

令和3年度学内公募研究（実用化型）

〔研究紹介〕

電子線励起による省エネかつ高出力遠紫外線発光デバイスの 実用研究・開発

下位 法弘¹⁾

Study and development of energy-saving and high-power UV light-emitting planar devices by electron beam excitation

Norihiro SHIMOI¹⁾

Abstract

Irradiation with far-ultraviolet rays such as UV-C with a wavelength range of 280 nm or less has been proposed as a method to inactivate coronaviruses and sterilize germs and bacteria that are rampant on the earth. However, the use of lamps sealing with mercury gas, the light source currently used, has been banned for environmental reasons. In order to create a device that can emit UV-C with high output power and energy saving, we have developed a flat panel device that emits UV-C with higher efficiency and energy saving than conventional lighting emission diodes (LEDs) by directly injecting field-emission electron beams emitted from highly crystalline single-walled carbon nanotubes into an AlGa_N/Al_N superlattice structure using the cathodoluminescence (CL) mechanism. By applying a voltage to the fabricated light-emitting device to stimulate FE-induced electron emission, we succeeded in emitting about 250 nm UV-C at an input power of about 4.1 mW. The output power of far-ultraviolet light was found to be about 16 mW/cm² at an input power of 4.1 mW, while that of LED was about 50 mW/cm² at an input power of 200 mW. We will develop a basic structure of a flat panel UV-C light emitting device that emits light more efficiently and energy-savingly than conventional LEDs.

1. はじめに

近年、遠紫外線（UV-C）による細菌、ウイルスの殺菌、不活性化を目的とした需要が高まっている。300nm以下の波長で不活性作用があることが知られており、約265nmでその効果はピークとなる[1]。このことから、新型コロナウイルス（COVID-19）にもUV-Cによる不活性化が期待される。細菌やウイルスの除去を目的として使用されていたデバイスとして、従来は水銀ランプやUV発光LEDなどがある。これらデバイスは細菌・ウイルスの殺菌・不活性化に使用されているが、同時に問題点も介在した。水銀ランプは高い発光効率を有するが、水銀を使用しているため環境への負荷や健康被害が大きく、更

1) 工学部電気電子工学科
Department of Electrical and Electronic Engineering.

に世界的に水銀の使用が禁止されており今後の使用は殆ど不可能である。UV 発光 LED は水銀ランプほど環境や人体への影響はないが UV-C の出力が弱い。

そこで、これら 2 つに代わる遠紫外線出力のデバイスとして、高結晶性単層カーボンナノチューブ (HC-SWCNT) を電子放出源に用い、AlGa_N/AlN 超格子発光層と組み合わせ、カソードルミネセンス型発光デバイスの構築を検討した (図 1 参照)。このデバイスは電界電子放出 (Field Emission ; FE) 現象を利用している。FE とは、物体表面に強い電界を加えることでポテンシャル障壁を薄くし、量子力学的トンネル効果によって表面を抜けた電子が外部へ放出される現象である。我々は FE を利用した発光デバイスを開発しており、可視光域における輝度効率について 70lm/W を達成した [2]。この成果は LED とほぼ同等の輝度効率を持ち、更に発光寿命も 5000 時間を超えることから、本研究でも安定した電子放出が期待できる。また、UV-C を放射する AlGa_N/AlN 超格子発光層は、窒化アルミニウムガリウム (AlGa_N) と窒化アルミニウム (AlN) を各々厚さ 20nm で複数層重ねた多重量子井戸型構造を持つ。この素子に電子線を照射すると電子-ホール対が形成→再結合することで UV-C が射出される。HC-SWCNT を積層した薄膜を保持するための基板をカソード素子、AlGa_N/AlN 超格子発光層をアノード素子に用いて、UV-C 輻射型発光デバイスを作製した。この発光デバイスの発光効率を向上させるパラメータとして、

- ・電子源の電子放出低消費電力化
- ・外部量子効率 (= 発光層に入射する電子数に対する外部に放出される光子数の割合) 向上に着目しており、以下に示した研究開発項目およびその内容について報告する。

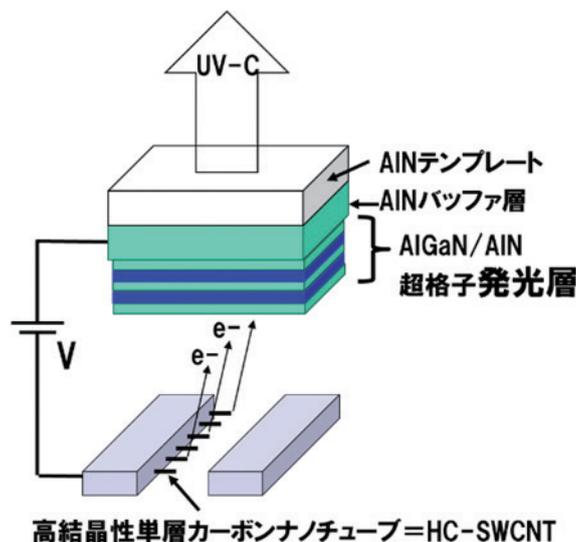


図 1. HC-SWCNT を用いた電子源と AlGa_N/AlN 超格子発光層の概要

2. 研究開発項目およびその内容

(1) 「AlGa_N/AlN 超格子の外部量子効率改善」

1) 試験項目 a : 注入効率改善

実施内容

- ・ AlGa_N/AlN 超格子構造 (各レイヤー厚, 積層数) の最適化

AlGa_N/AlN 超格子（多層膜量子井戸）に電子線を照射して裏面側から光を取り出す構造において、井戸層（AlGa_N）と障壁層（AlN）の最適解を模索した。10kV 加速した電子線（約 0.1mA）をサンプルに照射し、サンプルより射出した紫外線 UV-C をフォトンカウンター（浜松ホトニクス製）で計測している。

UV-C 発光強度の井戸層（AlGa_N）の厚さ依存性を図 2（a）に示す（障壁層 AlN = 15nm 固定）。井戸層 25 から 62nm の場合に強い発光を観測することができた。特に 39nm の条件で発光強度に対する最適値を得ることができた。

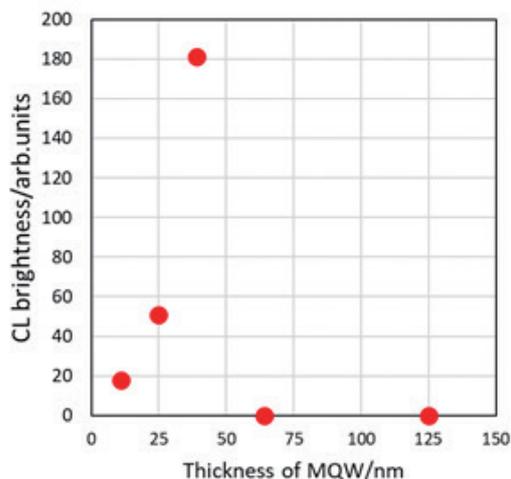
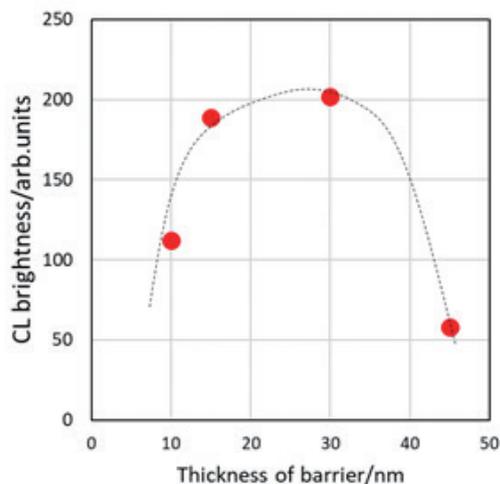


図 2（a） 発光強度の井戸層（AlGa_N）厚さ依存



（b） 発光強度の障壁層（AlN）厚さ依存

続いて、UV-C 発光強度の障壁層（AlN）の厚さ依存性を図 2（b）に示す（井戸層 AlGa_N = 60nm 固定）。厚さ 15 ~ 30nm の範囲ではほぼ平坦な発光強度の変化依存が確認できた。

井戸層と障壁層は AlGa_N/AlN = 62/25nm の厚さに固定して、井戸層／障壁層のヘテロ構造（MQW）ペア数最適解を模索した。その結果を図 3 に示す。

検討した範疇では、ペア数が多いほど発光強度が増大する傾向が判明したが、成膜時のロバスト設計を考慮して、120 ペアが妥当な設計値であろうと考えられる。

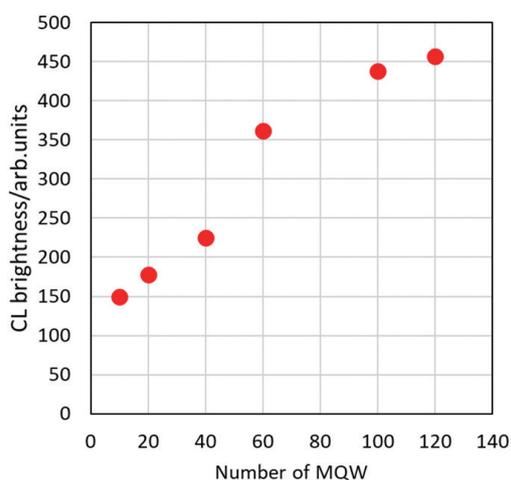


図 3 発光強度 MQW ペア数依存

2) 試験項目 b : UV-C 紫外線取り出し効率改善

実施内容

- ・素子内部に散乱する UV-C 紫外線を外部に取り出す光学薄膜の基礎構造の開発
- ・光学薄膜および AlGa_N/AlN 超格子の膜厚等の設計最適化

UV-C 紫外線が極めて短波長なため、パネル（本研究では真空パネル）を構成するガラ

ス基材でUV-Cが反射して外部に光が取り出せない。そこで光学薄膜設計として、積層膜の層数および各層の光学定数と膜厚を与えて光学特性（反射率、透過率）を計算し、これを元に層数と光学定数を与えた上で所望の分光特性を得るために膜厚を最適化する。光学解析には特性マトリクス法を、最適化には共役勾配法を採用し設計プログラムを構築した（式（1）～（3）参照）。積層膜の屈折率 $N=1.3$ 前後の材料として MgF_2, CaF_2 を選定し、および多層化設計シミュレーションを行い、膜厚の概算値を見積もった。

$$\begin{bmatrix} E_0 \\ H_0 \end{bmatrix} = \prod_{j=1}^l \begin{bmatrix} \cos \Delta_j & (i \sin \Delta_j)/n_j \\ in_j \sin \Delta_j & \cos \Delta_j \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_j \\ H_j \end{bmatrix} \quad (1)$$

$$\Delta_j = \frac{2\pi}{\lambda} N_j d_j \cos \theta_j \quad (2)$$

$$T = \frac{4\eta_0 Re(\eta_m)}{|\eta_0 B + C|} \quad \begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} E_0/E_j \\ H_0/E_j \end{bmatrix} \quad (3)$$

計算結果より、水晶基板上に $MgF_2/CaF_2/MgF_2 = 150/210/60$ nmの3層構造で構築し、透過率96.8%（波長250nm）になる設計値を見出すことに成功した。その設計値を基に、枚葉式スパッタ成膜法で MgF_2, CaF_2 多層膜を成膜し、 $MgF_2/CaF_2/MgF_2 = 172/180/57$ nmの多層膜で透過率93.1%を達成した。 MgF_2 と CaF_2 の連装成膜は成膜制御技術が未開発であり、今後はシミュレーション算出値により近い成膜技術確立を目指す。

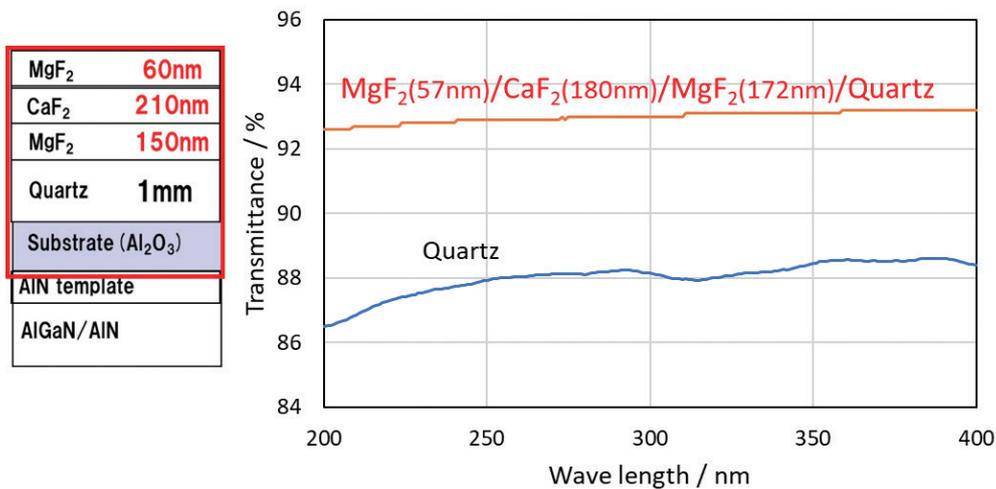


図4 シミュレーションによる理想構造(左)と実装実験による透過率測定結果(右)

(2) 「電子源素子の低駆動電力およびFE 電流高出力化」

1) 試験項目 c : 電子源素子の最適設計化

実施内容

- ・当該デバイスの駆動消費電力を省エネ化するための電子放出オン・オフ電極（ゲート電極）の基礎設計確立

・HC-SWCNT（FE 電子源）の配列最適化

ジェットミル法を用い、高結晶性単層カーボンナノチューブ（HC-SWCNT）を均一に分散する技術を確立した。HC-SWCNT 分散液を塗料として用い、塗布膜厚でCNTの添加量を制御し電子源として使用するCNT数を制御している。当該技術で形成した薄膜上に、電子放出のオン・オフ制御用ゲート電極を備えたフラットパネル電子放出素子を作製し、電子放出オン・オフ電圧 = 42V、ドライブ電圧（5mA/cm²に到達するまでの電圧値） = 7.2V を達成した（図5参照）。

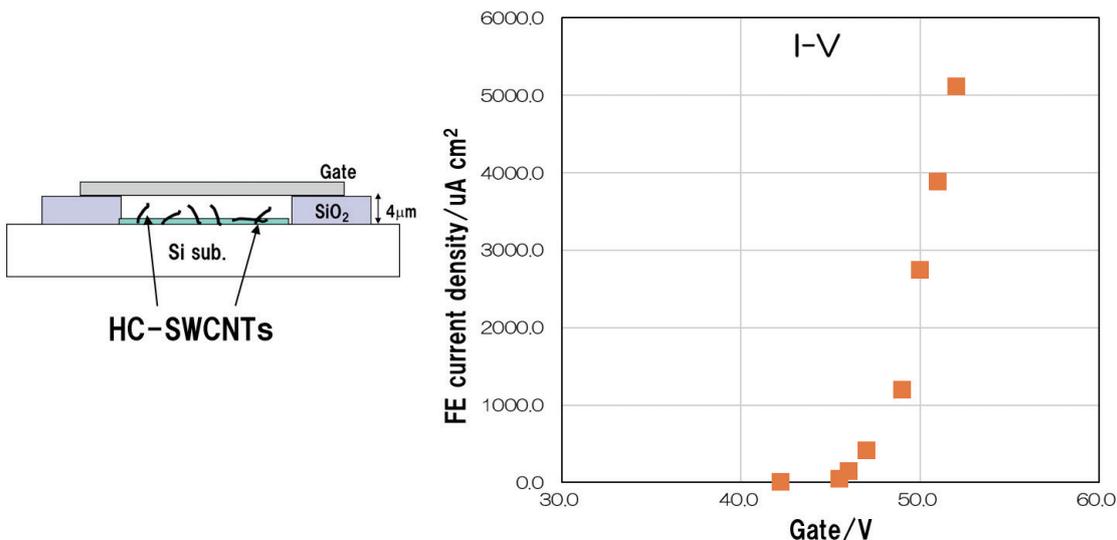


図5 薄層絶縁膜 (SiO₂) を用いたオーバーゲート構造 (左) と電流-電圧 (IV) 特性 (右)

3. 研究開発の達成状況

目標「発光サイズを 4cm²、投入電力を 1.5W 以下、発光出力を 1.2W/cm²にする」

上述で示した実験結果（図2～5）を総合して、真空チャンバーにて AlGa_N/AlN 超格子と HC-SWCNT 搭載電界電子放出（FE）電子源の組み合わせで発光評価を行った。その結果、

発光サイズ = 2.12cm²

投入電力 = 2.1W

UV-C 出力 = 1.36W/cm²

を達成した。

AlGa_N/AlN 超格子の基本的な設計パラメータ（井戸層 AlGa_N、障壁層 AlN の膜厚および層数）および光学薄膜 MgF₂/CaF₂ の膜厚および層数の理想値は導出できたが、実装評価の最適解を導くまでには到達できなかったため、投入電力が未達になったと推測される。上記パラメータの最適設計が達成されれば、各目標値をクリアすることが可能になると考えられる。さらに、発光サイズは電子源および AlGa_N/AlN 超格子の各素子の成膜製法に依存するが現時点では 2cm² の成膜が限度であり、その成膜成果がそのまま発光サイズに反映された。特に AlGa_N/AlN 超格子の成膜は、MOCVD によるエピタキシャル成膜で形成され、今後は当初予定していた開発項目の未達分（超格子保持基板（サファイア）と超

格子の界面結晶性制御技術の確立) の実施と併せて大型成膜技術を確立していく。

4. 技術の実現可能性

真空チャンバーおよび小型真空管発光デバイス試作による UV-C 出力評価の経緯

本研究開発では、FE 型電子放出素子の電子源材料として HC-SWCNT を用いる。一般的にカーボンナノチューブ (CNT) を用いた電界電子放出は短寿命かつ不安定な電子放出のため実用化に至らなかったが、申請者らは CNT (特に SWCNT) の結晶欠陥をゼロにするプロセスを開発し、その結果安定かつ長寿命な電子放出に成功している。

昨年度は、FE 電子源として HC-SWCNT 薄膜を積層したグラファイト板 (電子放出源素子) と電子線照射&励起により遠紫外線を射出する AlGaIn/AlIn 超格子発光層 (DOWA ホールディングス社製) を組み合わせ、ホリゾン(株)の協力の下、真空管状の発光デバイスを作製した。図 6 に 2020 年度に試作した真空管発光デバイスの外観を表す。



図6 2020年度に試作したUV-C発光型真空管球

HC-SWCNT は酢酸ブチル、ITO 前駆体溶液 (ITO-05C: 高純度化学製)、エチルセルロースを混合した溶液に添加・

分散処理し、静電塗布法で任意の基板の上に HC-SWCNT を含む ITO 薄膜を形成する。我々が今までの研究開発で形成した電子源は、均一な膜厚を持つ薄膜の形成を優先し、Si ウェハなど平滑な基板に塗布していたが、より低い電界強度で電子を大量に放出するためには、HC-SWCNT 薄膜を含めた基板表面の凹凸を大きくする必要がある。そこで、本研究では基板表面の凹凸を人工的に形成するためにグラファイト板に HC-SWCNT 薄膜を形成した。薄膜形成後、HC-SWCNT から電子が放出しやすいように塗膜およびグラファイト板表面を表面全域に溝状 (溝幅 50mm, 溝の間隔 100mm) に切削した電子放出源を作製した。

複数の試作を経て、紫外線発光面積を 2.4cm^2 まで拡大した真空管球の試作に成功した。更に電子放出素子の低駆動電圧化により、本申請で UV-C 発光効率を $1.32\text{W}/\text{cm}^2$ まで改善することに成功している (UV-C 発光デバイスとして、単一素子から紫外線を射出するデバイスとしては世界初の大型化である)。

真空チャンバーによるテーブルテストと真空管球デバイスの試作による発光測定結果と、現状の UV-LED デバイス (論文, 学会, プレスリリース等による発表より複数抜粋) との性能比較をした結果を図 7 に示す。真空チャンバーによるテーブルテストから UV-C 発光型管球デバイスの発光評価結果を赤丸→青丸で示した。発光面積 (cm^2) と出力 (W/cm^2) のポジショニングマップで比較した結果、スタンドアローンによる単一発光デバイスとして LED を上回る発光サイズおよび出力を得ることに成功している。しかしながら、内部量子効率を考慮したシミュレーションでは出力 (Result in 2020) が期待値より 15% 程度少ないことが予想され、Estimation に示した発光強度 (W/cm^2) を達成しつつ実用化に向けた研究開発を引き続き検討・推進していく。

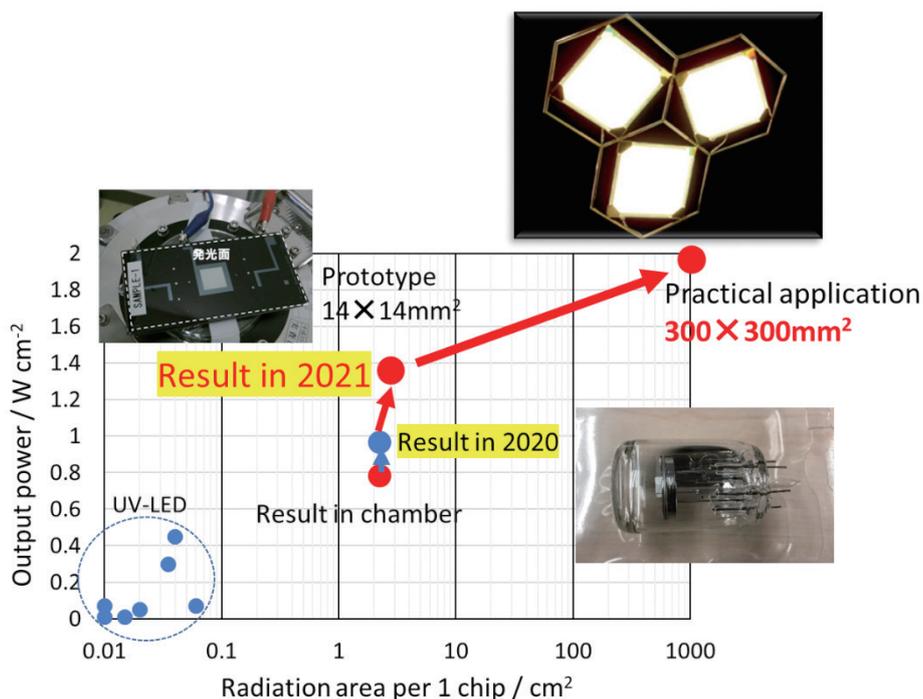


図7 実用化に向けたUV-C発光デバイスの開発履歴および今後の展開（実装イメージ）

5. 今後の技術開発の展開

当該技術の実現に向けて、以下の項目を研究開発項目として考案する。

課題A：UV-C発光デバイスの低駆動電力およびUV-C高出力化

UV-Cを省エネ・高出力に放出するための基幹素子として我々はAlGa_N/AlN超格子（エピタキシャル成長膜）の基礎研究開発を遂行している。当該素子を用いてUV-Cを放出するメカニズムから、外部量子効率の改善および最適化を行うべく下記具体的項目について今後検討していく。

- a：AlGa_N/AlN超格子への電子注入効率改善
- b：UV-C紫外線を外部に取り出すための光取り出し効率最適化
- c：FE電子源の電子均一放出および低消費電力化

上記項目a, b, cを基に外部量子効率を15%まで改善し、UV-C紫外線出力を2W/cm²程度まで高出力化を目指す。

課題B：省エネ型UV-C平面発光素子のスタンドアローン化

当該デバイスの実用化を目指すためには素子のスタンドアローン化は必須課題である。素子躯体はUV-C透過のために水晶基板が必須なため、水晶基板を用いた真空容器の構築技術確立も併せて行う。

- d：水晶基板による真空容器構築技術の確立

上記A, Bの各課題を遂行し、平面型UV-C発光デバイスの構築を目指す。

また、本研究開発のUV-C発光デバイス基幹設計技術は東北工業大学と古川NDK(株)、DOWAホールディングス(株)が中心となって確立し、発光デバイスの組立・製造設計の基

礎技術を構築していく。現在の発光デバイスはLEDが中心となり製品化が進んでいるが、LED製造の主流が国内から海外に展開しており、要素技術を国内に残せるFE電子源を用いたCL型真空デバイス技術を完成させ、日本国を中心とする産業形成のための国家プロジェクトを構築したいと考える。

本研究開発デバイスを構築する技術・ノウハウは、HC-SWCNTの合成技術、高結晶性を保持したままCNTの分散・薄膜化技術、AlGa_N/Al_N超格子構築技術である。これらの要素技術は、東北工業大学と古川NDK・DOWAホールディングスの共同出願として国内外の特許取得に向け申請を行う。さらに要素技術の特許取得後、特許情報公開もしくはライセンス供与することにより、殺菌・滅菌に関する国内照明デバイスメーカーを始め、ヘルスケア、半導体産業等でUV-Cを用いたエンドユーザー企業などBtoC企業を巻き込んだコンソーシアム型研究開発拠点を構築したいと考える。当該コンソーシアムでは、委員会開催による定期的な進捗確認、技術および市場動向調査などの実施、途中成果の展示会やプレスリリースなどの渉外活動も積極的に展開していく。