

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：10101

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22034

研究課題名（和文）新奇イオン放出現象を利用した全固体イオンガンの創製

研究課題名（英文）Development of an all-solid-state ion gun based on the novel ion emission mechanism

研究代表者

西井 準治（Nishii, Junji）

北海道大学・電子科学研究所・教授

研究者番号：60357697

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,900,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、多様な一価カチオンを高出力で放出できる全固体イオンガンの開発を行う。このイオンガンは、水素雰囲気下でのコロナ放電により発生するプロトンを、リン酸塩ガラスに照射することで、固体中からカチオンが放出される現象を利用する。現在、この全固体イオンガンの評価するための装置開発を進めており、ほぼ完成に至っているが、イオン源部分の機構については試行錯誤を重ねている段階である。また、本研究で用いるイオン放出のメカニズムを詳細に調べた結果、印加電圧の極性に応じて、プロトンに加えて、ヒドリドの制御も可能であるという結果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究で開発を進める全固体イオンガンは、高速・高精細な微細加工を可能にし、高精度なSIMS分析や、イオン制御による無機材料合成への活用など、基礎科学の更なる発展と産業応用に貢献する。さらに、近年イオンガンは、医療分野における重粒子治療や、宇宙開発の分野では、宇宙空間の推進力等に利用されている。特に、本研究で開発を進めているイオンガンは原理的にアニオンとカチオンを交互に放出できることを見出しており、これを利用したイオンエンジンは、ニュートライザーを必要としない新たな宇宙空間の推進力として期待される。本研究により全固体イオンガンとしての応用可能性が広がり、具体的な装置開発が進められた。

研究成果の概要（英文）：This research develops an all-solid-state ion gun capable of emitting various monovalent cations with high output. This gun utilizes the novel phenomenon that cations in the phosphate glasses are discharged by irradiation of protons generated by corona discharge in a hydrogen atmosphere. In this research, an evaluation device for this all-solid-state ion gun was developed and is now almost completed. However, the fabrication of the ion outlet is currently under trial and error.

Furthermore, as a result of investigating the phenomenon of ion emission in detail, it was found that not only protons but also hydrides can be controlled according to the polarity of the applied voltage.

研究分野：非晶質材料

キーワード：イオンビーム ガラス イオン伝導 高電圧

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

新材料・新機能の創出はナノテクノロジーによって飛躍的に発展した。特に、イオンビームは、微細加工から分析に至る必要不可欠な技術として活用されている。また、医療分野における重粒子治療や、宇宙開発の分野では、宇宙空間の推進力等、イオンの放出現象は多くの分野で利用されている。

ナノテクノロジーとして利用されるイオンビームの代表的な用途には、集束イオンビーム(FIB)や、二次イオン質量分析(SIMS)等が挙げられる。これらに用いられるイオンガンは、融点が 30°C 以下のGaあるいはCsを融点以上でイオン化し、電圧勾配によって加速して材料表面をスパッタリングする。スパッタリング効率は照射するイオンの運動エネルギーで決まるため、目的に応じた質量のイオンを用いることが重要である。またイオンビームを絞る場合は、空間電荷効果によるイオン同士の反発を抑える必要があり、質量の小さなイオンが有利になる。しかしながら、現状での元素の選択種は極めて限定的である。

一方、研究代表者等は、 $\text{R}_2\text{O}(\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K})$ を含む酸化ガラスに対して水素雰囲気中でコロナ放電処理を施すと、アノード側のガラス表面に H^+ が侵入し、カソード側から R^+ が排出されることを見出した。特に、骨格が P_2O_5 からなるリン酸塩ガラスの場合、 H^+ から R^+ への置換が連続的に進行し、最終的にガラス中の90%以上の R^+ の排出が確認された。

さらに、この手法により、排出された R^+ を、他のナノ空間材料に導入することにより、新規物質の合成に成功しており、このようなイオンの電気化学的導入が、種々の熱力学的準安定物質の創出に有効であることも見出している。

2. 研究の目的

本研究では、このようなイオンの放出現象を利用した研究ノウハウを用いて、広範な出力制御が可能でコンパクトな『全固体アルカリイオンガン』の開発に挑戦する。特に、アルカリ金属、さらには Ag^+ 、 Cu^+ イオンビームを実現することを目指す。これにより、高速・高精細な微細加工を可能にするFIB、高精度なSIMS分析や、イオン制御による無機材料合成への活用など、基礎科学の更なる発展と産業応用に貢献する。

3. 研究の方法

(1)最終的に目指している全固体イオンガンの模式図を、図1に示す。全固体イオンガンを実現するためには、コロナ放電により生成したプロトン、アルカリイオンが含有するリン酸塩ガラスに注入し、これを駆動力としてアルカリ金属イオンを真空中に放出するための機構を構築しなければならない。ここでは、これを実現するための装置開発を推進する。

(2)本研究では、FIB、SIMS等の研究分析や無機材料合成への全固体イオンガンの利用を検討するが、より汎用的な利用を目指すために、アニオン種の制御の可能性や、その条件についても調査を進める。

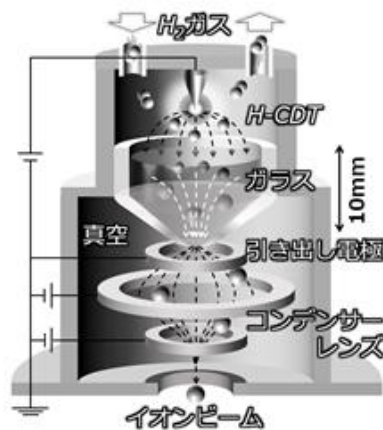


図1. 全固体イオンガンの模式図

4. 研究成果

(1)全固体イオンガンの開発

図2に、これまでに開発を進めてきた全固体イオンガン評価装置の外観を示す。

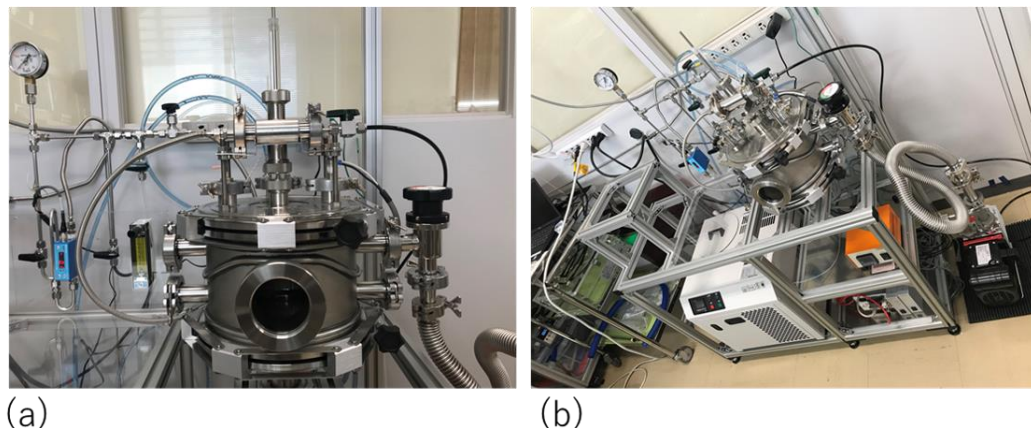


図2. (a, b)全固体イオンガンの外観

本研究では全固体イオンガンの基本設計から、試作に取り組んだ。図 2(a)に装置のチャンバー(リフテック製)を示す。水素ガスおよび窒素ガスをチャンバー内に導入可能であり、図 2(b)に見られる、小型チラー(オリオン機械: CLC250A)を用いて冷却水を循環させる。また、ロータリーポンプ(PFEIFFER: DUO 3)による真空排気(図 2(b))、電気系統を整備した。イオン源となるリン酸塩ガラス部分の加熱には、温度調節器(ジャスト: TDJS)を用いた(図 2(b))。

図 3 にコロナ放電を発生させる針状電極部分の写真を示す。針状電極には、タングステンをいい、その先端にプラチナをスパッタ成膜している。図 3 に示すように、放電領域に水素が流れるように、石英管を加工し、ガス経路を調製した。

一方、イオン源部分については、現在も開発中である。この部分は、プロトンの照射に伴い、イオンを放出すると同時に、真空と大気圧水素を隔てる部分でもあり、慎重に設計・試作を行っている。図 4 に、現在進めているイオン源部分の試作状況を示す。まず、石英管の先端にイオンの放出口を形成する。次に、図 4(a)のカーボン製の治具にこの石英ガラスを立てて、リン酸塩ガラスを導入し、さらに一まわり大きい別の石英管の中に設置して真空封緘する。このアンプルを 500°C で熱処理したものを図 4(b)に示す。リン酸塩ガラスが熔融し、カーボンの治具に一部のガラスが溶け出すことで、図 4(c)のような状態でイオン源を取り出すことができる。このように、リン酸塩ガラスを熔融させることで、真空層と大気圧水素側の隙間を埋める事を狙ったが、石英ガラスとリン酸塩ガラスの濡れ性が悪く、現在、別の方法を検討している段階である。

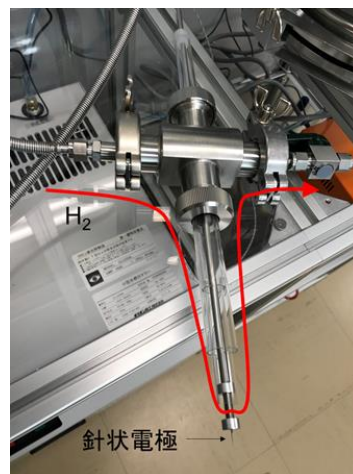


図 3. 針状電極部分の写真

コロナ禍の影響により、チャンバーの到着が大幅に遅れたため、全固体イオンガンの開発が調書の計画通りより遅れている。それ以外の部分についてはほぼ完成しており、イオン源部分については、現在も試行錯誤を繰り返しながら研究を進めているところである。



図 4. (a)カーボンの治具 (b)500°C加熱後のアンプル (c)イオン源

(2)イオン放出におけるカチオン・アニオンの制御

本研究は、全固体イオンガンの開発を目的に研究を進めている。このメカニズムは、針状電極の先端で発生するプロトンとリン酸塩ガラスに照射することで、固体中からカチオンが放出される現象を利用している。一方で、リン酸塩ガラスに限らず、一般に固体電解質と言われる材料についても、同様にイオンの放出現象が確認された。さらには、ほとんどイオン伝導を示さない KCl のようなイオン結晶においても、少量ではあるがイオンの放出を確認している。本手法を用いることで、固体中のイオンの拡散量や放出量がどの程度制御できるかを検証し、どのようなイオン種が本手法の対象となるかを調査することは、全固体イオンガンの可能性を広げる上で、極めて重要な研究項目である。

図 5(a)はイオン源として、CsI を用いて、その直下にステンレスの板を設置している。針状電極に正電圧、あるいは負電圧を印加し、CsI 直下のステンレス板を SEM-EDS により分析した。その結果、図 5(b)に示されるように、針状電極

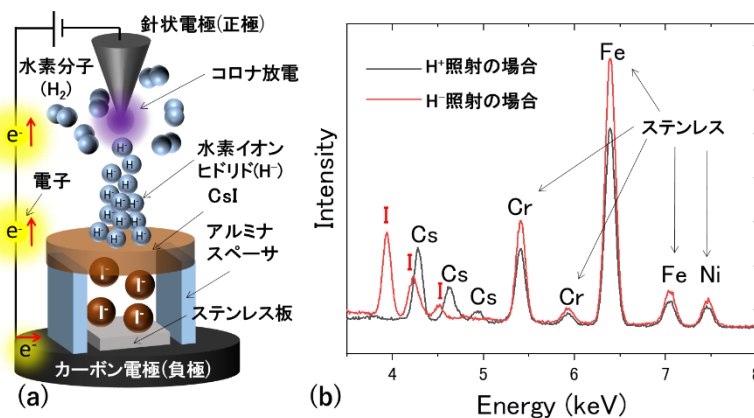


図 5. (a)イオン源として CsI を用いた時の模式図 (b)プロトン・ヒドリド照射後のステンレス基板の SEM-EDS 測定結果

に正電圧の印加によってプロトン照射した場合は一価カチオンであるセシウムが観測され、負電圧の印加によってヒドリドを照射した場合は、アニオンであるヨウ化物イオンが検出された。つまり、この結果は、印加電圧の極性に応じて、放出イオンの極性を制御できることを示唆しており、さらにCsIから取り出されたイオンが、アルミナスペーサーで隔てられた水素空間を移動したことを意味している。例えば、交流電源を用いて、アニオンとカチオンを交互に放出するような機構を実現すれば、宇宙空間で利用するイオンエンジンへの応用が期待される。宇宙空間ではチャージバランスを取るため、カチオンの放出時に、電子を同時放出する機構が必要である。本手法はこのようなニュートライザーを必要とせず、アニオンとカチオンが交互に放出されることで、チャージバランスを保ちながら推進力を得ることが可能である。また、固体燃料であるため、既存のキセノンエンジンと比べて体積効率が極めて高いのも利点である。このような用途も含め、今後、さらなる本格研究を推進する予定である。

本研究課題を通して、全固体イオンガンとしての可能性をさらに広げ、具体的な装置開発についても、大部分が完成した状態に到達している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 K. Sato, M. Fujioka, M. Jeem, M. Ono and J. Nishii
2. 発表標題 Synthesis and electrical conductivity of Ag-intercalated transition-metal compound AgxZrTe3
3. 学会等名 The 21st RIES-HOKUDAI international symposium (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐藤 賢斗、岩崎 秀、フレルバータル ザガルツェム、メルバート ジェーム、小野 円佳、藤岡 正弥、西井 準治
2. 発表標題 遷移金属トリカルコゲナイド層間化合物AgxZrTe3の合成およびその電気伝導特性
3. 学会等名 令和2年度 日本セラミックス協会 東北北海道支部 研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤岡 正弥、岩崎 秀、フレルバータル ザガルツェム、小峰 啓史、森戸 春彦、メルバート ジェーム、小野 円佳、西井 準治
2. 発表標題 イオンの拡散制御による新規物質開発
3. 学会等名 第81回応用物理学会秋季学術講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤岡 正弥
2. 発表標題 プロトンの電気化学的拡散を利用した新規超伝導物質探索
3. 学会等名 応用物理学会超伝導分科会，低温工学・超電導学会（材料研究会）合同研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Fujioka, K. Sato, M. Nagao, H. Sakata, S. Adachi, Y. Takano, H. Kaiju, J. Melbert, J. Nishii
2. 発表標題 Solid state electrochemistry for intercalation by using proton-driven ion introduction
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤岡 正弥、メルバート ジェーム、西井 準治
2. 発表標題 固体電気化学を活用したアニオンのイオンポンピング
3. 学会等名 80回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤岡 正弥、メルバート ジェーム、西井 準治
2. 発表標題 水素イオンの極性を利用した固体電気化学合成
3. 学会等名 日本金属学会2019年秋期(第165回)講演大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	藤岡 正弥 (Fujioka Masaya) (40637740)	北海道大学・電子科学研究所・助教 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------