 6-1 に示す。測定に使用した積分球は、25 mm 角の光源用開口部を持つ。実験に用いた紫外線の略称と光源とバンドパスフィルタの組み合わせを表 6-3 に、各紫外線の分光放射照度を図 6-2 に示す。P2-5 及び DUVL の紫外線は、両方とも幅の広い分光分布であるため、バンドパスフィルタによりピーク波長を変更することができる。但し、放射照度は、254 nm のバンドパスフィルタでは約 10% 程度に、220 nm のバンドパスフィルタでは約 4% に低下する。EL の光源は、光源から直接の紫外線では非常に短い照射時間でアレルゲンが不活化したため、220 nm のバンドパスフィルタと組み合わせることで放射照度を小さくして実験に用いた。

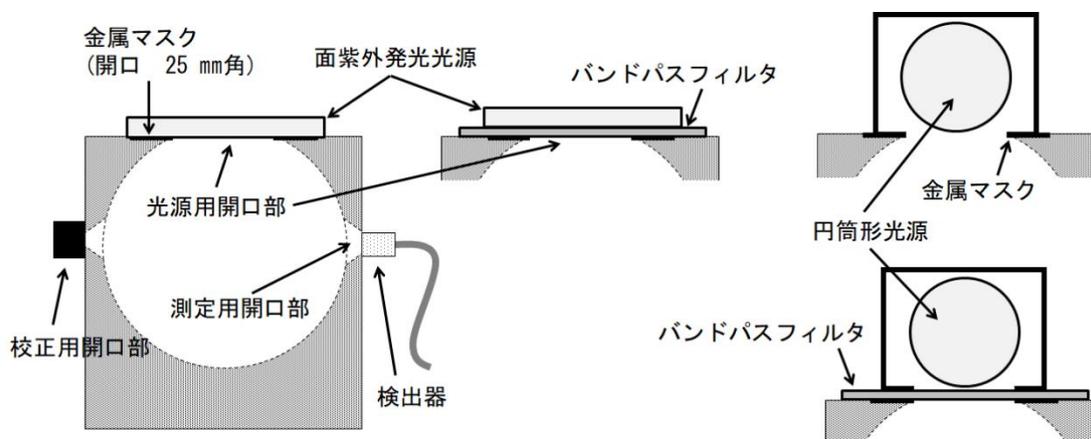


図 6-1 各紫外線の測定方法の概略図

表 6-3 実験に使用した紫外線の略称と光源とバンドパスフィルタの組み合わせ

番号	略称	光源	バンドパスフィルタ
1	LP	LP	無し
2	P2-5	P2-5	無し
3	P2-5-254		254 nm フィルタ
4	P2-5-220		220 nm フィルタ
5	DUVL		無し
6	DUVL254	DUV	254 nm フィルタ
7	DUVL220		220 nm フィルタ
8	EL220	EL	220 nm フィルタ

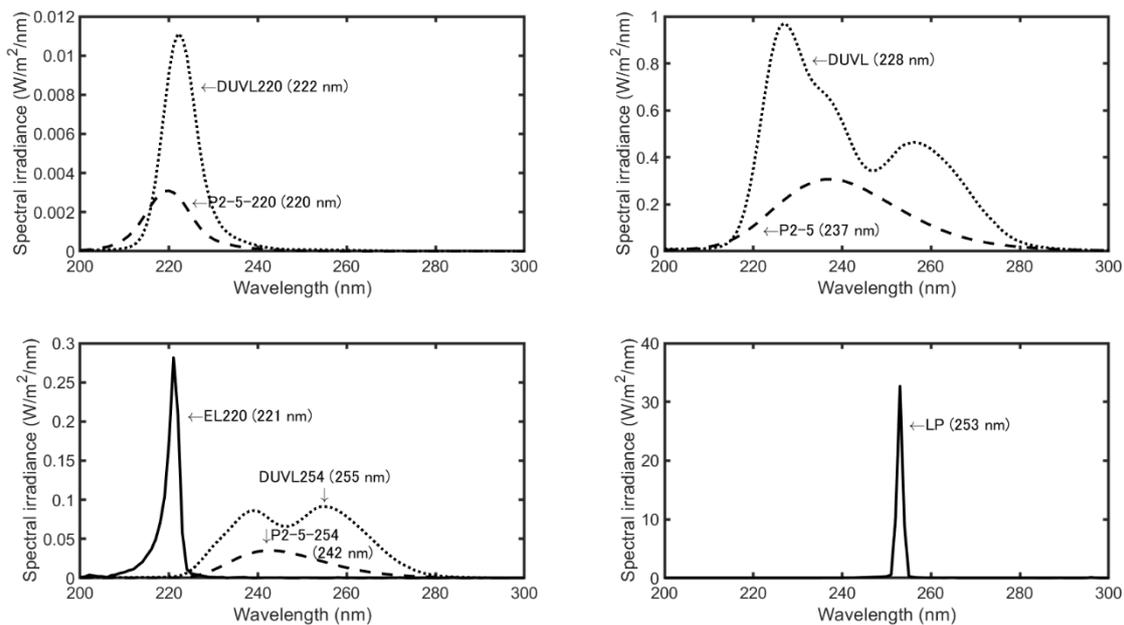


図 6-2 各紫外線の分光放射照度

6.2.2. 紫外線の照射方法

アレルゲン水溶液への照射方法の概略図を図 6-3 に示す。アレルゲン溶液は、内径 30 mm、内高 10 mm のガラスシャーレに注ぎ、実験中の溶媒の蒸発を防ぐために気泡が入らないように 50 mm の正方形で厚さ 0.5 mm のサファイアガラス（京セラ）で覆った。また、紫外線が照射される面積を統一するため、光源とシャーレ上のサファイアガラスの間に積分球の測定に用いた 25 mm の正方形の開口のマスクを設置した。アレルゲン溶液への紫外線の照射は、溶液の攪拌を行わずに行った。この理由は、溶媒が照射する紫外線に対して吸収がほとんど無く、かつ、アレルゲン濃度も低いため、攪拌しなくとも紫外線が溶液中のアレルゲン全体に照射され続けると判断したためである。各紫外線のアレルゲン水溶液への照射時間を表 6-4 に示す。照射時間は、各紫外線の Cry j 1 の不活化効果の大きさに応じて調整した。照射後の Cry j 1 溶液はスポイドで回収し、不活化効果の評価を行った。

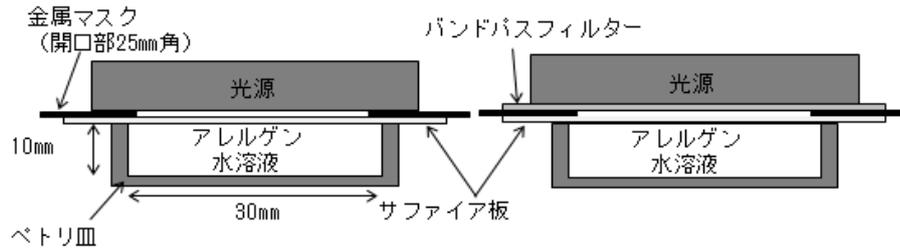


図 6-3 アレルゲン水溶液への紫外線の照射方法の概略図

表 6-4 各紫外線のアレルゲン水溶液への照射時間

番号.	紫外線名	照射時間 (秒)
1	LP	30
2	P2-5	5, 15, 30
3	P2-5-254	30, 60, 300
4	P2-5-220	180, 300, 1200
5	DUVL	5, 10, 20
6	DUVL254	20, 40, 200
7	DUVL220	120, 300, 1200
8	EL220	10, 60, 120

6.2.3. アレルゲンの不活化効果の測定方法

不活化効果の評価に用いたアレルゲンは、花粉症の原因となるスギ花粉のアレルゲン物質である Cry j 1 の精製抗原 (HBL-C-1 NIU Cry j 1, フナコシ) を用いた [65, 66]。アレルゲン溶液は、Cry j 1 の濃度が 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ となるように、10 倍希釈のリン酸緩衝液 (PBS) (pH7.0) を混合して作成した。Cry j 1 濃度の評価には、Enzyme-Linked Immuno-Sorbent Assay (ELISA) の Cry j 1 ELISA KIT (AKCJ1-010, シバヤギ) を用いた。評価手順は、キットのマニュアルに従った。アレルゲンの不活化は、紫外線が照射されてタンパク質であるアレルゲンに変質が生じ、抗原抗体反応が起こらなくなると見なした。このため、アレルゲンの不活化効果の大きさは、式(1)で計算する log 不活化で評価した。

$$\log \text{不活化} = \log_{10} N/N_0 \quad \text{数式 6-1}$$

ここで、 N は、紫外線の照射後の抗原抗体反応が起きる Cry j 1 の濃度、 N_0 は、照射前の濃度である。log 不活化の値は、アレルゲンが不活化されて照射後の濃度が照射前の濃度よりも小さくなるほど負の値として小さくなる。

6.3. 結果と考察

図 6-4 に、アレルゲン溶液に照射した各紫外線の紫外線照射量と数式 6-1 で計算した log 不活化の関係を示す。横軸は、25 mm角の発光領域からアレルゲン溶液の表面に照射さ

れた紫外線照射量であり、積分球システムで測定された分光放射照度の波長に対する積分値に表 6-4 の照射時間を乗ずることで算出した。図 6-4 から、各紫外線の log 不活化は、紫外線照射量に伴って小さくなった。同じ光源により生成した紫外線を比較した場合、同じ紫外線照射量に対する log 不活化の大きさは、波長の短い紫外線ほど小さくなる傾向があった。具体的には、P2-5 と DUVL の光源に 220 nm のフィルタを組み合わせた P2-5-220 と DUVL220 の紫外線は、254 nm のフィルタを組み合わせた P2-5-254 と DUVL254 よりも log 不活化が小さくなった。また、フィルタを用いない光源のみの紫外線である P2-5 と DUVL は、254 nm と 220 nm のフィルタを用いた紫外線のための log 不活化となった。

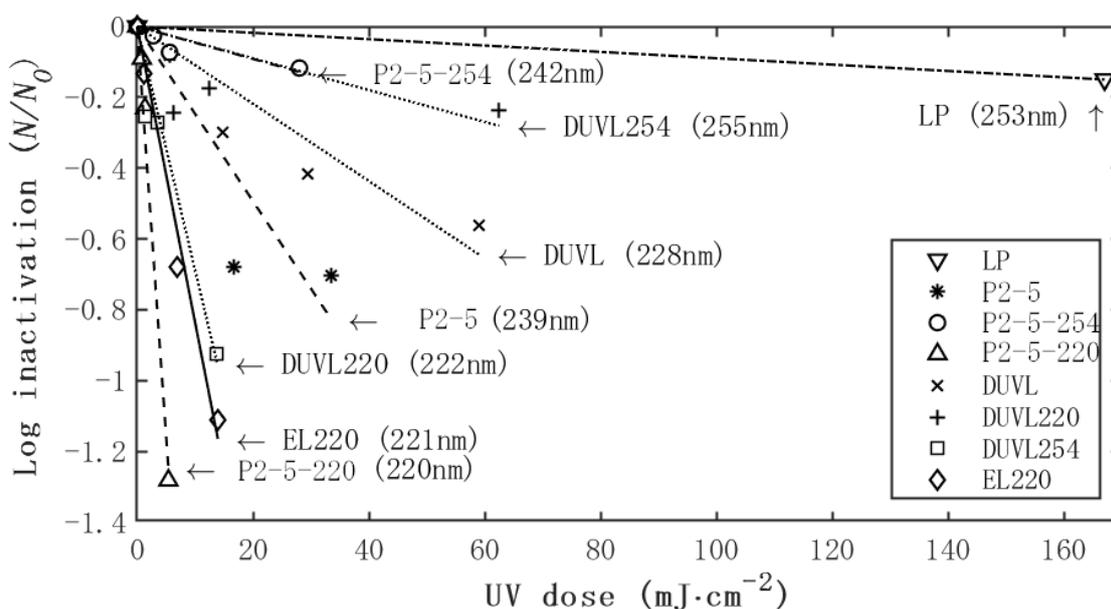


図 6-4 各紫外線の Cry j 1 水溶液への紫外線照射量とログ不活化率
(括弧内の値は各紫外線のピーク波長)

各紫外線の紫外線照射量に対する log 不活化の大きさとその波長の関係を明確化するため、各紫外線の紫外線照射量に対する log 不活化の大きさを比較した。なお、紫外線の照射によるアレルゲンの不活化効果において、紫外線照射量と不活化効果の関係についてはほとんど議論されていない。このため、紫外殺菌で一般的に用いられる数式 6-2 で示す紫外線照射量と log 不活化の関係がアレルゲンの不活化においても成り立つと考え、図 4 の各紫外線の結果を直線近似した傾き k_{exp} (cm^2/mJ) を算出して各紫外線の紫外線照射量に対する log 不活化の大きさを比較した [67]。

$$\log_{10} \frac{N}{N_0} = -k_{exp} \cdot D \quad \text{数式 6-2}$$

ここで、 D はアレルゲン溶液への紫外線照射量である。 k_{exp} が大きい紫外線ほど、同じ紫外線照射量で高いアレルゲンの不活化効果を得ることができる。

各紫外線のピーク波長と数式 6-2 で算出した k_{exp} の関係を図 6-5 に示す。図 6-5 から、ピーク波長がおよそ 260 nm から 220 nm の間では、ピーク波長が短くなるほど k_{exp} が大きくなる傾向があることがわかった。例えば、同じ光源を用いた DUVL254 と DUVL220 や P2-5-254 と P2-5-220 の紫外線では、 k_{exp} が 1 桁大きくなっていった。これは、例えば P2-5-220 の紫外線では、同じ光源の紫外線である P2-5-254 の紫外線の 1 桁小さい紫外線照射量で同等の不活化効果が得られることを意味している。同様に、220 nm 付近にピーク波長のある EL と P2-5-220 及び DUVL220 は、殺菌用の紫外線光源として一般的に用いられている LP よりも 2 桁程度小さい紫外線照射量で同等の不活化効果が得られることが分かった。なお、P2-5 と DUVL の紫外線を比較した場合、DUVL は、P2-5 よりピーク波長が短いにもかかわらず k_{exp} が低い結果であった。この要因は、図 6-2 に示すように、DUVL のピーク波長が全体のスペクトルに対して短波長側に存在しているためと推測している。

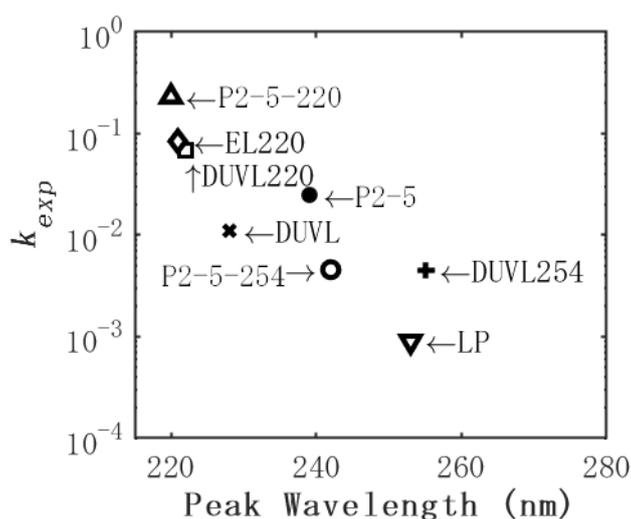


図 6-5 各紫外線のピーク波長と k_{exp} の関係

既報のタンパク質の吸光係数を図 6-6 に示す。図 6-6 から、タンパク質の紫外線の吸光係数は、240 nm から大きくなることわかる。このことから、波長が短い紫外線になるほど不活化効果が大きくなる理由は、ピーク波長が短い紫外線ほどタンパク質による紫外線の吸収が大きくなり、紫外線のエネルギーによるタンパク質の変質が起こりやすくなるためと考えられる。なお、LP よりも短波長の紫外線を用いた殺菌の検討においても、短波長の紫外線により不活化効果大きくなる理由としてタンパク質の吸収が大きくなることが要因であることが示されている [64, 63, 68]。これらの結果から、紫外線の波長が短いほどタンパク質の吸収が大きくなるため、アレルギーの不活化効果も大きくなると考えられる。ただし、波長が短いほど溶媒による紫外線の吸収も大きくなるため、溶媒の吸光特性に応じて不活化が最大となる紫外線の波長も変化すると考えられる。

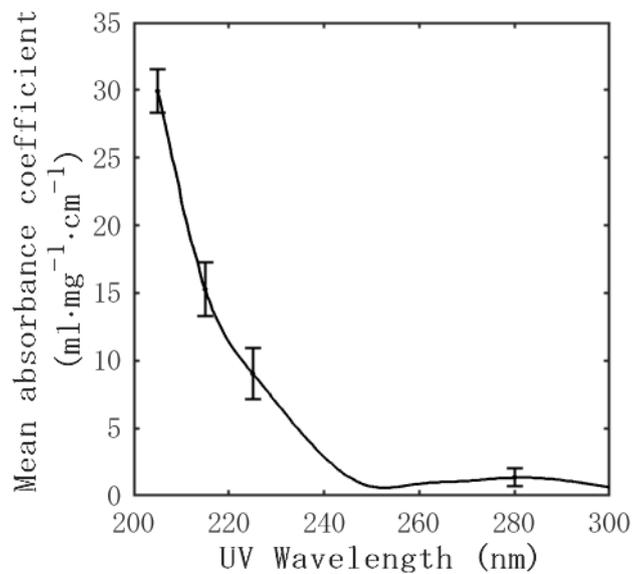


図 6-6 タンパク質の吸光係数の平均値

出典：M. Buonanno et al., 207-nm UV light - a promising tool for safe low-cost reduction of surgical site infections. II: In-vivo safety studies, PLOS ONE, 2016.

なお、本実験では水溶液中のアレルゲンに対して実験を行ったため、タンパク質の変質に周囲の存在する水分が影響を与えている可能性がある。このため、アレルゲンが乾燥状態では結果が異なる可能性もあるため、乾燥状態のアレルゲンについても今後検討が必要であると考えられる。

6.4. 6章のまとめ

本章では、紫外線の波長に対する水溶液中のアレルゲンの不活化効果について検討した。アレルゲンの不活化の実験は、4種の紫外線光源と2種類のバンドパスフィルタを組み合わせた分光分布が異なる8種類の紫外線を用いた。不活化効果を確認するためのアレルゲンは、50 µg/mlの精製スギ花粉抗原 Cry j 1 溶液を用いた。不活化の効果は、精製スギ花粉抗原 Cry j 1 溶液に各紫外線を照射し、抗原抗体反応が起きるアレルゲンの濃度の変化によって評価した。この検討の結果、ピーク波長がおよそ260 nmから220 nmの間では、波長が短い紫外線ほど不活化の効果が大きくなる傾向があることが分かった。また、220 nm付近のピーク波長の紫外線は、一般的な紫外線光源である低圧水銀ランプ (LP) の紫外線を照射するよりも2桁程度小さい紫外線照射量で同じ不活化効果が得られることが分かった。なお、一部の紫外線においては、ピーク波長が短くても不活化効果が大きくなる場合もあるが、この要因は、分光分布の違いに起因していると考えている。また、紫外線のピーク波長に対する不活化効果の変化が一般的なたんぱく質の吸光係数と類似していることから、波長の短い紫外線におけるアレルゲンの不活化効果の上昇は、タンパク質の紫外線の吸収量が短波長になるほど増加するためだと考えられる。実験の結果から、紫外線でアレルゲンを

不活化するための光源に LP よりも波長が短い紫外線光源を用いることで、高い不活化効果が期待できることを示すことができた。ただし、溶媒の吸光特性に応じてアレルゲンの不活化効果が最大となる紫外線の波長も変化すると考えられる。また、本章の実験では水溶液中のアレルゲンに対して検討した。このため、乾燥状態のアレルゲンの不活化に関しては追って検討が必要である。

引用文献

- [46] J. L. Brozek , et al., “Allergic Rhinitis and its Impact on Asthma (ARIA) guidelines-2016 revision,” *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 第 卷 140, 第 4, pp. 950-958, 2017.
- [47] R. Pawankar, S. T. Holgate, G. . W. Canonica, R. F. Lockey , M. S. Blaiss, “WAO white book on allergy: update 2013,” World Allergy Organization, 2013.
- [48] E. . V. Mutius, “The rising trends in asthma and allergic disease,” *Clinical and Experimental Allergy*, 第 卷 28, 第 5, pp. 45-49, 1998.
- [49] T. Schäfer, J. Ring, “Epidemiology of allergic diseases,” *Allergy*, 第 卷 52, 第 38, pp. 14-22, 1997.
- [50] J. Bousquet , e. al., “Allergic Rhinitis and its Impact on Asthma (ARIA) 2008,” *Allergy*, 第 卷 63, 第 86, p. 8-160, 2008.
- [51] A. Custovic, S. Angela, H. Pahdi, R. M. Green, C. M. D. , W. Ashley, “Distribution, aerodynamic characteristics, and removal of the major cat allergen Fel d 1 in British homes,” *Thorax*, 第 卷 53, 第 1, pp. 33-38, 1998.
- [52] G. L. McDonald , T. Euan, “The role of water temperature and laundry procedures in reducing house dust mite populations and allergen content of bedding,” *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 第 卷 90, 第 4, pp. 599-608., 1992.
- [53] J. A. Woodfolk, M. L. Hayden, N. Couture , T. A. E. Platts-Mills, “Chemical treatment of carpets to reduce allergen: Comparison of the effects of tannic acid and other treatments on proteins derived from dust mites and cats,” *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 第 卷 96, 第 3, pp. 325-333, 1995.
- [54] M. L. Hayden, G. Rose, K. B. Diduch, P. Domson, M. D. Chapman, P. W. Heymann , T. ., A. Platts-Mills, “Benzyl benzoate moist powder: Investigation of acaricidal activity in cultures and reduction of dust mite allergens in carpets,” *The Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 第 卷 89, 第 2, pp. 536-545, 1992.
- [55] L. Berrens, E. Hénocq , M. Radermecker, “Photo-inactivated allergens,” *Clinical Allergy*, 第 卷 3, pp. 449-459, 1973.
- [56] Y. Wu, Y. Liang, K. Wei, W. Li, M. Yao , J. Zhang, “Rapid Allergen Inactivation Using Atmospheric Pressure Cold Plasma,” *Environmental Science and Technology*, 第 卷 48, 第 5, pp. 2901-2909, 2014.
- [57] K. Hiramoto, K. Orita, Y. Yamate, E. F. Sato, H. Okano, K. Nishikawa , M. Inoue,

- “Plasma cluster ions decrease the antigenicity of mite allergens and suppress atopic dermatitis in NC/Nga mice,” *Archives of Dermatological Research*, 第 卷 303, 第 5, pp. 367-370, 2011.
- [58] Y. Wu , M. Yao, “Control of Airborne and Liquid-borne Fungal and Pet Allergens Using Microwave Irradiation,” *Journal of Occupational and Environmental Hygiene*, 第 卷 10, 第 10, pp. 547-555, 2013.
- [59] R. Prakash, A. M. Hossain, U. N. Pal, N. Kumar, K. Khairnar , M. Krishna Mohan, “Dielectric Barrier Discharge based Mercury-free plasma UV-lamp for efficient water disinfection,” *Scientific Reports*, 第 卷 7, 第 1, pp. 1-8, 2017.
- [60] H. Hirayama, T. Yatabe, N. Noguchi , N. Kamata, “227-261 nm AlGaN-based Deep Ultraviolet Diodes Fabricated on High-quality AlN Buffer on Sapphire,” *Journal of Light and Visual Environment*, 第 卷 32, 第 2, pp. 79-82, 2008.
- [61] . M. . S. Shur , R. Gaska, “Deep-ultraviolet light-emitting diodes,” *IEEE Transactions on Electron Devices*, 第 卷 57, 第 1, pp. 12-25, 2010.
- [62] G.-Q. Li, W.-L. Wang, Z.-Y. Huo, Y. Lu , H.-Y. Hu, “Comparison of UV-LED and low pressure UV for water disinfection: Photoreactivation and dark repair of Escherichia coli,” *Water Research*, 第 卷 126, pp. 134-143, 2017.
- [63] S. E. Beck, R. A. Rodriguez, M. A. Hawkins, T. M. Hargy, T. M. Hargy, T. C. Larason , K. G. Linden, “Comparison of UV-induced inactivation and RNA damage in MS2 phage across the germicidal UV spectrum,” *Applied and Environmental Microbiology*, 第 卷 82, 第 5, pp. 1468-1474, 2016.
- [64] S. E. Beck, N. M. Hull, C. Poepping , K. G. Linden, “Wavelength-Dependent Damage to Adenoviral Proteins Across the Germicidal UV Spectrum,” *Environmental Science and Technology*, 第 卷 52, 第 1, pp. 223-229, 2018.
- [65] S. E. Beck, R. A. Rodriguez, K. G. Linden, T. M. Hargy, T. C. Larason , H. B. Wright, “Wavelength Dependent UV Inactivation and DNA Damage of Adenovirus as Measured by Cell Culture Infectivity and Long Range Quantitative PCR, ” *Environmental Science and Technology*, 第 卷 48, 第 1, pp. 591-598, 2014.
- [66] H. Yasueda, Y. Yui , T. Shimizu, “Isolation and partial characterization of the major allergen from Japanese cedar (*Cryptomeria japonica*) pollen,” *Journal of Allergy and Clinical Immunology*, 第 卷 71, 第 1, pp. 77-86, 1983.
- [67] S. Kusano, M. Kukimoto-Niino, Y. Satta, N. Ohsawa, T. Uchikubo, M. Wakiyama, M. Ikeda, T. Terada, K. Yamamoto, Y. Nishimura, M. Shizrouzu, T. Sasazuki , S. Yokoyama, “Structural basis for the specific recognition of the major antigenic peptide from the

Japanese cedar pollen allergen Cry j 1 by HLA-DP5,” *Journal of Molecular Biology*, 第卷 426, 第 17, pp. 3016-3027, 2014.

[68] W. A. M. Hijnen, E. F. Beerendonk, G. J. Medema, “Inactivation credit of UV radiation for viruses, bacteria and protozoan (oo)cysts in water: A review,” *Water Research*, 第卷 40, 第 1, pp. 3-22, 2006.

[69] M. Buonanno, M. Stanislauskas, B. Ponnaiya, A. W. Bigelow, G. Randers-Pehrson, Y. Xu, I. Shuryak, L. Smilenov, D. M. Owens, D. J. Brenner, “207-nm UV Light—A Promising Tool for Safe Low-Cost Reduction of Surgical Site Infections. II: In-Vivo Safety Studies,” *PLoS One*, 第卷 8, 第 11, p. e76968, 2013.

第7章 結論

7.1. 各章のまとめ

7.1.1. 概要

紫外線の光源として主に用いられている水銀ランプは、「WEEE & RoHS 指令」や「水銀に関する水俣条約」等の規制対象となっているため、水銀を用いない紫外線光源が検討されている。このため、水銀ランプの代替光源として用いる事ができる新しい紫外線光源が検討されている。そこで本研究では、水銀ランプの代替光源を実現することを目的として、面紫外発光光源を提案とその試作に取り組んだ。また、紫外線は波長によって殺菌効果や有機物の分解効果が異なっている。このため、提案した面紫外発光光源の紫外線の殺菌効果や分解効果に対する実験を行い、波長に対する効果を確認した。各検討で得られた知見を以下にまとめた。

7.1.2. 面紫外発光光源の開発

面放電を用いた新しい面紫外発光光源の構造とその作製工程を提案し、この光源を実現できる構成材料の選定を実際に試作した。試作により、水銀ランプの 254 nm の紫外線よりも波長が短い 240 nm 付近にピークを持つ幅の広い紫外線を発する UV-C 型面紫外発光光源を実現することができた。さらに、UV-C 型面紫外発光光源から紫外線蛍光の工程を省くことで、147 nm の鋭いピークと 172nm の幅広い真空紫外線を発する VUV 型面紫外発光光源を試作した。さらに、発光層の構造、電極構造、放電ガスの封入圧力を変更することで、放射束が 13.26 mW で発光効率が 0.37% の UV-C 型面発光紫外線光源を実現した。

7.1.3. UV-C 型面紫外発光光源の殺菌特性

試作した UV-C 型面紫外発光光源の紫外線の菌の不活化効果を、低圧水銀ランプと比較を行った。確認した菌種は、大腸菌ファージΦX174 と大腸菌 E. coli C を用いた。この結果、大腸菌ファージΦX174 の紫外線による不活化効果は、UV-C 型面紫外発光光源が低圧水銀ランプのおよそ 8 割の不活化効果を持つことが分かった。また、大腸菌 E. coli C における不活化効果は、UV-C 型面紫外発光光源が低圧水銀ランプのおよそ 6 割の不活化効果であることが分かった。

7.1.4. 有機物（インジゴカルミン）の分解検討

試作した VUV 型面紫外発光光源が発する 147 nm と 172 nm の真空紫外線と Xe エキシマランプの 172 nm の真空紫外線について、VUV 光分解法の分解効果を比較した。分解効果の確認は、インジゴカルミン水溶液に各光源の紫外線を照射し、HPLC によって照射時間に対するインジゴカルミンの分解量とそれに伴う中間生成物の生成量の変化を測定した。さらに、インジゴカルミン水溶液中の TOC について、照射時間に対する変化も測定した。HPLC の測

定結果から、インジゴカルミンの分解は面紫外発光光源と Xe エキシマランプが同等であるが、分子量の小さい中間生成物の分解速度は Xe エキシマランプの真空紫外線より VUV 型面紫外発光光源の紫外線の方が早いことが分かった。また、TOC の残存率は、VUV 型面紫外発光光源の真空紫外線が Xe エキシマランプの真空紫外線よりも低いことが分かった。この結果から、VUV 光分解法で用いる真空紫外線は、172 nm の真空紫外線よりも波長が短い 147 nm の真空紫外線の方が高い分解効果を期待できることが分かった。

7.1.5. アレルゲン（スギアレルゲン）の不活化の検討

試作した UV-C 面紫外発光光源と複数の紫外線光源にバンドパスフィルタを組み合わせた分光分布が異なる 8 種類の紫外線を用いて、紫外線の波長に対する水溶液中のアレルゲンの不活化効果について検討した。不活化効果の測定は、精製スギ花粉抗原 Cry j 1 溶液に紫外線を照射し、抗原抗体反応が起きるアレルゲンの濃度の変化によって評価した。この検討の結果、ピーク波長がおよそ 260 nm から 220 nm の間では、波長が短い紫外線ほど不活化の効果が大きくなる傾向があることが分かった。

7.2. 本研究のまとめ

本研究により、無水銀で紫外線発光面が平面である光源（面紫外発光光源）を実現した。実現した光源は、従来の光源では存在しなかった、平面の発光面から紫外線が均一に発する特徴を持っている。このため、ディスプレイ用の基板の表面洗浄やフォトリソの露光等、大面積の対象物に対して均一に紫外線処理する目的に適していると考えられる。また、一般的な紫外線水処理装置では、光源を装置内部に設置して紫外線照射を行っている。一方、面紫外発光光源は、紫外線処理装置の流路または容器に設けられた紫外線照射窓に密接させることで、装置外部に光源を設置して処理装置内部の水を処理できると考えられる。これにより、処理装置や光源のメンテナンスの軽減につながると考えられる。一方、本研究で実現した面紫外発光光源は、発光出力が水銀ランプよりも低く、効率が水銀ランプや UV-LED よりも低い。このため、水銀ランプの代替となるためには、さらなる特性の改善が必要と考えられる。また、実用化には、連続点灯による寿命、耐久性、製造コスト等の検討も必要であると考えられる。

UV-C 型面紫外発光光源による菌の不活化効果の検討では、光源でも菌を不活化できていることを示した。一方で、この光源の紫外線の不活化効果は、水銀ランプの同じ紫外線量の紫外線よりも 2～4 割程度低いことが分かった。不活化効果が低い要因は、紫外線蛍光体として用いた MgO 粉体が発する紫外線が不活化効果の小さい波長も含まれているためだと考えられる。このため、不活化効果の大きい領域の波長を発する紫外線蛍光体に変更することで、本研究の検討結果より不活化効果を高めることができると考えられる。また、不活化効果の差は菌種によって異なることも分かった。このため、菌種によって適した紫外線蛍光体が異なる可能性があると考えられる。

VUV 型面紫外発光光源を用いたインジゴカルミンの VUV 法による分解効果の検討では、従来の 172 nm よりも波長が短い VUV の方が有機物を炭酸化するまでの分解効果が高いことを示した。これは、従来の光源よりも短い 147 nm の波長の VUV を発する光源を実現できたことから明らかになった結果であり、VUV 法における新しい知見である。この研究により、VUV 法の分解効果の改善のための大きな指針を示すことができたと考えている。今後の課題としては、攪拌スピードなどの処理条件による分解効果の差、分解効果が向上した要因の解析、インジゴカルミン以外の有機物に対する分解効果を確認する必要があると考えられる。

UV-C 型面紫外発光光源を用いたアレルゲンの不活化の検討では、従来の水銀ランプの波長である 254 nm より短い波長の紫外線を照射した場合に不活化効果が高くなり、220 nm 付近の紫外線では水銀ランプの 2 桁高い不活化効果が得られることを示した。これまで、アレルゲンを紫外線で不活化する検討例はわずかにあるが、不活化効果も小さく、波長に対する検討は報告されていない。このため、紫外線によるアレルゲンの不活化する手法において、短波長の紫外線を用いるという大きな研究指針を示すことができたと考えている。本研究を基に、アレルゲン物質の種類や不活化のメカニズムについて研究が進展していくと期待される。今後の課題としては、乾燥状態のアレルゲンの不活化効果の確認、花粉のような殻内部のアレルゲンに対する不活化効果の確認が必要であると考えられる。

以上のような新しい効果や知見は、従来の波長と異なる紫外線を発する光源を実現したことで得られた。本研究のように、新しいデバイスの実現と同時にその用途や新たな効果を探索することは、研究の指針として重要であると考えられる。

謝辞

本研究の遂行にあたって、ご指導ご鞭撻いただきました多くの方々に感謝の意を表します。

担当指導教官の神子直之教授には、お忙しい中、論文作成に関するご助言やご指導をいただき、心より感謝しております。私の未熟な研究遂行・論文作成能力により論文作成が進まない状況でしたが、考察のご助言や査読に対する修正等、細やかなご指導を行って頂き大変感謝しております。また、博士取得に向けて背中を押して頂いたことに関しても大変感謝しております。

市木敦之教授、惣田訓教授には、中間発表や公聴会でお世話になりました。特に、公聴会では、取り組みと本論文に対する多岐のご指導を頂き感謝しております。

アレルギーの不活化に関する共同研究でご協力頂いた大阪大学の丸山進教授には、タンパク質の解析に関する御協力と御指導を頂き、大変感謝しております。バイオ関連に関して無知な私に対して、丁寧にわかりやすく教えていただきました。

立命館大学の研究室の学生の方々には、実験へのご協力やご助言を頂き、感謝しております。特に、共同研究に関わって頂いた、中村栄希さん、中村知克さんには、実験のご協力や考察のご助言を頂きました。

パナソニック（株）の上司、同僚の方々には、様々な御配慮や御助言を頂き、感謝しております。特に、上司であった、森田幸弘主幹技師には博士取得に向けて様々なご配慮とご助言を頂きました。また、佐々木良樹主任技師には、共に面紫外発光光源の実現と用途探索に取り組んで頂きました。黒沢貴子主任技師には、共に LCMS の解析を行って頂きました。湯浅彰太さんには、共にアレルギーの評価に取り組んで頂きました。

私が学生時代に御指導と御鞭撻を頂いた当時の富山大学女川博義教授、岡田裕之助教授、中茂樹助手、柴田幹技官に感謝します。知識も精神も未熟だった私を、研究者として育てていただきました。今の状況を考えると、もっと研究に精進すべきだったと猛省しております。

最後に、この入学を快諾し、様々なサポートをしてくれた家族に感謝いたします。

2019年7月31日

頭川 武央