殺菌ランプの紫外線による負イオンの発生

正 会 員 杉 本 賢* 馬 込 一 男**

Generation of Negative Air Ions by Ultraviolet Radiation from a Germicidal Lamp

Suguru Sugimoto (Member) Kazuo Magome

(Consumer Products Research Laboratory, Mitsubishi Electric Co., Ltd.)

ABSTRACT

Problems of air pollution have come to draw public attention of late. Concerning them, there have been many reports that negative air ions, which are negatively charged oxygen, water vapor or other fine particles, produce beneficial effects physiologically. When negative ions in air are reduced by air pollution, various ill effects are caused. In such cases, artificially produced negative ions are found useful.

The photoelectric threshold for gold is less than the energy of 2537 Å radiation emitted from a germicidal lamp. Thus from the metal, negative air ions can be produced photoelectrically.

Both forward and backward photoemissions from a vacuum-deposited Au film under ultraviolet radiation of a germicidal lamp gave the maximum yield at about 60 Å thickness. Further, the amount of air moved past the generator, the construction of the generator and the strength of electric field were determined experimentally.

Relatively simple in construction this generator can be used to destroy bacteria and viruses in the air as well as generate ions.

1. ま え が き

空気中の正または負に帯電した微粒子は、空気イオンとして気象電気学、生理学などの分野においてその性状が研究されているが、最近問題化している大気汚染や人工的環境の人体に対する影響とも関連して、注目されている。

一般に空気イオンは、その移動度によって大イオン ($0.004 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以下)、間イオン ($0.004 \sim 0.04 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)、中イオン ($0.04 \sim 0.4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$)、小イオン ($0.4 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{sec}$ 以上)に分類され***、このうち主として小イオンが生理学的効果を有する。すなわち、小イオンのうち負イオンは鎮静的作用があるのに対して、正イ

オンは刺激的作用を有するといわれている。大気中には通常正負両イオンがほぼ同じ密度で存在するが、大気が汚染したり人工的環境においては、このバランスがくずれて負イオンが減少する。その結果、人体に対して種々の好ましくない影響が生じることが判明している^{1)~3)}。したがって、このような場合には、負イオンを人工的に補給することが有用である。

殺菌ランプの紫外線 (波長 253.7 nm) は、その光子エネルギーが 4.9 eV であるので、直接空気分子をイオン化することはできないが (O, N, O₂, N₂ のイオン化エネルギーはそれぞれ 13.6 eV, 14.5 eV, 12.2 eV, 15.6 eV である)、仕事関数が 4.9 eV より小さな物質表面に入射すると、光電効果により光電子が放出される。これが空気中の酸素分子に付着すると、負に帯電した微粒子すなわち負イオンが形成される。この原理を用いて負イオンを人工的に発生させる場合問題となる点は、光電子

* 現在は相模工業大学電気工学科

** 三菱電機大船製作所

*** イオンの大きさの尺度として、イオンの動きやすさをとり、単位電界中のイオンの移動速度、すなわち移動度を使って表わす。

放出の量子効率が良く、空気中で劣化の少ない光電面を得ることである。また、発生した負イオンが空間電荷となって後続のイオン発生を妨げたり、再結合によって消滅するのを防ぐことも必要である。

このような点について実験検討し、負イオン発生装置を試作したので、その結果を報告する。

2. Au 薄膜からの光電子放出

大気中で化学変化を受けにくい金属として Au を選んだ場合、その仕事関数は約 4.57 eV であるので、波長 253.7 nm の紫外線照射を受けると、表面より光電子が放出される。

そこでまず、真空中における Au 薄膜からの光電子放出特性について調べてみた。Au 薄膜光電面は真空蒸着により形成することにし、十分に清浄化した顕微鏡用スライドガラスを基板として、Mo ボートから Au を加熱蒸発させた。その際、膜厚の制御は、モニター用ガラス板上に形成される Au 薄膜の光透過率と膜厚との関係をあらかじめ繰り返し反射干渉計を用いて求めておき、蒸着時にはモニターの光透過率を外部から測定して、任意の厚さの Au 薄膜が得られるようにした。これによって、真空を破らずに Au 蒸着と光電子放出の測定を交互に行ない、光電子放出の膜厚依存性を調べることができた。

光電子放出の測定は、光源として 4 W の殺菌ランプを真空蒸着装置のベルジャー内に取り付け、光電流のコレクターとしては Au 細線で格子状に作ったものを用いた。コレクターと試料光電面との距離は 10 mm であり、試料光電面の殺菌線照度は $280 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ である。コレクターは Au 蒸着時には移動しておき、蒸着直後に光電面と対向させて光電流の飽和値を測定した。殺菌ランプの照射は、蒸着した Au 光電面側から（前方照射）と、背面のガラス基板側から（後方照射）の二者について行ない、後者の場合は、紫外線がガラス基板を透過して Au 光電面に入射する必要上、透明石英ガラスを基板として用いた。光電面の大きさはいずれも $25 \times 25 \text{ mm}$ である。実験中、真空度は $2 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ 以下に保たれた。

以上の方法により、測定した Au 薄膜からの光電子放出の膜厚依存性を図 1 に示す。図から明かなように前方照射の場合は、膜厚の増加とともに光電子放出量も増加し、約 60 Å の厚さで極大値を示す。その後やや減少するが再びゆるやかに上昇して、約 400 Å の厚さで一定となる。Au 膜厚 60 Å 付近のピークはみかけの仕事関数の変化によるものであり、Au Bulk としての値は 200 Å 付近からみられるが、光電子放出のための導電性はこの厚みではなお不足であり、400 Å に至って十分な導電性が得られる（このことの詳細は後に議論する）。また、後方照射の場合は、やはり膜厚増加につれて光電

図 1 Au 薄膜からの光電子放出膜厚依存性

子放出量も増加し、約 60 Å の厚さで最大値をとるが、以後は単調に減少する。したがって、もし下地が十分に導電性を有していれば、Au の膜厚が 200 Å で Bulk の値に相当する光電子放出が得られるはずである。

そこでまず、ガラス基板上に Cu を約 500 Å の厚さに蒸着し、続いてその上に Au を蒸着した場合の光電子放出特性を測定してみた。結果は図 1 内に示したように、Cu の仕事関数が 4.47 eV で Au の値よりも小さいので、最初は大きな光電子放出量が得られるが、Au 蒸着とともに減少する。そして数十 Å の厚さのとき最小値を示した後、200 Å で Au Bulk の値に近い一定値に達する。

3. 大気中における Au 面からの光電流特性

前節で得られた結果から、Au 使用量の経済性を考慮して、ガラス基板に Cu を 500 Å 蒸着した上に Au を 200 Å 蒸着したものと、Au だけを 60 Å 蒸着したものについて、大気中における光電流特性を調べてみた。

すなわち、大気中において、これらの光電面を殺菌ランプで照射した場合に得られる光電流を、真空中と同様な方法で測定した。この場合、コレクターと試料光電面との距離は 10 mm であり、試料光電面の殺菌線照度は $1,128 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ である。

大気中における光電面の劣化を調べるためには、光電面作成直後に初回測定を行なった後、大気中に 2 週間放置し、再び同一条件で測定して初期値と比較した。これ

表 1 大気中における光電面の劣化特性

光 電 面	単位受光エネルギー当たりの光電流	
	初 期	2 週間後
(I) Au 200 Å on Cu	0.39 ($\mu\text{A}/\text{W}$)	0.36 ($\mu\text{A}/\text{W}$)
(II) Au 60 Å (前方照射)	0.11	0.08
(III) Au 60 Å (後方照射)	0.09	0.08

らの結果を表 1 に示す。これらの値を真空中の場合と比較すると、各光電面共 3 けた小さい値になっている。これは大気中における電子の平均自由行程が 10^{-5} cm 程度であり、コレクターと試料光電面との間の距離に比較して非常に小さいこと、および試料光電面に大気中の分子が吸着して光電子放出を妨げることによるのであろう。

また、光電面 (I) の光電流値は、光電面 (II) の 4 倍強になっており、真空中の場合より差が大きい。その理由は不明であるが、実用性を考えた場合、光電面 (I) は Au の使用量も (II) の 4 倍であり、下地として Cu の蒸着が必要である。一方、(II) の面積を 4 倍にすれば、Au の量や基板数も 4 倍となるが、得られる光電流も 4 倍になって (I) と同じになる。(II) と (III) とはほとんど等しい光電流が得られ、真空中の場合の比と変わらない。しかし、(III) は基板として石英ガラスを用いるので、このままでは非常に高価となって実用的でない。

なお、劣化特性は、2 週間後の単位受光エネルギー当たりの光電流が光電面 (I)、(II)、(III) についてそれぞれ初期値の 92.3 %、72.7 %、88.9 % であり、光電面 (II) は (I)、(III) に比較してわずかに劣るが、(I)、(III) については十分実用性があると考えられる。

4. 負イオンの発生特性

4.1 負イオン発生装置の試作

4.1.1 光電面 (I) の適用

光電面 (I) を用いて負イオン発生装置を試作し、種々の特性試験を行なった。発生装置の一例について示すと、顕微鏡用スライドガラスを基板として Cu および Au を蒸着した光電面を図 2 に示すように、両端が開放したプラスチック製箱体内部に張りつめ、各々を電気的に接続する。箱体の中央には、光源として 10 W 殺菌ランプを設置し、これを点灯して光電面に適当な負電圧を印加すると負イオンが発生する。そして、箱体の一方の開放端から清浄空気を送風することにより、他端から

図 2 負イオン発生装置 #1

発生した負イオンを空間へ放出させるものである（この装置を #1 とする）。光電面に負電圧を印加するのは、光電子や負イオンが光電面と再結合するのを防ぐためである。

4.1.2 光電面 (II)、(III) の応用

後方から光照射を受ける光電面のうち、最も直接的なものは、殺菌ランプの管壁に厚さ 60 Å の Au 薄膜を蒸着したものである。この場合は殺菌ランプのほぼ全放射束が Au 光電面に入射するので、紫外線の利用率は最も良く、したがって負イオンの発生量も多いことが期待される。厚さ 60 Å の Au 薄膜は導電性が不十分なため、

図 3 殺菌ランプ管壁上の光電面の構造

図 3 に示すように格子状に厚く Au 電極 (Cu でも可) を蒸着し、これに負電圧を印加して膜全体に至るようにした。これらの電極の幅および間隔は図 3 に示した値が最適であった。なおこの場合、ランプ中央部において管壁から距離 5 cm における殺菌線照度は $887 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ である*。このようなランプを前記と同様なプラスチック製箱体の中央に設置して点灯し、光電面電極に適当な負電圧を印加して負イオンを発生させ、送風により空間へ放出するようにした (装置 #2)。さらに、箱体内部に反射率のよい Al 面を設けることにより上記ランプからの殺菌線を反射させ、ランプ管壁上の光電面に対して前方照射の効果をも付加してみた (#3)。この場合は、一つの光源および光電面で (II) と (III) の二者の作用を得ることができるわけである。

4.2 負イオン発生の特長

これらの負イオン発生装置からの種々の条件における負イオン発生量を、円筒形イオン濃度計により測定した。この測定装置は、同心円筒形の二重電極間にイオンを含んだ空気を一定風速で吸引し、電極間に直流電圧を印加してイオンを捕集し、その際得られるイオン電流値から、空気 1 cc 中のイオン数 (イオン濃度) を測定するものである⁹⁾。測定にあたっては、小イオンだけを捕集するようにした。これらの実験装置の概略を図 4 に示す。

4.2.1 負イオン発生量の経時変化

負イオン発生装置 #1 および #2 を 860 時間連続動作させた場合の、負イオン発生量の経時変化を表 2 に示し

* Au 薄膜 60 Å における殺菌線 ($\lambda = 253.7 \text{ nm}$) 透過率は 56 % である。

図 4 負イオン発生および測定装置の略図

表 2 経時変化の実験条件

動作条件	光 源	10 W 殺菌ランプ
	光 電 面 面 積	#1: 1530 cm ² #2: 204 cm ²
	光電面印加電圧	$V_{Au} = -200$ V
	イオン送出風速	$v = 3.5$ m/sec
測定条件	測 定 距 離	$D = 0.5$ m
	捕 集 電 圧	$V_c = -10$ V
	吸 引 風 量	$Q = 2.5$ l/sec

図 5 イオン発生量の経時変化

た条件で測定した。図 5 にその結果を示す。発生装置 #1 からの負イオン発生量は初めの間大きく減衰するが、しだいにゆるやかとなって、約 500 時間以後はきわめてわずかな減衰にとどまるようになる。#2 のほうは、初めの十数時間に急減少した後はゆるやかな減衰となり、数百時間でほぼ一定値に落ち着く。これらの減衰は、空気中の水分や塵埃が光電面に付着することによるものと考えられる。#2 のほうが減衰が少ないのは、光電面がランプ管壁に密着していて温度が 40℃ 以上であるため、水分の吸着が少ないこと、また円管状のため塵埃がたまりにくいことなどが原因であると思われる。860 時間後のイオン発生量を比較すると、#1 では捕集イオン電流 7.8×10^{-12} A、イオン濃度 19,000 個/cc であるのに対して、#2 では 3.2×10^{-11} A、76,000 個/cc であり、4 倍多い値である。さらに、光電面印加電圧を -150 V にし(後述)、Al 反射面を記けると (#3)、図中に示したように 8.0×10^{-11} A、192,000 個/cc となり、#1 の 10 倍以上に達する。

4.2.2 光電面印加電圧と負イオン発生量の関係

光放出された電子や発生した負イオンが、光電面の近くで空間電荷としてとどまって負イオンの発生を妨げたり、光電面と再結合して消滅するのを防ぐため、光電面には負電圧を印加する⁴⁾。この電圧と負イオン発生量との関係を、イオン送出風速をパラメータとして測定し

図 6 光電面印加電圧と負イオン発生量 (#1 の場合)

図 7 光電面印加電圧と負イオン発生量 (#2 の場合)

た。その結果、図 6 および 図 7 に示すように、最初には印加電圧 V_{Au} が負側に増加するにつれて負イオン発生量も増加するが、ある値 $V_{Au \max}$ で最大値を示した後は減少していく、そしてこの $V_{Au \max}$ は送出風速が大きいほど負側にずれていく。このことは、実際の負イオン発生量は $-V_{Au}$ が大になるほど増加するが、 $-V_{Au}$ がある値以上になると、負イオンの速度成分の送風による要素より V_{Au} の電界による要素のほうが大となり、電界に沿って移動度の大きい負イオンは移動し、接地電位の

箱体内面などに捕えられる割合が増加することを示しており、このため発生装置外へ送出される負イオンの量は減少するものと考えられる。風速が大になれば、負イオンの移動速度の風速方向成分が増加するので、 $-V_{Au\max}$ も増加することになる。発生装置 #1 のほうは、負イオンが金属筒内で発生するため電界の作用は小さく、#2 のほうは、管軸から放射状に生ずる電界中で負イオンが発生するため電界の作用は大きい。測定の結果では、 $V_{Au\max}$ の値に数 10 V の差が生じている。

4.2.3 Al 反射面の効果

前記のように、発生装置 #2 の殺菌ランプの周囲に Al 反射面を設けることによって、負イオン発生量は 2.5 倍になる。この場合、Al の仕事関数は 4.20 eV であり、253.7 nm で光電子放出の起こる可能性がある。したがって、Al 反射面からの負イオン発生も寄与しているかどうかを調べるために、Al 反射面にも負電圧 V_{Al} を印加

図 8 Al 反射面印加電圧の効果

して、種々の値における負イオン発生量を測定した。その結果、図 8 に示すように、負イオンの発生量は $V_{Al} - V_{Au} = 150$ V で最大となり、その値は V_{Al} が、 $-100 \sim -150$ V で最大となるが、その増加分は $V_{Al} = 0$ のときの数%にすぎない。したがって Al 反射面の設置による負イオン発生量の大きな増加は、これにより反射された紫外線がランプ管壁上の Au 光電面を前方から照射して光電子を放出させ、負イオンを発生させることによるものと判断される。

4.2.4 発生装置からの距離と負イオン濃度

発生装置から吹き出された負イオンは、空間で拡散し、正イオンや導体と再結合したり絶縁体に付着したりして距離とともに減少していく。その一例を図 9 に示した。

図 9 発生装置からの距離と負イオン濃度

5. あとがき

自然界における正常な負イオン濃度は数百ないし千個/cc であり、海岸や山など空気の清浄な所ほど多い。都会や工場地帯などの大気汚染の激しい所、または空気のごれた室内や人工的な空調を行なっている室内では、負イオン濃度は 100 個/cc 以下にも減少し⁶⁾⁷⁾、人体生理に対して種々の悪影響を及ぼす⁸⁾⁹⁾。このような場合、不足した負イオンを人工的に補給すれば、これらの弊害を防ぐことが可能である。その一方法として、本文で述べた殺菌ランプを利用した負イオン発生装置を、空調装置の清浄空気吹出し口部に設置すれば、比較的簡単な構造でもって負イオンを補給できると同時に、Au 光電面を透過した紫外線によって、空気殺菌をも行なうことができ、保健衛生上好ましい効果が得られるものといえよう。

文 献

- (1) 木村, 谷口: 空気イオンの理論と実際
- (2) I. A. M. K.: Information of the 1st International Congress on the Air Ions. Oct. (1961) U. S. A
- (3) 三浦豊彦: 労働科学 41 (1965) 269
- (4) R. Nagy: Illum. Enging 56-2 (1961)
- (5) 原ほか: 三菱電機技報 38 (1964) 1470
- (6) 加藤敬二: 産業環境工学 2-12 (1962)
- (7) 関川俊男: 同上 2-14 (1962)
- (8) 安倍三史: 同上 2-15 (1962)
- (9) 市川重春: 同上 2-16 (1962)

付 記

第 2 節の実験結果に対して、理論的にはどうなるか考

察してみる。いま、Au 薄膜内において、入射光の強度および励起された光電子の放出確率が距離とともに指数関数的に減少し、薄膜内での光電子の多重反射はないものと仮定する。前方照射の場合、 Q_0 を入射 Photon Flux, α を光吸収定数, L を光電子の平均自由行程とすると、表面から深さ x の点での Photon Flux は $Q_0 e^{-\alpha x}$ となり、 x と $x+dx$ の間で吸収される Flux は $\alpha Q_0 e^{-\alpha x} dx$ で表わされる。Photon 1 個の吸収により 1 個の光電子が生ずるとすれば、この場合に生ずる光電子の数は $\alpha Q_0 e^{-\alpha x} dx$ に等しく、これらが表面に到達して放出される確率は $e^{-x/L}$ に比例するから、放出される光電子の数は $\alpha Q_0 e^{-\alpha x} \cdot e^{-x/L} dx$ となる。したがって、厚さ t の膜全体から放出される光電子の数 n_t は次式で表わされる。

$$n_t = Q_0 \alpha \int_0^t e^{-\alpha x} \cdot e^{-x/L} dx$$

入射 Photon Flux 当たりの光電流 (I_F) で表わせば、

$$I_F = e \alpha \int_0^t e^{-\alpha x} \cdot e^{-x/L} dx \\ = \frac{e \alpha L}{1 + \alpha L} (1 - e^{-(1 + \alpha L)t/L}) \dots\dots\dots (1)$$

となる。次に、後方から光照射を受けた場合には、光の入射面から深さ x の所で生じた光電子が、反対側の表面に到達する確率は $e^{-(t-x)/L}$ に比例するから、入射 Photon Flux 当たりの光電流 I_B は、

$$I_B = e \alpha \int_0^t e^{-\alpha x} \cdot e^{-(t-x)/L} dx \\ = \frac{e \alpha L}{1 - \alpha L} (e^{-\alpha t} - e^{-t/L}) \dots\dots\dots (2)$$

となる²⁾。そこで Au 薄膜について、 $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ の入

付図 1 Au 薄膜の光吸収定数の膜厚依存性

射光に対する (1) 式および (2) 式の計算値を求めてみる。光吸収定数 $\alpha = (4\pi/\lambda) \cdot k$ の中の k の値は、薄膜の場合は Bulk の値と異なり、膜厚によって変化する。Krautkrämer のデータ³⁾から、 $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ の入射光に対す

る α の膜厚依存性を求めると 付図 1 が得られる。また L については、Sze et. al. の実験結果⁴⁾から $\lambda = 253.7 \text{ nm}$ ($h\nu = 4.9 \text{ eV}$) に対して約 75 A の値が得られる。これらの数値を代入して求めた (1) 式および (2) 式の値をプロットしたものが 付図 2 である。これらは、図 1 の実験結果に見られるような明りょうな極大値を示していない。

付図 2 Au 薄膜からの光電子放出 (理論値)

Garron²⁾⁵⁾ は、Au 薄膜の仕事関数も膜厚とともに変化し、それはちょうど、前方照射の場合の光電子放出特性と逆位相になることを見出した。膜厚によって仕事関数に変化するの、ごく薄い膜厚範囲においては、膜が特殊な構造 —Island Structure— をとり、表面の電子構造が変化するためと考えられる。真空蒸着法で Au 薄膜を形成する場合、最初から一樣な膜が生じて成長するのではなく、まずはなればなれの粒状の核が生ずる。これらが成長するにつれて島状に集合し、しだいにすき間がふさがれて、平均膜厚約 200 A ですっかりつな

付図 3 Au 薄膜の成長過程

で、結晶表面にしみ出して表面二重層を形成している電子が、各島状構造間で反発し合って自己減極作用を生じ、仕事関数を減少させるものと思われる⁶⁾⁷⁾。これが平均膜厚数10Åの付近で最高に達する原因であろう。したがって実験で得られた曲線の初めの上昇は、Auの粒子、島状構造の増加によるもので、それとともに仕事関数が減少して60Åで極小となる結果、光電子放出量は極大値を示す。その後膜厚増加につれて仕事関数も増加して光電子放出量は減少するが、膜の導電性が増大してくるので、光電子放出量は再び増加するようになる。Au膜は約200Åの厚さで一様につながるのであるが、光電子流が一定値に近づくのは、Au内の伝導電子の平均自由行程に近い400Å付近である。

一方、後方から光照射を受けた場合は、やはり初めの上昇は前記と同じで、60Å付近で仕事関数が最小となって光電子放出量は最大値を示す。その後は膜厚増加とともに、励起された光電子の放出確率が減少するため、光電子放出量も減少していくものと考えられる。

以上のように、Au薄膜からの光電子放出量が最も多いのは、前方照射の場合にAu膜厚が400Å以上になっ

たときで、これはAu Bulkの値であると考えられる。しかしながら、Au表面の仕事関数は膜が一様につながる厚さ200ÅでBulkの値となり、それ以上膜厚が増加しても変わらない。光電子放出量が増加するのは、前記のように導電性の増加によるものと思われる。またCu下地上にAuを蒸着した場合のAu膜厚数10Åにおける最小値の出現については、Langmireなどによる異種原子のイオン化吸着理論が模擬的に適用されよう⁶⁾。

付記の引用文献

- (1) C. R. Crowell et al: Phys Rev. 127 (1962) 2006
- (2) R. Garron: La Machine—Outil Française 85 (1963) 188
- (3) J. Krautkrämer: Ann. Physik 32 (1938) 538
- (4) 菅野卓雄: 応物 33 (1964) 485
- (5) R. Garron: Compt. rend. Acad. Sci. 255 [6]
- (6) 小林秋男: 物性物理学講座 10
- (7) R. Garron: Compt. rend. Acad. Sci. 256 [11]

(受付1970年4月9日, 再受付同年8月28日)