

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和元年6月4日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2018

課題番号：16K14385

研究課題名(和文)医療用途を指向したレーザーポインタサイズのイオン銃開発および細胞付着・活性評価

研究課題名(英文)Development of palm-sized ion gun and test of cell adhesion-activation for medical applications

研究代表者

大幸 裕介(Daiko, Yusuke)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70514404

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文):室温付近で高いイオン伝導性を示すガラスを作製して先鋭化し、数kVの電圧をガラスに印加することで、伝導種イオンの電界放出を実証した。特にH⁺、Ag⁺およびCu⁺イオン伝導性ガラスを用いた場合には、非真空の大気圧条件下においてターゲットに対するプロトン付加反応やAgもしくはCuナノ粒子析出が観察された。イオン放出機構がシンプルで期間内にレーザーポインタサイズのイオン銃試作機の作製および動作を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年イオン注入技術は幅広い分野で注目・検討されている。従来のイオン注入技術では、高エネルギーで試料にイオン注入可能であるが、真空中かつ大型の高額装置のため非汎用であり、イオン注入技術が様々な産業分野に幅広く普及しているとは言いがたい。また生体組織は水分を多く含むため真空下で脱水により失活すると考えられる。本研究では先鋭化したイオン伝導性ガラスに電界を印加する新しい発想によって、非真空の大気圧条件下において伝導種イオンが実際にガラス先端から放出され、また放出イオンが抗菌活性を有することを明らかにした。手のひらサイズに小型可能であり、今後イオンの特徴を生かした治療や創薬などが期待される。

研究成果の概要(英文): Ion implantation is an effective method for changing surface properties and inducing various functionalities. However, a high vacuum is generally necessary for ion implantation, which limits the range of applications. We made a palm-sized H⁺, Ag⁺ and Cu⁺ ion emission gun produced using a solid electrolyte. For example, Ag⁺-based glass, known as a super-ion-conducting glass, and Ag⁺ ion emission is observed from the tip of the glass fiber even at room temperature in a non-vacuum atmosphere. Similarly, a high proton conducting glass-rod was prepared via sol-gel technique, and its tip was sharpened by a meniscus-etching method. The glass-rod shows proton conductivity of 1×10⁻³ at room temperature after absorption of water molecules. A high ionic current was successfully observed even under non-vacuum atmosphere at room temperature.

研究分野：無機化学

キーワード：ガラス イオン伝導 イオン放出 イオン注入 電界放出 ショットキー 空間電荷制限電流

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ガラスの電気・機械および光学特性は、プロトン(H⁺)を注入することで大きく変化する。またH⁺注入によるナノ粒子析出や欠陥生成なども報告されている。シリカガラスや多成分ガラスに対するH⁺注入より、プロトン伝導性の大幅な向上や透明導電性などガラスの新しい機能性について報告されている。その他ガラスへのH⁺注入に関して、欠陥生成、屈折率変化、導波路形成、金属ナノ粒子析出などH⁺注入による新たな機能発現がこれまで報告されている。また難加工性であるサファイア基板にH⁺注入すると基板の吸光度が変化し、ArFレーザー照射による微小孔形成が可能となるなど、近年H⁺注入技術は幅広い分野で注目・検討されている。ただし従来のH⁺注入は、主にイオン加速器を用いて実施されている。イオン加速器では、高エネルギー・高電流密度で試料にイオン注入可能であるが、高真空中かつ大型の高額装置のため非汎用であり、イオン加速器(注入器)を用いたH⁺注入技術が様々な産業分野に広く普及しているとは言いがたい。

我々は200~700の広い温度範囲で高いプロトン伝導性を示すガラスの作製に成功し、さらにファイバー化・ナノ先鋭化したガラスを電子銃のエミッタのように利用することで、ガラスからのH⁺放出をH25~H27年度に実施した挑戦的萌芽研究において実証した。細胞や生体組織にイオンを注入すると、接着性や活性が著しく改善することが報告されているものの、一般的なイオン注入装置は稼働に高真空を前提としており、水分を多く含む生体組織の多くは真空下で脱水により失活すると考えられる。様々なイオン種を非真空条件下で簡便に放出できれば、様々な分野で利用が期待される。

2. 研究の目的

室温・大気圧雰囲気において簡便にイオン注入が可能なイオン銃を開発できれば、細胞工学や医療など幅広い分野に大きなインパクトを与えると期待される。本研究では、これまでの研究を進展させ、ガラス組成やイオン銃構造を検討してレーザーポインタサイズまでイオン銃を小型化する。室温付近の大気圧条件におけるイオン放出特性を調べると共に、被照射体に対する細胞の接着性や抗菌効果などを調べ、イオン注入効果を明らかにすることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) Ag⁺伝導性ガラス

Ag₂O-AgI-B₂O₃系ガラスを熔融法によって作製した。イオン導電率を評価する際は、ガラスを粉碎したのち、プレス機を用いてペレット状に成形した試料を用いた。Ag⁺イオン放出実験には、図1aに示すようにガラス融液に電極棒(銀ロッド)を浸漬して引き上げる方法によって先鋭化したものを用いた。中心に孔のあいた金属板を引抜電極とし、高圧電源を用いて銀ロッドと引抜電極間に所定電圧を印加した。引抜電極と先鋭化ガラス先端の距離をおよそ1mmに固定して、また金属板に電流計を接続して流れる電流を計測した(図1b)。イオン放出実験は非真空の大気圧条件で実施した。

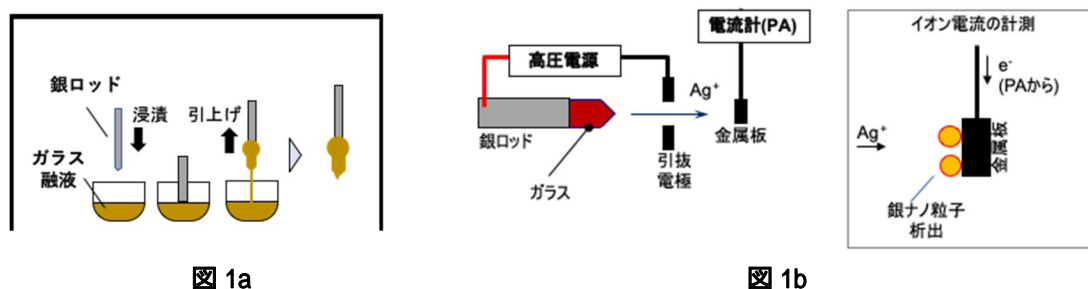


図1 Ag⁺イオン伝導性ガラスの先鋭化およびイオン放出実験の模式図

(2) プロトン伝導性ガラス

H25~H27年度に実施した研究で用いた熔融法で作製したケイリン酸塩ガラスは、ガラス転移温度(T_g)が400以上と高く、プロトン放出のためにはT_g以上の加温が効果的であった。ゾル-ゲル法を用いて室温付近で10⁻³ S/cm程度の高いプロトン伝導性を示す多孔質ガラスを作製した。テーパ状の容器にゾル溶液を流し出してゲル化させたのち700で加熱して試料を得た。その後、シクロヘキサンとフッ化水素溶液の二相界面を利用したメニスカスエッチング法によ

って先鋭化を行った。得られた試料の外観および先端写真を図 2 に示す。

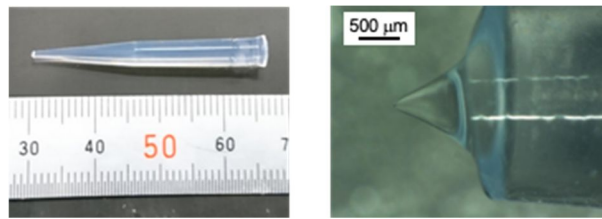


図 2 プロトン伝導性多孔質ガラスロッドの先端拡大写真

作製した多孔質ガラスは水を吸着することで高いプロトン伝導性を示す。バブリングによって加湿した希釈水素(4% H_2 -96%Ar)雰囲気中で、プロトン導電率およびイオン電流値を測定した。得られたガラスロッドに白金担持カーボン塗布して電極とし、図 1b と同様に引抜電極と白金電極の間に高電圧を印加した。希釈水素雰囲気であり、電極上で $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ の反応が生じて、生成される H^+ がガラス中を伝導して先端から放出されると考えられる。

4. 研究成果

(1) Ag^+ 伝導性ガラス

$xAgI \cdot 25Ag_2O \cdot (75-x)B_2O_3$ ($x = 50, 60 \text{ mol\%}$)組成のガラスを熔融法で作製した。X線回折測定より得られた試料はアモルファスで結晶相はみられないことを確認した。図 3 に交流法より求めた導電率の温度変化を示す。 $x = 60$ 組成ガラスは 25 °C において 5.2 mS/cm と高い値を示した。

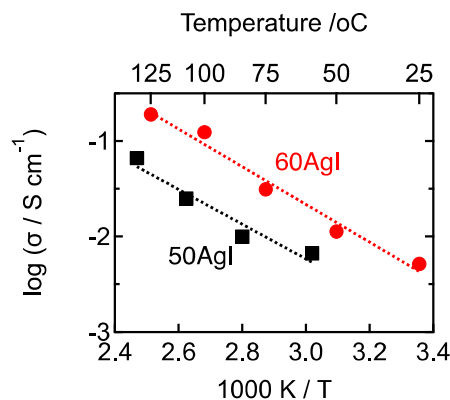


図 3 $x = 50$ および $x = 60$ 組成のガラスの導電率の温度変化

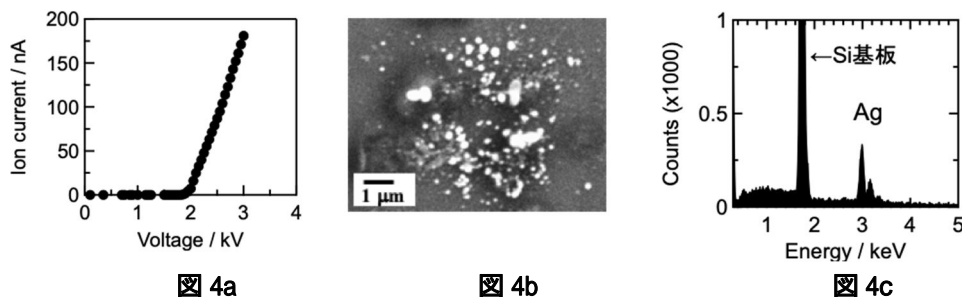


図 4a イオン放出実験における電圧と電流値の測定結果 b. 放出実験後のターゲット(Si 基板)の SEM 像 c. 析出粒子に対する EDS スペクトル

図 4a に印加電圧と電流値の関係を示す。ターゲットにはシリコン基板を用いた。イオンの衝突に伴う 2 次電子放出の有無などは確認しておらず、測定された電流値をそのままプロットしている。2 kV 付近から電流値が増大した。また両者の関係はショットキーモデルではなく、空間電荷制限電流モデルに合うことが明らかとなった。なお、 $P_2O_5-SiO_2-Ag_2O$ 系ガラスを用いて真空条件(10^{-5} Pa)で測定した場合は、 Ag^+ イオン放出はショットキーモデルで良い直線関係が得ら

れている。イオン放出測定後の Si 基板の SEM 像を図 4b に示す。およそ 5 μm 程度の範囲に数 100 nm 程度の大きさの粒子が多数析出しており、EDS 分析より Ag ナノ粒子であることを確認した。以上より 60AgI ガラス先端から Ag^+ イオンが放出されることが明らかとなった。図 4c の EDS スペクトルにおいて、0.5 eV 付近の小さいピークは酸素によると考えられる。大気圧雰囲気でのイオン放出であり、放出イオンの大気中分子との反応性などの詳細を明らかにする必要がある。

水晶振動子微量天秤(QCM)は水晶の振動子変化から 1 ng オーダーの質量変化を検出可能であり、さらに質量変化と同時に電流値の測定が可能である(電気化学水晶振動子微量天秤)。電圧を 2.5 kV に固定したときの電流値の時間変化を図 5a に示す。赤色で示す面積は電荷量に対応し、ファラデー則より銀が析出したと仮定した場合の析出重量の時間変化を図 5b の赤線で示す。また水晶振動子の振動数変化より計算した実際の析出重量を青丸で図 5b に示す。両者の値はおおよそ良い一致を示しており、この結果もガラス先端から Ag^+ イオンが放出したことを支持する。ただし 300 秒程度経過すると、電流は流れ続ける一方で QCM 振動数がほとんど変化しなくなった。このことは、300 秒以降に Ag^+ イオンが放出されていないことを示唆している。300 秒以降は空気の放電による電流値と予想して、 Ag^+ イオン放出中のホウ素配位数変化の有無などを含め詳細を調べている。

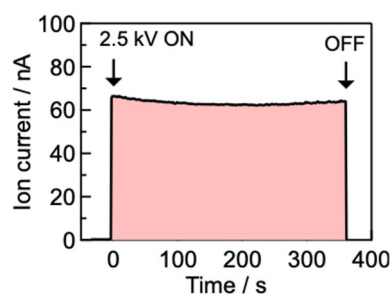


図 5a

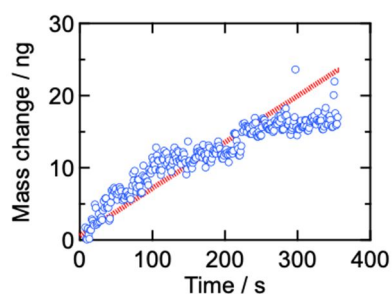


図 5b

図 5a 2.5 kV で保持したときの電流値の時間変化 b. 電流値より銀が析出したと仮定したときの重量変化(赤線)および水晶振動子の振動数変化より算出した重量の時間変化

市販のスライドガラスに対して大気圧条件で Ag^+ イオンを 10 分間照射した試料を用いて、黄色ブドウ球菌に対する殺菌効果を調べた(専門企業に依頼)。照射基板と未照射基板をそれぞれ 4 枚ずつ用意した。カバーガラスに接種用菌液を 10 μL 接種し、試験片と菌液が接するように被せ、24 時間経過後の生菌数を計測した。未処理のガラス基板上の生菌数平均が 460 (標準偏差 112)であったのに対し、 Ag^+ イオン照射した試料の生菌数平均は 315 (標準偏差 57)に減少しており、 Ag^+ イオンの抗菌効果によると考えられる。また市販の多孔性ハイドロキシアパタイト焼結体に対して Ag^+ イオン照射を同様に実施して、ミュータンス菌(虫菌の関連菌)の生菌数を調べた(専門企業に依頼し、シェーク法より評価)。こちらの測定についても試料無しの対照試験と比べて Ag^+ イオンを照射したアパタイト試料存在下で生菌数が減少する傾向が見られた。導電性基板に対するイオン照射の場合は電流値の時間変化より Ag^+ イオン照射量を大凡でも推定できるが、現在のところアパタイトなど非伝導性基板に対する照射量を定量評価できておらず、引抜電極と被照射体の間に電流測定用の金網を設置するなどして、 Ag^+ イオン照射量と抗菌活性等の定量的な関係を引き続き調べている。

(2) プロトン伝導性ガラス

ゾル-ゲル法で作製した多孔質ガラスが水を吸着することで高いプロトン伝導性を示すことから、この方法でイオン放出用エミッターを作製して H^+ 放出実験を行った。図 6a に電圧と電流値の関係を示す。 Ag^+ イオン放出の場合と比較してより低い 1 kV 程度から電流値の上昇が認められた。図 6a をそれぞれショットキーモデルおよび空間電荷制限電流モデルに対応するように再プロットしたものを図 6b と図 6c にそれぞれ示す。大気圧条件下での Ag^+ イオン放出と同様にイオン放出は空間電荷制限電流モデルに良く合うことがわかった。

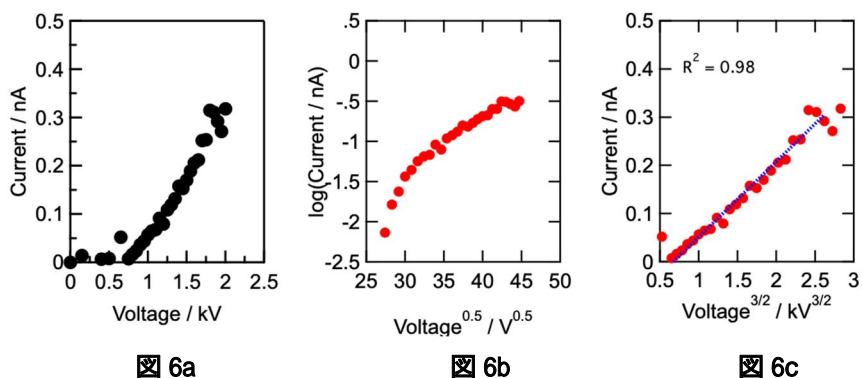


図6 プロトン伝導性ガラスを用いたイオン放出実験における電圧と電流の関係

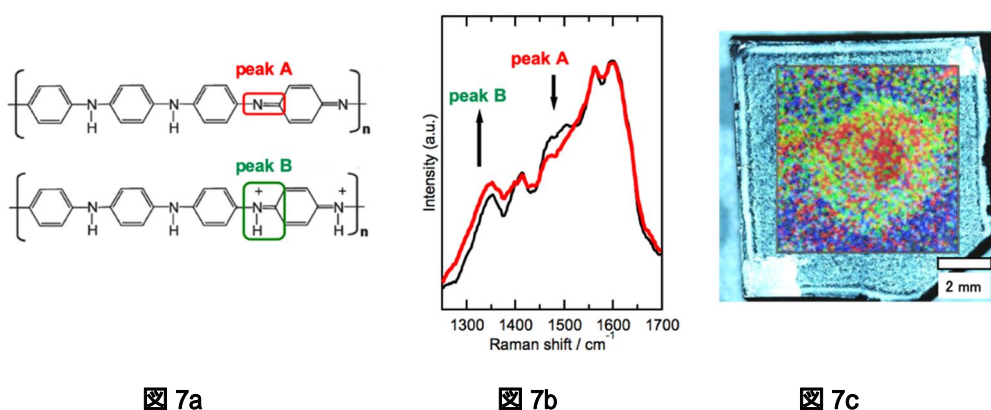


図7a プロトン付加反応に伴うポリアニリンの構造変化 図7b. イオン照射部(赤)および未照射部(黒)のラマンスペクトル 図7c. ピークAに対するピークBの強度比のラマンマッピング

ポリアニリンはプロトン付加によって図7aのように構造変化を生じることが報告されている。スピコーティングによってSi基板にポリアニリンを成膜し、中心に直径3mmの孔の開いたアルミ箔で表面を覆ったうえで、一定電圧でイオン照射実験を行った。図7bに照射部と未照射部のラマンスペクトルを示す。peak Aとpeak Bで示したピークはそれぞれ図7aの-N=基と-NH基に対応する。2つのピークの強度比をマッピングしたものを図7cに示す。照射部のみ赤色が強く観察され、peak Bが増大していることからプロトン付加反応が進行しており、ガラス先端からH⁺が放出されていると考えられる。ただしこのガラスは水を吸着することでプロトン伝導性が発現することから、放出されるイオンはH⁺ではなく水分子を伴ったH₃O⁺もしくはより分子量の大きな水クラスターH⁺(H₂O)_nと考えられ、それらの分析を引き続き進めている。

室温付近で高いイオン伝導性ガラスを先鋭化して高電圧を印加することで、伝導種イオンがガラス先端から放出されることを実証した。またAg⁺イオン放出に関してはAg⁺イオン照射による抗菌性について調べ、有意な効果のあることが明らかとなった。大気圧条件でのイオン照射では、大気圧プラズマを利用した研究が先行しており医療応用なども進められている。本手法では比較的局所域に対してAg⁺イオンやプロトン照射可能である。また同様の方法でCu⁺イオンの他、大気圧ではなく真空中ではあるもののF⁻イオン伝導性ガラスを用いることでフッ化物イオン放出も確認した。イオン放出機構のほか、大気中分子との反応性などの詳細に関する研究を引き続き進めていく。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 3件)

1. "Ag⁺ ion emission from a sharp Ag₂O-Al₂O₃-P₂O₅-SiO₂ glass-fiber emitter", Y. Daiko, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto, *Solid State Ionics*, **322**, 5-10 (2018) (査読有).
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2018.04.018>
2. "Palm-sized Ag⁺ ion emission gun operated at room temperature and non-vacuum atmosphere", Y. Daiko, K. Segawa, K. Machida, H. Imataka, S. Honda, Y. Iwamoto, *Adv. Eng. Mater.*, **20**, 1800198 (2018) (査読有). <http://dx.doi.org/10.1002/adem.201800198>
3. "H⁺ emission under room temperature and non-vacuum atmosphere from a sol-gel-derived nanoporous emitter", Y. Daiko, S. Mizutani, K. Machida, H. Imataka, S. Honda, Y. Iwamoto, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **83**, 252-258 (2017) (査読有). <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-017-4430-z>

〔学会発表〕(計 10 件)

1. “Ag⁺イオン放出用ガラスの Ag メタル/ガラス界面反応と長期安定イオン放出”，日本セラミックス協会 2019 年年会, 森 裕暉, 大幸裕介, 本多沢雄, 岩本雄二 (2019 年)
2. “イオン伝導性ガラスの新展開 ～発電・クリープ・イオン銃”，第 57 回基礎科学討論会, 大幸裕介, (招待講演) (2019 年)
3. "Ag⁺ ion emission from sharp-edged Ag⁺ ion conducting glasses and two emission mechanisms", MRS Fall meeting 2018, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto (2018 年)
4. "Various ion emissions from nano-sharpened glass fiber emitters", ICG Annual Meeting 2018, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto (2018 年)
5. "Ag⁺ ion emission from a sharp tip of Ag⁺ ion conducting glass and Schottky-model analysis", 21th International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto (2018 年)
6. "Ag⁺ and H⁺ emission from sharp-edged glasses under non-vacuum atmosphere", 15th International Conference on the Physics of Non-Crystalline Solids & 14th European Society of Glass Conference, Y. Daiko, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto (2018 年)
7. “先鋭化したイオン伝導性ガラスを用いた局所イオン注入技術の開発”，第 30 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 大幸裕介, (招待講演) (2017 年)
8. “ヨウ化銀系 Ag⁺超イオン伝導性ガラスを用いた Ag⁺イオン放出及び長期イオン放出”，日本セラミックス協会 2016 年度年会, 瀬川恭平, 水谷聖, 大幸裕介, 本多沢雄, 岩本雄二 (2017 年)
9. “ゾル-ゲル法で作製したプロトン伝導性ガラスの先鋭化による室温大気 H⁺電界放出”，日本セラミックス協会 2016 年度年会, 水谷聖, 大幸裕介, 本多沢雄, 岩本雄二 (2017 年)
10. "Ion emission from nano-sharpening glass fiber", 7th International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC07), Y. Daiko, S. Mizutani, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto (2016 年)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称：イオン発生器
 発明者：大幸裕介, 瀬川恭平
 権利者：名古屋工業大学
 番号：特願 2017-203023
 出願年：H29 年
 国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等
<http://chempro.web.nitech.ac.jp>

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名： 町田幸大
 ローマ字氏名： Machida Kodai
 所属研究機関名： 兵庫県立大学
 部局名：工学研究科
 職名：助教
 研究者番号 (8 桁)： 20553093

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。