

令和 6 年 9 月 2 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04885

研究課題名(和文) 元素選択イオンビームによる循環サイクル型薄膜形成技術の構築

研究課題名(英文) Development of a thin film growth circulation-cycle-system using selective elemental ion beam

研究代表者

野島 雅 (Nojima, Masashi)

東京理科大学・研究推進機構総合研究院・講師

研究者番号：50366449

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は溶液金属イオン源を真空中静電噴霧イオン(V-ESI)化によってイオンビームを形成し、回転電場質量分離器(REF-MS)によって特定の元素のみを選択することで薄膜形成を可能とする技術を構築する。V-ESI化条件においては、イオンの疑似光源を最小限に設計することで集束特性を高めると同時に、イオン電流を確保するためチップ開口端からのよう溶液金属の供給するために最適なチップの開発を行った。Co, Cu, Ni三元系材料の評価を目的としたイオンビームのパラメータ構築のためCo(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂混合溶液の質量イメージを取得した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでの成膜プロセスは、静電噴霧堆積(ESD)法が最先端の手法であった。ESD法は有機・無機材料を問わず広い成膜物質を選択することができるため、真空蒸着技術を代表とするドライプロセス、スピコート法やインクジェット法などの塗布成膜技術に代わる成膜技術として期待を集めていた。ESD法は、溶液化した材用物質をキャピラリーに充填し、数kVの高電圧を印加することで発生させた溶液スプレーを材料基板に噴霧する。しかしながら、ESD成膜過程において、噴霧物質の元素レシビはコントロール不能であった。本研究によって、噴霧物質の元素レシビを回転電場質量分離技術によって選択することを可能とした。

研究成果の概要(英文)：This study aims to generate mass selected ion beam by the rotating electric fields mass separator (REF-MS) using vacuum electro-spray-ionization (V-ESI) method from metallic ion solution ion source. The REF-MS selected ion beam can reconstruct ordered thin films by evaluating molecular-characteric frequencies. From this technique, we can create optimal process chain (consist of design, processing, and evaluation) of thin film formations that can reproduce molecular formations in real space. The REF-MS conditions are optimized by introducing a newly developed V-ESI tip. In order to estimate three-component materials consist of Co, Cu, Ni and prepare the parameters of ion beam, mass separations images are obtained for solvent of Co(NO₃)₂, Cu(NO₃)₂, Ni(NO₃)₂. These studies are enabled us to realize frequency-driven fabrication process from at least three elements.

研究分野：マイクロビームアナリシス

キーワード：質量分離技術 静電噴霧イオン化 イオンビーム 回転電場質量分離器 薄膜形成技術 溶液金属イオン源 機器分析化学

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、研究者個人に帰属します。

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

本研究のコアとなる技術は質量分離である。現代の質量分離技術の原型は、1950年代までに完成するため、近年の高速デジタル技術の発展まで原理的飛躍は見られなかった。申請者らは、最新の高速デジタル技術を導入することで新しい原理の REF-MS 装置の開発に至った(野島ら、2016-2018 JST 先端計測・機器開発プログラム)。REF-MS の動作原理は、任意の質量電荷比(m/Z)をもつ荷電粒子に対して、固有回転電場周波数(f)によって連続的に選択分離しながら同心円状に集束する。本質量分析器: REF-MS は、二段の回転電場からイオンの質量電荷比(m/Z)固有の光行路差を導き、質量分離を可能とする。本研究の申請時においては、REF-MS を用いて液体金属イオン源の同位体および分子イオンの分離を可能としてきた。また、その原理を Ga-LMIS の同位体分離によって検討した。

本研究によって、真空中電界スプレーイオン化(V-ESI)法噴霧物質の元素レシピを回転電場質量分離(REF-MS)技術によって選択することを可能とした。Co, Cu, Ni 三元系材料を目的としたイオンビームのパラメータ構築のため $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液の質量イメージを取得した。これによって、三元系材料を周波数変調のみで組成形態を操作することが可能となった。

2. 研究の目的

本研究は薄膜形成過程において質量分離の要素を導入し、原料物質の交換をすることなく異種材料を堆積する技術を構築した。イオン源には、真空中静電噴霧イオン化法を用いることで融点・蒸気圧・反応性の物性に制限されることなく、多様な元素のイオンビーム化が可能としている。本研究で用いた回転電場質量分離技術は、任意の質量電荷比(m/Z)をもつ荷電粒子に対して、固有回転電場周波数(f)によって連続的に選択分離しながら同心円状に集束する。これによって周波数変調のみによる新しいモノづくり手法の開発を目指した。

3. 研究の方法

一般に質量分離は、電磁場や飛行時間(TOF)差を原理として用いているが、REF-MS 動作原理に

$$\frac{m}{z} = \frac{2eV_{acc}}{f^2L^2} \quad \left| \quad \begin{array}{ll} e: \text{電気素量} & V_{acc}: \text{イオンの加速エネルギー} \\ f: \text{回転電場周波数} & L: \text{REFの電極長} \end{array} \right.$$

おける質量電荷比(m/Z)は、下記の基本式で表される。

ここでは、質量電荷比は回転電場周波数(f)の二乗に反比例の関係にあり、目的とするイオンはその固有周波数を最適化することで質量分離される。

本研究は、金属溶液から ESI 法によって任意のイオンビームを形成し、目的の元素を質量分離によって選択する。ESI 工程においては、キャピラリー先端に金属溶液を導き高電圧を印加することで溶液金属にテーラーコーンを形成することでイオン化する。本研究は ESI チップの開発を行い、異なる濃度の Co 金属溶液・周波数によって特異な質量イメージを取得した。さらに、REF-MS の質量分離条件の最適化することによって質量イメージの向上を目的とした。

4 . 研究成果

真空中静電噴霧イオン化条件下における高電圧印可条件における応力変化に関して検討を行った。走査型電子顕微鏡内にて、ESI 条件で想定される応力を印加し、材料の破断に至るまでの応力曲線を得た。応力曲線を得るための装置構成について下記に示す(図 1)。

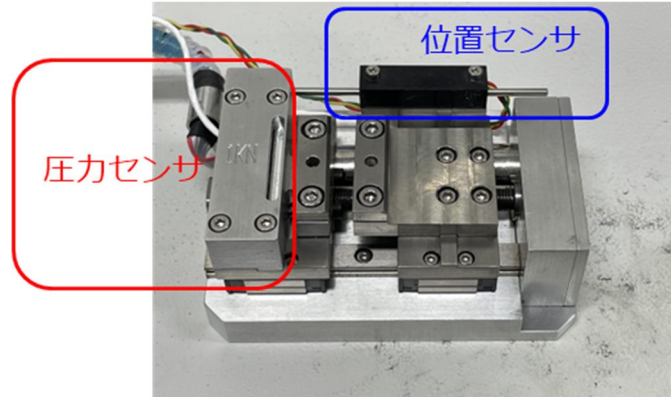


図 1 ESI 条件で想定される応力曲線を得るための装置構成

得られた応力曲線から、V-ESI 条件に最適なエミッタの材質・形状を見積もった。溶媒は、エチレングリコール系および 2-(2-butoxyethoxy) ethanol (DEGBE) の溶液特性を検討した。Co 溶液に関しては、0, 0.05 M, 0.1 M 溶液を調整し、ESI より発生するイオンビームの集束特性および質量分離特性を検討した。ESI 化は、液体表面に高電界を集中することでテーラーコーンを形成させる。テーラーコーン内では、電荷集中によるクーロン反発によって電界イオン化が起こる。一般的に ESI は大気中で多価イオンを形成することで、TOF-MS により m/z を検出する。

真空電界スプレーイオン(V-ESI)法は、山梨大学の二宮らによって検討されているが、イオンビームが雰囲気によって拡散することがないため、集束特性が高い点が特徴である。V-ESI 法においては、テーラーコーンを形成するチップを最適化する必要がある。本研究で求められる V-ESI チップは、イオンの疑似光源を最小限に設計することで集束特性を高めると同時に、イオン電流を確保するためチップ開口端からのよう溶液金属の供給を十分に行わなければならない。したがって、(株)Humanix Cellomics と本研究に最適な V-ESI チップの開発を行った(図 2)。



図 2 本研究で開発した V-ESI チップ(内径 : 40 μ m 外径 : 1 mm, (株)Humanix Cellomics)

開発した V-ESI チップは外径 1 mm のガラスキャピラリー管を引き伸ばすことで先端 40 μm に加工している。チップ全体に白金コートによって導電性を付与している。V-ESI 条件においては、真空雰囲気から最大 4atm に溶媒に圧力を加えるため、耐圧試験を繰り返し行った。本研究では、磁気記録媒体の成膜を目的とした Co 金属元素を含む $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を溶質とした 2-(2-プトキシエトキシ)エタノール(DEGBE)とエタノール(4 : 1)溶液を溶液金属イオンビーム源として用いたこれによって、異なる濃度の Co 金属溶液(0, 0.01, 0.05, 0.1M)・周波数(300, 350, 400 kHz)によって特異な質量イメージが得られた。

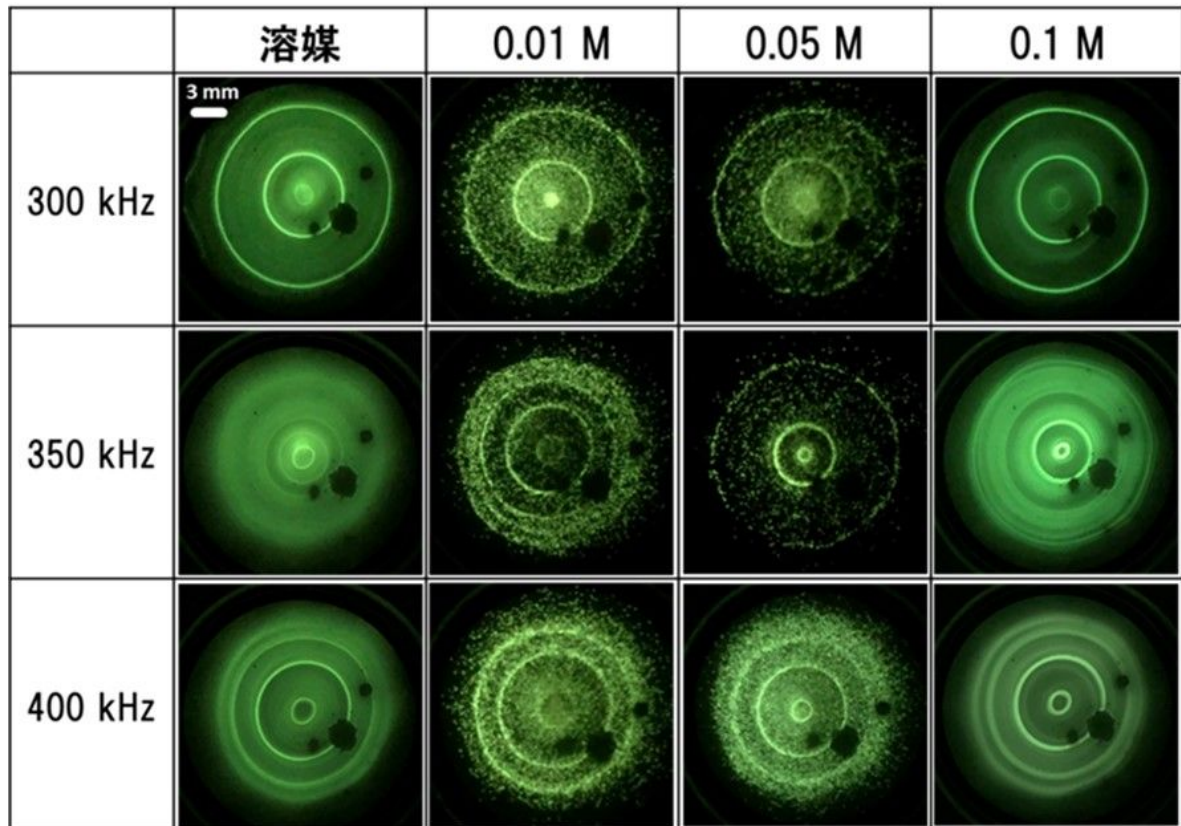


図 3 開発した V-ESI による各金属溶液の質量分離イメージ

得られた質量イメージを図 3 に示す。図は、縦方向に同一溶液濃度における同一チップによる質量イメージの周波数特性を示し、横方向には同一周波数による異なる溶液濃度の質量イメージを示す。図中、縦方向へのイメージは、同一のイオン光学条件によって V-ESI 強度が一致しているが回転電場周波数の違いにより円環形状が変化している。一方、縦方向へのイメージはイオン光学条件が異なりながらも特に 300, 400 kHz において円環強度に一致が見られる。これは、溶媒イオン(DEGBE)による固有な円環パターンであることが電界シミュレーションによって予測された¹²⁾。また固有周波数 $f =$ 約 350 kHz において $^{59}\text{Co}^+$ を含む $^{59}\text{Co}(\text{DEGBE})_4^+$ が集束していることが観察された。これは、 $^{59}\text{Co}^+$ を呼び出すためのパラメータの一つとして定めることができる。

0.1 M $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液の 350 kHz における質量分離パターンにおいて、光軸付近に Si 基板を設置して全吸収電流 2-3 pA・約 92 時間 Si 基板に照射した。その後、プラズマクリーナー(ibss Group 社 GV10x DS Asher)を用いて 30 W で 5 分間表面処理を行い、飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS(ULVAC-PHI 社 PHI nanoTOF 一次イオンビーム : Bi^+))により Si 基板の表面の元素組成をイメージングした(図 4)。 $^{59}\text{Co}^+$ の二次イオンイメージでは、回転電場形成による直径 2.0 mm 円環パターンが確認された。この際、V-ESI チップと Si 基板の相対位置の操作が

できないため円環パターンが左下方方向に膨らんでいる。これは、両方の相対位置のドリフト補正機構を開発することで改善できる。今後の開発目標の一つとして挙げられる。

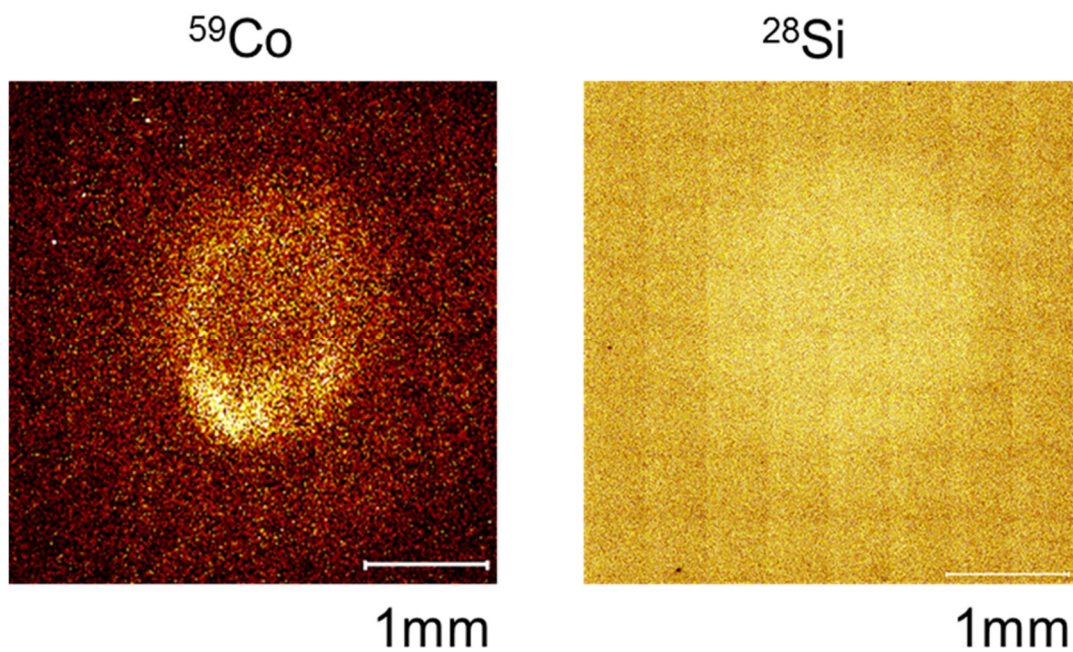


図4 Co 溶液金属イオンビームの回転電場分離イオン打ち込み試料の TOF-SIMS イメージ (左) $^{59}\text{Co}^+$, (右) $^{28}\text{Si}^+$

また、上記検討後に $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 混合溶液の質量イメージを取得した。これによって、三元系材料を周波数変調のみで組成形態を操作することが可能となった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Masashi Nojima	4. 巻 Vol. 20 3
2. 論文標題 Development of Mass-controlled Ion Beam through a Vacuum Electrospray Method	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 e-Journal of Surface Science and Nanotechnology	6. 最初と最後の頁 p.155-160
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1380/ejssnt.2022-027	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Masashi Nojima	4. 巻 Vol.2022, Num.3
2. 論文標題 A revolution in materials driven fabrication processes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Science Impact Ltd	6. 最初と最後の頁 46
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.21820/23987073.2022.2.46	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Nojima Masashi	4. 巻 13
2. 論文標題 Mass-selected ion beam generation using two rotating electric-field mass separation technique	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 AIP Advances	6. 最初と最後の頁 1-7
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1063/5.0168660	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -
1. 著者名 Nojima Masashi	4. 巻 30
2. 論文標題 The Generations of Primary Ion Beam using Two Rotating Electric-field Mass (REF-MS) Separation Technique	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Surface Analysis	6. 最初と最後の頁 89～97
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1384/jsa.30.89	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 M. J. Mohammad Fikry, 堀巻成, 秦野超, 羽野里奈子, 吉川祐樹, 吉田穰, 熊本吉晃, 武中晃, 野島雅, 荻原慎二	4. 巻 1
2. 論文標題 Delamination suppression in CFRP laminate with ply discontinuity using cellulose nano fiber reinforced resin	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 日本材料学会第72期学術講演会論文集	6. 最初と最後の頁 講演番号521
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. J. Mohammad FIKRY, 堀巻成, 安部舜, 野島 雅, Vladimir VINOGRADOV, 荻原慎二	4. 巻 1
2. 論文標題 Suppression of delamination in cross-ply CFRP laminate under bending load using cellulose nanofiber-reinforced resin	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 第14回日本複合材料会議(JCCM-14)講演論文集	6. 最初と最後の頁 講演番号 2E-01
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 野島 雅
2. 発表標題 イオンビームを用いた材料製造プロセスの技術革新 -原材料先導型から元素選択型へ-
3. 学会等名 JSTイノベーション・ジャパン2022~大学見本市Online
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Masashi Nojima
2. 発表標題 The dynamics of tensile stress via the dimensions of electron microscope
3. 学会等名 14th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 22 (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 野島 雅
2. 発表標題 溶液金属イオンビームの開発
3. 学会等名 日本学術振興会R026先端計測技術の将来設計委員会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masashi Nojima
2. 発表標題 Development of a metallic solution ion source
3. 学会等名 13th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices 21 online (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 M. J. Mohammad FIKRY, 堀 亮成, 安部 舜, 野島雅, Vladimir VINOGRADOV, 荻原慎二
2. 発表標題 Suppression of delamination in cross-ply CFRP laminate under bending load using cellulose nanofiber-reinforced resin
3. 学会等名 第14回日本複合材料会議(JCCM-14)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. J. Mohammad FIKRY, Issei HORI, Tooru HATAN0, Rinako HANO, Yuki YOSHIKAWA, Yutaka YOSHIDA, Yoshiaki KUMAMOTO, Akira TAKENAKA, Masashi NOJIMA, Shinji OGIHARA
2. 発表標題 Application of cellulose nanofiber (CNF) reinforced resin to suppress damages in CFRP laminate
3. 学会等名 JSPS-DST Japan-India Workshop 2023- Innovative Carbon Fiber Polymer Composite Structures: Material, Design and Application (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Masashi Nojima
2. 発表標題 The Possibilities of Mass Selected Ion Beam
3. 学会等名 AnalytiX-2023, Osaka, Japan (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 M. J. Mohammad Fikry, 堀 壱成, 秦野超, 羽野里奈子, 吉川祐樹, 吉田穰, 熊本吉晃, 武中晃, 野島雅, 荻原慎二
2. 発表標題 Delamination suppression in CFRP laminate with ply discontinuity using cellulose nano fiber reinforced resin
3. 学会等名 日本材料学会 第72期学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 野島 雅
2. 発表標題 回転電場質量分離技術を用いた一次イオンビーム形成に関する研究
3. 学会等名 第60回表面分析研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 堀 壱成, M. J. Mohammad Fikry, 秦野 超, 羽野 里奈子, 吉川 祐樹, 吉田 穰, 熊本 吉晃, 武中 晃, 野島 雅, 荻原 慎二
2. 発表標題 セルロースナノファイバー (CNF) 添加樹脂による CFRP 複合材料積層板の層間高靱性化
3. 学会等名 日本機械学会 第30回 機械材料・材料加工技術講演会 (M&P2023)
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 日本表面真空学会 出版委員会	4. 発行年 2024年
2. 出版社 丸善株式会社	5. 総ページ数 240
3. 書名 表面分析技術選書 二次イオン質量分析法 第2版	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 溶液金属イオン源を用いたイオンビーム生成装置	発明者 野島 雅	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、T2021-047	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔その他〕

研究ブログ https://researchmap.jp/mnojima/research_blogs
--

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------