室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

針状パラジウム電極の水素透過特性とイオン放射特性

メタデータ	言語: jpn 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-03-04 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 寺岡, 努, 中根, 英章, 安達, 洋 メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/598

室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

針状パラジウム電極の水素透過特性とイオン放射特性

その他（別言語等）のタイトル	Permeability of Hydrogen and Ion Emission Current Characteristics of Palladium Needles
著者	寺岡　努，中根　英章，安達　洋
雑誌名	室蘭工業大学研究報告．理工編
巻	43
ページ	19-30
発行年	1993-11-25
URL	http://hdl.handle.net/10258/598

針状パラジウム電極の水素透過特性とイオン放射特性

寺岡　努，中根　英章，安達　洋

Permeability of Hydrogen and Ion Emission Current Characteristics of Palladium Needles

Tsutomu TERAOKA, Hideaki NAKANE and Hiroshi ADACHI

Abstract

A new type of proton ion source which has a palladium needle is proposed. Palladium has the highest permeability of hydrogen among metals. The permeability increases with temperature and the hydrogen pressure. The hydrogen permeated through the palladium needle is utilized for the raw material of the ionization.

This system is basically the same structure as the field ion microscopy (FIM) . The palladium needle, which is processed to be a sharp needle by means of electrolytic erosion, is welded to a stainless tube. Hydrogen molecules permeated through the palladium needle are expected to become protons due to high electric field at the apex.

The hydrogen permeability was measured as a function of temperature, for the hydrogen pressures of 1.5 to 3 atm, estimated at the inlet stage of the stainless tube. The permeability has a tendency to increase with the temperature and was measured to be 2.0×10^{-5} Torr・l/sec at 600℃ and 1.5atm. This value of the hydrogen permeability should be sufficient for the proposing ion source.

Tentative experimental results of ionization obtained for the palladium needle will be given.

1．はじめに

電界電離型水素イオン（プロトン）源の実現を試みている。電界電離型イオン源は，原理的に高輝度で極微細集束が可能である。実用化できれば，電子の約1800倍の質量があるので，電子ビームとは一味違った応用が考えられる。電界電離イオン源は，電界イオン顕微鏡にその原理的な手本があり，そのうえに立って開発されてきた経緯がある[1)]。つまり，冷却した針状電極（Emitter）表面に吸着する気体分子を針先端に集中する電界で電離してビーム状に取り出そうとしてきた。従って，放射電流は針電極への原料気体分子の供給速度で制限され，高輝度が得られなかったうえに，気体分子の供給が安定に行なわれず，放射イオン電流は極めて不安定なものであった。

この限界を乗り越える試みの一つとして，パラジウム（Pd）のもつ水素の選択透過性を利用して水素を針先端に供給する可能性を実験的に検討している[2)]。

Pd の水素透過性を発揮させるためには，表面が極めて清浄な Pd が必要である。金属を鋭い針状に加工するには，電界イオン顕微鏡技術の一環として開発された電気化学的にエッチングす

る方法が一般的であり，ここでもこれを採用した[3)]。しかし，電気化学的にエッチングした表面は，空気中に取り出す際種々の汚染が生じてしまう。電界イオン顕微鏡では，自己加熱で高温にすることで清浄表面を得ているが，水素透過させるための構造を作ると，種々の制限のために清浄面に十分な高温まで自己加熱することができない。この困難を克服して，Emitter に加工した Pd の水素透過特性が測定できたので報告する。さらに低電界ではあるがイオン放射電流の測定結果も報告する。

2．イオン源の構想

本研究で考案するイオン源は図１に示すように，Pd を透過してきた水素を強電界によってイオン化し，水素イオンを取り出そうとするものである。実際にこの Pd を用いたイオン源を製作するにあたってどのような構造にすべきか，留意すべき点を以下に示した。

(1) Pd を水素が透過するように，Pd を挟んで吸収される側と放出する側とで水素の圧力差を設定し，また，そのために隔壁を設けなければならない。
(2) Pd に強電界が印加されるような形状，又は構造になっていなければならない。Pd の形状を考えるときには電界だけでなく水素の透過についても考慮すべきであり，イオン化領域に透過水素が優先的に供給される構造が必要である。
(3) Pd の透過率を増大させるため，加熱する必要がある。

また，このイオン源はその構造から次のような特徴を持つと考えられる。

電界電離ガスイオン源や液体金属イオン源と同様に，イオンの放出源が点源である。そのためビーム径を小さく絞ることができるので，微細加工や微小領域の分析等への応用が考えられる。隔壁によって水素ガスを完全に遮断すると高真空に保つことができ，他のガスイオン源に見られる差動排気系を必要としない。

このイオン源の可能性を探るため，水素の透過性および放射電流の測定を行なった。

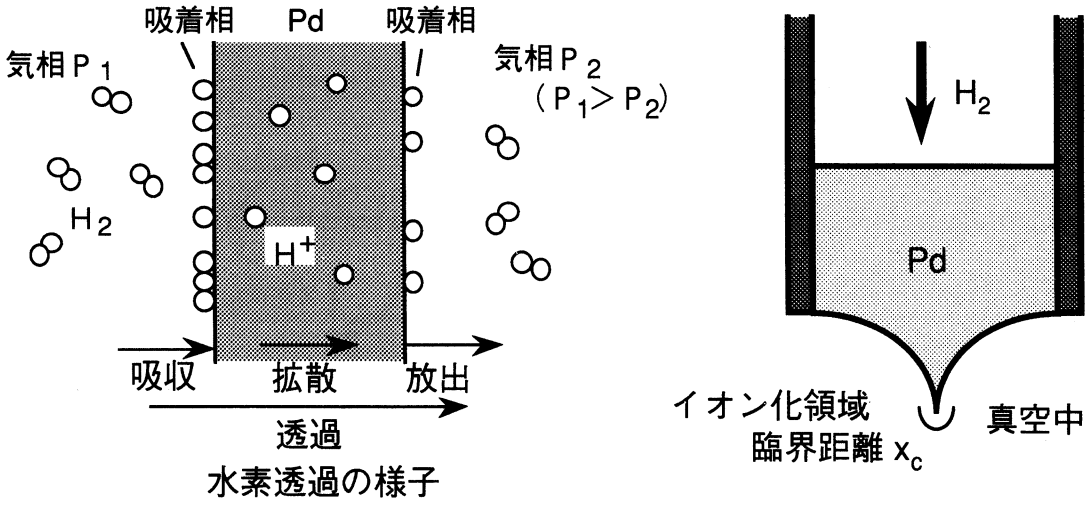


図1　Pd を透過する水素の様子と提案しているイオン源

3．試料作製

本実験において作製した試料を図2に示す。取り扱いの便利さを考えて試料は，メタル・ガスケット式面シール継手（CAJON 製）のナットを基台にして構成した。市販の Pd の線材（純度99.5％)0.5㎜φを真空中で長時間加熱処理し，ステンレス304チューブ(外径0.63㎜φ，内径0.33㎜φ）に挿入し，ジュール加熱による溶接を行なった。さらに，ステンレスチューブを，放電加工により穴を開けたナットに治具で固定し真空溶接炉内に設置した。ロウには BAg-8 を用い，10^{-5}Torr 以下の圧力で真空ロウ溶接を行なった。Pd をステンレスチューブに溶接することにより，加熱領域を小さくすること，また Pd を高温に加熱することを可能にした。さらに，可能な限りステンレスチューブと Pd の大きさを小さくすることで透過領域を小さくした。

次に高電界を得るために Pd を Emitter に加工するが，その方法に電気化学的エッチングを用いた。研磨液は硝酸と塩酸の２：３の混合液である[4)]。ac，dc 電源による表面の仕上がり状態は，図３に示す電子顕微鏡写真から，ac では粗く，dc では結晶粒界が確認できるほど滑らかであり，先端形状も ac に比べてシャープであった。したがって ac により粗く加工した後で，dc によって仕上げ加工を行なった。Emitter は作製条件で多少サイズが異なるが，先端半径がサブミクロン，ステンレスとの溶接部分から先端までが１㎜以下，挿入部分が約１㎜であった。

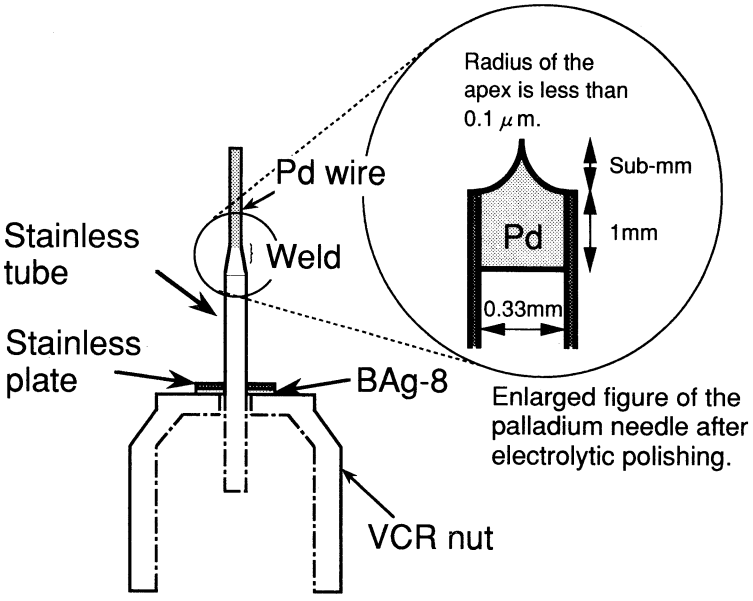
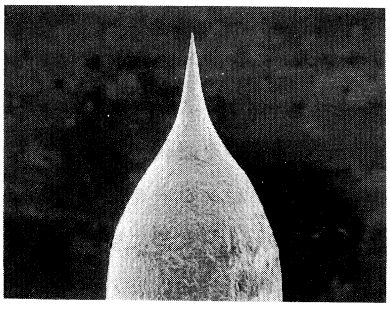
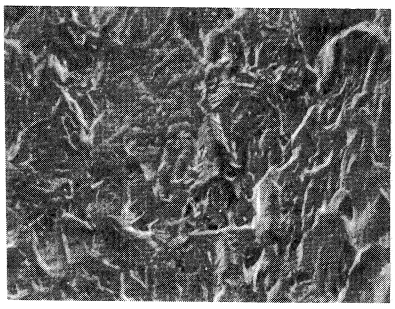


図 2　作製した試料の概略図



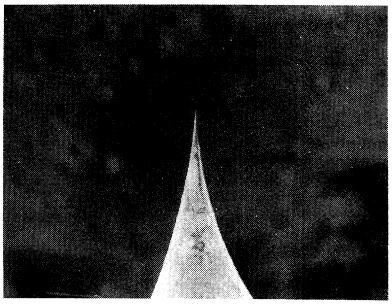
0.2 mm

After electrolytic polishing at ac 35 mA.



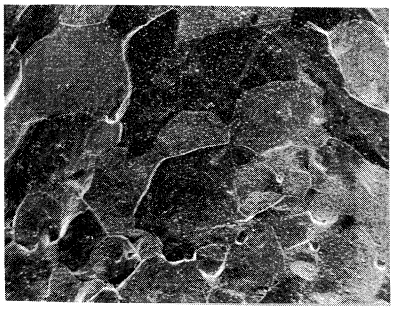
20 μm

Surface of the apex of the palladium needle after electrolytic polishing at ac 35 mA.



0.2 mm

After electrolytic polishing at dc 40 mA.



20 μm

Surface of the apex of the palladium needle after electrolytic polishing at dc 32 mA .

図 3　Emitter の電子顕微鏡写真

4．測定装置

この試料を組み込んだ真空装置の概略を図 4 に示す。真空容器内の主排気にはターボ分子ポンプを使用しており，最高到達圧は10^{-9} Torr である。圧力の測定には B-A 型の電離真空計を，分圧には四重極質量分析計を使用した。

水素は真空容器外から絶縁管を経由して，図 4 の点線に沿って Pd まで送り込まれる。この管内の水素圧力は比較的高圧であり，その限界は耐圧の一番弱い絶縁管（7740 Pyrex）によって制限された。実験では水素圧 3 気圧以下で使用している。また，バルブの開閉により水素導入管内

も高真空に排気することができる。

Pd の加熱は，タングステン線（0.15mm φ）を図の位置にスポットウェルドし，通電加熱により1000℃程度まで加熱することができる。温度測定はアルメル-クロメル熱電対を用いており，Pd の Emitter に近いところにスポットウェルドしてある。イオン化のための電界は試料と引出し電極板間に形成した。本実験では，引出し電極板を接地して電流計を接続できるようにし，試料側に正電位を与えた。引出し電極にはピンホールが開いており，ピンホールを通過してプローブ電極に電流計が接続してある。また，金属を加熱すると K^+，Na^+が大量に放出されるので，加熱部と針先端の間に遮蔽電極を設けることによってこれらのイオンが流れない構造にした。

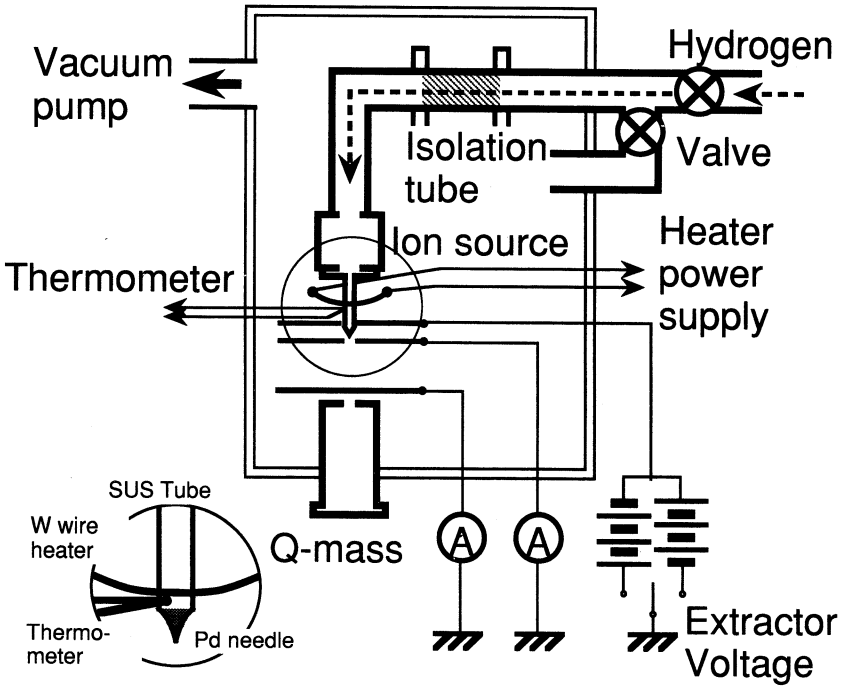


図4　実験装置概略

5．実験結果および考察

5.1　水素透過特性

イオンとなる物質の供給量の評価のため，水素透過量の温度依存性を測定した。

導入管内を一度，高真空に排気し，水素を導入し Pd の温度を室温から700℃まで100℃ずつ上昇させ真空計にて全圧を測定した。また，同時に四重極質量分析計により分圧測定も行なった。質量分析結果から温度上昇による残留ガスの増加はすべて水素であることを確認した。従って水

素の透過量は以下のように全圧の変化から評価できる。圧力の変動がなくなり定常状態になったとき，真空容器内に侵入してくるガスと真空ポンプで排気されるガスの量が等しいから，つぎの関係式が成り立つ。

$$Q = P \times S$$

Q：侵入してくるガスの量，P：圧力，S：排気速度

この式Qには，残留ガスや器壁からでるガスなどが含まれているので，これらの分を差し引いて，純粋にPdを透過してくる水素量Q_Hは次の式

$$Q_H = (P_1 - P_2) \times S$$

Q_H：Pdを透過してくる水素量，P_1：Pdを加熱したときの圧力

P_2：水素導入前の圧力，S：排気速度

で与えられる。

導入管での水素圧力をパラメータとして水素透過量の温度依存性を測定した結果を図5に示す。どの圧力においても水素の透過量は，100～200℃のところにピークを持ち，その後一様に増加する傾向が得られた。Pd-H_2の状態図[5]から考えると，ピークの原因はβ相からα相への相転移に原因があると考えられる。室温ではPdはβ相であり，多量の水素が吸蔵されている。温度を上げていくと$\alpha+\beta$，α相へと相転移していくのにともなって，吸蔵水素は放出されPd内の水素は減少する。β相は，脆弱で機械的強度が低く，また相転移によって格子間隔も変化するので，相転移の発生は極力避けるようにしなければならない[6]。β相の生成および水素による異常膨張を防ぐために，装置の停止時や降温時には試料中の水素を除去する目的で，導入管中には1.5気圧の窒素を導入した。

水素の透過量は圧力差Pが大きいほど大きく，透過量はP^n（n：定指数であるが0.5～1.0の間に値を持つ）に比例する[7]。300℃以上の温度範囲で，導入圧力を変化させたとき，n：0.5～0.7程度の値で透過量を持つことが確認された。

従来から報告されている水素透過膜と同じ程度の水素透過量がPdを針状に加工した場合でも得られることが確認された。図5に示した程度の水素透過量があるとき，先端半径1μmのPd Emitterのみを透過してくる水素がすべてイオン電流となると仮定すると10^{-8}A程度となる。この値は点イオン源として考えた場合，水素の透過量は十分であると考える。

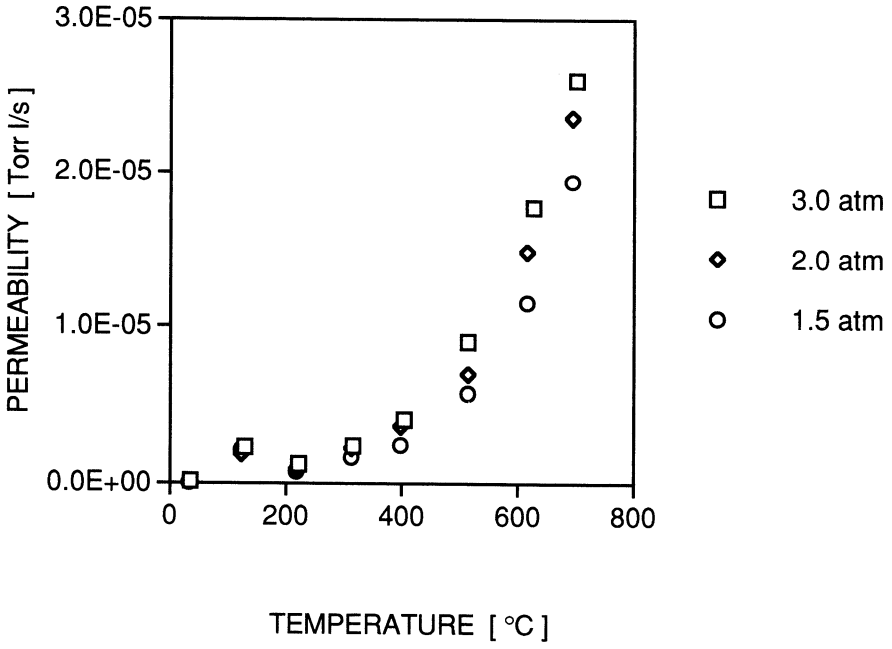


図5　水素透過量の温度依存性

5.2　Pd 表面の温度による変化

水素の透過には Pd 表面が清浄であることが望まれる。金属表面を清浄化するには，電界イオン顕微鏡では高温に加熱することで清浄表面を得ているが，水素透過させるための構造を作ると，種々の制限のために清浄面を得るのに十分な高温まで自己加熱することができない。そこで，Pd 表面層の加熱による変化をオージェ分析してみた。オージェ分析用真空槽に水素を導入し Pd 線を水素雰囲気中で加熱した後の表面層の変化を測定した。条件をできるだけ同じにするために Pd 線は Emitter と同様にエッチングしたものを使用し，温度範囲は透過量を測定した場合と同じにした。

その測定結果を図 6 に示す。両者ともに温度上昇によって硫黄の増加が確認された。スパッタしなかった試料は表面の汚れである炭素，酸素の減少が認められた。炭素，酸素の減少は表面層の汚れが加熱により清浄化されたためであり，硫黄の増加は金属内部からの析出であると考えられる。

図 4 に示すような実験装置ではイオンスパッタ装置を配置することが難しいため，Pd の表面処理は，大気中で加熱し表面を酸化層でコートして真空槽に入れ，その後水素雰囲気中で加熱し還元作用により酸化層を取り去る方法を取った。そのオージェ分析結果を図 7 に示す。イオンスパッタ程ではないが炭素，酸素等の不純物の量が少ない表面が得られた。

図5の透過特性は表面処理を行なわなかった場合であるが，行なった場合でも透過性に違いは見られなかった。これは水素を透過させるための加熱が，結果的には水素雰囲気中での加熱と同等になり，表面が結果的に清浄化されたためと考えられ，加熱による表面層の変化が水素透過性に与える影響は少なかった。

イオン源として利用するとき，Emitter の汚染は重要な問題となる。したがって酸化膜による表面処理は，清浄表面をつくる際有効な手段と考えられる。しかし，加熱時の硫黄の増加が電界をかけたときにイオン電流にどのような影響を与えるかは今後の研究課題である。

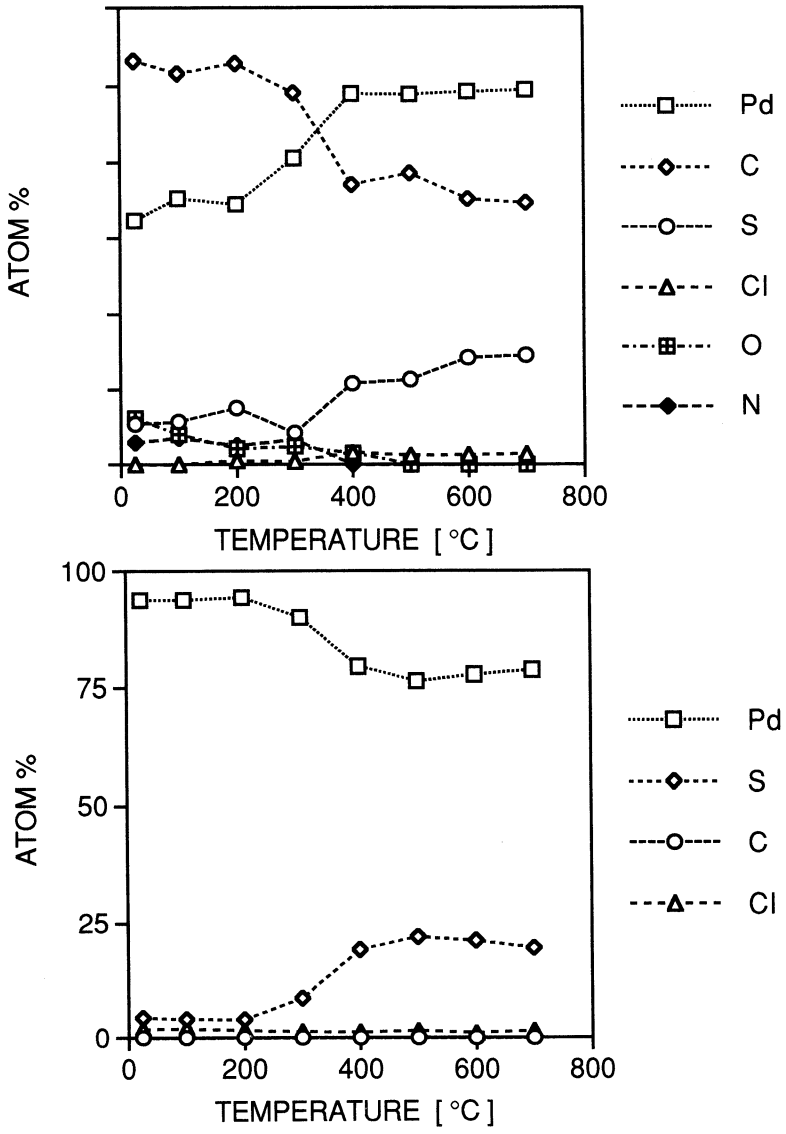


図6　Pd 線の表面組成の温度依存性

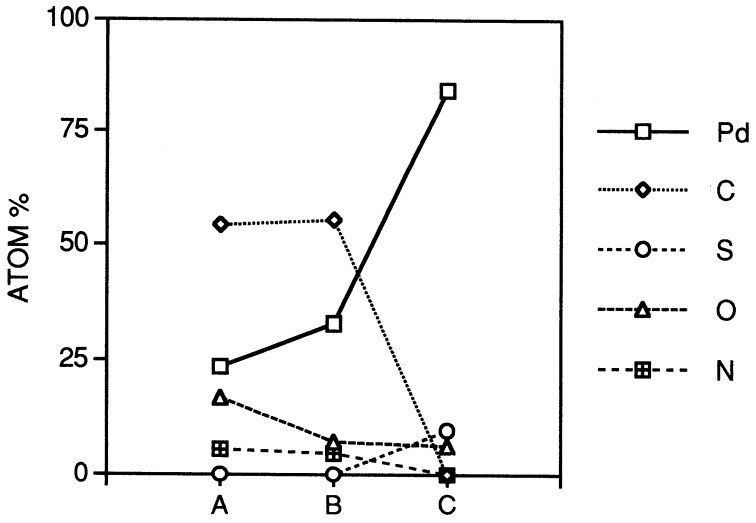


図7　表面処理した Pd 線の表面組成

大気中で加熱し酸化膜処理をした後に真空槽に設置

A．常温で測定

B．水素ガス導入後常温で測定

C．水素雰囲気中で約400℃で1hour 加熱後測定

5.3　イオン電流測定

きわめて初期的なデータではあるがイオン電流を測定することに成功したのでその結果を報告する。

前処理としてイオン放射電流の測定をはじめる前に，窒素を導入管内に入れ，700℃でフラッシングを行ない，F-N plot 法により Emitter の先端半径の評価を行なった[8)]。そして電圧を一度10kV まで印加し電極間にリーク電流がないことを確認した。

実験は，水素導入管に1.5気圧の水素を送り込み，およそ24時間後に室温，100℃，300℃，500℃，700℃の５つの温度について印加電圧を変化させた。水素導入管内の圧力を1.5気圧としたのは，絶縁管の内部に高圧が加わるのは好ましくないためである。水素を透過させた Emitter に電界を生じさせたときのイオン電流の電圧依存性を図８に示す。F-N plot による評価では Emitter の先端半径は0.15 μ m であった。

電圧とともにイオン電流が増加する結果が得られた。しかし，室温から500℃と700℃では，電圧と電流を常用対数で取ると傾きが異なった２つのグループに分けられ，違った性質の電流が流れていると考えられる。700℃では Emitter がうっすらと発光していたので Emitter 自身からのア

ルカリイオンの放出があり，そのため違った性質の電流が流れていると考えられる。したがってこのイオン源の動作温度は700℃以下であると考える。

今回の測定では700℃の時を除いて，温度上昇によるイオン電流の変化をほとんど観測することができなかった。これは，温度上昇によって水素の透過量が増し水素の供給量は増加するが，Emitter 先端のイオン化領域への供給がなされていないと考えられる。

また，本実験では装置の耐圧が10kV 程度であるため，これ以上電界を Emitter に加えることができなかったが，電界電離によるイオン化を考えると，水素の理論的な最適電離電界2.0×10^{10}V/m[9]を満たしていない。500℃において 9 kV 前後において傾きが急勾配となっているのが確認できた。現在，高電界をかけることが可能な装置を製作中である。現在より高電界を加えたときにイオン化が効率良く起こると考えている。なお，電界電離より低電界でイオン化が起こるとすれば，新しいイオン化プロセスを考えることができる。

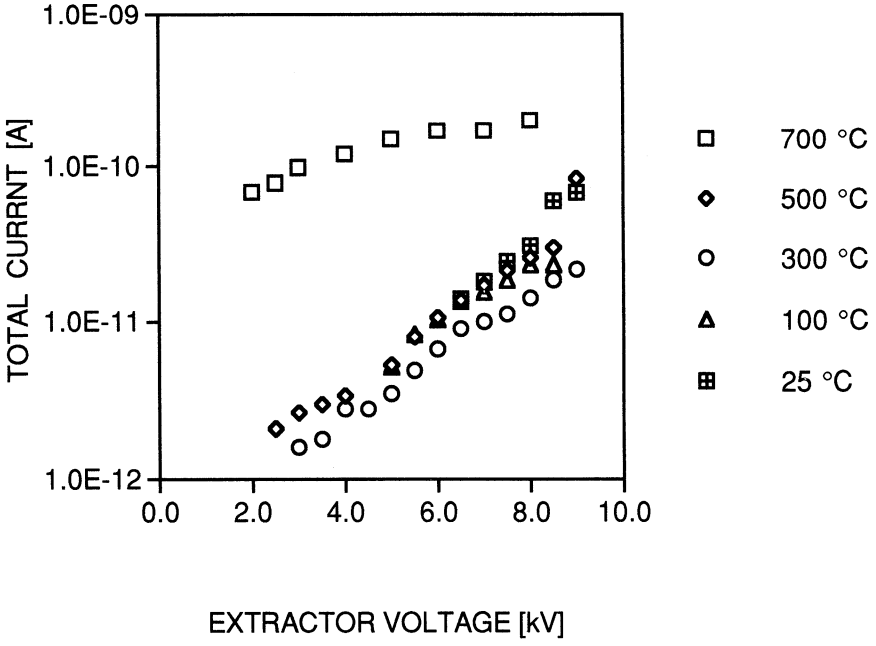


図8　イオン放射電流の電圧依存性

6．まとめ

本研究では，Pd の水素透過性を利用したイオン源の開発を目指し，その水素透過特性を測定した。さらに，イオン放射電流を測定することに成功した。本実験で明らかになった事項を列挙すると以下のようになる。

1．水素が針状に加工したPdのEmitterを透過することが確認された。

2．このイオン源の動作温度は300℃以上700℃以下が最適である。

Emitter形状のPdでは，100～200℃の間でβ相からα相への相転移が起こることが確認された。これによりイオン源の動作温度は300℃以上である。また，700℃以上で加熱した場合，EmitterからK^+，Na^+溶融イオンの放出があるため加熱温度の上限は700℃以下である。

3．イオン源として，水素の透過量は十分である。

4．イオン源として考えた場合，酸化膜によるEmitterの表面処理は有効な手段である。

5．水素を透過させたPdのEmitterに，電界を加えるとイオン電流が確認された。

実際のイオン源としての最適条件を決めてゆくには，まだ解決すべき問題が数多く残されており，特に電界領域に水素を優先的に供給する方法の確立は重要な問題である。しかし，提案しているイオン源には充分な水素の透過量があり，イオン放射電流が測定できたことは実用のイオン源としての可能性に期待が持てる。さらに今後の詳細な実験を進めていく必要がある。

参　考　文　献

1）寺岡　努，中根英章，安達　洋：真空　35（10），823（1992）

2）Y.Sekiya, T.Teraoka, H.Adachi, H.Nakane : Proceedings of the Second Workshop on Beam Engineering of Advanced Material Syntheses 31 (1991)

3）E.W.Müller and T.T.Tsong : Field Ion Microscopy, American Elsevier Publishing Company, inc, 119 (1969)

4）Gunter Petzow 著，松村源太郎：金属エッチング技術　44（アグネ：1977）

5）J.B.Hunter ： A new hydrogen purification process, Platinum Metals Review, 4(4) pp130-131 (1960)

6）グラチオーノク：金属内の水素　213（日ソ通信社）

7）P.A.Redhead J.P.Hobson and E.V. K ornelsen 著，富永五郎，辻泰　訳：超高真空の物理 101（岩波書店：1977）

8）石塚和彦：固体表面の触媒作用Ⅱ　15（共立出版：1983）

9）E.W.Müller and T.T.Tsong : Field Ion Microscopy, American Elsevier Publishing Company, inc, 12 (1969)