

令和元年6月24日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K04992

研究課題名(和文) 触媒電極表面におけるイオンの電荷交換の高効率化

研究課題名(英文) Development of high-efficiency catalytic electrodes for ion charge exchange reaction

研究代表者

眞銅 雅子 (Shindo, Masako)

大阪工業大学・工学部・講師

研究者番号：10345481

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：負イオンは半導体製造プラズマや核融合プラズマにおいて重要な役割を果たすため、効率よく生成する必要がある。本研究では、ヘリウム正イオンを仕事関数の低い触媒電極(水分子を吸着させた銀薄膜)に入射させ、表面での電荷交換プロセスを経て脱離・散乱するヘリウム負イオンの生成量測定を行った。仕事関数は光電分光法を用いて測定し、水の吸着量を制御して連続的に変化させた。以上の実験から仕事関数が低いほどヘリウム負イオン生成量が増加する様子を示すことに成功した。また、第一原理計算を用いて、銀原子とヘリウムイオンとの間に形成される共鳴状態を通じた電子供給により負イオンが生成されるメカニズムを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、触媒基板表面に正イオンを照射し、二次生成物として発生する負イオンの生成量およびエネルギー分布を測定することに成功した。負イオン生成に関する物理の詳細な議論により、スパッタリング以外のイオン散乱の物理に新たな知見を与え、プラズマの界面反応・触媒科学の両面に有用な物理を明らかにすることができた。また、気相中の電子付着だけでなく、表面で生成される負イオンの物性を測定できるようになることで、将来の核融合発電に必要な負イオン源の開発や、原子層堆積(ALD)・エッチングなど負イオンを用いた新規材料プロセスへの応用に向けて有用な知見を与えることができたと考えている。

研究成果の概要(英文)：Negative ions play an important role in semiconductor manufacturing and nuclear fusion plasmas. In this study, to produce negative ions, a metal target surface was irradiated with a positive helium ion beam. The scattered negative ions were counted, and the target surface's work function was measured by photoemission spectroscopy and tuned by treatment with gaseous water. As a result, we succeeded in revealing a linear correlation between the work function and the negative ion yield. This experimental result were complemented with quantum chemical calculations that revealed the emergence of electronic resonance between an incident inert gas atom and the metallic surface. Charge transfer between the surface and an incident He center is facilitated by an electronic state of the He-water complex that exists below the Fermi level. This transfer mechanism appears to be the dominant mechanism of negative ion formation.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：プラズマ 負イオン イオンビーム 仕事関数 光電分光 電荷交換 触媒 表面反応

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

1. 研究開始当初の背景

今日、半導体製造過程や核融合プラズマにおいて高出力の負イオン源が不可欠となっている。負イオンはプラズマ中の体積生成過程および表面生成過程により生成されるが、一般にプラズマ中では高エネルギー電子により負イオンはすぐに壊され、負イオンの引き出しは困難である。そこで、現在主流の水素およびヘリウム負イオン源では、仕事関数の低いアルカリ金属 (Cs, K, Rb など) をターゲットとして用いた表面生成過程が用いられている。この手法は、小型の装置で十分な量の負イオンが生成できるという利点を持つ。しかしながら、真空容器内の汚染や実験のたびに製膜する必要があるなど、取扱いが容易ではない。また、生成された負イオンの量およびエネルギー分布を精密に測定し、電極表面からの脱離過程を含む電極との相互作用を、原子分子レベルで議論している例は少ない。一方、金属試料表面での荷電交換による負イオン生成については、二次電子を生成しやすい (=仕事関数の低い) 触媒材料表面での負イオン生成効率化条件を明らかにする必要がある。申請者らは、研究開始までに以下の研究を行った。

(i) プラズマ中の負イオン密度やイオン種の計測法を開発し、プラズマ中に負イオンが相当数生成されていることを示した。

(ii) 金属表面上に金属原子や有機分子が吸着したときの表面電子状態や構造変化について、分光観測や第一原理計算の手法を用いて詳細に調べた。

以上の研究において、負イオンは表面反応により多数生成されることから、気相中の負イオン密度測定だけでなくエネルギー分布を精密測定し、加えて物質表面での反応プロセスについても詳細に検討する必要性を感じ、プラズマと表面物性の学際的領域での研究として本研究の申請に至った。

2. 研究の目的

本研究では、産業応用に向けての負イオン生成法を新規開拓するため、触媒材料表面に正イオンを入射したときに荷電交換によって脱離する負イオンのエネルギー分布の精密測定を行うとともに、表面反応の詳細を議論することを通じて、負イオン生成の効率化を行うことを目的とする。そのためにまず、触媒を用いて仕事関数を低下させた試料表面から脱離する二次生成物 (負イオン) の量とエネルギーの精密測定法を開発する。さらに、低仕事関数表面において生成される負イオン量を実際に測定し、生成メカニズムについて第一原理計算を用いて詳細に考察する。

3. 研究の方法

(1) 低仕事関数を持つ種々の触媒表面に正イオンエネルギーを入射させ、表面反応によって生成された負イオンのエネルギー分布を精密に測定するための測定系を完成させる。

(2) 光電子分光による仕事関数の in-situ 測定を行い、触媒表面における負イオン生成効率を高めるパラメータ依存性 (入射イオンエネルギー、触媒の仕事関数、触媒表面の温度等) を定量的に明らかにする。

(3) 正イオンが入射する際の、イオンと表面原子との相互作用を第一原理計算を用いて詳細に調べ、負イオン生成メカニズムを明らかにする。

4. 研究成果

イオンビームを低仕事関数の試料に照射し、その表面から脱離・散乱する二次生成物のうち負イオンのみを検出するための実験系を立ち上げた。試料表面と荷電粒子検出器の間に静電フィルターおよび磁場フィルターを設け、負イオンのみを弁別可能にした。本研究のための予備実験として、低仕事関数試料に酸化バリウムと炭酸カルシウムを用いた計測を行い、ヘリウム負イオンのみが検出されることを示している [K. Tashiro, M. Shindo, S. Ishiwata and K. Shudo, J. Vac. Soc. Jpn. 59, 83-86, 2017]。本研究では、この装置を用いてアルゴンイオンを照射した二硫化モリブデンの表面物性の変化をラマン分光法で評価した結果を論文として発表することができた (S. Bae 他, Phys. Rev. Applied 7, 024001, 2017)。さらに試料表面の仕事関数測定系を構築した。試料表面にキセノンランプから放出される波長 180 ~ 400nm の光を照射し、試料に流れる電流値の変化から仕事関数を算出できることを確認した。次に、触媒電極として水分子が吸着した銀薄膜基板を用意した。仕事関数を連続的に変化させられるよう銀薄膜への水の暴露量を変化させ、同時にヘリウム正イオンを試料表面に入射させたときに生成される負イオン量を前述の測定系を用いて計測した。

図1は、水の暴露量を増加させたときに仕事関数が減少する様子を示している。同時に、負イオンカウント数を測定したところ、量を増加させるにしたがいカウント数は増加した (図2)。なお、十分な量の水を暴露させた後に電子ビームを表面に照射させたところ、仕事関数と負イオンカウント数ともに暴露前の状態をほぼ回復することを確認している (図1および図2の矢印で示す点)。図1および図2の結果から仕事関数と負イオン検出量との対応をとることにより、仕事関数が低くなるほど負イオン生成量が増加するという相関を明らかにすることができた (図3)。以上の成果を平成29年10月につくば市で開催された国際会議 The 8th International Symposium on Surface Science において発表した。

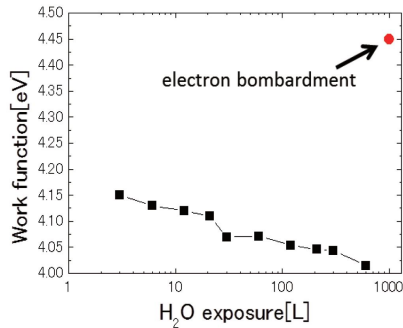


図 1 銀薄膜への水暴露量に対する仕事関数の変化の様子

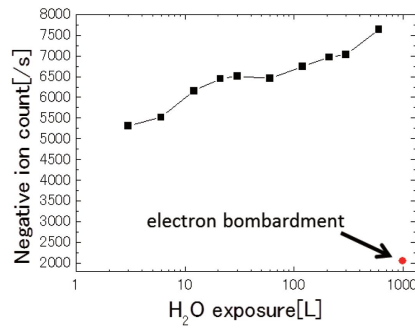


図 2 銀薄膜への水暴露量に対する負イオンカウント数の変化

水分子の吸着により仕事関数が減少するのは、水分子の酸素が基板表面に物理吸着することで、吸着水分子の双極子モーメントが真空側を向いているためと考えられる [K. Bange et al., Surf. Sci. 183 (1987) 334]。平成 29 年度から最終年度にかけて、表面反応の詳細を知るため、銀基板表面に水分子が吸着した系について第一原理計算を行った。基板表面とヘリウム原子との近接系では、基板のフェルミエネルギーより高いエネルギーに共鳴状態が生成され、この状態を通してヘリウム原子に基板から電子が供給されて負イオンが生成されることが分かった。一方で基板表面に水分子層が存在する場合は、基板の波動関数が遮蔽されてしまい負イオン生成量が低くなる様子を示すことができた。この遮蔽効果が存在するために、実験においても基板表面に水分子層が存在する場合には負イオン生成量が低下していたことになる。最終年度はさらに計算を進めて水分子が吸着した場合の銀基板のエネルギー状態などについて詳細な議論を行い、ヘリウム原子と銀基板とが作る共鳴状態の生成メカニズムを明らかにすることができた。以上の結果は、Journal of Materials Science に掲載予定である。

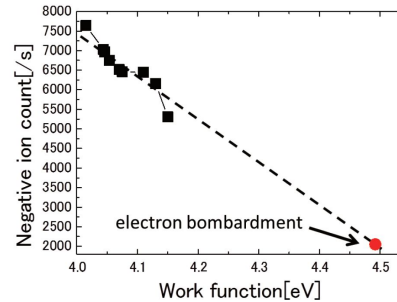


図 3 仕事関数と負イオンカウント数

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3 件)

M. Shindo, K. Tashiro, T. Sekiya and K. Shudo, Catalytic generation of negative ions at metal surfaces with water adlayers, J. Material Sci. 掲載決定, 2019 (査読有)
DOI: 10.1007/s10853-019-03778-0

T. Aoki, Y. Nakahama, T. Ikeda, M. Shindo, M. Uchiyama and K. Shudo, Electronic state of 3D aromatic molecules on Au(111) surface: Adsorption of Carboranethiol, J. Material Sci., Vol. 54, pp.10249-10260, 2019 (査読有)
DOI:10.1007/s10853-019-03598-2

S. Bae, N. Sugiyama, T. Matsuo, H. Raebiger, K. Shudo and K. Ohno, Defect-Induced Vibration Modes of Ar⁺-irradiated MoS₂, Phys. Rev. Applied, Vol. 7, p.24001, 2017 (査読有)
DOI:10.1103/PhysRevApplied.7.024001

〔学会発表〕(計 4 件)

T. Aoki, Y. Nakahama, T. Ikeda, M. Shindo, M. Uchiyama and K. Shudo, Adsorption structure and electronic state of Carborane Derivatives on Au(111) surface, Asian Consortium on Computational Materials Science (2018)

K. Shudo, M. Shindo and K. Tashiro, Catalytic Effect of Wet Metal Surface for Helium Anion Generation, Asian Consortium on Computational Materials Science (2018)

眞銅雅子、触媒電極表面での電荷交換による負イオンの生成、プラズマ科学のフロンティア研究会、核融合科学研究所 (2018)

眞銅雅子、首藤健一、Ionic charge conversion process on water-mediated Ag surface, The 8th International Symposium on Surface Science (2017)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況（計 0 件）

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等 なし

6 . 研究組織

(1)研究分担者

研究分担者氏名：首藤 健一

ローマ字氏名：SHUDO, Ken-ichi

所属研究機関名：横浜国立大学

部局名：大学院工学研究院

職名：准教授

研究者番号（8桁）：40300876

(2)研究協力者

なし

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。