



第71回 応用物理学会春季学術講演会 注目講演プレスリリース

2024年 3月 18日

190-220 nm で蛍光する Kr₂ エキシマ励起岩塩構造 MgZnO ランプの開発
Development of Kr₂ Excimer Lamp using Rocksalt-structured MgZnO Emitting in 190-220 nm region

殺菌からオゾン生成まで幅広く産業利用可能な 脱水銀のUV-C光源ランプを開発・実証

工学院大¹, オーク製作所², 京都大³,

○小川 広太郎^{1,2}, 矢島 英樹², 小林 剛², 高坂 亘¹, 日下 皓也¹, 三富 俊希¹, 山口 智広¹, 本田 徹¹, 金子 健太郎³,
藤田 静雄³, 芹澤 和泉², 尾沼 猛儀¹

E-mail: k-ogawa@cc.kogakuin.ac.jp

【発表概要】

- ・ 産業界で幅広く使われている低圧水銀灯の代替を目指し「Kr₂エキシマ励起岩塩構造MgZnOランプ」を開発
- ・ 190 nmから220 nmの波長域での発光を実証
- ・ 水俣条約に則した脱水銀および、人体への低負荷なUV-C光源として社会応用を期待

工学院大学の小川広太郎（博士課程）らおよびオーク製作所、京都大学による研究グループは、190 nmから220 nm（ナノメートル）の波長域で発光する「Kr₂エキシマ励起岩塩構造MgZnOランプ」を開発し、その性能を実証した。現在、脱水銀化の社会的要請から、殺菌や水洗浄、オゾン生成など産業用途で幅広く用いられている低圧水銀灯を代替できる真空紫外線光源の開発が模索されている。本研究は環境負荷が低い代替光源としての新たな可能性を示すものだ。発光材料として、酸化マグネシウムの7.78 eV（エレクトロンボルト）を高エネルギー端とし、広い範囲でバンドギャップ変調が可能である岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛（RS-Mg_xZn_{1-x}O）を用いた。石英ガラス基板上に成膜し、ランプを構成。分光光度計によって202 nmをピーク波長とする発光を観測した。この結果は、岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛（RS-Mg_xZn_{1-x}O）による真空紫外線領域の発光デバイスとしての応用可能性を実証したと言える。

【詳細】

環境と人に優しいUV-C光源が求められている

2013年10月、熊本市・水俣市において開催された外交会議で「水銀に関する水俣条約」(Minamata Convention on Mercury) が採択された。世界でも類を見ない公害として記憶される「水俣」の名を冠したこの条約は、水銀ならびに水銀化合物の人為的排出から、健康への配慮、環境保護を目的としているが、その中で注目すべきは水銀のライフサイクルについての規定だ。すなわち水銀の採掘、流通、使用、廃棄に至る適正な管理と排出の削減が定められている。こうした中で、主に産業用途に使用されている低圧水銀灯の代替光源が模索されている。

「私たちが注目している190 nmから220 nm (ナノメートル) を含む短い波長域の紫外線は、低圧水銀灯が現在の主流です。低圧水銀灯は今後、水銀を用いない光源へと代替が進むことが予想されます。『 Kr_2 エキシマ励起岩塩構造 MgZnO ランプ』は、低圧水銀灯の用途全般をカバーする、200 nm以下のUV-C光源であり、代替光源として期待されます」と工学院大学の小川広太郎氏は話す。

低圧水銀灯は、主に産業領域の紫外線光源として幅広く使われている。殺菌やウイルス不活化、空間の殺菌、水処理、オゾン生成など、さらにエレクトロニクス分野では液晶表面の有機物を取り除くための光洗浄にも使われている。代替光源として、希ガスをを用いたエキシマランプなどがあるが、原料ガスの高騰が続いている。また、内部に封入するガス種によって発光波長が制限される。原料ガスの利用削減や波長選択性の観点からも、半導体を用いた新たなUV-C光源開発が望まれている。「私たちが用いているマグネシウム (Mg) や亜鉛 (Zn) は、地球上に豊富に存在し、人体にも負荷が低い。環境と人に優しいUV-C光源としての応用が可能です」と小川氏は話す。

岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛を用いたUV-C光源ランプ

同研究グループが開発するUV-C光源の発光材料として利用するのは、岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛 ($\text{RS-Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$) だ。酸化マグネシウム亜鉛は、酸化マグネシウムと酸化亜鉛の混晶材料で、組成に応じてバンドギャップエネルギーと結晶構造 (ウルツ鉱構造から岩塩構造) が変化する。この特徴を利用することで、バンドギャップを MgO の7.78 eVを高エネルギー端として真空紫外領域から深紫外領域の広い範囲で変調することができる。「ウルツ鉱構造酸化マグネシウム亜鉛 (バンドギャップ3.3 eVから4.2 eV) はすでにLEDや光検出器への応用に関する研究報告があります。しかし、私たちが着目する岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛にはまだ応用事例がありません。この領域に発光光源や受光素子としての応用を開拓していく狙いがあります」 (小川)

同研究グループは、石英ガラス基板の上に、岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛（RS-Mg_xZn_{1-x}O）の結晶を成長させた。結晶成長法には「Hot-wall 方式ミストCVD法」を使用した（※）。この方法は大気圧下で高品質な薄膜が成膜できることが特徴だ。

完成した薄膜は、石英ガラス基板上に製作された。薄膜の厚さは約870 nmだった。そして、この薄膜と合成石英ガラス管とを、ガラスフリット材料を使って接合。それらを真空化した内部にクリプトン（Kr）ガスを300 Torr（トール）の圧力で封入し、Kr₂エキシマ励起岩塩構造MgZnOランプの試作品を製作した。ここに高電圧を印加することで、プラズマが発生し、146 nmという波長でKr₂が発光し、岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛（RS-Mg_xZn_{1-x}O）の微結晶を励起させることで、ランプとして機能させるという仕組みだ（図1）。

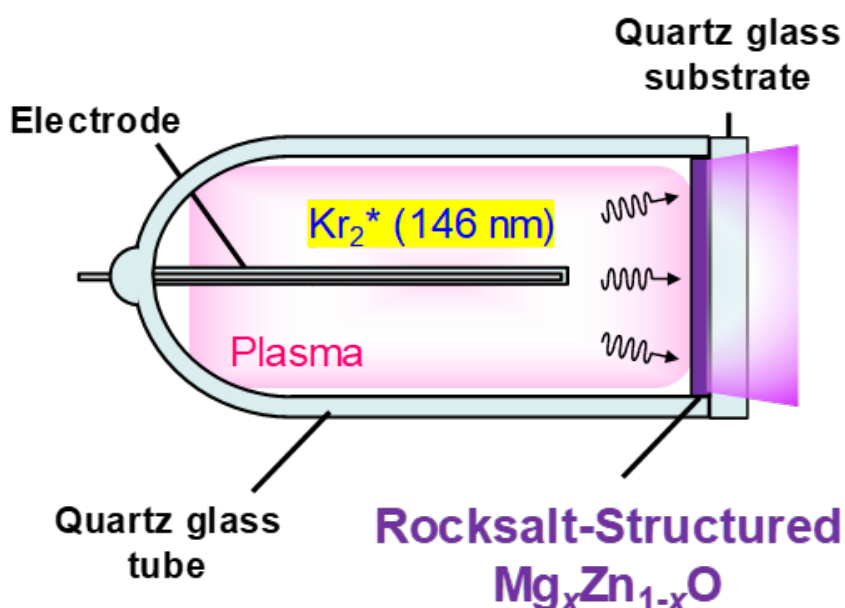
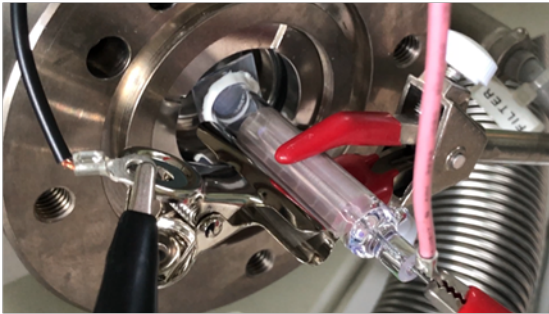


図1: Kr₂エキシマ励起岩塩構造MgZnOランプの構造

※ Hot-wall 方式ミストCVD法において、材料の前駆体（基本成分）として、MgとZnを含む化合物である酢酸マグネシウム四水和物（Mg(CH₃COO)₂・4H₂O）と酢酸亜鉛二水和物（Zn(CH₃COO)₂・2H₂O）を使用した。これらの前駆体を5倍に希釈した酢酸水溶液に溶かし、溶液内の金属イオンの濃度を0.01 mol/Lに設定。また、MgとZnの比率（モル比）をMgが95%を占めるように調整した。次に、この原料溶液を超音波振動子を用いて微細なミスト（霧状の粒子）に変換し、キャリアガス(O₂) 4.0 L/分、希釈ガス(O₂) 0.5 L/分の流量条件で、700°Cに加熱された反応管に供給し、3時間かけて結晶成長を行った。

低い侵襲性がさらに広げる応用

Rear surface



Side

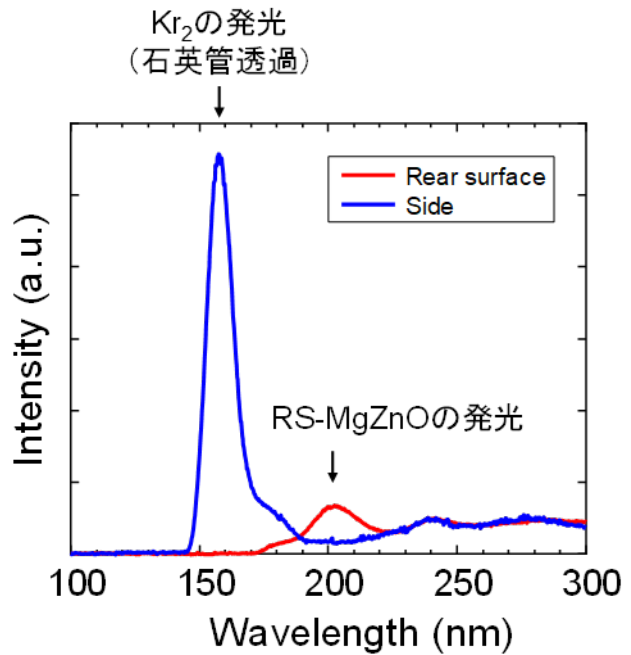
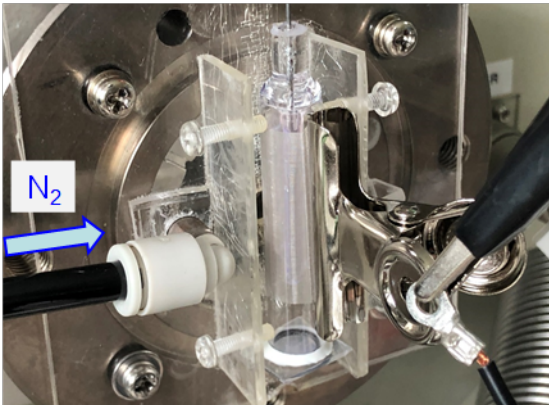


図2: 真空紫外分光光度計による発光スペクトルの測定。グラフは、岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛の裏面より取り出した光 (Rear surface) とランプ側面から取り出した光 (Side) とを比較することで、ランプとしての発光 (岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛 (RS-Mg_xZn_{1-x}O) の微結晶由来の発光) が得られていることを示す。

研究グループは、真空紫外分光光度計 (VUV-201、分光計器 (株) 製) を使用し、Kr₂エキシマ励起岩塩構造MgZnOランプの試作品の発光特性を調べた (図2)。

結果として、Kr₂エキシマ光源からの漏れ光とともに、岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛 (RS-Mg_xZn_{1-x}O) の微結晶由来の発光が観測された。この発光のピーク波長は202 nmだったという。さらにこのピーク波長が岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛 (RS-Mg_xZn_{1-x}O) の微結晶由来の発光であるかどうかを確かめるため、今回と同条件で成膜した石英ガラス基板上の岩塩構造酸化マグネシウム亜鉛 (RS-Mg_xZn_{1-x}O) 薄膜が室温で示したカソードルミネセンス (CL、物質が電子の衝突によって発光する現象) の結果と比較した。すると、カソードルミネセンスの結果は今回の実験による薄膜のピーク波長とほぼ一致していることが分かった (図3)。

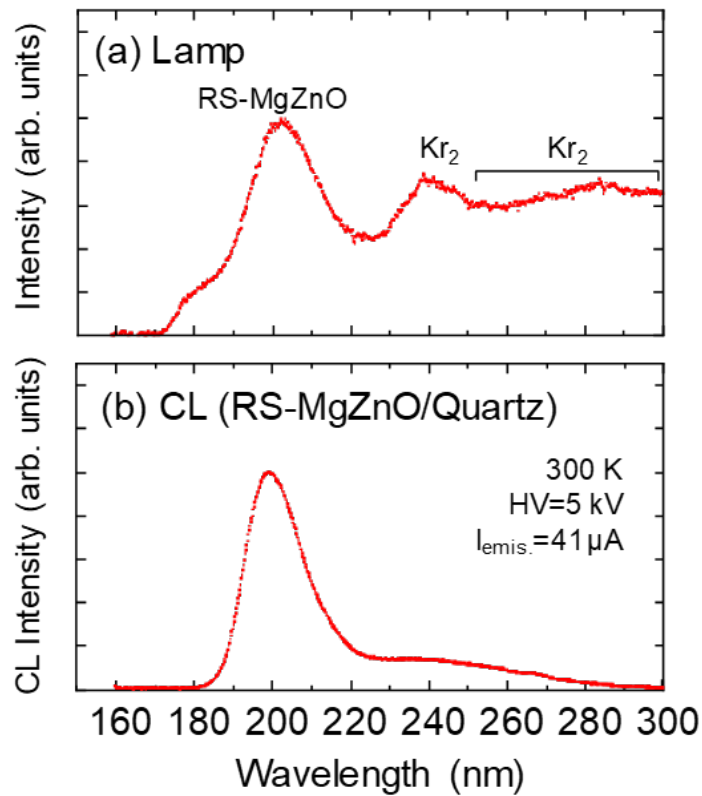


図3: a: Kr₂エキシマ励起RS-MgZnOランプの発光スペクトルと、b: 石英ガラス基板上に成長したRS-MgZnO膜のCLスペクトルの比較。

「今回の実証では波長202 nmをピークとする発光スペクトルを観測しています。今後はさらにMgOモル分率を増加させた微結晶膜を採用することで、真空紫外領域である200 nm以下の発光、さらには低圧水銀灯の代替となる波長185 nmを目指して研究を進めたいと思っています」と小川氏は今後の展望を語る。

UV-C光源には、すでに265 nmの波長域で窒化アルミニウムガリウム (AlGaN) のUVC-LEDなどの半導体光源が先行しているが、小川氏らが目指している185 nmの波長域には先行している有力な光源が存在しない。この領域のUV-C光源は、人体への侵襲性が低いこともあり、殺菌・抗ウイルス用途への応用にポテンシャルがあるという。

「岩塩構造 MgZnOの応用展開は、様々な用途に広がると考えています。例えば、殺菌線としての波長帯として、222 nm帯が注目されています。この波長帯をカバーしているのはエキシマランプですが、人にやさしい紫外線として注目されています。207 nmから222 nmという波長は、紫外線が人体の奥深く（真皮）まで入らず、DNAも人体細胞も破壊せず、空中浮遊菌を不活化することができます。Kr₂エキシマ励起岩塩構造 MgZnOランプもこの波長帯をカバーします。さらに私たちが開発を目指している190 nmから220 nmのUV-C光源は、既存のどの波長よりもさらに侵襲性が低いという特徴があります。安全で高効率な殺菌が可能なデバイス応用を目指したいですね」（小川）