

(19) 日本国特許庁(JP)

再公表特許(A1)

(11) 国際公開番号

W02017/188204

発行日 平成31年3月28日 (2019. 3. 28)

(43) 国際公開日 平成29年11月2日 (2017. 11. 2)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
CO1G 35/00 (2006.01)	CO1G 35/00	Z 4G048
CO1B 19/00 (2006.01)	CO1B 19/00	Z
CO1B 25/37 (2006.01)	CO1B 19/00	F
CO1B 25/45 (2006.01)	CO1B 25/37	M
	CO1B 25/45	M

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 39 頁)

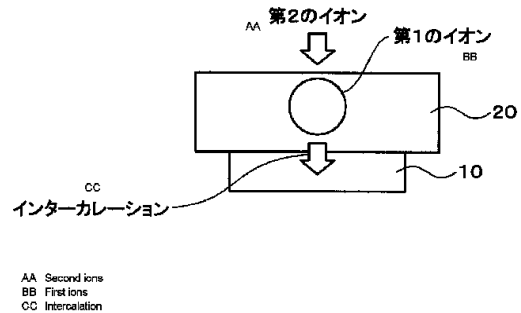
出願番号 特願2018-514599 (P2018-514599)	(71) 出願人 504173471 国立大学法人北海道大学 北海道札幌市北区北8条西5丁目
(21) 国際出願番号 PCT/JP2017/016263	
(22) 国際出願日 平成29年4月25日 (2017. 4. 25)	
(31) 優先権主張番号 特願2016-89993 (P2016-89993)	(74) 代理人 100120640 弁理士 森 幸一
(32) 優先日 平成28年4月28日 (2016. 4. 28)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 藤岡 正弥 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大 学法人北海道大学内
(31) 優先権主張番号 特願2016-204766 (P2016-204766)	(72) 発明者 西井 準治 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大 学法人北海道大学内
(32) 優先日 平成28年10月19日 (2016. 10. 19)	
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)	(72) 発明者 海住 英生 北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大 学法人北海道大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インターカレーション物質の製造方法および製造装置ならびにイオン置換物質の製造方法および製造装置

(57) 【要約】

インターカレーション物質の製造方法では、構造の骨格を形成していない第1のイオンを含む第1のイオン源20とホストとなる第1の被処理体10とを互いに積層または対向させる。第1の被処理体10と反対側から第1のイオン源20に第1のイオンと同符号の第2のイオンを注入することにより、第1のイオン源20に含まれる第1のイオンをゲストとして第1の被処理体10に移動させてインターカレーションを行う。例えば、第1の被処理体10はTaS₂、第1のイオン源20はガラス基板、第1のイオンはLi⁺等のアルカリ金属イオン、第2のイオンはプロトンである。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

構造の骨格を形成していない第 1 のイオンを含む第 1 のイオン源とホストとなる第 1 の被処理体とを互いに積層または対向させ、上記第 1 の被処理体と反対側から上記第 1 のイオン源に上記第 1 のイオンと同符号の第 2 のイオンを注入することにより、上記第 1 のイオン源に含まれる上記第 1 のイオンをゲストとして上記第 1 の被処理体に移動させてインターカレーションを行うインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 2】

上記第 2 のイオンをコロナ放電により生成する請求項 1 記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 3】

針状電極の先端を上記第 1 の被処理体と反対側から上記第 1 のイオン源に対向させ、上記第 2 のイオンの生成用の分子を含む雰囲気において、上記針状電極と上記第 1 の被処理体との間に電圧を印加してコロナ放電を起こさせることにより上記第 2 のイオンを生成する請求項 2 記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 4】

上記第 1 のイオン源は固体電解質である請求項 1 ~ 3 のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 5】

上記第 1 の被処理体は層状物質またはかご状物質からなる請求項 1 ~ 4 のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 6】

上記第 1 の被処理体の表面または上記第 1 のイオン源と上記第 1 の被処理体との間に上記第 1 のイオンに対して阻止能を有するマスクを設け、このマスクを用いて上記第 1 の被処理体を選択的に、上記第 1 のイオン源に含まれる上記第 1 のイオンを移動させる請求項 1 ~ 5 のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 7】

上記第 2 のイオンを生成する空間と上記第 1 の被処理体に上記第 1 のイオンを移動させる空間とを互いに分離する請求項 1 ~ 6 のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 8】

上記第 1 のイオン源に上記第 1 のイオンと同価数の上記第 2 のイオンを注入する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 9】

上記第 1 のイオン源に上記第 1 のイオンと価数が異なる上記第 2 のイオンを注入する請求項 1 ~ 7 のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 10】

上記第 1 のイオン源の前段に、構造の骨格を形成していない上記第 2 のイオンを含む第 2 のイオン源を設け、上記第 2 のイオン源に上記第 2 のイオンと同符号の第 3 のイオンを注入することにより上記第 2 のイオン源から上記第 2 のイオンを上記第 1 のイオン源に注入する請求項 9 記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項 11】

処理室を有し、

上記処理室内において、構造の骨格を形成していない第 1 のイオンを含む第 1 のイオン源とホストとなる第 1 の被処理体とを互いに積層または対向させ、上記第 1 の被処理体と反対側から上記第 1 のイオン源に上記第 1 のイオンと同符号の第 2 のイオンを注入することにより、上記第 1 のイオン源に含まれる上記第 1 のイオンをゲストとして上記第 1 の被処理体に移動させてインターカレーションを行うインターカレーション物質の製造装置。

【請求項 12】

構造の骨格を形成していない第 4 のイオンを含む第 2 の被処理体に上記第 4 のイオンと

10

20

30

40

50

異なる同符号の第 5 のイオンを注入することにより、上記第 2 の被処理体に含まれる上記第 4 のイオンを上記第 5 のイオンで置換するイオン置換物質の製造方法。

【請求項 1 3】

上記第 2 の被処理体の前段に、構造の骨格を形成していない上記第 5 のイオンを含む第 3 のイオン源を設け、上記第 3 のイオン源に上記第 5 のイオンと同符号の第 6 のイオンを注入することにより上記第 3 のイオン源から上記第 5 のイオンを上記第 2 の被処理体に注入する請求項 1 2 記載のイオン置換物質の製造方法。

【請求項 1 4】

上記第 2 の被処理体の後段に上記第 2 の被処理体から放出される上記第 4 のイオンを吸収するイオン吸収体を設ける請求項 1 2 または 1 3 記載のイオン置換物質の製造方法。

10

【請求項 1 5】

処理室を有し、

上記処理室内において、構造の骨格を形成していない第 4 のイオンを含む第 2 の被処理体に上記第 4 のイオンと異なる同符号の第 5 のイオンを注入することにより、上記第 2 の被処理体に含まれる上記第 4 のイオンを上記第 5 のイオンで置換するイオン置換物質の製造装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

この発明は、インターカレーション物質の製造方法および製造装置ならびにイオン置換物質の製造方法および製造装置に関し、例えば、 $LiTaS_2$ 等の各種のインターカレーション物質の製造および $K_3V_2(PO_4)_3$ 等の各種のイオン置換物質の製造に適用して好適なものである。

20

【背景技術】

【0002】

インターカレーションは、層状物質の層間や、かご状物質の結晶格子によって作られる空間内に分子やイオンを挿入する手法の総称であり、超伝導材料、電池材料、熱電材料等に幅広く利用されており、新たな電子物性の発現が期待されている。

【0003】

従来のインターカレーション法は、液相法と気相法とに大別される。液相法では、ゲストのイオンや分子を含む溶液中でインターカレーションを行う。具体的には、例えば、溶融塩、アンモニア溶液等にゲストを溶かし、ホストの層間や結晶格子によって作られる空間内に誘導する。一方、気相法では、ゲストの蒸気内でインターカレーションを行う。すなわち、ゲストを気化し、直接、ホストに反応させることにより層間や結晶格子によって作られる空間内に誘導する。

30

【0004】

一方、NASICON (sodium(Na) Super Ionic CONductor) 型構造を有する $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 $K_3V_2(PO_4)_3$ 等が知られている。これらのうち $Na_3V_2(PO_4)_3$ および $Li_3V_2(PO_4)_3$ の合成に関しては数多く報告されている。これに対し、 $K_3V_2(PO_4)_3$ の合成に関しては、本発明者の知る限り、2015年に1件報告されているだけであり、しかもNASICON型構造を保っていない(非特許文献1参照。)

40

【0005】

なお、コロナ放電を用いてガラス基板内のアルカリ金属イオンをプロトンで置換することでアルカリ金属の含有割合を調整する方法が知られている(特許文献1参照。)

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2015-117167号公報

【非特許文献】

50

【 0 0 0 7 】

【 非特許文献 1 】 Adv. Energy Mater. 2015, 1500716

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

液相法では、ホスト側の酸化還元電位がインターカレーションに伴い変化し、ゲストが均一に挿入されない場合や、さらには溶媒の不純物も同時に層間や結晶格子によって作られる空間内に取り込まれてしまう場合がある。また、気相法では、ゲストの沸点や融点まで温度を上げるため、合成環境や試料が制限を受ける。また、アルカリ金属を気化させるため、合成スペースの劣化が激しい。

10

【 0 0 0 9 】

一方、NASICON型構造を有する $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のNASICON骨格を残して、ナトリウムイオンをカリウムイオンに置換したイオン置換材料 $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ は、リチウムイオン電池の代替として期待されているナトリウムイオン電池の正極材料として有用であると考えられているが、このイオン置換材料を容易に合成することができれば、ナトリウムイオン電池の高性能化を図ることができる。

【 0 0 1 0 】

そこで、この発明が解決しようとする課題は、従来の液相法や気相法と異なる方法によって、種々の被処理体に対して所望のイオンのインターカレーションを容易に行うことができ、不純物の混入も防止することができ、高純度のインターカレーション物質を容易に製造することができるインターカレーション物質の製造方法およびこのインターカレーション物質の製造方法の実施に用いて好適なインターカレーション物質の製造装置を提供することである。

20

【 0 0 1 1 】

この発明が解決しようとする他の課題は、NASICON型構造を有する $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 等のように構造の骨格を大きく変えずにイオンの置換を容易に行うことができ、それによって様々なイオンと様々な構造骨格とを組み合わせた多彩な新物質を容易に製造することができるイオン置換物質の製造方法およびこのイオン置換物質の製造方法の実施に用いて好適なイオン置換物質の製造装置を提供することである。

【 課題を解決するための手段 】

30

【 0 0 1 2 】

上記課題を解決するために、この発明は、

構造の骨格を形成していない第1のイオンを含む第1のイオン源とホストとなる第1の被処理体とを互いに積層または対向させ、上記第1の被処理体と反対側から上記第1のイオン源に上記第1のイオンと同符号の第2のイオンを注入することにより、上記第1のイオン源に含まれる上記第1のイオンをゲストとして上記第1の被処理体に移動させてインターカレーションを行うインターカレーション物質の製造方法である。

【 0 0 1 3 】

このインターカレーション物質の製造方法においては、電氣的に中性の状態の第1のイオン源に第1のイオンと同符号の第2のイオンを注入すると、第1のイオン源は注入された第2のイオンの電荷の分だけ電荷が過剰な状態となってエネルギー的に不安定となる。第1のイオン源に含まれる第1のイオンは第1のイオン源の構造の骨格を形成しておらず第1のイオン源内を容易に移動可能であるため、第1のイオン源に注入された第2のイオンにより、第1のイオン源に含まれる最表面の第1のイオンが内部に押し込まれ、続いて内部の第1のイオンが次々と押し込まれ、最終的に過剰な電荷の分だけ第1のイオンが外部に押し出されることによって元の中性状態を回復し、エネルギー的に安定になる。こうして外部に放出された第1のイオンをゲストとして第1の被処理体に移動させてインターカレーションを行う。

40

【 0 0 1 4 】

第2のイオンを注入し、第1のイオンを第1の被処理体に移動させてインターカレーシ

50

ヨンを行う環境の圧力は必要に応じて選ばれ、常圧、減圧、高圧（加圧）のいずれであってもよい。第2のイオンを生成する方法は特に限定されず、従来公知の方法の中から必要に応じて選ばれる。例えば、処理室の内部に第2のイオンの生成用の分子を含むガスを導入して放電を行うことにより第2のイオンを生成することができる。あるいは、処理室の外部に設けられたイオン生成源に第2のイオンの生成用の分子を含むガスを導入して放電を行うことにより生成した第2のイオンを処理室の内部に導入してもよい。第2のイオンを生成する環境の圧力は、その生成方法に応じて選ばれ、常圧、減圧、高圧（加圧）のいずれであってもよい。第2のイオンを放電により生成する場合、その方法としては、典型的にはコロナ放電が用いられる。このように第2のイオンをコロナ放電により生成する場合、好適には、針状電極の先端を第1の被処理体と反対側から第1のイオン源に対向させ、第2のイオンの生成用の分子（例えば、第2のイオンがプロトンである場合には水素（ H_2 ））を含む雰囲気において、針状電極と第1の被処理体との間に電圧を印加してコロナ放電を起こさせることにより第2のイオンを生成する。針状電極は、最低限1本用いられるが、必要に応じて複数本用いられる。例えば、第1のイオン源の第2のイオンを注入する領域の面積がある程度大きい場合には、1本の針状電極ではその面積の全体に亘って第2のイオンを注入することができなかつたり、単位面積当たりの第2のイオンの注入量の均一性が悪化したりする問題があるが、複数本の針状電極を用いることによりこのような問題を解消することができる。これらの複数本の針状電極は、第1のイオン源の第2のイオンを注入する領域の形状、面積、針状電極の先端と第1のイオン源との間の距離等に応じて、その領域全体に第2のイオンをできるだけ均一に注入することができるように配置される。具体的には、例えば、第1のイオン源の第2のイオンを注入する領域が円形である場合には、その円形の領域の中心の上方に1本の針状電極を配置するとともに、その周りの、半径がその円形の領域の半径より小さい円周上に複数本、例えば4本の針状電極を等間隔に配置する。あるいは、その円形の領域全体に第2のイオンを注入できるように複数本の針状電極を2次元アレイ状に配置してもよい。第1のイオン源の第2のイオンを注入する領域が正方形または長方形である場合には、例えば、その領域全体に第2のイオンを注入できるように複数本の針状電極を2次元アレイ状に配置する。インターカレーションを行う際の第1の被処理体および第1のイオン源の温度は必要に応じて選ばれ、常温であることも、常温より高い温度であることも、常温より低い温度であることもある。

【0015】

第1のイオン源（イオン伝導体と言い換えることもできる）は、従来公知のものの中から必要に応じて選ばれる。第1のイオン源に含まれる第1のイオンは陽イオンであっても陰イオンであってもよい。第1のイオン源に含まれる第1のイオンは一種に限定されず、複数種であってもよい。陽イオンとしては、例えば、アルカリ金属イオン（ Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等）、アルカリ土類金属イオン（ Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等）、 Ag^+ 、 Cu^+ 、 Bi^{3+} 等が挙げられるが、これに限定されるものではない。陰イオンとしては、例えば、ハロゲン化物イオン（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等）、 O^{2-} 、 OH^- 、 H^- （ヒドリド）等が挙げられるが、これに限定されるものではない。第1のイオン源は、典型的には固体電解質である。固体電解質は、例えば、ガラス、クラスレート、ゼオライト、スクツテルナイト、パイロクロア型酸化物、NASICON型構造を有する固体電解質、銀イオン（ Ag^+ ）伝導体、銅イオン（ Cu^+ ）伝導体、ハロゲンイオン伝導体、 $nA_2O_5 \cdot B_2O$ （ $n=5 \sim 11$ ）（ $A=Al$ 、 Ga 、 Fe 等、 $B=Na$ 、 K 、 Rb 、 NH_4 、 Tl 等）、 O^{2-} のイオン伝導体、黒鉛層間化合物等である。ガラスは、基本的にはどのようなものであってもよいが、例えば、リン酸塩ガラス、ホウ酸塩ガラス、ケイ酸塩ガラス、ゲルマニウムガラス、カルコゲナイドガラス、硫化物ガラス等である。これらのガラスには Na^+ 等のアルカリ金属イオンが含まれ、このアルカリ金属イオンが容易に移動することができる。クラスレートは、I型クラスレート M_xT_{46} 、II型クラスレート M_xT_{136} 、I'型クラスレート $M_{24}T_{100}$ 、III型クラスレート M_xT_{172} （Mはゲスト、Tはホスト）等である。ゼオライトは、結晶性アルミノケイ酸塩の総称であり、化学式は一般的に

10

20

30

40

50

$M_{2/n} O \cdot Al_2 O_3 \cdot x Si O_2 \cdot y H_2 O$ (Mはn価の陽イオン、例えば Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等で例えば $x = 2 \sim 10$ 、 $y = 2 \sim 7$)と表され、構造および組成は必要に応じて選ばれる。ゼオライトとしては、好適にはA型またはX型のものが用いられる。パイロクロア型酸化物は、A、B陽イオンからなる一般式 $A_2 B_2 O_7$ で表される酸化物であり、(1) Aが希土類やSc、Y、Bi等の3価の陽イオン、BがSn、Ti、Zr等のIV族元素や4価のV、Mo、Pt等の遷移金属元素イオンである $A^{3+} B^{4+} O_7$ 型、(2) AがCa、Cd、Hg等の2価の陽イオン、BがNb、Ta、Sb等の4価の陽イオンである $A^{2+} B^{5+} O_7$ 型、(3) 定比の構造から8b位置の酸素(O')や1個のAが取り除かれてできる $A_2 B_2 O_7$ 、 $AB_2 O_6$ で表される欠陥パイロクロア($Pb_2 Ru_2 O_6$ 、 $Cs(V, Te)_2 O_6$ 等)である。スクッテルダイトは、 $LnT_4 X_{12}$ (T = Fe、Os、Ru等、X = P、As、Sb)である。NASICON型構造を有する固体電解質は $A_x M_2 (XO_4)_3$ (Mは遷移金属、X = S、P、As、Mo、W、V等、A = Li、Na、K)であり、例えば、 $Na_3 Zr_2 Si_2 PO_{12}$ 、 $LiGeAlP_3 O_{12}$ 、 $Na_3 V_2 (PO_4)_3$ 、 $Li_3 V_2 (PO_4)_3$ 、 $K_3 V_2 (PO_4)_3$ 等である。銀イオン伝導体は、 AgI 、 $Ag_2 S$ 、 $AgRb_4 I_5$ 等である。銅イオン伝導体は、 CuI 等である。ハロゲンイオン伝導体は、 CaF_2 、 PbF_2 、 SrF_2 、 $SrCl_2$ 等である。O²⁻のイオン伝導体は、 $CaO \cdot AO_2$ (A = Zr、Hf、Th、Ce等)、 $ZrO_2 \cdot M_2 O_5$ (M = La、Sm、Y、Sc等)、 CeO_2 、 $LaGaO_3$ 、 $Na_{0.5} Bi_{0.5} TiO_3$ 、 $NdBaInO_4$ 等である。黒鉛層間化合物に関しては、極めて多くのゲスト物質が存在する。

10

20

【0016】

第1のイオン源に注入する第2のイオンは、必要に応じて選ばれるが、陽イオンとしては例えばプロトン、アルカリ金属イオン(Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 等)、 He^+ 、 Ar^+ 等、陰イオンとしては例えばヒドリドやハロゲン化物イオン(F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等)が挙げられる。第2のイオンは第1のイオンと異なっても同じでもよい。

【0017】

第1のイオン源に第2のイオンを注入する際には、第1のイオンと同価数の第2のイオンを注入する方法と、第1のイオンと価数が異なる第2のイオンを注入する方法とがある。前者の例を挙げると、第1のイオンが Na^+ 等のアルカリ金属イオン、第2のイオンが H^+ の場合である。後者の例を挙げると、第1のイオンが Ca^{2+} 、第2のイオンがアルカリ金属イオンの場合である。後者の方法としては、例えば次のような方法がある。すなわち、第1のイオン源の前段に、構造の骨格を形成していない第2のイオンを含む第2のイオン源を設ける。そして、第2のイオン源に第2のイオンと同符号の第3のイオンを注入することにより第2のイオン源から第2のイオンを第1のイオン源に注入する。最終的に第1のイオン源から第1のイオンが外部に放出され、第1の被処理体に移動してインターカレーションが行われる。このように2段に配置された第1のイオン源および第2のイオン源を用いることにより、さらには3段以上に配置されたイオン源を用いることにより、第1の被処理体にインターカレーションを行うイオンの選択の自由度を大きくすることができ、様々なイオンのインターカレーションを行うことが可能となる。また、最上部のイオン源は電氣的絶縁性を有するが、イオン源を2段以上重ねて用いる場合には、2段目以降のイオン源としては電気伝導性を有するものを用いることもできるため、イオン源の選択の自由度を大きくすることができる。第2のイオン源および3段目以上のイオン源は、第1のイオン源と同様に、典型的には固体電解質である。

30

40

【0018】

第1のイオン源から第1の被処理体に第1のイオンを移動させる際に、第2のイオンの生成用の分子あるいはその分解生成物が何らかの悪影響を及ぼすこともあり得ることから、このような場合には、好適には、第2のイオンを生成する空間と第1の被処理体に第1のイオンを移動させる空間とを互いに分離する。

【0019】

ホストとなる第1の被処理体は、最も広くはナノ空間材料、一般的には、層状物質また

50

はかご状物質からなるが、これに限定されるものではない。第1の被処理体を構成する材料の具体例を挙げると、炭素系材料、遷移金属ダイカルコゲナイド、13族カルコゲナイド、14族カルコゲナイド、層状超伝導物質、層状窒化物、ゲスト物質非内包クラスレート化合物等である。炭素系材料は、グラファイト、カーボンナノチューブ、フラーレン、2層グラフェン等である。遷移金属ダイカルコゲナイドは、 MCh_2 ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W$ 等、 $Ch = S, Se, Te$)であり、例えば、 TaS_2 、 $NbSe_2$ 、 NbS_2 、 $FeSe$ 等である。13族カルコゲナイドは、 GaS 、 $GaSe$ 、 $GaTe$ 、 $InSe$ 等である。14族カルコゲナイドは、 GeS 、 SnS_2 、 $SnSe_2$ 、 PbO 等である。層状超伝導物質は、銅酸化物高温超伝導体、鉄系超伝導体、 $BiCh_2$ 系超伝導体 ($Ch = S, Se, Te$)等であり、具体的には、例えば、 $Bi_2Sr_2CaCu_2O_x$ 、 $LnFePnO_{1-x}F_x$ 、 $FeSe_{1-x}S_x$ 、 $FeTe_{1-x}S_x$ 、 $FeTe_{1-x}Se_x$ 、 $Ln(O_{1-x}F_x)BiCh_2$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ch = S, Se, Te, Pn = As, P$)であり、例えば、 $La(OF)BiS_2$ 、 $Ce(OF)BiS_2$ 、 $Pr(OF)BiS_2$ 、 $Nd(OF)BiS_2$ 、 $La(OF)BiSe_2$ 、 $La(OF)BiSeS$ 、 $La(OF)BiS_2$ 等である。層状窒化物は、 $TiNCl$ 、 $ZrNCl$ 、 $HfNCl$ 等である。そのほか、電池材料への適用可能性がある層状物質として、 $La_{2/3-x}Li_{3x}TiO$ 、 $LiO_2 - SiO_2$ 系材料、 $Li - P - O - N$ 系材料、 $Li_2S - SiO_2$ 系材料、 $Li_2S - P_2S_5$ 系材料等がある。

10

20

【0020】

第1のイオン源と第1の被処理体とを互いに対向させる場合、すなわち、第1のイオン源と第1の被処理体とを互いに離して配置する場合には、第1のイオン源に含まれる第1のイオンは、第1のイオン源への第2のイオンの注入により、第1のイオン源と第1の被処理体との間の空間を移動して第1の被処理体に移動する。

【0021】

第1のイオン源に含まれる第1のイオンは、第1の被処理体の全面に移動させてもよいし、第1の被処理体に対して選択的に移動させてもよい。後者の場合は、第1のイオン源の表面または第1のイオン源と第1の被処理体との間、典型的には第1の被処理体の表面に第1のイオンに対して阻止能を有するマスクを設け、このマスクを用いて第1の被処理体を選択的に、第1のイオン源に含まれる第1のイオンを移動させる。

30

【0022】

また、この発明は、
処理室を有し、

上記処理室内において、構造の骨格を形成していない第1のイオンを含む第1のイオン源とホストとなる第1の被処理体とを互いに積層または対向させ、上記第1の被処理体と反対側から上記第1のイオン源に上記第1のイオンと同符号の第2のイオンを注入することにより、上記第1のイオン源に含まれる上記第1のイオンをゲストとして上記第1の被処理体に移動させてインターカレーションを行うインターカレーション物質の製造装置である。

40

【0023】

このインターカレーション物質の製造装置においては、第1のイオン源から第1の被処理体に第1のイオンを移動させる際に、第2のイオンの生成用の分子が何らかの悪影響を及ぼすこともあり得ることから、このような場合には、好適には、処理室において、第2のイオンを生成する空間と第1の被処理体に第1のイオンを移動させる空間とが互いに分離して設けられる。

【0024】

このインターカレーション物質の製造装置の発明においては、その性質に反しない限り、上記のインターカレーション物質の製造方法の発明に関連して説明したことが成立する。

【0025】

50

また、この発明は、

構造の骨格を形成していない第4のイオンを含む第2の被処理体に上記第4のイオンと異なる同符号の第5のイオンを注入することにより、上記第2の被処理体に含まれる上記第4のイオンを上記第5のイオンで置換するイオン置換物質の製造方法である。

【0026】

第2の被処理体については、上記のインターカレーション物質の製造方法の発明における第1のイオン源に関連して説明したことが成立する。上記のインターカレーション物質の製造方法の発明における第1の被処理体にゲストを挿入した物質は第2の被処理体の候補に成り得るし、逆に、ゲストが挿入された第2の被処理体からゲストを取り除いた物質は上記のインターカレーション物質の製造方法の発明における第1の被処理体の候補に成り得る。また、第5のイオンについては、上記のインターカレーション物質の製造方法の発明における第2のイオンに関連して説明したことが成立する。好適には、第2の被処理体の前段に、構造の骨格を形成していない第5のイオンを含む第3のイオン源を設け、第3のイオン源に第5のイオンと同符号の第6のイオンを注入することにより第3のイオン源から第5のイオンを第2の被処理体に注入する。第3のイオン源については、上記のインターカレーション物質の製造方法の発明における第1のイオン源に関連して説明したことが成立する。好適には、第2の被処理体の後段に第2の被処理体から放出される第4のイオンを吸収するイオン吸収体を設ける。イオン吸収体の材料は必要に応じて選ばれるが、例えば炭素（カーボン）である。このイオン置換物質の製造方法の発明においては、上記以外のことは、その性質に反しない限り、上記のインターカレーション物質の製造方法の発明に関連して説明したことが成立する。

10

20

【0027】

また、この発明は、

処理室を有し、

上記処理室内において、構造の骨格を形成していない第4のイオンを含む第2の被処理体に上記第4のイオンと異なる同符号の第5のイオンを注入することにより、上記第2の被処理体に含まれる上記第4のイオンを上記第5のイオンで置換するイオン置換物質の製造装置である。

【0028】

このイオン置換物質の製造装置の発明においては、その性質に反しない限り、上記のイオン置換物質の製造方法およびインターカレーション物質の製造装置の発明に関連して説明したことが成立する。

30

【発明の効果】

【0029】

この発明によれば、第1の被処理体と反対側から、構造の骨格を形成していない第1のイオンを含む第1のイオン源に第2のイオンを注入すると、第1のイオン源から第1のイオンが押し出されることにより、第1のイオン源に含まれる第1のイオンを第1の被処理体に移動させることができるため、第1の被処理体に対する第1のイオンのインターカレーションを容易に行うことができる。この場合、第1の被処理体への不純物の混入を防止することができる。これによって、高純度のインターカレーション物質を容易に製造することができる。

40

【0030】

また、この発明によれば、構造の骨格を形成していない第4のイオンを含む第2の被処理体に第5のイオンを注入すると、第2の被処理体に含まれる第4のイオンを第5のイオンで容易に置換することができ、構造の骨格を形成していない第5のイオンを含むイオン置換物質を容易に製造することができる。これによって、様々なイオンと様々な構造骨格とを組み合わせた多彩な新物質を容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【0031】

【図1】この発明の第1の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法の原理

50

を説明するための略線図である。

【図2】この発明の第2の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法の原理を説明するための略線図である。

【図3】この発明の第3の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法の原理を説明するための略線図である。

【図4】この発明の第4の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法の原理を説明するための略線図である。

【図5】この発明の第5の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法の原理を説明するための略線図である。

【図6A】この発明の第6の実施の形態によるイオン置換物質の製造方法の原理を説明するための略線図である。

10

【図6B】この発明の第6の実施の形態によるイオン置換物質の製造方法の原理を説明するための略線図である。

【図7A】この発明の第6の実施の形態によるイオン置換物質の製造方法の原理を説明するための略線図である。

【図7B】この発明の第6の実施の形態によるイオン置換物質の製造方法の原理を説明するための略線図である。

【図8】実施例1によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法を示す略線図である。

【図9】実施例1においてガラス基板80として Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板を用いた場合のインターカレーション物質の製造方法を示す略線図である。

20

【図10】図9に示すインターカレーション物質の製造方法において使用された TaS_2 単結晶片70を示す図面代用写真である。

【図11】図9に示すインターカレーション物質の製造方法の詳細を説明するための略線図である。

【図12A】実施例1によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された TaS_2 単結晶片の結晶構造を示す略線図である。

【図12B】実施例1によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてゲストとして A^+ のインターカレーションが行われた A_xTaS_2 単結晶片の結晶構造を示す略線図である。

30

【図13】実施例1によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された TaS_2 単結晶片およびゲストとして A^+ のインターカレーションが行われた A_xTaS_2 単結晶片のX線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図14】実施例1によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された TaS_2 単結晶片およびゲストとして Na^+ のインターカレーションが行われた Na_xTaS_2 単結晶片の極低温での磁化の温度依存性の測定結果を示す略線図である。

【図15】実施例2によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された NbSe_2 単結晶片およびゲストとして A^+ のインターカレーションが行われた A_xNbSe_2 単結晶片のX線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

40

【図16】実施例3によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてイオン交換材料として使用された $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ の結晶構造を示す略線図である。

【図17】実施例3によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された TaS_2 単結晶片を構成する TaS_2 ならびにイオン交換材料として $\text{LiGeAlP}_3\text{O}_{12}$ または $\text{Na}_3\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{PO}_{12}$ を使用して TaS_2 に Li^+ または Na^+ のインターカレーションが行われた Li_xTaS_2 および Na_xTaS_2 のX線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

50

【図18】実施例4によるコロナ放電を利用したイオン置換物質の製造方法を示す略線図である。

【図19】実施例4によるコロナ放電を利用したイオン置換物質の製造方法において出発物質として使用された $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ およびこの出発物質を用いて製造された $\text{H}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のX線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図20】実施例5によるコロナ放電を利用したイオン置換物質の製造方法を示す略線図である。

【図21】実施例5によるコロナ放電を利用したイオン置換物質の製造方法において出発物質として使用された $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ およびこの出発物質を用いて製造された $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のX線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

10

【図22】実施例6によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法を示す略線図である。

【図23】実施例6によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法において Ag^+ のインターカレーションが行われるまでの一連の反応を示す略線図である。

【図24】実施例6によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法により製造された Ag_xTaS_2 単結晶片を示す図面代用写真である。

【図25】実施例6によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法により製造された Cu_xTaS_2 単結晶片を示す図面代用写真である。

【図26】実施例6によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法において宿主として使用された TaS_2 単結晶片を構成する TaS_2 、ゲストとして Ag^+ のインターカレーションが行われた Ag_xTaS_2 単結晶片およびゲストとして Cu^+ のインターカレーションが行われた Cu_xTaS_2 単結晶片のX線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

20

【図27】実施例7において予備的に行った実験において BiSSeLaO 単結晶片に Cu^+ を注入した後の状態を示す図面代用写真である。

【図28】図27の一部を拡大した図面代用写真である。

【図29】実施例7において予備的に行った実験において使用された BiSSeLaO 単結晶片およびこの BiSSeLaO 単結晶片に Cu^+ を注入することにより得られた Cu_xSSeLaO 単結晶片のX線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図30】実施例7において予備的に行った実験において BiSSeLaO 単結晶片から Cu_xSSeLaO 単結晶片への変換の様子を模式的に示す略線図である。

30

【図31】実施例7において予備的に行った実験において得られた Cu_xSSeLaO 単結晶片のX線回折パターンの測定結果およびシミュレーションにより求められた Cu_xSSeLaO 単結晶のX線回折パターンを示す略線図である。

【図32】実施例7によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法を示す略線図である。

【図33】実施例7によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法において Bi^{3+} のインターカレーションが行われるまでの一連の反応を示す略線図である。

【図34A】実施例7によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法により製造された Bi_xTaS_2 単結晶片を示す図面代用写真である。

40

【図34B】実施例7によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法により製造された Bi_xTaS_2 単結晶片を示す図面代用写真である。

【図34C】実施例7によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法により製造された Bi_xTaS_2 単結晶片を示す図面代用写真である。

【図35】実施例7によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法において宿主として使用された TaS_2 単結晶片およびゲストとして Bi^{3+} のインターカレーションが行われた Bi_xTaS_2 単結晶片のX線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図36】実施例8によるコロナ放電を利用したイオン置換物質の製造方法を示す略線図である。

50

【図 3 7】実施例 8 によるコロナ放電を利用したイオン置換物質の製造方法において Al_2O_3 製リングの中心部に充填された $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粉末に対してイオン置換を行った後に Al_2O_3 製リングを切断した状態を示す図面代用写真である。

【図 3 8】図 3 7 に示す Al_2O_3 製リングの中心部の粉末層の上部、中間部および下部の X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図 3 9 A】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $1T-TaS_2$ 単結晶片の結晶構造を示す略線図である。

【図 3 9 B】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $1T-TaS_2$ 単結晶片の結晶構造を示す略線図である。

【図 3 9 C】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $1T-TaS_2$ 単結晶片の結晶構造を示す略線図である。

【図 4 0 A】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $2H-TaS_2$ 単結晶片の結晶構造を示す略線図である。

【図 4 0 B】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $2H-TaS_2$ 単結晶片の結晶構造を示す略線図である。

【図 4 0 C】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $2H-TaS_2$ 単結晶片の結晶構造を示す略線図である。

【図 4 1】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $1T-TaS_2$ 単結晶片および $2H-TaS_2$ 単結晶片を示す図面代用写真である。

【図 4 2】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用される $1T-TaS_2$ 単結晶片を水素雰囲気中で種々の温度でアニールを行ったときの X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図 4 3】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $2H-TaS_2$ 単結晶片およびゲストとして A^+ のインターカレーションが行われた A_xTaS_2 単結晶片の X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図 4 4】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $2H-TaS_2$ 単結晶片およびゲストとして Cu^+ のインターカレーションが行われた Cu_xTaS_2 単結晶片の X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図 4 5】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $2H-TaS_2$ 単結晶片およびゲストとして Ag^+ のインターカレーションが行われた Ag_xTaS_2 単結晶片の X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図 4 6】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $2H-TaS_2$ 単結晶片およびゲストとして Ag^+ のインターカレーションが段階的に行われた $Ag_{x2}TaS_2$ 単結晶片および $Ag_{x1}TaS_2$ 単結晶片の X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図 4 7】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $1T-TaS_2$ 単結晶片およびゲストとして A^+ のインターカレーションが行われた A_xTaS_2 単結晶片の X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図 4 8】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法に

10

20

30

40

50

においてホストとして使用された $1T - TaS_2$ 単結晶片およびゲストとして Cu^+ のインターカレーションが行われた $Cu_x TaS_2$ 単結晶片の X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図 49】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてホストとして使用された $1T - TaS_2$ 単結晶片およびゲストとして Ag^+ のインターカレーションが行われた $Ag_x TaS_2$ 単結晶片の X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

【図 50】実施例 9 によるコロナ放電を利用したインターカレーション物質の製造方法においてゲストとして Ag^+ のインターカレーションが行われた $Ag_x TaS_2$ 単結晶片を大気に暴露したときの暴露前後の X 線回折パターンの測定結果を示す略線図である。

10

【発明を実施するための形態】

【0032】

以下、発明を実施するための形態（以下、「実施の形態」という。）について図面を参照しながら説明する。なお、以下の実施の形態においては、同一の部分には同一の符号を付す。

【0033】

第 1 の実施の形態

[インターカレーション物質の製造方法]

図 1 は第 1 の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法を示す。図 1 に示すように、図示省略した処理室内において、ホストとなる第 1 の被処理体 10 と、構造の骨格を形成していない第 1 のイオンを含む第 1 のイオン源 20 とを互いに積層し、両者を互いに接触させる。図 1 中、第 1 のイオン源 20 中に含まれる第 1 のイオンを模式的に示した。第 1 の被処理体 10 および第 1 のイオン源 20 の形状は特に限定されないが、典型的には平坦な基板状であり、この場合、第 1 の被処理体 10 のインターカレーションを行う面と、第 1 のイオン源 20 の第 1 の被処理体 10 側の面とが互いに接触する。第 1 の被処理体 10 は図示省略した被処理体保持手段により保持される。被処理体保持手段は、従来公知のものの中から必要に応じて選ばれるが、例えば、第 1 の被処理体 10 を載せるステージである。インターカレーションを行う際の第 1 の被処理体 10 および第 1 のイオン源 20 の温度は必要に応じて選ばれ、常温であってもよいし、第 1 の被処理体 10 または第 1 のイオン源 20 あるいは両者をヒーター等により加熱して常温より高い温度としてもよいし、第 1 の被処理体 10 または第 1 のイオン源 20 あるいは両者をペルティエクーラー等により冷却して常温より低い温度としてもよい。第 1 の被処理体 10 は、全体がホストとなる場合もあるし、例えば、基板上に設けられた薄膜等がホストとなる場合もある。第 1 のイオン源 20 は、第 1 の被処理体 10 の種類、第 1 の被処理体 10 にインターカレーションを行う第 1 のイオンの種類等に応じて適宜選択される。

20

30

【0034】

次に、処理室内を一旦、真空ポンプにより排気した後、処理室内を常圧雰囲気、減圧雰囲気あるいは高圧雰囲気に保ち、第 1 の被処理体 10 と反対側から第 1 のイオン源 20 に第 2 のイオンを注入する。第 2 のイオンは、処理室内に設けられたイオン生成源から生成されたものであっても、処理室の外部に設けられたイオン生成源により生成され、処理室内に導入されたものであってもよい。イオン生成源は、第 2 のイオンの種類、第 2 のイオンに持たせる初期エネルギー等に応じて適宜選ばれるが、例えば各種の放電装置が用いられ、好適にはコロナ放電装置が用いられる。第 2 のイオンの生成用の分子は、第 2 のイオンの種類等に応じて適宜選ばれるが、第 2 のイオンとしてプロトン (H^+) を用いる場合は、好適には水素 (H_2) が用いられる。

40

【0035】

上述のようにして第 1 のイオン源 20 に注入された第 2 のイオンはまず、第 1 のイオン源 20 に含まれる最表面の第 1 のイオンを内部に押し込み、続いて内部の第 1 のイオンが次々と押し込まれる結果、最終的に第 1 のイオン源 20 から第 1 のイオンが押し出され、こうして押し出された第 1 のイオンがゲストとして第 1 の被処理体 10 に移動する。すな

50

わち、第1の被処理体10に対して第1のイオンのインターカレーションが行われる。必要な量の第1のイオンが第1の被処理体10に挿入された時点で処理を終了する。

【0036】

以上により、第1の被処理体10に対して第1のイオンのインターカレーションが行われた目的とするインターカレーション物質が製造される。

【0037】

以上のように、この第1の実施の形態によれば、第1の被処理体10と構造の骨格を形成していない第1のイオンを含む第1のイオン源20とを互いに積層し、第1の被処理体10と反対側から第1のイオン源20に第2のイオンを注入することにより、第1のイオン源20中の第1のイオンを第1の被処理体10に押し出すことができるため、第1の被処理体10に対する第1のイオンのインターカレーションを容易に行うことができる。この場合、従来の液相法を用いた場合のように、溶媒分子が挿入されることがなく、直接、必要な第1のイオンのみが第1の被処理体10の層間や結晶格子によって作られる空間内に挿入されるため、第1の被処理体10への不純物の混入を防止することができる。また、従来の気相法を用いた場合のように、合成スペースがゲスト分子の気化により汚染されることもない。また、第2のイオンの注入量、注入エネルギー、注入時間を制御することにより、第1のイオンの挿入量を制御することが可能となり、従来のインターカレーション法より反応を高速に進行させることができる。これによって、第1のイオンのインターカレーションが行われた高純度のインターカレーション物質を容易に製造することができる。また、従来の気相法では、ガラスチューブやステンレスチューブ等の中でインターカレーション物質の合成が行われるため、被処理体の大きさが制限されるのに対し、この第1の実施の形態によれば、合成スペースを広くすることができるため、大面積の第1の被処理体10に対してもインターカレーションを容易に行うことができる。この場合、第1のイオン源20の面積も第1の被処理体10と同程度にする。この方法は、特に、第1の被処理体10が基板上に形成された薄膜である場合にその薄膜全体にインターカレーションを行う場合に極めて有利である。

10

20

【0038】

第2の実施の形態

[インターカレーション物質の製造方法]

図2は第2の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法を示す。図2に示すように、このインターカレーション物質の製造方法は、第1の被処理体10と第1のイオン源20とを互に対向させて、すなわち、第1の被処理体10と第1のイオン源20とを互いに離れた状態でインターカレーションを行う点が第1の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法と異なる。第1の被処理体10と第1のイオン源20とを互に対向させるためには、例えば、インターカレーションを行う領域外の第1の被処理体10と第1のイオン源20との間にスペーサ30を挿入すればよい。スペーサ30としては、例えば Al_2O_3 。スペーサが用いられる。スペーサ30の厚さ、言い換えると、第1の被処理体10と第1のイオン源20との間の距離は必要に応じて選ばれるが、例えば、0.5mm以上3mm以下である。

30

【0039】

このインターカレーション物質の製造方法においては、第1の被処理体10と反対側から第2のイオンを第1のイオン源20に注入することにより第1のイオン源20中の第1のイオンを移動させることは第1の実施の形態と同様であるが、第1のイオンを第1のイオン源20から外部に放出させ、第1のイオン源20と第1の被処理体10との間の空間を飛行させてから第1の被処理体10に注入してインターカレーションを行うことが異なる。

40

【0040】

その他のことは第1の実施の形態と同様である。

【0041】

第2の実施の形態によれば、第1の実施の形態と同様な利点を得ることができる。

50

【 0 0 4 2 】

第 3 の実施の形態

[インターカレーション物質の製造方法]

図 3 は第 3 の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法を示す。図 3 に示すように、このインターカレーション物質の製造方法は、第 1 の被処理体 1 0 のインターカレーションを行う面に第 1 のイオンに対して阻止能を有する材料からなる所定形状のマスク 4 0 を形成し、このマスク 4 0 が形成された第 1 の被処理体 1 0 と第 1 のイオン源 2 0 とを互いに積層した状態でインターカレーションを行う点が第 1 の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法と異なる。マスク 4 0 の材料は、第 1 のイオンに対して阻止能を有する材料であれば基本的にはどのようなものであってもよいが、例えば、 SiO_2 や SiN 等の絶縁体が用いられる。マスク 4 0 を形成する方法としては、第 1 の被処理体 1 0 のインターカレーションを行う面上に従来公知の方法、例えば CVD 法、真空蒸着法、スパッタリング法等により絶縁膜を形成した後、この絶縁膜をリソグラフィおよびエッチングによりパターンングすればよい。

10

【 0 0 4 3 】

このインターカレーション物質の製造方法においては、第 1 の被処理体 1 0 と反対側から第 2 のイオンを第 1 のイオン源 2 0 に注入することにより第 1 のイオン源 2 0 中の第 1 のイオンを移動させることは第 1 の実施の形態と同様であるが、第 1 の被処理体 1 0 のマスク 4 0 で覆われている部分では第 1 のイオン源 2 0 から第 1 の被処理体 1 0 への第 1 のイオンの移動が妨げられるため、マスク 4 0 で覆われていない部分の第 1 の被処理体 1 0

20

【 0 0 4 4 】

その他のことは第 1 の実施の形態と同様である。

【 0 0 4 5 】

第 3 の実施の形態によれば、第 1 の実施の形態と同様な利点に加えて、第 1 の被処理体 1 0 に対して選択的にインターカレーションを行うことができるという利点も得ることができる。

【 0 0 4 6 】

第 4 の実施の形態

[インターカレーション物質の製造方法]

図 4 は第 4 の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法を示す。図 4 に示すように、このインターカレーション物質の製造方法は、第 1 のイオン源 2 0 の前段に、構造の骨格を形成していない第 2 のイオンを含む第 2 のイオン源 5 0 を設ける。そして、第 2 のイオン源 5 0 に第 2 のイオンと同符号かつ第 2 のイオンと異なる価数を有する第 3 のイオンを注入することにより第 2 のイオン源 5 0 から第 2 のイオンを第 1 のイオン源 2 0 に注入する。最終的に、第 1 のイオン源 2 0 から第 1 のイオンが外部に放出され、第 1 の被処理体 1 0 にこの第 1 のイオンのインターカレーションが行われる。

30

【 0 0 4 7 】

具体例を挙げると、第 1 のイオン源 2 0 として 2 価の陽イオンを含むものを用い、第 2 のイオン源 5 0 として 1 価の陽イオンを含むものを用い、第 3 のイオンとして 1 価の陽イオンを用いる。第 3 のイオンとして 1 価の陽イオンを第 2 のイオン源 5 0 に注入すると、この 1 価の陽イオン 1 個に対して 1 個の割合で第 2 のイオン源 5 0 から 1 価の陽イオンが放出され、第 1 のイオン源 2 0 に注入される。そして、第 1 のイオン源 2 0 からはこの第 2 のイオン源 5 0 からの 1 価の陽イオン 2 個に対して 1 個の割合で 2 価の陽イオンが放出され、第 1 の被処理体 1 0 にこの 2 価の陽イオンのインターカレーションが行われる。第 1 のイオン源 2 0 に含まれる 2 価の陽イオンの例を挙げると Ca^{2+} 等のアルカリ土類金属イオン、第 2 のイオン源 5 0 に含まれる 1 価の陽イオンの例を挙げると K^+ 等のアルカリ金属イオン、第 3 のイオンの例を挙げると H^+ である。

40

【 0 0 4 8 】

その他のことは第 1 の実施の形態と同様である。

50

【 0 0 4 9 】

第 4 の実施の形態によれば、第 1 の実施の形態と同様な利点に加えて、第 1 の被処理体 1 0 に対して 2 価以上の多価イオンのインターカレーションを容易に行うことができるという利点を得ることができる。

【 0 0 5 0 】

第 5 の実施の形態

[インターカレーション物質の製造方法]

図 5 は第 5 の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法を示す。図 5 に示すように、このインターカレーション物質の製造方法は、第 1 の被処理体 1 0 に第 1 のイオンのインターカレーションを行う空間と、第 2 のイオンを生成し、第 1 のイオン源 2 0 に注入する空間とを隔壁 6 0 (図 5 には隔壁 6 0 の一部だけが示されている) により互いに分離する点が第 1 の実施の形態によるインターカレーション物質の製造方法と異なる。

10

【 0 0 5 1 】

第 1 の被処理体 1 0 に第 1 のイオンのインターカレーションを行う空間と、第 2 のイオンを生成し、第 1 のイオン源 2 0 に注入する空間とを隔壁 6 0 により互いに分離することにより、例えば、第 2 のイオンを生成するために導入する第 2 のイオンの生成用の分子あるいはその分解生成物による影響が第 1 の被処理体 1 0 に第 1 のイオンのインターカレーションを行う部位に及ばないようにすることができる。例えば、第 1 の被処理体 1 0 が H_2 や H^+ に晒されると第 1 のイオンのインターカレーションに支障が生じたり、第 1 の被処理体 1 0 が変質したりするおそれがある場合には、隔壁 6 0 が設けられていることにより、第 1 の被処理体 1 0 がこれらの H_2 や H^+ に晒されるのを防止することができる。

20

【 0 0 5 2 】

その他のことは第 1 の実施の形態と同様である。

【 0 0 5 3 】

第 5 の実施の形態によれば、第 1 の実施の形態と同様な利点に加えて、第 2 のイオンの生成用の分子あるいはその分解生成物により、第 1 の被処理体 1 0 への第 1 のイオンのインターカレーションに悪影響が生じたり、第 1 の被処理体 1 0 が変質したりするのを防止することができるという利点を得ることができる。

【 0 0 5 4 】

第 6 の実施の形態

[イオン置換物質の製造方法]

図 6 A および図 6 B は第 6 の実施の形態によるイオン置換物質の製造方法を示す。図 6 A に示すように、図示省略した処理室内において、出発物質となる第 2 の被処理体 1 0 0 とイオン吸収体 1 1 0 とを積層または対向させる。第 2 の被処理体 1 0 0 は、構造の骨格を形成していない第 4 のイオンを含む。イオン吸収体 1 1 0 は、第 4 のイオンを吸収することができる物質からなる。図 6 A 中、第 2 の被処理体 1 0 0 中に含まれる第 4 のイオンを模式的に示した。第 2 の被処理体 1 0 0 およびイオン吸収体 1 1 0 の形状は特に限定されないが、典型的には平坦な基板状である。第 2 の被処理体 1 0 0 およびイオン吸収体 1 1 0 は図示省略した被処理体保持手段により保持される。被処理体保持手段は、例えば、第 2 の被処理体 1 0 0 およびイオン吸収体 1 1 0 を載せるステージである。イオン置換を行う際の第 2 の被処理体 1 0 0 およびイオン吸収体 1 1 0 の温度は必要に応じて選ばれ、常温であってもよいし、第 2 の被処理体 1 0 0 またはイオン吸収体 1 1 0 あるいは両者をヒーター等により加熱して常温より高い温度としてもよいし、第 2 の被処理体 1 0 0 またはイオン吸収体 1 1 0 あるいは両者をペルティエクーラー等により冷却して常温より低い温度としてもよい。第 2 の被処理体 1 0 0 は、最終的に得たいイオン置換物質に応じて適宜選択される。

30

40

【 0 0 5 5 】

次に、処理室内を一旦、真空ポンプにより排気した後、処理室内を常圧雰囲気、減圧雰囲気あるいは高圧雰囲気に保ち、イオン吸収体 1 1 0 と反対側から第 2 の被処理体 1 0 0 に第 4 のイオンと同符号の第 5 のイオンを注入する。第 5 のイオンは、処理室内に設けら

50

れたイオン生成源から生成されたものであっても、処理室の外部に設けられたイオン生成源により生成され、処理室内に導入されたものであってもよい。イオン生成源は、第5のイオンの種類、第5のイオンに持たせる初期エネルギー等に応じて適宜選ばれるが、例えば各種の放電装置が用いられ、好適にはコロナ放電装置が用いられる。第5のイオンの生成用の分子は、第5のイオンの種類等に応じて適宜選ばれるが、第5のイオンとしてプロトン (H^+) を用いる場合は、好適には水素 (H_2) が用いられる。

【0056】

上述のようにして第2の被処理体100に注入された第5のイオンは、第2の被処理体100に含まれる最表面の第4のイオンを内部に押し込み、続いて内部で第4のイオンが次々と押し込まれると同時に第4のイオンが第5のイオンで置換され、最終的に第5のイオンで置換された分の第4のイオンが第2の被処理体100から押し出される。こうして、第2の被処理体100に含まれる第4のイオンが第5のイオンで置換される。第2の被処理体100から押し出された第4のイオンは、イオン吸収体110に吸収される。第2の被処理体100に含まれる第4のイオンのうち必要な量の第4のイオンが第5のイオンで置換された時点で処理を終了する。

10

【0057】

以上により、図6Bに示すように、第2の被処理体100に含まれる第4のイオンのうち必要な量の第4のイオンが第5のイオンで置換されたイオン置換物質120が製造される。

20

【0058】

第5のイオンは、構造の骨格を形成していない第5のイオンを含む第3のイオン源により供給してもよい。すなわち、図7Aに示すように、第2の被処理体100の前段に、構造の骨格を形成していない第5のイオンを含む第3のイオン源130を積層または対向させる。そして、この第3のイオン源130に第5のイオンと同符号の第6のイオンを注入する。第3のイオン源130に注入された第6のイオンは、第3のイオン源130の最表面に含まれる第5のイオンを内部に押し込み、続いて内部の第5のイオンが次々と押し込まれる結果、第3のイオン源130から第5のイオンが押し出され、第2の被処理体100に注入される。そして、第2の被処理体100に注入された第5のイオンは、第2の被処理体100の最表面に含まれる第4のイオンを内部に押し込み、続いて内部で第4のイオンが次々と押し込まれると同時に第4のイオンが第5のイオンで置換され、最終的に第5のイオンで置換された分の第4のイオンが第2の被処理体100から押し出される。こうして、第2の被処理体100に含まれる第4のイオンが第5のイオンで置換される。第2の被処理体100から押し出された第4のイオンは、イオン吸収体110に吸収される。第2の被処理体100に含まれる第4のイオンのうち必要な量の第4のイオンが第5のイオンで置換された時点で処理を終了する。

30

【0059】

以上により、図7Bに示すように、第2の被処理体100の第4のイオンのうち必要な量の第4のイオンが第5のイオンで置換されたイオン置換物質120が製造される。第3のイオン源130は、第5のイオンの一部が第6のイオンで置換された第4のイオン源140となる。

40

【0060】

以上のように、この第6の実施の形態によれば、構造の骨格を形成していない第4のイオンを含む第2の被処理体100に第5のイオンを注入することにより、第2の被処理体100中の第4のイオンを第5のイオンで置換したイオン置換物質120を容易に得ることができる。これによって、従来合成が困難であった、NASICON型構造を有する $K_3V_2(PO_4)_3$ を容易に得ることができる。すなわち、NASICON型構造の骨格を保ったまま、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体の Na^+ を K^+ で置換することができることにより、NASICON型構造を有する $K_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体を容易に得ることができる。この手法によれば、 $K_3V_2(PO_4)_3$ だけでなく、様々なイオンと様々な構造骨格とを組み合わせた多彩な新物質を容易に製造することができる。また、この

50

第 6 の実施の形態によれば、合成スペースを広くすることができるため、大面積の第 2 の被処理体 100 に対してもイオン置換処理を容易に行うことができる。

【実施例】

【0061】

(実施例 1)

実施例 1 は第 1 の実施の形態に対応するものである。

図 8 に示すように、コロナ放電装置の処理室内の試料台（図示せず）上に第 1 の被処理体 10 として TaS_2 単結晶片 70 を載せ、この TaS_2 単結晶片 70 上に第 1 のイオン源 20 として、アルカリ金属イオン A^+ ($A = Li, Na, K$) を含むガラス基板 80 を積層する。 TaS_2 単結晶片 70 は接地する。処理室内を真空ポンプにより十分に低圧に減圧した後、外部から処理室内に水素 (H_2) を導入して常圧とする。そして、ガラス基板 80 の上方に先端がこのガラス基板 80 と対向するように設置された針状電極 90 に電圧を印加することによりコロナ放電を起こさせ、その結果、 H_2 を電離して H^+ 、すなわちプロトンを生じさせる。こうして発生したプロトンはガラス基板 80 に注入される。ガラス基板 80 にプロトンが注入されると、ガラス基板 80 の最表面の A^+ が内部に押し込まれ、続いて内部の A^+ が次々と押し込まれ、最終的にガラス基板 80 の下面から押し出され、この下面に接触した TaS_2 単結晶片 70 に注入される。こうして、 TaS_2 単結晶片 70 に A^+ のインターカレーションが行われて $A_x TaS_2$ 単結晶片が得られる。この $A_x TaS_2$ 単結晶片の x は、針状電極 90 と TaS_2 単結晶片 70 との間に流す電流により制御することができ、電流を大きくすることにより大きくすることができる。

10

20

【0062】

針状電極 90 に印加する電圧 V 、針状電極 90 とガラス基板 80 との間の距離 d 、放電時間、ガラス基板 80 の温度等は、使用する TaS_2 単結晶片 70 およびガラス基板 80 の種類、インターカレーションを行うゲストの量等に応じて適宜選択される。 V は、コロナ放電が立ち上がる電圧という意味では例えば 1.0 kV 以上であるが、基本的にはアーク放電が起こるまでの電圧であれば利用可能である。針状電極 90 に印加する最大電圧は、使用するガラス基板 80 の種類によって異なる。例えば、 $d = 7\text{ mm}$ とすると、シリケートガラス基板を用いる場合は 7 kV 程度であるが、リン酸塩ガラス基板を用いる場合は 6 kV が上限である。以上のことを考慮すると、 $d = 7\text{ mm}$ に対しては、ガラス基板 80 としてリン酸塩ガラス基板を用いる場合、 V は 1.0 kV 以上 6 kV 以下である。 d がより大きければ、 V はより高くすることができる。一般的には、 V が高い方がインターカレーションの効率は向上すると考えられる。ガラス基板 80 としてリン酸塩ガラス基板を用いる場合は、一般的には 4 kV から 5 kV の電圧が用いられる。 d は、小さ過ぎれば放電が起こりやすくなるが、その分、効率的にプロトンとガラス基板 80 中の A^+ とが置換される。プロトンの置換効率は針状電極 90 とガラス基板 80 との間の電場 E で決まる。この電場 E は $E = V / d$ となる。 d は、一般的には 5 mm 以上 10 mm 以下である。放電時間は特に限定されず、 TaS_2 単結晶片 70 にインターカレーションを行うゲストの量、 TaS_2 単結晶片 70 の大きさ等によって適宜選択されるが、一般的には数時間から数日間、例えば 8 時間である。ガラス基板 80 を加熱する場合、ガラス基板 80 として使用するガラスによってガラス転移温度 (T_g) が異なるが、ガラス基板 80 の加熱温度は T_g 以下に設定される。 T_g は、シリケートガラスでは 600 程度、リン酸塩ガラスでは 350 程度である。ガラス基板 80 としてリン酸塩ガラス基板を用いる場合、加熱温度は、例えば、100 以上 350 以下である。

30

40

【0063】

図 9 に、ガラス基板 80 として円形の Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板を用いた場合に TaS_2 単結晶片 70 に Na^+ のインターカレーションが行われる様子を示す。 TaS_2 単結晶片 70 を図 10 に示す。 TaS_2 単結晶片 70 は円形の炭素電極 95 (カソード) 上に載せられる。針状電極 90 (アノード) に電圧を印加することによるプロトンの発生から、 TaS_2 単結晶片 70 に Na^+ のインターカレーションが行われるまでの一連の反応を図 11 に示す。

50

【0064】

図12Aに、 TaS_2 単結晶片70を構成する TaS_2 の結晶構造を示す。図12Aに示すように、 TaS_2 は層状構造を有する。

【0065】

図12Bに、ゲストとして A^+ がインターカレートされた $A_x TaS_2$ 単結晶片を構成する $A_x TaS_2$ の結晶構造を示す。図12Bに示すように、 TaS_2 の層間にゲストとしてAが挿入されている。 TaS_2 の層間にAが挿入されることにより層間が広がる。

【0066】

以上のようにして製造された $A_x TaS_2$ 単結晶片のX線回折パターンを測定した。ガラス基板80としては、 $A : La : Ge : P = 25 : 6 : 6 : 63$ の比を有するリン酸塩ガラス($A = Li, Na, K$)を用いた。測定結果を図13に示す。図13には、比較のために、 TaS_2 単結晶片70のX線回折パターンの測定を行った結果も示す。図13に示すように、 $A = Li$ の場合は $Li_x TaS_2$ が得られ、 $A = Na$ の場合は $Na_x TaS_2$ が得られ、 $A = K$ の場合は $K_x TaS_2$ が得られていることが分かる。

10

【0067】

図14は、上述のようにして得られた $Na_x TaS_2$ の極低温における磁化の温度依存性を測定した結果を示す。図14には、比較のために、 TaS_2 の極低温における磁化の温度依存性を測定した結果も示す。図14中の挿入図に、温度2.5Kから4.2Kの間の磁化の変化を拡大して示す。 $Na_x TaS_2$ (FC)は磁場中冷却を行った場合、 $Na_x TaS_2$ (ZFC)はゼロ磁場冷却を行った場合を意味する。図14に示すように、 TaS_2 では、測定した温度範囲では磁化はゼロであったのに対し、 $Na_x TaS_2$ (ZFC)では、約3.3K以下で磁化が急激に減少して大きな負の磁化になっているのが分かる。これは、 $Na_x TaS_2$ が超伝導状態となったことを意味する。このように、 TaS_2 に Na^+ のインターカレーションを行って $Na_x TaS_2$ とすることにより、超伝導特性の向上を図ることができる。 TaS_2 の超伝導転移温度は0.8Kであるのに対し、 $Na_x TaS_2$ の超伝導転移温度は2.5Kから4.2Kに上昇している。

20

【0068】

(実施例2)

実施例2は第1の実施の形態に対応するものである。

TaS_2 単結晶片70の代わりに $NbSe_2$ 単結晶片を用い、実施例1と同様にしてこの $NbSe_2$ 単結晶片に A^+ のインターカレーションを行って $A_x NbSe_2$ 単結晶片を作製した。ガラス基板80としては、 $A : La : Ge : P = 25 : 6 : 6 : 63$ の比を有するリン酸塩ガラス($A = Li, Na, K$)を用いた。 $NbSe_2$ 単結晶片を構成する $NbSe_2$ は、図12Aに示す TaS_2 単結晶片70を構成する TaS_2 と同様に層状構造を有する。

30

【0069】

ガラス基板80に含まれるA(Na または Li)のインターカレーションを行った $NbSe_2$ のX線回折パターンを測定した。その結果を図15に示す。図15には、比較のために、 $NbSe_2$ 単結晶片のX線回折パターンを測定した結果も示す。図15に示すように、 $A = Li$ の場合は $Li_x NbSe_2$ が得られ、 $A = Na$ の場合は $Na_x NbSe_2$ が得られていることが分かる。

40

【0070】

(実施例3)

実施例3は第1の実施の形態に対応するものである。

第1のイオン源20としてNASICON型構造を有する固体電解質の一種である $Na_3 Zr_2 Si_2 PO_{12}$ または $LiGeAlP_3 O_{12}$ を用いて Na または Li のインターカレーションを行った。図16に $Na_3 Zr_2 Si_2 PO_{12}$ の構造を示す。図16に示すように、 $Na_3 Zr_2 Si_2 PO_{12}$ では、 PO_4 または SiO_4 が ZrO_6 と隣共有した骨格を形成しており、この骨格の中をこの骨格を形成していない Na^+ が移動することができる。この $Na_3 Zr_2 Si_2 PO_{12}$ を用いて実施例1と同様にして TaS_2 単結晶片7

50

0 に A^+ のインターカレーションを行った。

【0071】

Naソースとして $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ を使用してインターカレーションを行った TaS_2 および Liソースとして $LiGeAlP_3O_{12}$ を使用してインターカレーションを行った TaS_2 の X線回折パターンを測定した。その結果を図17に示す。図17には、比較のために、 TaS_2 単結晶片70の X線回折パターンを測定した結果も示す。図17に示すように、Liソースとして $LiGeAlP_3O_{12}$ を使用してインターカレーションを行った場合は Li_xTaS_2 が得られ、Naソースとして $Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$ を使用してインターカレーションを行った場合は Na_xTaS_2 が得られていることが分かる。

10

【0072】

(実施例4)

実施例4は第6の実施の形態に対応するものである。

図18に示すように、コロナ放電装置の処理室内の試料台(図示せず)上にイオン吸収体を兼用する炭素電極150を載せ、この炭素電極150上に第2の被処理体100として $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体160を載せ、この $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体160上に第3のイオン源130として100%プロトン置換されたリン酸塩ガラス基板170を積層する。炭素電極150は接地する。処理室内を真空ポンプにより十分に低圧に減圧した後、外部から処理室内に水素(H_2)を導入して常圧とする。そして、リン酸塩ガラス基板170の上方に先端がこのリン酸塩ガラス基板170と対向するように設置された針状電極90に電圧を印加することによりコロナ放電を起こさせ、その結果、 H_2 を電離して H^+ 、すなわちプロトンを発生させる。こうして発生したプロトンはリン酸塩ガラス基板170に注入される。リン酸塩ガラス基板170にプロトンが注入されると、リン酸塩ガラス基板170に含まれる H^+ がリン酸塩ガラス基板170内を次々と移動し、最終的にリン酸塩ガラス基板170の下面からこの下面に接触した $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体160に注入される。そして、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体160にプロトンが注入されると、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体160に含まれる Na^+ が $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体160内を次々と移動すると同時に Na^+ がプロトンで置換され、最終的に $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体160から Na^+ が放出されて炭素電極150に吸収される。こうして、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体160の Na^+ が H^+ で置換された $H_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体が製造される。

20

30

【0073】

以上のようにして製造された $H_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体の X線回折パターンを測定した。測定結果を図19の中段に示す。図19の下段には、シミュレーションにより求められた $H_3V_2(PO_4)_3$ の X線回折パターンを示す。さらに、図19の上段には、比較のために、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体160の X線回折パターンの測定を行った結果も示す。図19に示すように、 $H_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体の X線回折パターンはシミュレーションにより求められた $H_3V_2(PO_4)_3$ の X線回折パターンと一致しており、確かに NASICON 型構造を有する $H_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体が得られていることが分かる。

40

【0074】

(実施例5)

実施例5は第6の実施の形態に対応するものである。

図20に示すように、コロナ放電装置の処理室内の試料台(図示せず)上にイオン吸収体110として炭素電極180を載せ、この炭素電極180上に第2の被処理体100として $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体190を載せ、この $Na_3V_2(PO_4)_3$ 多結晶体190上に第3のイオン源130として K^+ 含有リン酸塩ガラス基板200を積層する。炭素電極180は接地する。処理室内を真空ポンプにより十分に低圧に減圧した後、外部から処理室内に水素(H_2)を導入して常圧とする。そして、 K^+ 含有リン酸塩ガラス基板200の上方に先端がこの K^+ 含有リン酸塩ガラス基板200と対向するように設置

50

された針状電極 90 に電圧を印加することによりコロナ放電を起こさせ、その結果、 H_2 を電離して H^+ 、すなわちプロトンが発生させる。こうして発生したプロトンは K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 に注入される。 K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 にプロトンが注入されると、 K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 に含まれる K^+ が K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 内を次々と移動し、最終的に K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 の下面からこの下面に接触した $Na_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体 190 に注入される。そして、 $Na_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体 190 にプロトンが注入されると、 $Na_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体 190 に含まれる Na^+ が $Na_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体 190 内を次々と移動すると同時に Na^+ が K^+ で置換され、最終的に $Na_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体 190 から Na^+ が放出されて炭素電極 180 に吸収される。こうして、 $Na_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体 190 の Na^+ が K^+ で置換された $K_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体が製造される。

10

【0075】

以上のようにして製造された $K_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体の X 線回折パターンを測定した。測定結果を図 21 の中段に示す。図 21 の下段には、シミュレーションにより求められた $K_3 V_2 (PO_4)_3$ の X 線回折パターンを示す。さらに、図 21 の上段には、比較のために、 $Na_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体 190 の X 線回折パターンの測定を行った結果も示す。図 21 に示すように、 $K_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体の X 線回折パターンはシミュレーションにより求められた $K_3 V_2 (PO_4)_3$ の X 線回折パターンと一致しており、確かに NASICON 型構造を有する $K_3 V_2 (PO_4)_3$ 多結晶体が得られていることが分かる。

20

【0076】

(実施例 6)

実施例 6 は第 4 の実施の形態に対応するものである。

図 22 に示すように、第 2 のイオン源 50 としてのガラス基板 80 として円形の Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板 ($Na : La : Ge : P = 25 : 6 : 6 : 63$) を用い、第 1 のイオン源 20 として Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板と同じ円形の AgI 多結晶体 96 を用いる。 TaS_2 単結晶片 70 は炭素電極 95 の上に載せられる。針状電極 90 に電圧を印加することによるプロトンの発生から、 TaS_2 単結晶片 70 に Ag^+ のインターカレーションが行われるまでの一連の反応を図 23 に示す。図 23 に示すように、針状電極 90 に電圧を印加することにより発生するプロトンが Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板に注入されることによりこの Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板中の Na^+ が AgI 多結晶体 96 に注入され、それによって AgI 多結晶体 96 中の Ag^+ が TaS_2 単結晶片 70 に注入される。こうして、 TaS_2 単結晶片 70 に Ag^+ のインターカレーションを行った。

30

【0077】

AgI 多結晶体 96 の代わりに CuI 多結晶体を用いて上記と同様な方法により TaS_2 単結晶片 70 に Cu^+ のインターカレーションを行った。

【0078】

図 24 は、 TaS_2 単結晶片 70 に Ag^+ のインターカレーションを行うことにより得られた $Ag_x TaS_2$ 単結晶片を示す。ただし、この $Ag_x TaS_2$ 単結晶片に含まれる Ag と Ta との割合 (原子数比) は $Ag : Ta = 15.0 : 34.2$ であり、 $x = 0.44$ である。また、図 25 は、 TaS_2 単結晶片 70 に Cu^+ のインターカレーションを行うことにより得られた $Cu_x TaS_2$ 単結晶片を示す。ただし、この $Cu_x TaS_2$ 単結晶片に含まれる Cu と Ta との割合 (原子数比) は $Cu : Ta = 12.4 : 39.0$ であり、 $x = 0.32$ である。

40

【0079】

以上のようにして製造された $Ag_x TaS_2$ 単結晶片および $Cu_x TaS_2$ 単結晶片の X 線回折パターンを測定した。測定結果を図 26 に示す。図 26 には、比較のために、 TaS_2 単結晶片 70 の X 線回折パターンの測定を行った結果も示す。図 26 に示すように、 $Ag_x TaS_2$ および $Cu_x TaS_2$ を特徴付ける回折ピークが観測されている。

50

【 0 0 8 0 】

(実施例 7)

実施例 7 は、第 4 の実施の形態においてイオン源を三段設けたものに対応するものである。

【 0 0 8 1 】

まず、予備的に次のような実験を行った。第 2 のイオン源 5 0 としてのガラス基板 8 0 として円形の Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板 ($\text{Na} : \text{La} : \text{Ge} : \text{P} = 25 : 6 : 6 : 63$) を用い、第 1 のイオン源 2 0 として Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板と同じ円形の CuI 多結晶を用いる。炭素電極 9 5 上に BiSSeLaO 単結晶片を載せ、その上に順次、 CuI 多結晶および Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板を載せた。針状電極 9 0 に電圧を印加することにより発生するプロトン H^+ を Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板に注入し、それによってこの Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板中の Na^+ を CuI 多結晶に注入し、この CuI 多結晶中の Cu^+ を BiSSeLaO 単結晶片に注入した。

10

【 0 0 8 2 】

図 2 7 は、上述のようにして BiSSeLaO 単結晶片に Cu^+ を注入した後の、最初、 BiSSeLaO 単結晶片であったものの走査型電子顕微鏡写真、図 2 8 は図 2 7 の一部を拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す。図 2 7 および図 2 8 から分かるように、最初 BiSSeLaO 単結晶片であったものの表面および側面に球状 Bi が観測される。これは、 BiSSeLaO 単結晶片に Cu^+ が注入された結果、 Bi^{3+} が放出されて球状に凝集したものと考えられる。最初 BiSSeLaO 単結晶片であったものは、 Bi^{3+} が Cu^+ または Cu^{2+} で置換された結果、 Cu_xSSeLaO 単結晶片になっている。

20

【 0 0 8 3 】

得られた Cu_xSSeLaO 単結晶片の X 線回折パターンを測定した。測定結果を図 2 9 に示す。図 2 9 に示すように、 BiSSeLaO 単結晶片は図 2 9 の下側の X 線回折パターンを示すのに対し、測定された X 線回折パターンは図 2 9 の上側に示すように、 Cu_xSSeLaO 単結晶のものであった。このことから、 BiSSeLaO 単結晶片に Cu^+ が注入された結果、 BiSSeLaO 単結晶片中の Bi^{3+} が放出され、 Cu_xSSeLaO 単結晶片になったものと考えられる。

【 0 0 8 4 】

単結晶構造解析により、 BiSSeLaO 単結晶片および Cu_xSSeLaO 単結晶片の構造パラメータの変化を調べた。 BiSSeLaO は空間群 $P4/nmm$ 、格子定数は $a = 4.1102(2)$ 、 $c = 13.6010(7)$ であった。 Cu_xSSeLaO は空間群 $P4/nmm$ 、格子定数は $a = 4.03490$ 、 $b = 14.21600$ であった。この結果から、 BiSSeLaO 単結晶片の層状構造を保った状態で Bi のサイトが Cu に入れ替わり Cu_xSSeLaO 単結晶片となったものと考えられる。

30

【 0 0 8 5 】

図 3 0 は、 BiSSeLaO 単結晶片から Bi^{3+} が放出されて Cu_xSSeLaO 単結晶片に変換されるときに結晶構造の変化を単結晶構造解析の結果に基づいて模式的に表したものである。

【 0 0 8 6 】

図 3 1 の上段は測定された Cu_xSSeLaO 単結晶片の X 線回折パターンを、下段はシミュレーションにより求められた Cu_xSSeLaO 単結晶の X 線回折パターンを示す。図 3 1 に示すように、得られた Cu_xSSeLaO 単結晶片の X 線回折パターンは、 c 軸配向した単結晶の状態 Bi^{3+} が Cu^+ または Cu^{2+} で置換されていることを示す。

40

【 0 0 8 7 】

上述のように、 Cu^+ の注入により BiSSeLaO 単結晶片から Bi^{3+} を放出させることができるが、 BiSSeLaO と同様な結晶構造を有する BiS_2LaO の多結晶に Cu^+ を注入することによっても同様に Bi^{3+} を放出させることができる。

【 0 0 8 8 】

実施例 7 では、上述のように、 Cu^+ の注入により BiS_2LaO 多結晶から Bi^{3+}

50

を放出させることができることを利用して TaS_2 単結晶片 70 に Bi^{3+} のインターカレーションを行った。

【0089】

すなわち、図 3 2 に示すように、第 1 のイオン源 20 として円形の BiS_2LaO 多結晶体 97 を用い、第 2 のイオン源 50 として BiS_2LaO 多結晶体 97 と同じ円形の CuI 多結晶体 98 を用い、第 2 のイオン源 50 の前段に設けられるイオン源としてのガラス基板 80 として円形の Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板 ($Na : La : Ge : P = 25 : 6 : 6 : 63$) を用いる。 TaS_2 単結晶片 70 は炭素電極 95 の上に載せられる。針状電極 90 に電圧を印加することによるプロトンの発生から、 TaS_2 単結晶片 70 に Bi^{3+} のインターカレーションが行われるまでの一連の反応を図 3 3 に示す。図 3 3 に示すように、針状電極 90 に電圧を印加することにより発生するプロトンが Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板に注入されることによりこの Na^+ 含有リン酸塩ガラス基板中の Na^+ が CuI 多結晶体 98 に注入され、それによって CuI 多結晶体 98 中の Cu^+ が BiS_2LaO 多結晶体 97 に注入され、それによって最終的に BiS_2LaO 多結晶体 97 から Bi^{3+} が放出されて TaS_2 単結晶片 70 に注入される。こうして、 TaS_2 単結晶片 70 に Bi^{3+} のインターカレーションを行った。

10

【0090】

図 3 4 A は、 TaS_2 単結晶片 70 に Bi^{3+} のインターカレーションが行われて Bi_xTaS_2 単結晶片となったものを示す走査型電子顕微鏡写真、図 3 4 B および図 3 4 C は Bi_xTaS_2 単結晶片の一部を順次拡大した走査型電子顕微鏡写真を示す。解析の結果、 Bi_xTaS_2 単結晶片に含まれる Bi と Ta との割合 (原子数比) は $Bi : Ta = 22.1 : 33.8$ であり、 $x = 0.65$ である。

20

【0091】

以上のようにして製造された Bi_xTaS_2 単結晶片の X 線回折パターンを測定した。測定結果を図 3 5 に示す。図 3 5 には、比較のために、 TaS_2 単結晶片 70 の X 線回折パターンの測定結果も示す。図 3 5 に示すように、 Bi_xTaS_2 が得られていることが分かる。

【0092】

(実施例 8)

実施例 8 は第 6 の実施の形態に対応するものである。

30

図 3 6 に示すように、コロナ放電装置の処理室内の試料台 (図示せず) 上にイオン吸収体 110 を兼用する炭素電極 180 を載せ、この炭素電極 180 上に Al_2O_3 製リング 210 を載せる。次に、この Al_2O_3 製リング 210 の中心部に第 2 の被処理体 100 として $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粉末 220 を充填した後、その上に第 3 のイオン源 130 として K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 を積層する。 K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 の組成は $15K_2O \cdot 4La_2O_3 \cdot 31P_2O_5$ である。炭素電極 180 は接地する。炭素電極 180 はヒーター 230 により加熱する。処理室内を真空ポンプにより十分に低圧に減圧した後、外部から処理室内に H_2 を導入して常圧とする。そして、 K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 の上方に先端がこの K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 と対向するように設置された針状電極 90 に電圧を印加することによりコロナ放電を起こさせ、その結果、 H_2 を電離して H^+ 、すなわちプロトンを発生させる。こうして発生したプロトンは K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 に注入される。 K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 にプロトンが注入されると、 K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 に含まれる K^+ がこの K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 内を次々と移動し、最終的に K^+ 含有リン酸塩ガラス基板 200 の下面から Al_2O_3 製リング 210 の中心部に充填された $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粉末 220 に注入される。こうして $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粉末 220 に K^+ が注入されると、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粉末 220 に含まれる Na^+ が $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粉末 220 内を次々と移動すると同時に Na^+ が K^+ で置換され、最終的に $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粉末 220 から Na^+ が放出されて炭素電極 180 に吸収される。こうして、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 粉末 220 の Na^+ が K^+ で置換された $K_3V_2(PO_4)_3$

40

50

3 粉末が得られる。

【0093】

図37は上述のようにして $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末220の Na^+ が K^+ で置換されて $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末となった後に Al_2O_3 製リング210をその中心軸を含む平面で切断したものを斜め上から撮影した写真および Al_2O_3 製リング210の切断面を拡大した写真である。図37より、 Al_2O_3 製リング210の中心部に存在する粉末層は、厚さ0.53mmの上部、厚さ0.10mmの中間部および厚さ1.20mmの下部の三層からなることが分かる。

【0094】

Al_2O_3 製リング210の中心部に存在する粉末層のX線回折パターンを測定した。測定結果を図38に示す。図38の下から三段目、下から二段目および最下段は、それぞれ Al_2O_3 製リング210の中心部に存在する粉末層の上部、中間部および下部のX線回折パターンである。図38の最上段には、シミュレーションにより求められた $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のX線回折パターンを示す。図38に示すように、 Al_2O_3 製リング210の中心部に存在する粉末層の上部のX線回折パターンはシミュレーションにより求められた $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ のX線回折パターンと良く一致しており、確かにNASICON型構造を有する $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 粉末が得られていることが分かる。また、 Al_2O_3 製リング210の中心部に存在する粉末層の中間部のX線回折パターンは、 $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ の回折ピークに加えて、 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ の回折ピークも含んでいる。従って、粉末層の中間部は、主成分の $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ に $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ が混合したものからなると考えられる。さらに、 Al_2O_3 製リング210の中心部に存在する粉末層の下部のX線回折パターンは、 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ を示す。従って、粉末層の下部は、 $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_3$ からなると考えられる。

10

20

【0095】

図38の下から四段目に、上記の粉末層の上部の $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 多結晶体を $\text{N}_2+5\%\text{H}_2$ 雰囲気中において600でアニールしたときのX線回折パターンを示す。図38より、600のアニールにより $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 多結晶体の結晶性が向上していることが分かる。

【0096】

(実施例9)

実施例9は第1の実施の形態に対応するものである。

実施例9においては、第1の被処理体10として $1\text{T}-\text{TaS}_2$ 単結晶片および $2\text{H}-\text{TaS}_2$ 単結晶片を用いる。図39A、図39Bおよび図39Cに $1\text{T}-\text{TaS}_2$ 単結晶片の結晶構造を示す。また、図40A、図40Bおよび図40Cに $2\text{H}-\text{TaS}_2$ 単結晶片の結晶構造を示す。図41に $1\text{T}-\text{TaS}_2$ 単結晶片および $2\text{H}-\text{TaS}_2$ 単結晶片を示す。

30

【0097】

$1\text{T}-\text{TaS}_2$ 単結晶片を水素雰囲気中において150~300の範囲で温度を変えてアニールした後に測定したX線回折パターンを図42に示す。図42の上部に1T相および2H相のピーク位置を矢印で示す。図42に示すように、アニール温度が200程度まではピーク位置が1T相の位置にあり、1T相が保持されていることが分かるが、アニール温度がより高くなるとピーク位置が次第に低角側にシフトし、アニール温度が300ではピーク位置は2H相のピーク位置に近づいていることが分かる。すなわち、アニール温度が200程度を超えて300まで高くなると、 $1\text{T}-\text{TaS}_2$ 単結晶片は $2\text{H}-\text{TaS}_2$ 単結晶片に相転移することが分かる。

40

【0098】

$2\text{H}-\text{TaS}_2$ 単結晶片に300でそれぞれアルカリ金属イオン A^+ ($\text{A}=\text{Li}$ 、 Na 、 K)、 Cu^+ および Ag^+ のインターカレーションを行ったときのX線回折パターンを図43、図44および図45に示す。図43、図44および図45より、 $2\text{H}-\text{TaS}_2$ 単結晶片にアルカリ金属イオン A^+ ($\text{A}=\text{Li}$ 、 Na 、 K)、 Cu^+ および Ag^+ のイ

50

ンターカレーションが行われていることが分かる。

【0099】

図46は、 $2H-TaS_2$ 単結晶片に300 で Ag^+ のインターカレーションのための処理を継続して行ったときにその途中で測定したX線回折パターンを示す。図46に示すように、インターカレーションのための処理を開始してから一定時間経過後に $Ag_{x_2}TaS_2$ を特徴付けるピークが観測され、さらに時間が経過した後に $Ag_{x_1}TaS_2$ (ただし、 $x_1 > x_2$) を特徴付けるピークが観測されている。このように、 $2H-TaS_2$ 単結晶片への Ag^+ のインターカレーションのための処理は継続して行われているにもかかわらず、ある程度の時間経過で $Ag_{x_2}TaS_2$ を特徴付けるピークが観測され、さらに時間が経過した後に $Ag_{x_1}TaS_2$ を特徴付けるピークが観測されていることから、 $2H-TaS_2$ 単結晶片への Ag^+ のインターカレーションは連続的に行われるのではなく、段階的に行われることが分かる。

10

【0100】

$1T-TaS_2$ は200 以上で $2H-TaS_2$ に変化するため、 $1T-TaS_2$ 単結晶片に180 でそれぞれアルカリ金属イオン A^+ ($A = Li, Na, K$)、 Cu^+ および Ag^+ のインターカレーションを行った。このときのX線回折パターンを図47、図48および図49に示す。図47、図48および図49より、 $1T-TaS_2$ 単結晶片にアルカリ金属イオン A^+ ($A = Li, Na, K$)、 Cu^+ および Ag^+ のインターカレーションが行われていることが分かる。

20

【0101】

図50は、 $1T-TaS_2$ 単結晶片に180 で Ag^+ のインターカレーションを行った後にコロナ放電装置の処理室から取り出した直後の Ag_xTaS_2 単結晶片およびこの Ag_xTaS_2 単結晶片を大気中に1週間放置して大気暴露した後に測定したX線回折パターンを示す。図50に示すように、1週間放置後の Ag_xTaS_2 単結晶片は大気中の水分を吸収して水和した結果、 $(Ag_x + H_2O)TaS_2$ 単結晶片となっている。

【0102】

以上、この発明の実施の形態および実施例について具体的に説明したが、この発明は、上述の実施の形態および実施例に限定されるものではなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

30

【0103】

例えば、上述の実施の形態および実施例において挙げた数値、材料、形状、配置等はあくまでも例に過ぎず、必要に応じて、これらと異なる数値、材料、形状、配置等を用いてもよい。

【符号の説明】

【0104】

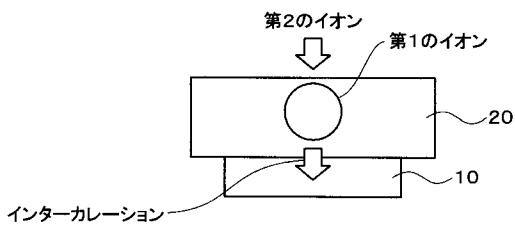
- 10 第1の被処理体
- 20 第1のイオン源
- 30 スペーサ
- 40 マスク
- 50 第2のイオン源
- 60 隔壁
- 70 TaS_2 単結晶片
- 80 ガラス基板
- 90 針状電極
- 95 炭素電極
- 100 第2の被処理体
- 110 イオン吸収体
- 120 イオン置換物質
- 130 第3のイオン源
- 140 第4のイオン源

40

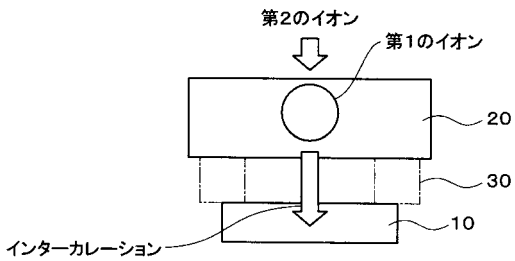
50

1 5 0 炭素電極

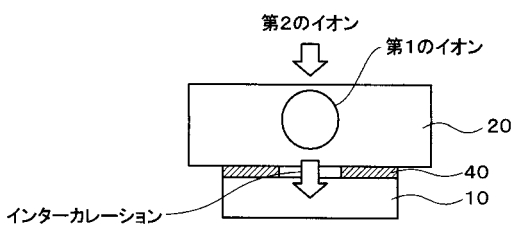
【 図 1 】



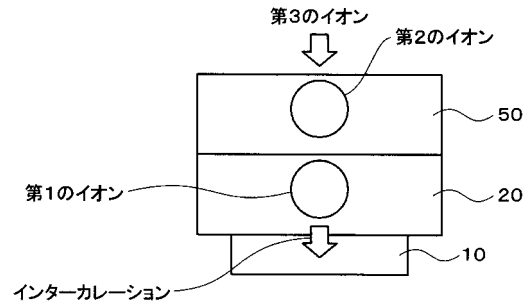
【 図 2 】



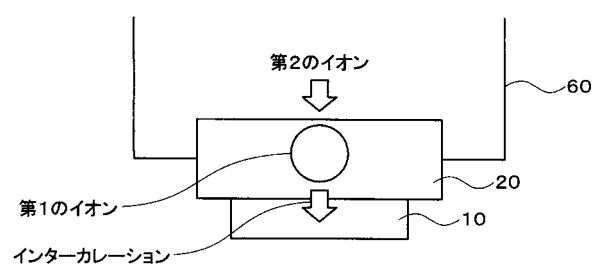
【 図 3 】



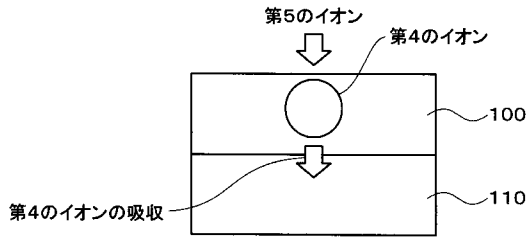
【 図 4 】



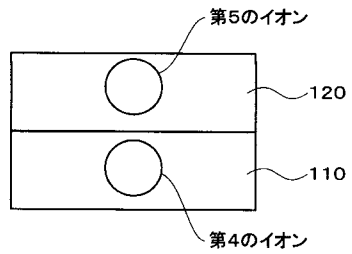
【 図 5 】



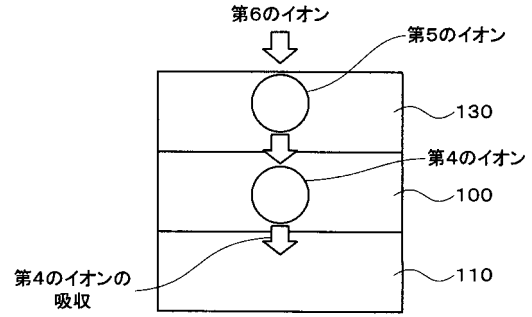
【 図 6 A 】



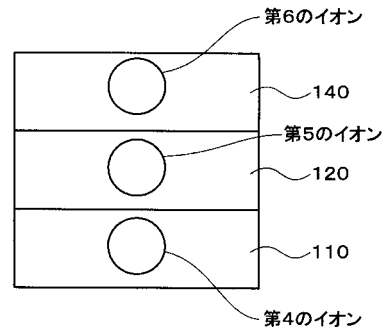
【 図 6 B 】



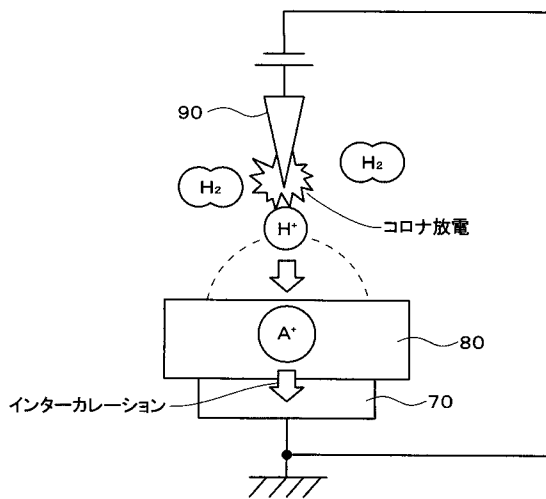
【 図 7 A 】



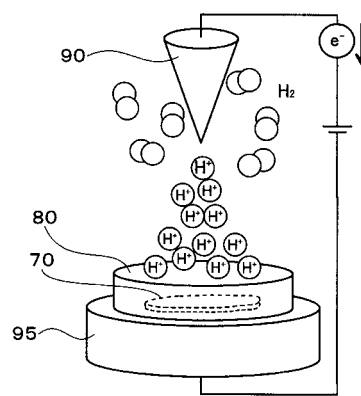
【 図 7 B 】



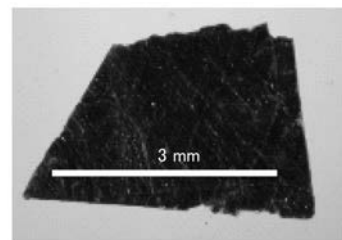
【 図 8 】



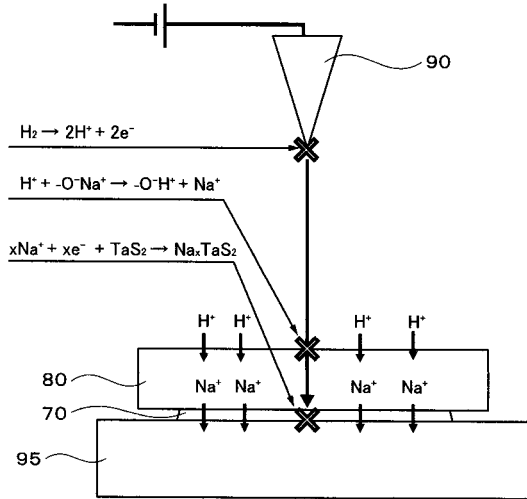
【 図 9 】



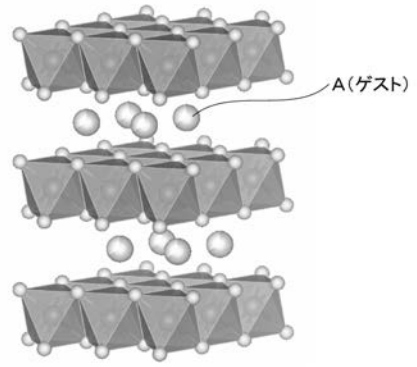
【 図 10 】



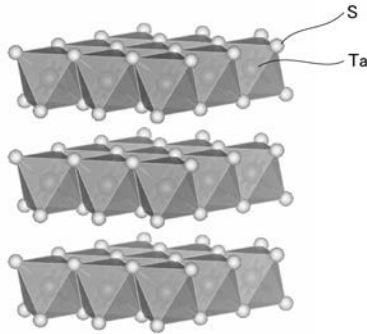
【 図 1 1 】



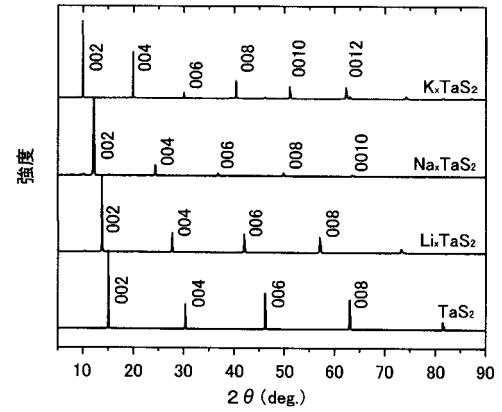
【 図 1 2 B 】



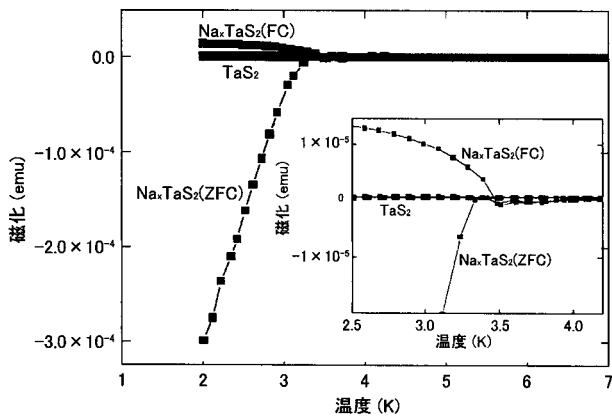
【 図 1 2 A 】



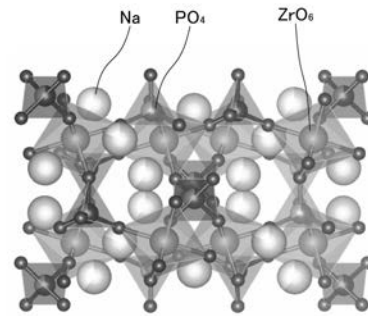
【 図 1 3 】



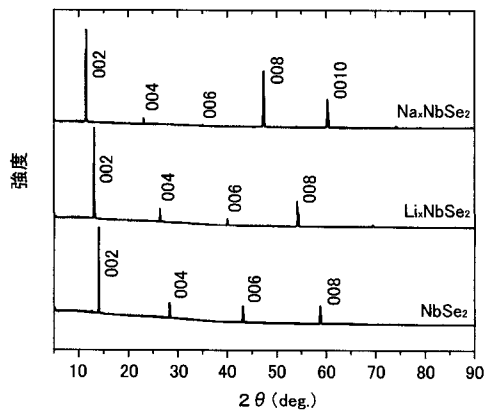
【 図 1 4 】



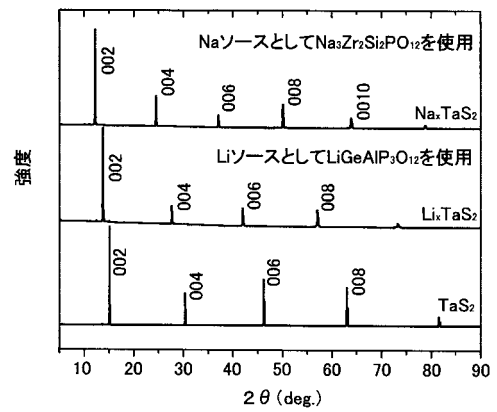
【 図 1 6 】



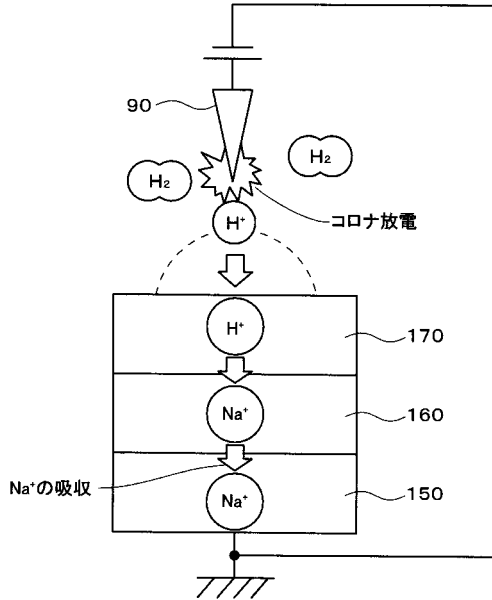
【 図 1 5 】



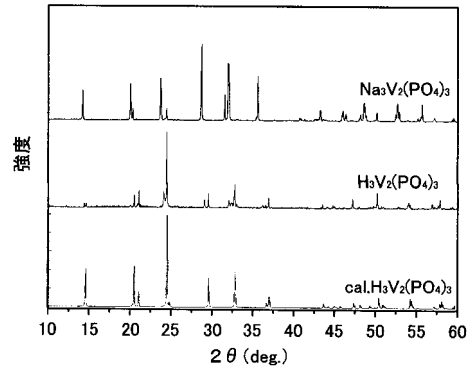
【 図 1 7 】



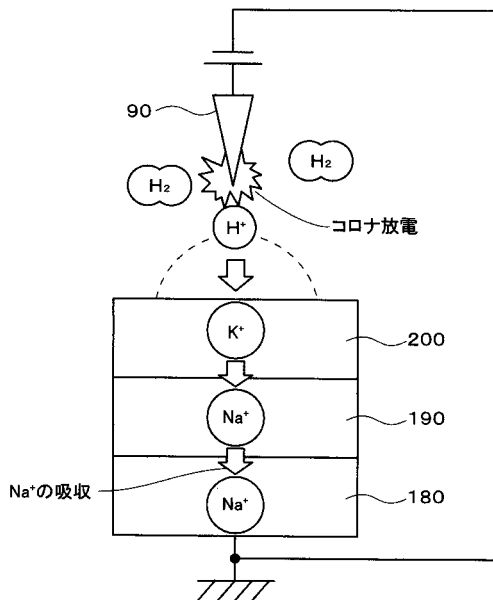
【 図 1 8 】



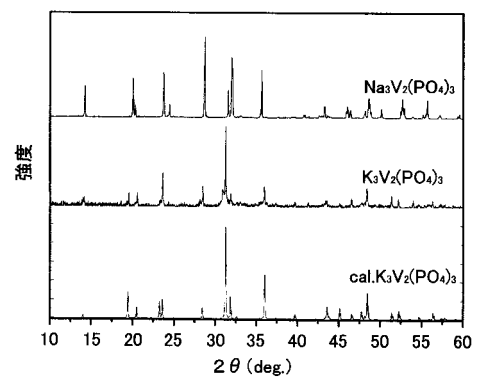
【 図 1 9 】



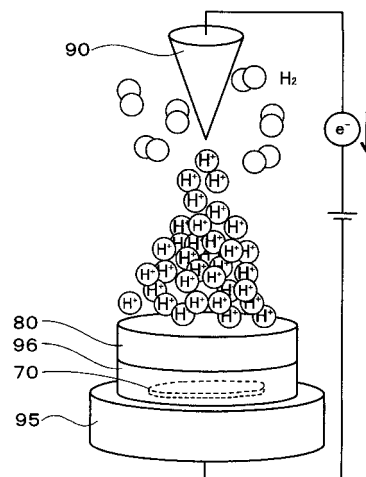
【 図 2 0 】



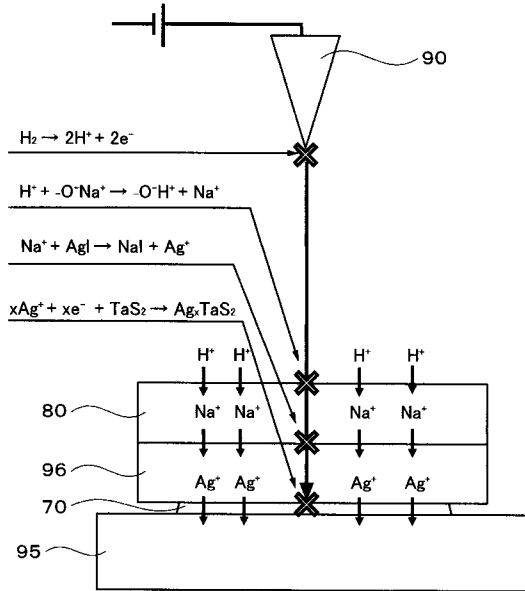
【 図 2 1 】



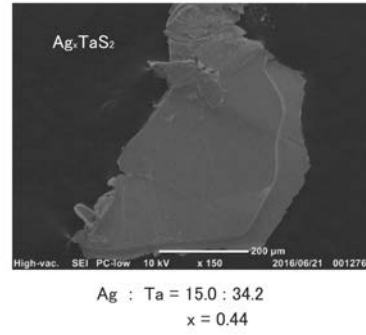
【 図 2 2 】



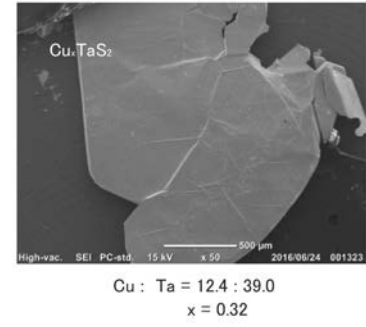
【 図 2 3 】



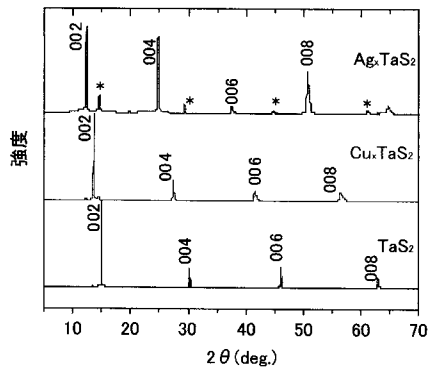
【 図 2 4 】



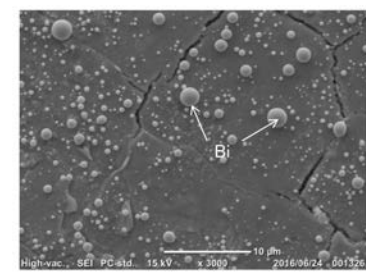
【 図 2 5 】



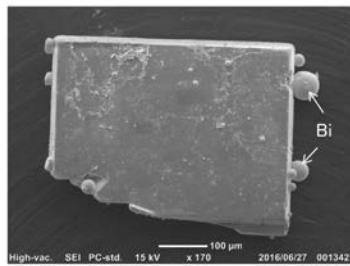
【 図 2 6 】



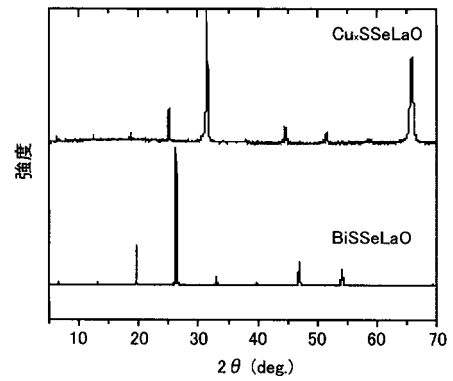
【 図 2 8 】



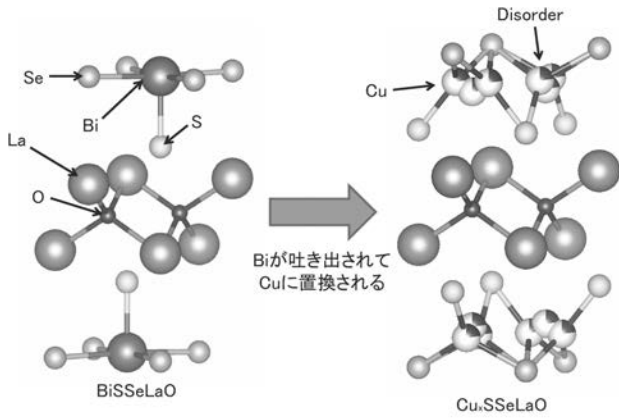
【 図 2 7 】



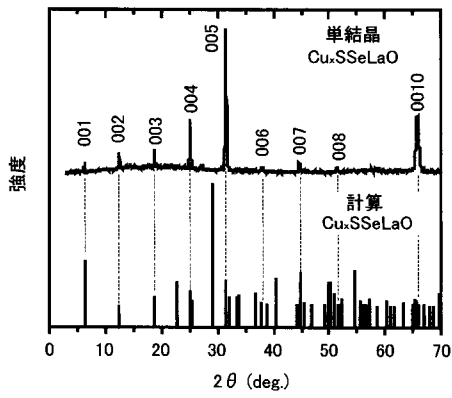
【 図 2 9 】



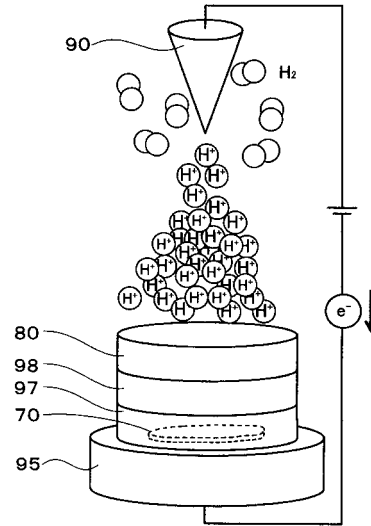
【 図 3 0 】



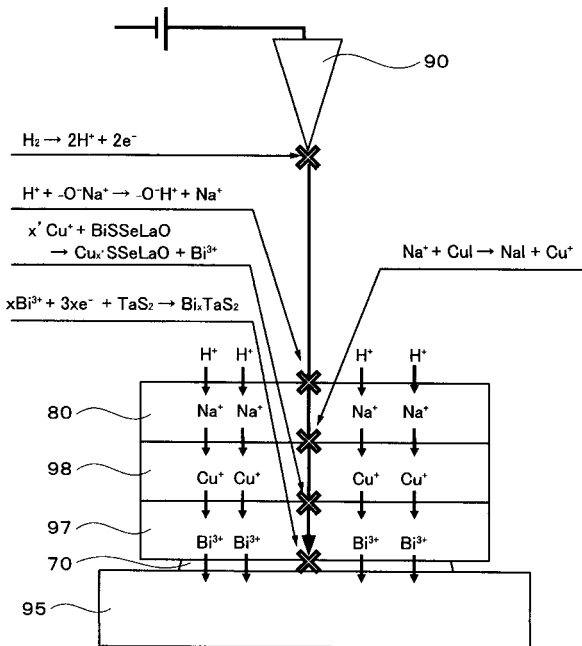
【 図 3 1 】



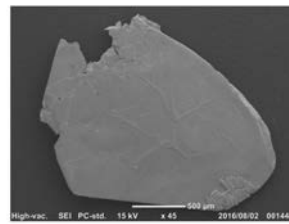
【 図 3 2 】



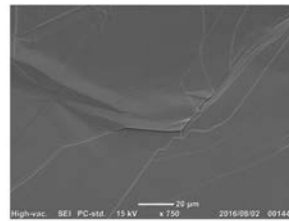
【 図 3 3 】



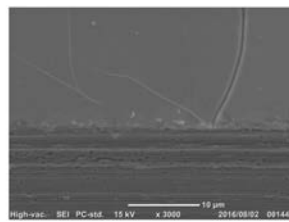
【 図 3 4 A 】



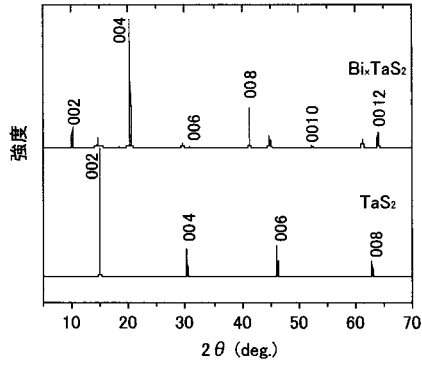
【 図 3 4 B 】



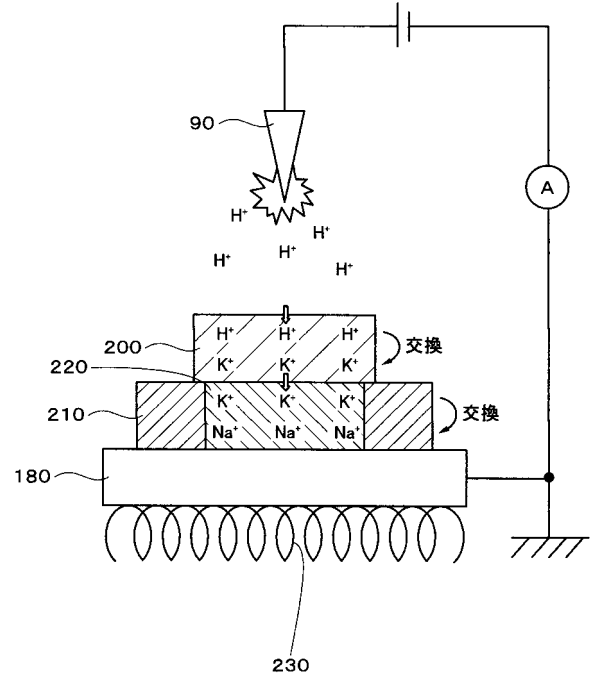
【 図 3 4 C 】



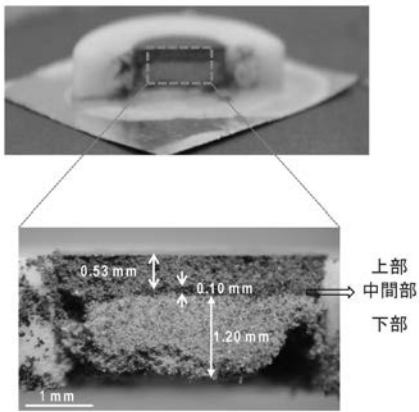
【 図 3 5 】



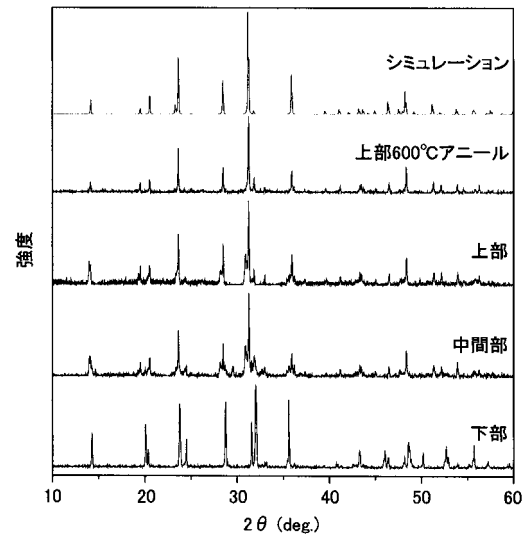
【 図 3 6 】



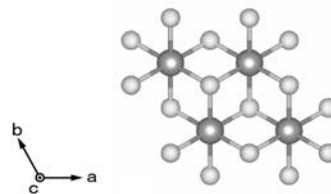
【 図 3 7 】



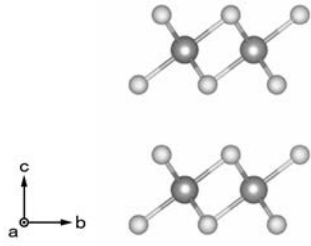
【 図 3 8 】



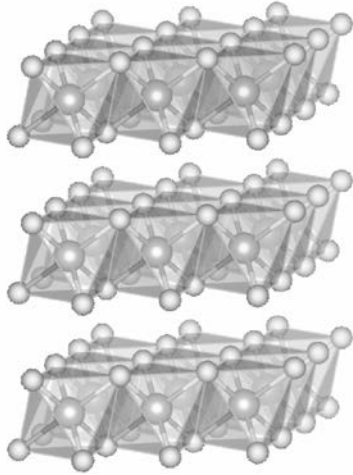
【 図 3 9 A 】



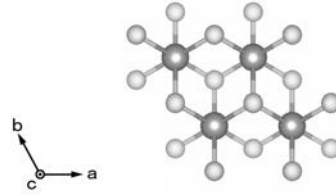
【 図 3 9 B 】



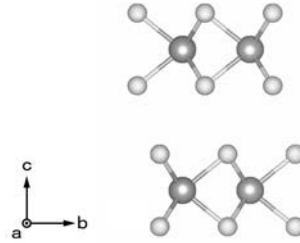
【 図 3 9 C 】



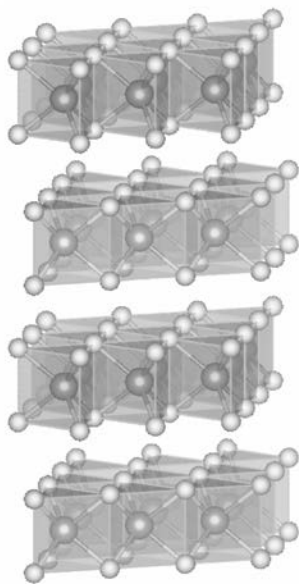
【 図 4 0 A 】



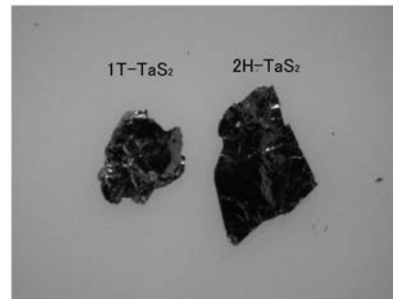
【 図 4 0 B 】



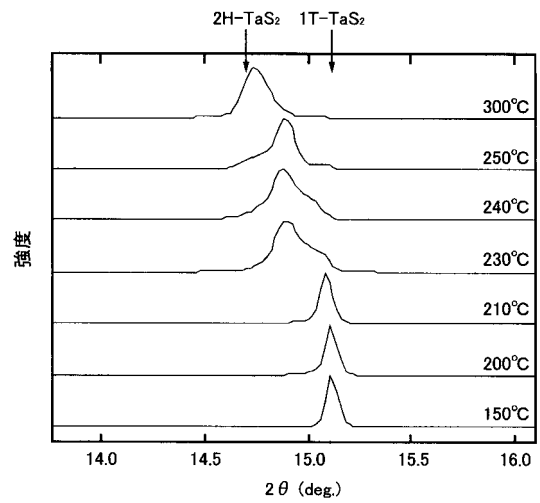
【 図 4 0 C 】



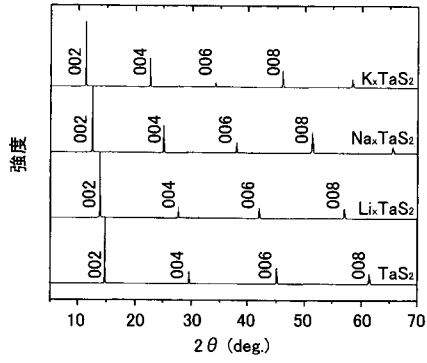
【 図 4 1 】



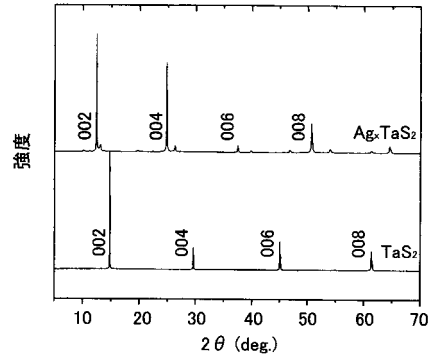
【 図 4 2 】



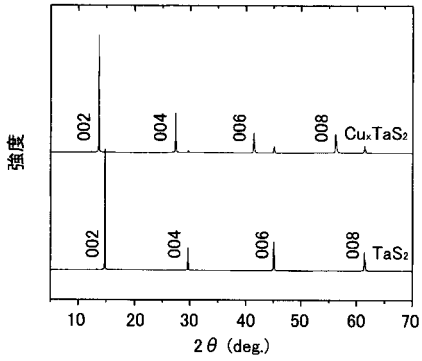
【 図 4 3 】



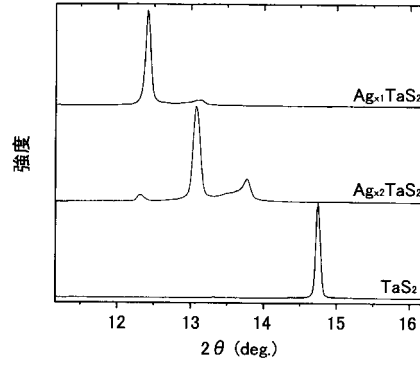
【 図 4 5 】



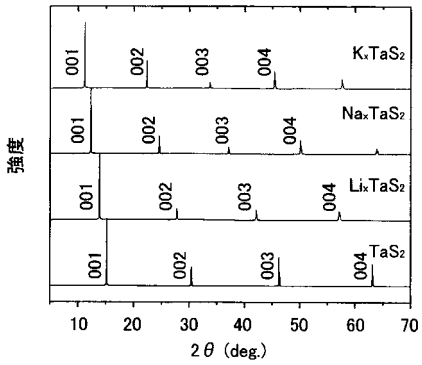
【 図 4 4 】



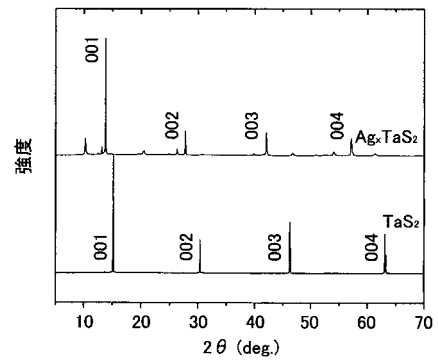
【 図 4 6 】



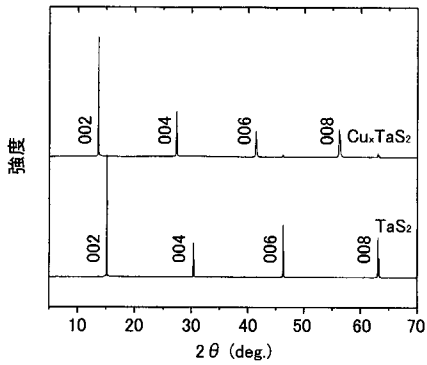
【 図 4 7 】



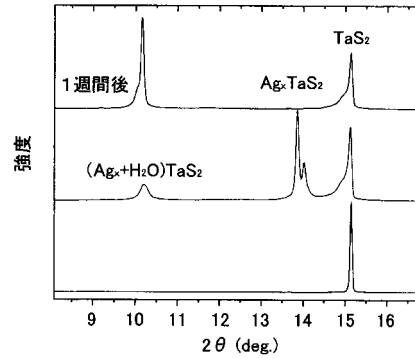
【 図 4 9 】



【 図 4 8 】



【 図 5 0 】



【手続補正書】

【提出日】平成29年12月15日(2017.12.15)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

構造の骨格を形成していない第1のイオンを含む第1のイオン源とホストとなる第1の被処理体とを互いに積層または対向させ、上記第1の被処理体と反対側から上記第1のイオン源に上記第1のイオンと同符号の第2のイオンを注入することにより、上記第1のイオン源に含まれる上記第1のイオンをゲストとして上記第1の被処理体に移動させてインターカレーションを行うインターカレーション物質の製造方法。

【請求項2】

上記第2のイオンをコロナ放電により生成する請求項1記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項3】

針状電極の先端を上記第1の被処理体と反対側から上記第1のイオン源に対向させ、上記第2のイオンの生成用の分子を含む雰囲気において、上記針状電極と上記第1の被処理体との間に電圧を印加してコロナ放電を起こさせることにより上記第2のイオンを生成する請求項2記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項4】

上記第1のイオン源は固体電解質である請求項1～3のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項5】

上記第1の被処理体は層状物質またはかご状物質からなる請求項1～4のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項6】

上記第1の被処理体の表面または上記第1のイオン源と上記第1の被処理体との間に上記第1のイオンに対して阻止能を有するマスクを設け、このマスクを用いて上記第1の被処理体を選択的に、上記第1のイオン源に含まれる上記第1のイオンを移動させる請求項1～5のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項7】

上記第2のイオンを生成する空間と上記第1の被処理体に上記第1のイオンを移動させる空間とを互いに分離する請求項1～6のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項8】

上記第1のイオン源に上記第1のイオンと同価数の上記第2のイオンを注入する請求項1～7のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項9】

上記第1のイオン源に上記第1のイオンと価数が異なる上記第2のイオンを注入する請求項1～7のいずれか一項記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項10】

上記第1のイオン源の前段に、構造の骨格を形成していない上記第2のイオンを含む第2のイオン源を設け、上記第2のイオン源に上記第2のイオンと同符号の第3のイオンを注入することにより上記第2のイオン源から上記第2のイオンを上記第1のイオン源に注入する請求項9記載のインターカレーション物質の製造方法。

【請求項11】

処理室を有し、

上記処理室内において、構造の骨格を形成していない第1のイオンを含む第1のイオン源とホストとなる第1の被処理体とを互いに積層または対向させ、上記第1の被処理体と反対側から上記第1のイオン源に上記第1のイオンと同符号の第2のイオンを注入することにより、上記第1のイオン源に含まれる上記第1のイオンをゲストとして上記第1の被処理体に移動させてインターカレーションを行うインターカレーション物質の製造装置。

【請求項12】

構造の骨格を形成していない第4のイオンを含む、NASICON型構造を有する物質に上記第4のイオンと異なる同符号の第5のイオンを注入することにより、上記NASICON型構造を有する物質に含まれる上記第4のイオンを上記第5のイオンで置換するイオン置換物質の製造方法。

【請求項13】

上記NASICON型構造を有する物質の前段に、構造の骨格を形成していない上記第5のイオンを含む第3のイオン源を設け、上記第3のイオン源に上記第5のイオンと同符号の第6のイオンを注入することにより上記第3のイオン源から上記第5のイオンを上記NASICON型構造を有する物質に注入する請求項12記載のイオン置換物質の製造方法。

【請求項14】

上記NASICON型構造を有する物質の後段に上記NASICON型構造を有する物質から放出される上記第4のイオンを吸収するイオン吸収体を設ける請求項12または13記載のイオン置換物質の製造方法。

【請求項15】

処理室を有し、

上記処理室内において、構造の骨格を形成していない第4のイオンを含む、NASICON型構造を有する物質に上記第4のイオンと異なる同符号の第5のイオンを注入することにより、上記NASICON型構造を有する物質に含まれる上記第4のイオンを上記第5のイオンで置換するイオン置換物質の製造装置。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/JP2017/016263
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C01G1/00(2006.01)i, C01G31/00(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)n According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G1/00, C01G31/00, C01G33/00, C01G35/00, H01M4/58 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2017 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2017 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2017 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	Keiga KAWAGUCHI et al., "Proton implantation into alkali aluminosilicate glasses", Dai 60 Kai JSAP Spring Meeting Koen Yokoshu, 2013, page 16-015	12,15 1-11,13-14
X A	WO 2013/191164 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 27 December 2013 (27.12.2013), paragraphs [0068], [0103]; each example & US 2015/0111040 A1 paragraphs [0098], [0107]; each example & EP 2881375 A1	12,15 1-11,13-14
X A	JP 2015-044721 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 12 March 2015 (12.03.2015), example 2 (Family: none)	12-15 1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 23 June 2017 (23.06.17)		Date of mailing of the international search report 04 July 2017 (04.07.17)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan		Authorized officer Telephone No.

国際調査報告		国際出願番号 PCT/J P 2 0 1 7 / 0 1 6 2 6 3	
A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G1/00(2006.01)i, C01G31/00(2006.01)i, C01G33/00(2006.01)i, C01G35/00(2006.01)i, H01M4/58(2010.01)n			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C01G1/00, C01G31/00, C01G33/00, C01G35/00, H01M4/58			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2017年 日本国実用新案登録公報 1996-2017年 日本国登録実用新案公報 1994-2017年			
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) JSTPlus/JST7580 (JDreamIII)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
X A	川口 慶雅 他, アルカリ含有アルミノケイ酸塩ガラスへのプロトン注入 (Proton implantation into alkali aluminosilicate glasses), 第60回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集, 2013, P.16-015	12, 15 1-11, 13-14	
X A	WO 2013/191164 A1 (旭硝子株式会社) 2013.12.27, 段落 0068, 0103, 各実施例 & US 2015/0111040 A1, par.0098, 0107, each example & EP 2881375 A1	12, 15 1-11, 13-14	
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 23.06.2017		国際調査報告の発送日 04.07.2017	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 村岡 一磨	4G 3448
		電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP2017/016263
C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2015-044721 A (旭硝子株式会社) 2015.03.12, 実施例2 (ファミリーなし)	12-15 1-11

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ

Fターム(参考) 4G048 AA07 AB01 AC04 AC06 AD07 AE05

(注) この公表は、国際事務局(WIPO)により国際公開された公報を基に作成したものである。なおこの公表に係る日本語特許出願(日本語実用新案登録出願)の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項(実用新案法第48条の13第2項)により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。