

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 21 日現在

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630286

研究課題名(和文)プロトン伝導性ガラスファイバーのナノ先鋭化による局所H⁺注入技術の開発研究課題名(英文)Local H⁺ implantation by utilizing nano-sharpening proton conducting glass fiber

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)・助教

研究者番号：70514404

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文):プロトン輸率 $t_H=1$ のリンケイ酸塩ガラスファイバーの先端を $1\mu\text{m}$ 以下に先鋭化し、これをエミッターに用いた全く新しいイオン銃を作製した。ガラス転移温度以上に加熱することで、 1 kV/cm を越える電界強度あたりからイオン放出に伴う電流を観測した。ポリアニリンに対してイオン注入を行ったところ、水素添加やベンゼン環の開裂反応が生じ、先鋭化したガラスファイバー先端から H^+ が電界放出されることを実証した。また手のひらサイズの小型試作機においても H^+ 放出を確認した。

研究成果の概要(英文): A novel ion gun utilizing nano-sharpening proton conducting glass fiber with proton transport number $t_H=1$ was prepared. Above glass transition temperature, ion emission current was successfully observed around 1 kV/cm . A hydrogen addition reaction and a cleavage reaction of benzene ring were observed after the ion irradiation for polyaniline. It is evident from these structural changes that the emitted ion species are proton, and the glass fiber is a promising candidate as emitter for portable ion gun.

研究分野：機能性ガラス材料

キーワード：プロトン伝導 イオン伝導性ガラス 燃料電池 イオン注入 固体電解質 プロトン注入

1. 研究開始当初の背景

材料中にイオンを注入すると物性が著しく変化するため、半導体関連産業などでイオン加速器を利用したイオン注入処理が不可欠となっている。特に複数の素子を組み合わせた半導体アレイなどで、より局所域に任意量のイオンを高速注入する技術が求められている。イオン加速器では高エネルギー・高電流密度のイオンビームが得られるが、一方で大型かつ高額装置であり、様々な産業で利用可能な汎用イオン注入装置とはなり得ない。他方、市販のイオン銃は小型で取り扱いも容易であり、深さ方向に対しては nm オーダーでエッチング等が可能であることから、例えば Ar⁺イオン銃は表面分析に広く利用されている。しかしながら被照射スポット径は 1~20 mm 程度と大きい、H⁺生成効率が低い、また寿命が最大で 1000 時間程度と短く、高価であるなどの欠点もある。

近年、東工大の細野らは 12CaO·7Al₂O₃ 組成で表される結晶がケージ構造を有しており、ケージ内に多量の O⁻イオンが包接していること、また同結晶(ペレット状)に真空中で電界印加することで連続的に O⁻イオンビーム (~μA/cm²) が得られることを示した。固体電解質を利用することで、放出電荷はほぼ全て O⁻イオン(残りは電子)であり、またイオン放出機構が単純で劣化が少ないなど、先述のイオン加速器やイオン銃と比較して多くの利点を有する。北海道大学の市川らは同じく固体電解質を用いることで、O²⁻イオンが電界印加によって放出されることを明らかにした。

我々は 200~600 程度の広い温度範囲でプロトンのみが伝導するプロトン伝導性ガラスを溶融法で作製し、また当該ガラスを電解質に用いた燃料電池が 1000 時間を越えて連続発電可能であることを実証した。ガラスは成形性に優れ、先鋭化したガラスファイバーも容易に作製可能である。ファイバーを先鋭化することで、電界を印加した場合には電界が先端に集中することから、平板試料と比較してより低い電界強度で H⁺放出が生じ、またより高い電流密度の H⁺ビームが得られる。H⁺は電子殻を持たないむき出しの原子核であり、溶液中の H₃O⁺などと比べて著しく高活性である。極めて反応性の高い H⁺を局所的かつ簡便に注入可能となれば、電気特性の制御や親水/撥水パターンニング、プロトン付加反応など様々な分野で利用が期待される。

2. 研究の目的

本研究では、プロトン伝導性ガラス(固体電解質)を用いた新しい H⁺注入技術を確立することを目的とする。この目的のために当該ガラスをファイバー化および先鋭化して、電界印加による真空中へのプロトン放出の実証、およびプロトン放出条件や H⁺注入による物性変化を明らかにすることを目指した。

3. 研究の方法

本研究では(1)プロトン伝導性ガラスのファイバー化および先鋭化、(2)イオン放出実験用チャンバーの作製、および(3)被照射体への H⁺注入の確認の 3 点を進めて、ガラスファイバーからの H⁺放出を実証した。

(1) プロトン伝導性ガラスのファイバー化・先鋭化

混合アルカリ組成のリンケイ酸塩ガラスを溶融法で作製した。P₂O₅ や Al₂O₃ 量など、ガラス組成を検討してファイバー化を検討した。直径 1~2 mm のガラスファイバーを作製し、その後フッ酸と有機溶媒の 2 相界面を利用したメニスカスエッチング法により先鋭化を検討した。

(2) イオン放出実験用チャンバーの作製

作製したチャンバー概略図を Fig. 1 に示す。(1)で得たガラスファイバーはパラジウム管に固定した。チャンバーは 2 室構造で、前室には水素ガスが満たされ、主室はターボ分子ポンプで 1×10^{-5} Pa 程度に減圧する。ガラスファイバーはヒーターによって所定温度に加熱される。ターゲット基板(Al)にはピコアンメーターが接続され、イオン電流を計測した。2 次電子に対する対策や補正などは行っていない。直流高圧電源を用いてパラジウム管と引抜電極(中心に直径 3 mm の穴)管に電界を印加した。パラジウムの触媒作用によって、燃料電池のアノード反応と同様の $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ 反応により H⁺がガラスファイバーに供給されることで、連続的な H⁺放出が可能となった。装置の制御やデータ集録には LabVIEW を用いた。

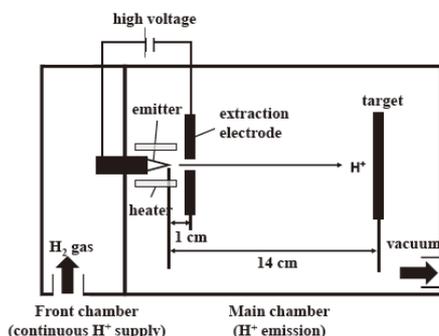


Fig. 1 Schematic illustration of the ion emission chamber

(3) 被照射体への H⁺注入の確認

Si 基板上にポリアニリン薄膜をコーティングし、ポリアニリンに対して電界強度一定の条件で所定時間イオン注入処理を行った。また注入処理前後の構造変化を赤外分光法より調べた。

4. 研究成果

(1) ガラスファイバーの先鋭化

フッ酸とシクロヘキサンの 2 相界面を利用したメニスカスエッチング法によってファイバー先端の先鋭化を試みた。Fig. 2 にフッ酸濃度を 20%および 25%としたときの浸漬時間による先端形状の変化(SEM 写真)を示す。浸漬は室温で実施した。24 時間程度で先端が 1 μm 以下に先鋭化された。その後、48 時間～72 時間と処理時間を増やしても先鋭化は認められなかった。

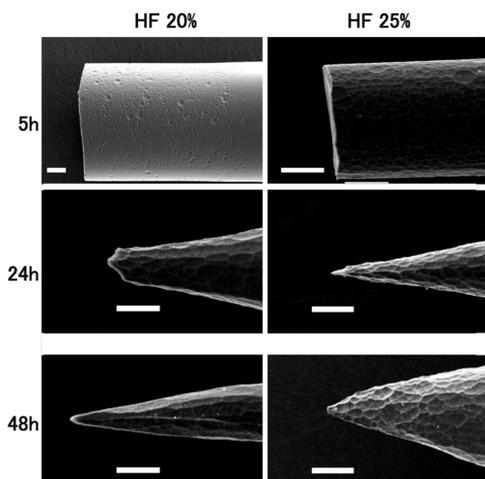


Fig. 2 SEM images of glass fibers obtained by the meniscus-etching for 5 ~ 48 h. The bar indicates 100 μm.

Table 1 P/Si ratio after the etching

etching time / h	0	24	65	72	nominal composition
P/Si ratio	6.9	7.0	7.1	7.1	7.33

異なる 5 箇所についてメニスカスエッチング前後のガラスファイバーの組成(P/Si 比)を EDS 分析より求めた。エッチング後の P/Si 比の平均値を Table 1 にまとめる。プロトン伝導性を示すうえでリン成分が不可欠であるが、HF エッチングにより特にリン成分のみが選択的に溶出するなどの傾向は見られなかったことから、エッチングによるガラス組成の変動は無いと考えられる。

(2) イオン放出実験用チャンバーの作製

初年度にガラスファイバーの作製・先鋭化と並行してチャンバーの設計および部材調達を進め、目的通りの仕様のチャンバーおよび制御プログラムを作製した。

Fig. 3 に 550 における電界強度とイオン電流値の関係を示す。現時点で正確な被照射面積が不明であることから、引抜電極のアーチャー面積で除して電流密度を算出した。真空度は 1×10^{-5} Pa であった。1 kV/cm 辺りから立ち上がりが見られ、その後は電界強度の増加に伴いイオン電流も増大した。3.5 kV/cm において 0.3 nA/cm^2 の値が得られた。

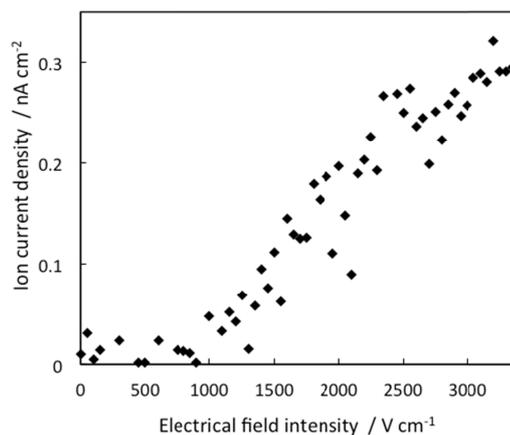


Fig. 3 Ionic current density as a function of the electric field intensity measured at 550°C.

示差走査熱量(DSC)測定より、プロトン伝導性ガラスのガラス転移温度(T_g)は 430 程度と見積もられた。Fig. 4 に放出開始電界強度、また Fig. 5 に 3 kV/cm におけるイオン電流密度と温度の関係を示す。ガラス転移温度以下では明確なイオン電流は確認されなかった。これはガラスファイバーのプロトン導電率が低いことに由来すると考えられる。ガラス転移温度以上において、放出開始電界強度は温度と共に著しく低下し、またイオン電流密度は増大した。

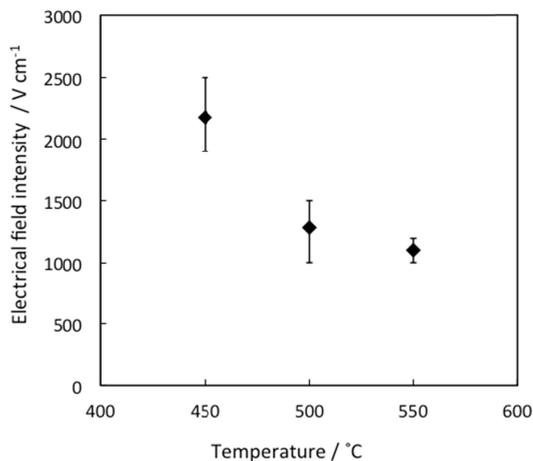


Fig. 4 The electrical field intensity at start increasing current as a function of emitter temperature.

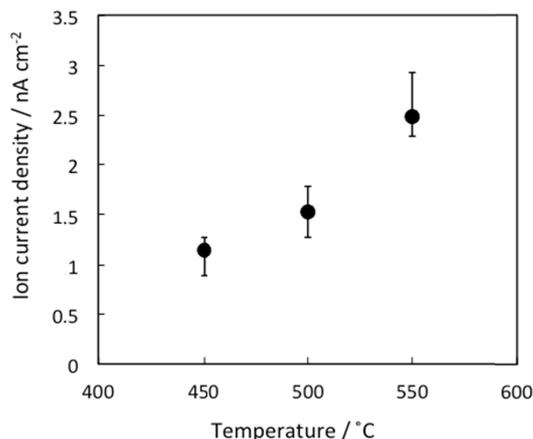


Fig. 5 Ion current density at 3 kV/cm as a function of emitter temperature.

従来から研究されている電界放出型のイオン放出では、仕事関数の大きなタングステンなどの金属を先鋭化してガス(例えば水素やヘリウム)を吸着させ、その後に電界印加することでイオン放出させる。吸着を促すために液体ヘリウムを用いて冷却する必要があり、また吸着イオンが放出されれば、再度真空度を下げて被吸着ガスを導入するなどが必要となり、構造上あまり高い電流密度は得られない。本研究のイオン放出機構はシンプルで、前室(H_2)と主室の 2 室に分けることで、少なくとも 5 日間の連続的なイオン放出が可能となった。

(3) 被照射体への H^+ 注入の確認

ポリアニリンは H^+ に伴い絶縁-半導体転移することが知られている。そこで Si 基板上に成膜したポリアニリン膜に対して H^+ 注入処理を行い、膜の構造変化を測定した。エミッターの加熱に伴いターゲット周辺も加温されていることから、温度による構造変化も懸念される。そこでターゲットの表と裏それぞれに同一条件で作製したポリアニリン膜を設置し、表側の膜にのみイオン注入が生じるようにした。加速電圧を 3.5 kV/cm として、5 日間イオン注入処理を行った結果を Fig. 6 に示す。

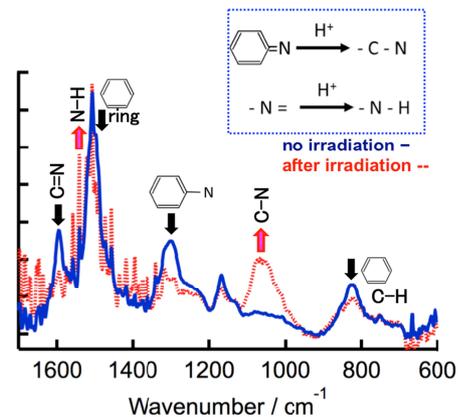


Fig. 6 FTIR spectra of polyaniline before and after H^+ implantation at 3 kV.

未照射試料と比較して照射後にはベンゼン環や $C=N$ 二重結合に帰属されるピーク強度が減少し、一方で $N-H$ や $C-N$ 結合のピークは増大した。これは挿入図に示すようなプロトン付加反応が生じており、このことから放出されるイオンがプロトンであることを実証

した。

ゾル-ゲル法で作製した多孔質ガラスは多孔質で水を吸着することで室温付近でも 10^{-2} S/cm 程度の高いプロトン伝導性を示す。ゾル-ゲル法で作製した多孔質ガラスを同様にエミッターとして用いた場合には、室温付近でも H^+ 放出が見られ、さらにイオン銃のサイズを 10 cm 程度の手のひらサイズに小型化できた。イオン注入によって細胞活性に変化が認められており、今後はポータブルなイオン注入技術として、細胞工学や医療分野への応用展開を図る。なお本研究の遂行にあたり、チャンバーの設計やイオン電流評価などにおいて、兵庫県立大学大学院電気系工学専攻の豊田紀章先生にご指導頂きました。ここに深く感謝の意を表します。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 1 件)

“Development of H^+ emission gun using a proton conducting glass fiber”, Y. Daiko, S. Mizutani, K. Segawa, S. Honda, Y. Iwamoto, IEEE (掲載決定)

〔学会発表〕(計 5 件)

(1) 日本ゾル-ゲル学会 第 13 回討論会「プロトン伝導性からみた熔融法とゾル-ゲル法」(北海道大学) 2015 年 11 月 19 日[招待講演]

(2) 第 47 回ガラス部会夏季若手セミナー「分相・結晶化によるガラスの高機能化」(メルパルク松山) 2015 年 8 月 3 日[招待講演]

(3) 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会「熔融法で作製したプロトン(電子)伝導性ガラス-燃料電池・ガス分離・イオン銃-」(名古屋工業大学) 2014 年 12 月 6 日[招待講演]

(4) 日本セラミックス協会 2016 年年会「銀イオン伝導性ガラスファイバーからの電界 Ag^+ イオン放出及び Ag ナノ粒子生成」(早稲田大学) 2016 年 3 月 14-16 日

(5) 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会「銀イオン伝導性ガラスファイバーを用いた Ag^+ イオン銃の開発および局所 Ag^+ イオン注入」(名古屋大学) 2015 年 12 月 12 日

(6) 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム「プロトン伝導性ガラスからの H^+ 放出及び H^+ 注入による機能発現」(富山大学) 2015 年 9 月 16-18 日

〔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、水谷聖

権利者: 名古屋工業大学

種類: 特許

番号: 特願 2016-056970

出願年月日: 2016 年 3 月

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大幸 裕介 (DAIKO YUSUKE)

名古屋工業大学・工学研究科・助教

研究者番号: 70514404