

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 21 日現在

機関番号：32663

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24710095

研究課題名(和文)イオン源プラズマを用いた原子内包フラーレンの生成・分離・表面修飾技術の開発

研究課題名(英文)Development of synthesis, separation, and functionalization techniques of endohedral fullerenes via ion source plasmas

研究代表者

内田 貴司(Uchida, Takashi)

東洋大学・学際・融合科学研究科・准教授

研究者番号：90470343

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：イオン源プラズマおよびそのイオンビームを用いて、1台の装置で実行可能な原子内包フラーレン生成・分離・表面修飾技術の開発を行い、フラーレン薄膜に対する低エネルギーイオンビーム照射による鉄原子内包フラーレン生成や水酸基による表面修飾を実験的に検証した。今後、応用研究等への展開へ重要となる原子内包フラーレンの効率的生成・表面修飾に対して新たな知見を与えた。

研究成果の概要(英文)：We developed the techniques of synthesis, separation, and functionalization of endohedral fullerenes by means of ion source plasmas and ion beams. We investigated the synthesis of endohedral Fe-fullerenes, and the functionalization of fullerenes with hydroxyl groups by low-energy ion beam irradiation methods. Our development is promising for improving the efficiency of the synthesis and functionalization processes of endohedral fullerenes.

研究分野：ナノテクノロジー

キーワード：フラーレン イオン源プラズマ 原子内包フラーレン 電子サイクロトロン共鳴

1. 研究開始当初の背景

原子内包フラーレンはフラーレンの“籠”の中に原子が入った分子で、フラーレンの発見当初からその構造や性質の特異性により、基礎、応用の両面で盛んに研究されている物質である。一般的にレーザー蒸発法やアーク放電法といったフラーレン自体をつくる方法を応用し、比較的大きいフラーレン(C₆₂やC₈₄など)にLa、Y、Sc、Gdなどさまざまな原子が内包されている。最近では、新しい手法として化学的処理や、プラズマを用いた生成手法(以下、プラズマ法)が提案されている。プラズマ法は内包したい原子のプラズマをつくりC₆₀固体に対してそのプラズマを照射することで強制的にC₆₀の中に原子を押し込めて内包フラーレンをつくる方法であり、特にLi内包C₆₀の生成で従来法の約数百万倍の合成効率を達成しており、一台の装置で1時間当たりLi内包C₆₀数十mgを生成できるレベルに達している。複数ある生成法の中でプラズマ法は特に高効率な手法と考えられている。

しかしながら、原子内包フラーレンはかなり多くの副生成物とともに得られるため、分離のプロセスは不可欠である。また、応用研究に用いる際には原子内包フラーレンの表面修飾が必要な場合が多く、さらに複雑で多くのプロセスを経て、応用研究に使用可能な試料が得られる。これまで分離および表面修飾には湿式の化学的手法のみが用いられている。このようなことから現状では、基礎・応用研究を行うために必要な高純度原子内包フラーレン試料は微量しか得られず、かつ高価である。基礎・応用の両面で研究を進展させるためには、生成法のさらなる発展と、分離・表面修飾までを考えた新しいプロセス技術の開発が必要である。

我々はプラズマを用いた方法の生成効率の高さに着目し、生成プロセスとさらに分離プロセスや表面修飾プロセスなどを組み合わせて一連のシステムとして構築し、より高効率で原子内包フラーレンの生成、分離、表面修飾までを行いたいと考えてきた。これまでに、イオン源プラズマを用いた生成・分離システムについて研究開発を行ってきた。我々が開発した装置は電子サイクロトロン共鳴(ECR)イオン源とビームラインとで構成されている。一般的なECRイオン源の特徴は磁場による電子の閉じ込めにより低圧力でも安定してプラズマを維持できるということと高エネルギー電子による多価イオンの生成である。我々は磁場による閉じ込め効果に着目し、ECRイオン源部でフラーレンと内包したい原子のガスとの混合プラズマを生成し、その中でイオン-イオンもしくはイオン-中性粒子の衝突反応により原子内包フラーレンを生成したいと考えている。そしてその生成物イオンをイオンビームとして取り出し、分析磁石による質量分離で副生成物と分離し、イオンビーム減速により基板上

に原子内包フラーレンを回収するということを考えてきた。上記の生成・分離・回収について特に磁気共鳴撮像(MRI)法の造影剤への応用が期待できる鉄内包フラーレンをターゲット物質として研究を進めてきた。これまでに基本的な装置製作と予備実験(フラーレンプラズマの生成と鉄プラズマの生成、およびそれらの質量分離、イオンビーム減速によるフラーレンイオンの基板上への堆積)を行っている。

2. 研究の目的

これまで研究してきた、プラズマを用いた原子内包フラーレンの生成・分離プロセスを進展させ表面修飾プロセスを新たに開発し、一連のシステムとして構築することを本研究の目的とした。目的達成ための本研究の課題を、以下3点設定した。

- (1)、ECRイオン源プラズマ中での鉄内包フラーレンの生成・分離・回収の実証
- (2)、プラズマ/イオンビーム処理による鉄内包フラーレンの表面修飾技術の構築
- (3)、イオンビーム減速照射-C₆₀堆積同時処理システムの開発

3. 研究の方法

- (1)、ECRイオン源プラズマ中での鉄内包フラーレンの生成・分離・回収の実証

ECRイオン源およびそのビームラインを用いて、鉄-C₆₀混合プラズマおよびアルゴン-C₆₀混合プラズマを生成し、その中で鉄内包フラーレンもしくはアルゴン内包フラーレンが生成されるかを検討した。鉄、アルゴンおよびフラーレンそれぞれの蒸気供給量、マイクロ波周波数、マイクロ波電力、磁場強度を実験パラメータとし、イオンビームの質量分離で鉄やアルゴンとC₆₀やそれ以外のC₆₀に由来するC₆₀の子イオン(C₅₈やC₅₆、C₅₄等)との組み合わせで考えられる鉄内包もしくはアルゴン内包フラーレン種の質量を調べた。さらにプラズマチャンバー中に堆積される物質を質量分析により調べた。

- (2)、プラズマ/イオンビーム処理による鉄内包フラーレンの表面修飾技術の構築

フラーレン薄膜にプラズマもしくはイオンビーム照射を行うことでフラーレン分子表面を修飾する技術を構築した。表面が水酸基で修飾されたフラーレンを得るため、プラズマによる表面修飾においては新規にプラズマ源を設計製作し、水蒸気プラズマによりフラーレン薄膜を処理し、処理後の薄膜をレーザー脱離イオン化質量分析と水の接触角分析により調べた。また、イオンビームによる表面修飾手法も同時に検討した。これはフラーレン薄膜に低エネルギーイオンビームを照射し表面修飾するもので、本研究ではOHイオンビームを種々のエネルギー、ドーズ量で照射し、前述のプラズマ処理手法と同様にレーザー脱離イオン化質量分析と水の接触

角分析により照射後の薄膜について調べた。

(3)、イオンビーム減速照射-C₆₀ 堆積同時処理システムの開発

前述のイオン源プラズマ中での原子内包フラレン生成手法の構築と併せて、同 ECR イオンビーム装置を用いて、フラレン堆積と低エネルギーイオンビーム照射を同時併行できる、イオンビーム減速照射-C₆₀ 堆積同時処理システムを設計製作し、イオンビーム減速特性、フラレン堆積レート等の基礎特性を調べた。

4. 研究成果

(1)、ECR イオン源プラズマ中での鉄内包フラレンの生成・分離・回収の実証

ECR イオン源およびそのビームラインを用いて、鉄 - C₆₀ 混合プラズマおよびアルゴン - C₆₀ 混合プラズマを生成し、ビームライン中の質量分析器により混合プラズマ中のイオン種を調査した。結果として、アルゴン - C₆₀ 混合プラズマにおいては、アルゴン原子と C₆₀ 分子の和の質量のイオンを確認出来た。しかしながら、検出量は非常に微量で、その和質量分子の回収を考慮すると、約 1000 倍の検出量が必要だと考えられた。また、検出量の飛躍的向上にはアルゴン供給量の増やすことが有効である実験の結果が得られたが、そのためには ECR イオン源の真空排気系やガス供給系の装置的改良が必要である。

鉄 - C₆₀ 混合プラズマについては、鉄原子と C₆₀ 分子の和の質量のイオンを確認することはできなかった。これは鉄蒸気供給の際に鉄や C₆₀ 以外の不純物蒸気が鉄や C₆₀ よりもかなり多量に生成されたためだと考えられる。鉄 - C₆₀ 混合プラズマによる鉄原子内包 C₆₀ 生成には高純度な鉄蒸気の供給源の開発が重要となることがわかった。

(2)、プラズマ/イオンビーム処理による鉄内包フラレンの表面修飾技術の構築

プラズマによる表面修飾においては新規に 2.45GHz ダイポールアンテナ型プラズマ源を設計製作した。このプラズマ源をイオンビームライン末端に設置し水蒸気プラズマによりフラレン薄膜を処理した。この処理によりフラレン薄膜表面の水の接触角の減少が確認できた。さらに OH イオンビームを種々のエネルギー、ドーズ量でフラレン薄膜に照射し、レーザー脱離イオン化質量分析と水の接触角分析により照射後の薄膜について調べた結果、図 1 に示す通り照射 OH イオンビームエネルギーが 50 eV、照射ドーズが 3×10^{14} ion/cm² の時に C₆₀ 薄膜表面の水の接触角の顕著な減少が観察できた。照射ドーズが 3×10^{13} ion/cm² の場合も未照射 C₆₀ 薄膜表面に比べ、水の接触角のわずかな減少が観察された。C₆₀ 分子の面密度と照射ドーズから 1 個の C₆₀ 分子に対して、 3×10^{13} ion/cm² の場合 1 個の OH イオンが、 3×10^{14} ion/cm² の場

合は 10 個の OH イオンが照射されている計算であり、より高い照射ドーズの場合に、C₆₀ 分子表面が複数の OH 基により修飾されていることを示唆している。

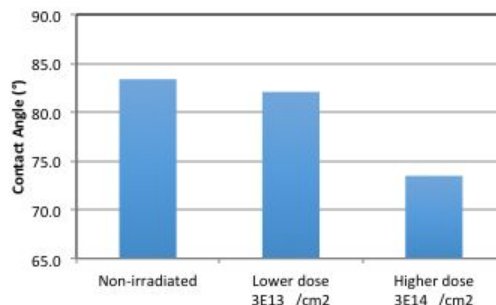


図 1 未照射および OH イオンビーム照射した C₆₀ 薄膜表面における水の接触角。

(3)、イオンビーム減速照射-C₆₀ 堆積同時処理システムの開発

図 2 に示すイオンビーム減速照射-C₆₀ 堆積同時処理システムを設計製作した。このシステムはビーム制限電極、二次電子抑制電極、減速電極、回転試料台、C₆₀ オープンで構成される。ビーム制限電極および C₆₀ オープンは接地し、二次電子抑制電極、減速電極および回転試料台には高電圧を印加することで、入射したイオンビームを減速できる。また、試料台を回転することで C₆₀ の堆積と鉄イオンビーム照射を同時かつ連続で行うことができる。

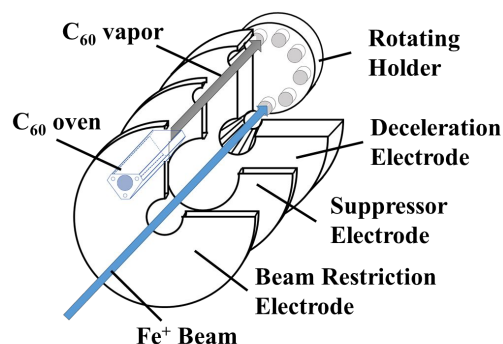


図 2 イオンビーム減速照射-C₆₀ 堆積同時処理システムの模式図。

本研究では、C₆₀ オープンの基礎特性として堆積レートを調べ、オープン温度約 390 で、約 1nm/min の堆積レートを得た(図 3)。これは 1 分間に C₆₀ 分子がおおよそ 1 層堆積されることに対応する。

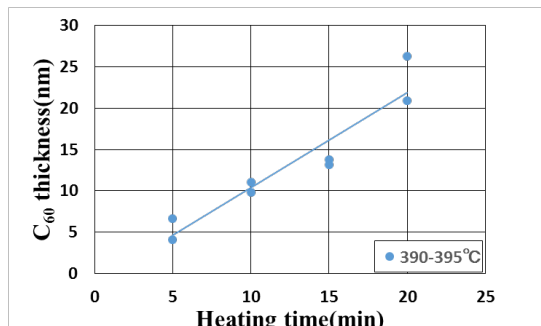


図 3 C₆₀ オープンによる C₆₀ の堆積レート。

また、ビーム減速の評価として、5keV 鉄イオンビームを用いて、減速電極および回転試料台に高電圧を印加し鉄イオンビームを減速し、回転試料台に照射した。印加する電圧を変化させ(すなわち回転試料台に照射されるイオンビームエネルギーを変化させ)各電極の電流値を計測した。図4にイオンビームもしくは二次電子電流値のイオンエネルギー依存性を示す。最も重要な照射試料への電流値(I_s)は5000eVイオンエネルギー(未減速ビーム)では約250nAであったが、イオンエネルギーが100eV以下ではイオンエネルギーの減少とともに試料への照射電流値も減少した。一方減速電極電流値(I_D)と制限電極電流値(I_C)はイオンエネルギー50eV以下では増加することから、これらの変化は減速電界によるビームの発散やリターンによると考えられる。二次電子抑制電極電流値(I_{SP})はほぼ0nAであった。したがって、本研究で製作したシステムは50eV程度までの減速を行えることがわかった。

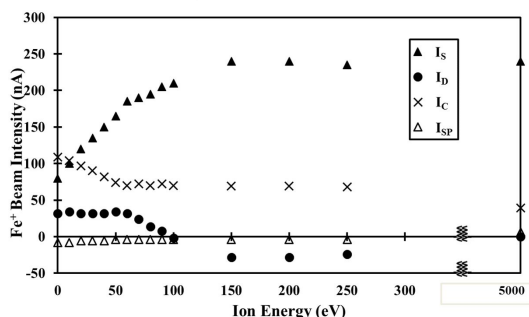


図4 各電極におけるイオンビームもしくは二次電子電流値のイオンエネルギー依存性。

本研究で開発した表面修飾手法やイオンビーム減速照射-C₆₀堆積同時処理システムを用いることで、原子内包フラーレンのより効率的な生成や表面修飾が可能となると考えている。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

Status of the Bio-Nano electron cyclotron resonance ion source at Toyo University, 内田貴司ほか10名(1番目), Review of Scientific instruments, 査読有, 第85巻, 02C317, 2014年, DOI: 10.1063/1.4862212.

Synthesis of endohedral iron-fullerenes by ion implantation, 峰崎英和・石原聖也・内田貴司ほか7名(3番目), Review of Scientific instruments, 査読有, 第85巻, 02A945, 2014年, DOI: 10.1063/1.4850756.

A study on prevention of an electric discharge at an extraction electrode of an electron cyclotron resonance ion source for cancer

therapy, 岸井保人・川崎・北川敦史・村松正幸・内田貴司, Review of Scientific instruments, 査読有, 第85巻, 02A506, 2014年, DOI: 10.1063/1.4852217.

Fullerene-rare gas mixed plasmas in an electron cyclotron resonance ion source, 浅地豊久・大葉常之・内田貴司ほか8名(3番目), Review of Scientific instruments, 査読有, 第85巻, 02A936, 2014年, DOI: 10.1063/1.4847255.

Experiments with biased side electrodes in electron cyclotron resonance ion sources, アルネドレンチェ・北川敦志・内田貴司・ラクツリチャード・ピリサンドール, Review of Scientific instruments, 査読有, 第85巻, 02A921, 2014年, DOI: 10.1063/1.4827309.

Synthesis of Fe-C₆₀ complex by ion irradiation, 峰崎英和・大島康介・内田貴司ほか8名(3番目), Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 査読有, 第310巻, 18-22, 2013年, DOI: 10.1016/j.nimb.2013.05.015.

[学会発表](計11件)

内田貴司, Introduction to carbon nanomaterials and the lectures at the Graduate School of Interdisciplinary New Science, Toyo University - JEOL visit program at Sultan Qaboos University, 招待講演, 17th September 2014, Muscat (Sultanate of Oman).

石原聖也, 内田貴司, 吉田善一, 鉄イオン照射による鉄内包フラーレンの生成と高速液体クロマトグラフィによる分析, 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 17a-PB1-7, 北海道大学(北海道札幌市), 2014年9月17日.

内田貴司, Introduction to carbon nanomaterials, 1st International Seminar on Application of Bio-Nano Technology in Medicine, 招待講演, 16th September 2014, Riyadh (Kingdom of Saudi Arabia).

Takashi Uchida, Synthesis of endohedral Ar-fullerene in an electron cyclotron resonance ion source, The 60th JSAP Spring Meeting, 29p-B9-8, Kanagawa Institute of Technology (神奈川県厚木市), 2013年3月29日.

浅地豊久, 大葉常行, 内田貴司, 峰崎英和, 大島康輔, 村松正幸, Biri Sandor, 北川敦志, 加藤裕史, 吉田善一, ECRイオン源におけるフラーレン

プラズマへの希ガス混合効果, 第 60 回応用物理学会春季学術講演会, 27p-PA4-2, 神奈川工科大学 (神奈川県厚木市), (2013 年 3 月 27 日).
内田貴司, 大島康介, 峰崎英和, Racz Richard, Biri Sandor, 村松正幸, 北川敦志, 加藤裕史, 吉田善一, 原子内包フラーレン生成用 ECR イオン源装置の開発(III), 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 13a-E1-1, 愛媛大学 (愛媛県松山市), (2012 年 9 月 13 日).

峰崎英和, 大島康輔, 内田貴司, 村松正幸, 浅地豊久, 北川敦志, 加藤裕史, Sandor Biri, 吉田善一, イオン注入法による鉄内包フラーレンの生成(IV), 2012 年秋季第 73 回応用物理学会学術講演会, 11p-E1-5, 愛媛大学 (愛媛県松山市), (2012 年 9 月 11 日).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

内田 貴司 (UCHIDA, Takashi)
東洋大学・学際・融合科学研究科・准教授
研究者番号: 90470343

(4) 研究協力者

岸田 健嗣 (KISHIDA, Kenji)
東洋大学・理工学部・生体医工学科

石原 聖也 (ISHIHARA, Seiya)
東洋大学大学院・学際・融合科学研究科

大島 康輔 (OSHIMA, Kosuke)
東洋大学大学院・工学研究科

峰崎 英和 (MINEZAKI, Hidekazu)
東洋大学大学院・工学研究科

吉田 善一 (YOSHIDA, Yoshikazu)
東洋大学・理工学部・生体医工学科・教授
研究者番号: 50273032

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

村松 正幸 (MURAMATSU, Masayuki)
放射線総合医学研究所・物理工学部
研究者番号: 10626419

北川 敦志 (KITAGAWA, Atsushi)
放射線総合医学研究所・物理工学部
研究者番号: 40280739

加藤 裕史 (KATO, Yushi)
大阪大学・工学研究科・准教授
研究者番号: 40224547

ドレンチェ アルネ (DRENTJE, Arne)
放射線医学総合研究所

ラクツ リチャード (RACZ, Richard)
Institute of Nuclear Research,
Hungarian Academy of Science

ビリ サンドール (BIRI, Sandor)
Institute of Nuclear Research,
Hungarian Academy of Science