

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 28 年 6 月 10 日現在

機関番号：53203

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26600144

研究課題名(和文) ホットウォール金属イオン照射装置による原子内包フラーレンの量産技術

研究課題名(英文) Synthesis of endohedral fullerenes by using the metal ion beam system with hot-wall plasma chamber

研究代表者

浅地 豊久 (Asaji, Toyohisa)

富山高等専門学校・機械システム工学科・准教授

研究者番号：70574565

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：金属内包フラーレンの簡易的、かつ効率的な合成の実現を目指して、ホットウォール型合成装置の製作を行った。アルゴンおよび窒素でのプラズマ生成を確認した後、金属の中では比較的蒸気圧の高い亜鉛を用いて金属プラズマ生成実験を行った。炉の温度を400 程度まで上昇させたとき亜鉛の蒸発温度となり、発光色は青く変化した。500 に達したあとアルゴンの供給を止めても放電は持続した。基板ステージの付着物の元素分析を行ったところ、亜鉛の確認ができ、イオンビーム化に成功したと考えられる。初期実験として、窒素内包フラーレンの合成を試み、窒素 フラーレンの化合物の合成に成功した。亜鉛の合成は不純物が多く確認できなかった。

研究成果の概要(英文)：The metal ion beam system with a hot-wall plasma chamber has been developed to synthesize endohedral fullerenes. We attempted to generate the plasmas of zinc with high vapor pressure. The emission color of the argon-zinc plasma was changed at a chamber temperature of about 400 , i.e. the evaporating temperature of zinc. Although we shut off the argon gas supply as a supporting gas at 500 , the zinc plasma sustained. After that, we produced zinc ion beams. Nitrogen-fullerene complex was synthesized by ion irradiation to C60 thin films. However, zinc-fullerene complex has not been observed due to numerous impurities.

研究分野：イオンビーム

キーワード：原子内包フラーレン

1. 研究開始当初の背景

さまざまな原子を C<sub>60</sub> などのフラーレンの籠の中に閉じ込めた原子内包フラーレンの合成研究が盛んに行われている。周期表の両側にある 1~4 および 18 族の原子は合成しやすく、リチウム原子を内包したフラーレンは太陽電池等の新材料として期待されている。しかしながら、リチウムや窒素など高密度プラズマが容易に生成できる数種類の原子を除いて、材料応用実験に使える程度のまとまった量を合成する手法が確立されていない。また、5~17 族の金属や半導体材料の内包はほとんど報告されていない。

我々は、イオンビーム装置を用いて、鉄内包フラーレンの合成を試みてきた。フラーレン薄膜に鉄イオンビームを照射する方法で合成に成功し、わずか 50 eV のエネルギーで合成できることを明らかにした (Minezaki, Asaji et al. Nuc. Instr. Meth. Phys. Res. B 2013)。しかしながら、収量はきわめて少なく、材料応用実験に向けた量産化が今後の課題となっている。

この結果を踏まえ、本研究ではイオンビーム装置のような高価な装置を使わずに、大量合成に適した簡易的な装置を新たに開発する。フラーレンに照射する金属の高密度プラズマを作ることから始め、大電流金属イオンビームを生成する。そのイオンビームを 50 eV 前後の低エネルギーでフラーレンに照射し、金属内包フラーレンの量産を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、新規材料として期待されている金属内包フラーレンの量産用の合成法および装置の開発を目的とする。プラズマチャンバー壁を加熱するホットウォール法で蒸発温度が 1400 °C 程度までの金属の高密度プラズマを生成し、その金属イオンを低エネルギーのイオンビームとしてフラーレンに照射することで、これまでに合成されていない金属を内包したフラーレンの生成を目標とする。

3. 研究の方法

金属内包フラーレンの合成装置の設計からイオンビームの生成、さらには合成実験へと展開するために、本研究計画では以下の研究項目を実施した。

- (1) 金属の高密度プラズマを生成するためのホットウォールチャンバーを用いた金属内包フラーレン合成装置の設計・製作を行う。
- (2) ホットウォールチャンバー内で金属のプラズマ生成および計測を行う。
- (3) フラーレンに照射する前に、金属イオンビームの電流量の測定を行い、条件の最適化を図る。
- (4) 数種類の材料を選定し、金属内包フラーレンの合成実験を行う。
- (5) 飛行時間型質量分析器を用いて金属内

包フラーレンを分析する。

4. 研究成果

(1) 合成装置の設計・製作

金属内包フラーレンの簡易的、かつ効率的な合成の実現を目指して、ホットウォール型合成装置の設計・製作を行った。図 1 に装置概要および表 1 に仕様を示す。

高温炉内に内径 φ46 mm の石英管またはアルミナ管を設置し、ロータリポンプを用いて真空排気を行う。プラズマ生成用のアルゴンガス等を導入し、13.56 MHz の高周波電源を用いて平行平板型プラズマを生成する。平行平板の電極にはモリブデン等の高融点材料を用いた。

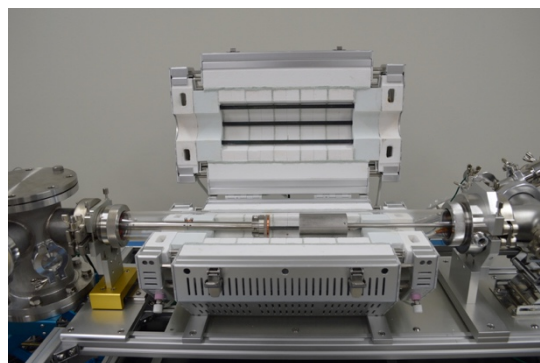
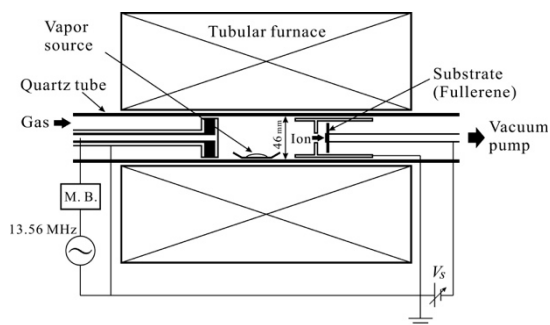


図 1. ホットウォール型合成装置概要

表 1. ホットウォール型合成装置仕様

背圧	< 1Pa (ロータリポンプ)
最大ガス流量	50 sccm
高温炉 内径×長さ	φ 50 mm×260 mm
最高温度	1500 °C
真空容器 材質	石英 or アルミナ
内径	φ 46 mm
高周波電源	13.56 MHz, 300 W
電極間距離	50~100 mm
基板ステージ電圧	0~100 V

(2) 金属プラズマの生成

アルゴンおよび窒素ガスでのプラズマ生成を確認した後、金属の中では比較的蒸気圧の高い亜鉛を用いて金属プラズマ生成実験を行った。図 2 に亜鉛の蒸気圧を示す。13.3 Pa のとき、蒸発温度は約 400 °C である。

石英管内に設置したタングステンボード上に亜鉛の線材 (φ 0.5 mm, 99.99 %) を置き、

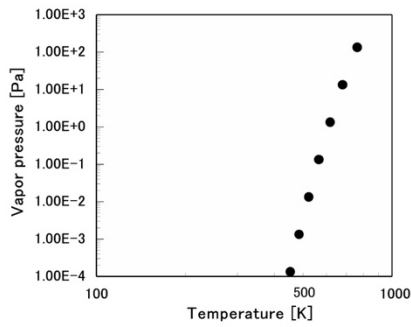


図2. 亜鉛の蒸気圧

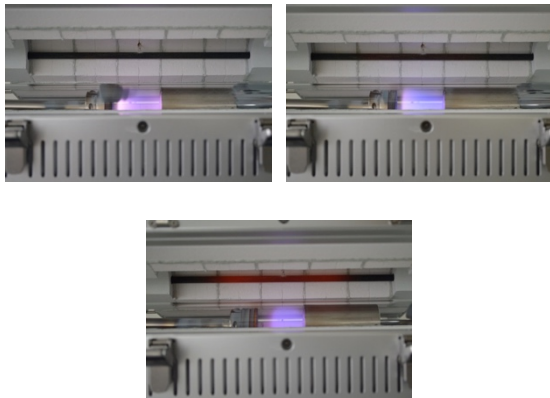


図3. 高温炉内での亜鉛プラズマの生成  
(左上: 310 °C, 右上: 410 °C, 下: 500 °C)

高温炉を 10 分間で 500°Cまで加熱する。300 °Cまで加熱した後、アルゴン 10 sccm を導入し、プラズマを生成する。このときの高周波電力は 20 W とした。

図3は 310 °Cから 500 °Cに管状炉の温度を上げたときのプラズマ発光の変化を示す。500 °Cはアルゴンガスの供給を止めた後の写真である。アルゴンガスを供給しているときは 14 Pa を示しており、300°C付近では赤みがかかった色を示している。400°C程度まで上昇すると、蒸気圧のグラフで示されるように蒸発温度となり、発光色は青く変化している。500°Cに達したあと、アルゴンの供給を止めても放電は持続し、真空計は 4 Pa を示した。本装置はロータリポンプで真空排気を行っているため、水などの不純物も多く、その残留ガスでプラズマが維持されている可能性もあるが、亜鉛蒸気が主の環境で生成されているプ

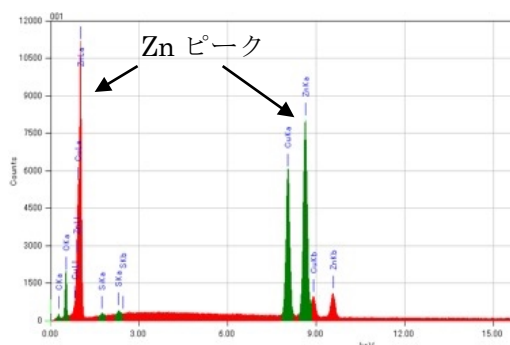


図4. 基板ステージ上の元素分析

ラズマと考えられる。しかしながら、四重極質量分析器等で亜鉛を分析することは好ましくないため、図1に示すイオンをフラーレンに照射するための基板ステージ表面に付着した物質の元素分析を行った。その結果を図4に示す。この結果より、亜鉛が蒸発して基板ステージ上に到達していることが分かり、亜鉛プラズマが生成され、イオンビームとして基板に照射されていると考えられる。

### (3) イオンビームの生成

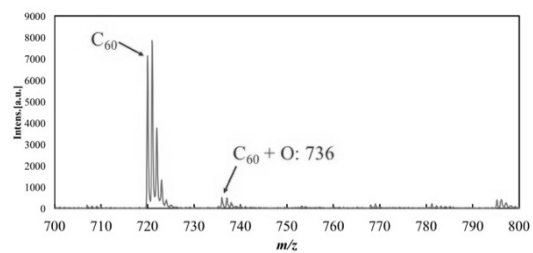
初年度の研究において、窒素プラズマ中からイオンビームを引き出し、40 cm 離れた基板ステージに照射する実験を行った。しかしながら、電界レンズを用いて集束しているにもかかわらず最大 5  $\mu$ A であった。金属プラズマの場合は窒素やアルゴンガスのプラズマの場合に比べて密度が下がることが予想されるため、本研究ではイオンビーム生成の最適化よりも他項目を優先することとし、図1に示されるようにプラズマ生成部の直近に基板ステージを設置する構造とした。

しかしながら、将来的にはフラーレンに照射する不純物をできるだけ減らすために、イオンビームを引き出して質量分離し、特定のイオン種のみを照射できる実験装置が必要と考えられるため、今後、装置の改造を検討していきたい。

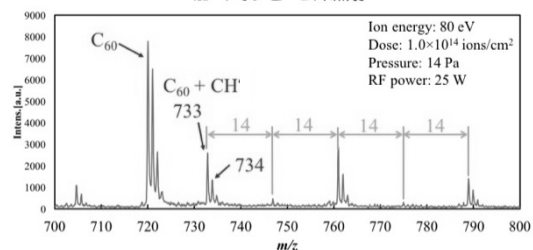
### (4) 金属内包フラーレン合成実験および分析結果

#### ① 窒素内包フラーレン

初期実験として、これまで合成例が報告されている窒素内包フラーレンの合成を試みた。厚さ約 1  $\mu$ m のフラーレン薄膜を蒸着したシリコン基板を基板ステージ上に設置し、そのステージに 100 V までの電圧を印加することで、窒素イオンを照射した。このイオンエネルギーはこれまで合成に成功した鉄内包フ



(a) イオンビーム未照射



(b) 窒素イオンビーム照射

図5. 窒素照射フラーレンの TOF-MS 分析

ーレンの実験結果より、それ以上の高エネルギーは必要ではなく、数十 eV 程度で十分であることが分かっているため、この値を設定した。

そのフラーレン薄膜を時間飛行型質量分析器 (TOF-MS) で分析した結果の一例を図 4 に示す。(a) はイオンビーム未照射のフラーレンであり、同位体を含むピークが 720 付近に見られている。また、大気に曝された際に酸化したとみられるピークも 736 付近に少量観測された。

(b) は窒素イオンビームをイオンエネルギー 80 eV、ドーズ量  $1.0 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> の条件で照射した結果である。28 (または 14) ごとにピークが現れ、窒素が結合していることが分かる。しかしながら、733 にピークがあり、C<sub>60</sub>+N ではなく、C<sub>60</sub> に 13 が加わったものと考えられる。これまでの実験結果から考えると、CH である可能性が高い。

この原因を検討したが、未だ不明であるものの可能性としては次のようなことが考えられる。ロータリポンプを使用しているため、その油から CH が発生している、フラーレンから解離した炭素がチャンパー内に付着している、などである。四重極分析器を用いて、ガス分析を行ったが原因は特定できなかった。これについては、今後、高真空ポンプやドライポンプの採用による真空環境改善、チャンパー内のガス分析、イオンビーム照射位置をプラズマから離すなどによって原因が明確になる可能性はある。

また、もう一つの懸案事項としては、金属プラズマの場合は問題ないが、平行平板型プラズマの場合、分子ガスを用いるとき、例えば N<sub>2</sub> を N に解離する能力は低い。これを改善するためには誘導結合プラズマやマイクロ波プラズマ等の高密度プラズマを用いる必要があると考えられる。

照射エネルギー依存性については、最適値を明らかにするところまで至らなかったが、ドーズ量に関しては  $1 \times 10^{14}$  ions/cm<sup>2</sup> 程度以下にする必要があることは明確であった。実験当初、イオンを多く照射した方が内包の結果が見られるのではないかと考え、長時間照射していたが窒素内包や窒素化合物は全く得られなかった。過去の実験からもその傾向はあったが、1 個のフラーレンに対して 1 個以上イオンを照射すると合成効率が下がると考えられる。

## ② 亜鉛内包フラーレン

次に、亜鉛プラズマを生成し、フラーレン基板にイオンを照射した。この場合、蒸発し、イオン化していない亜鉛原子が基板上に堆積するのを抑えるため、シャッターを設置した。この実験結果については、10 条件で照射したにもかかわらず亜鉛内包や化合物の可能性のあるピークは見られなかった。不純物が多いため、合成量の少ないピークが判別できなかったことも考えられる。今後、さらに条件を

変えて実験を行っていきたい。

## ③ 今後の課題

フラーレンを堆積させた基板にイオンを照射する方法では、表面のフラーレンのみに内包の可能性のあるため合成効率は上がらない。これを改善するためには、基板にフラーレンを堆積させながら、1 個のフラーレンに対し、1 個のイオンが衝突するような条件制御ができる装置に改良していくことが必要と考えられる。

## (5) まとめ

本研究の成果として以下のことが明らかになった。

- ・窒素イオンビームの照射によって、窒素-フラーレンの化合物の合成に成功した。
- ・亜鉛のプラズマ生成に成功し、高温炉を用いて金属プラズマを生成できる可能性を示した。
- ・真空環境の悪い条件でイオンビームをフラーレンに照射した場合、不純物が原因で所望の合成結果が得られないことが分かり、装置の高真空対応およびイオン種の選択照射が重要であることが明らかになった。

本研究は、代表者の異動による装置移設等によって研究はやや遅れたが、金属プラズマ生成および金属イオン照射は可能となり、今後、装置改造とともに様々な金属内包フラーレンの合成に取り組みたいと考えている。

金属内包フラーレンについては、例えばガドリニウムを内包したフラーレンを MRI の造影剤やドラッグデリバリーに使う研究など、着実に応用例は増えている。しかしながら、将来、その大量生産を担うことになる製造方法の研究はあまり進展していないのが現状である。本研究で製作した装置をもとに改善改良を重ね、安価な生産方法を確立していきたいと考えている。

## 5. 主な発表論文等

[学会発表] (計 1 件)

浅地豊久, 金属内包フラーレン合成に向けた金属プラズマの生成, 2015 年真空・表面科学合同講演会, 2015 年 12 月 1 日, つくば国際会議場 (茨城県つくば市)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

浅地 豊久 (ASAJI, Toyohisa)

富山高等専門学校・機械システム工学科・准教授

研究者番号: 70574565