

2013 年度

東洋大学審査学位論文

原子内包フラーレン生成用 ECR イオン源装置の開発

工学研究科機能システム専攻博士後期課程

3 年 46A0100001 峰崎 英和

目次

1章 序論	1
1-1. はじめに	1
1-2. フラーレンの医療応用	2
1-3. 本研究の目的	3
1-4. 本論文の構成と概要	3
2章 原子内包フラーレン	5
2-1. 原子内包フラーレンの生成法	7
2-1-1. レーザー蒸発法	7
2-1-2. アーク放電法	8
2-1-3. イオン注入法	9
2-1-4. プラズマシャワー法	10
2-1-5. 混合プラズマ法	11
2-1-6. 有機合成法	12
2-1-7. 原子内包フラーレン生成法まとめ	13
2-2. フラーレンの内包シミュレーション	14
2-2-1. C ₆₀ への N の内包シミュレーション	14
2-2-2. C ₆₀ への Xe の内包シミュレーション	16
2-2-3. C ₆₀ への Ni の内包シミュレーション	18
2-2-4. フラーレンの内包シミュレーションまとめ	20
2-3. まとめ	20
3章 原子内包フラーレン生成用 ECR イオン源装置	21
3-1. Bio-nano ECR イオン源装置	21
3-1-1. ECR イオン源の原理	23
3-1-2. イオン源	27
3-1-3. 引出系	30
3-1-4. 分析系	32
3-1-5. 照射系	33
3-2. イオンビーム特性	40
3-2-1. Ar イオンビーム特性	40
3-2-2. Ar イオンビームのマイクロ波電力依存性	42

3-2-3. Ar イオンビームのガス流量依存性	43
3-2-4. Ar イオンビームの電極間距離依存性	44
3-2-5. N ₂ イオンビーム特性	45
3-2-6. Fe イオンビーム特性	46
3-2-7. 減速電圧印加時の電流値測定	48
3-3. まとめ	51
4 章 原子内包フラーレンの生成	52
4-1. N@C ₆₀ の生成	52
4-1-1. 実験方法	52
4-1-2. LDI-TOF-MS による表面分析	60
4-1-3. HPLC による分析	63
4-2. Fe@C ₆₀ の生成	66
4-2-1. 実験方法	66
4-2-2. LDI-TOF-MS による表面分析	67
4-2-3. HPLC による分析	75
4-2-4. 考察	78
4-3. まとめ	80
5 章 結論	81
参考文献	83
謝辞	86
業績リスト	88

1 章 序論

1-1. はじめに

近年、医療、電子、工学等の産業においてナノテクノロジーの研究が盛んに行われている。その中で特に注目されているのがナノカーボンの分野である。ナノサイエンスやナノテクノロジーのフロント・ランナーと言われているナノカーボンは、電子デバイス、燃料電池、パネルディスプレイ材料、ガス吸着あるいは磁気共鳴撮像法(MRI)の造影剤等への幅広い応用・実用化研究が行われている[1-17]。また、ナノカーボンの研究は広範囲にわたり、その中で密接に関連するフラーレンやカーボンナノチューブの研究開発が急激に発展してきた。フラーレンは誘導体の形成や、原子や分子を内包の可能である。特に内包フラーレンは、現在までに金属や非金属原子または分子の内包のための研究がされている[18-22]。フラーレンは、グラファイト、ダイヤモンドに次ぐ炭素同素体の総称であり、5員環と6員環で構成されている球状物質である。フラーレンは球状構造の内部が中空になっており、様々な原子や分子を内包することによりその原子特有の性質を得ることができる。特に強磁性金属を内包したフラーレンは、その特性からマイクロ波過熱治療や、MRIの造影剤等医療分野での応用が期待されている。

原子内包フラーレンは現在までに様々な手法で生成されている。小松らは、高温・高圧のヘリウム嫌気下でフラーレンに構造的な欠陥を作製し、そこで水素を押し込こんで欠陥を修復することにより水素内包フラーレンの生成を行っている[18]。また、渡辺らはフラーレン薄膜にキセノンイオン注入を行うことによりキセノン内包フラーレンの生成を行った[19]。さらに、Biriらはフラーレンと窒素のプラズマを生成し、プラズマ中で起こるイオン衝突によって窒素内包フラーレンの生成を行った[20]。その他、アーク放電法[21]やレーザー蒸発法[22]などの手法で内包フラーレンの生成が行われている。しかし、これらの方法では内包フラーレンの生成量が少ないということや、特定の原子種の内包しか確認されていないという問題があり、現状の原子内包フラーレン生成装置では課題の解決が困難になっている。それゆえ課題を解決するために新たな原子内包フラーレン生成用の装置の開発が必要となってくる。

1-2. フラーレンの医療応用

MRI は、現在の医療診断を支える非常に重要な手法である。非破壊的に体内を診断することができて、人体の様々な部位に対して非常に効果的な診断方法が可能であり、X線被ばくなどの危険性なく、画像化しにくい部位や代謝過程にかかわる情報を得ることも可能である。しかしながら、体内の水プロトンの緩和時間により画像化する MRI 診断では、特定の部位やその状態によっては、解像度が非常に低いために、不鮮明な像しか得られない場合がある。このような場合、解像度を高くするために、MRI の造影剤が使用される。現在、MRI の造影剤としてはガドリニウム(Gd^{3+})錯体を使用した Gd-ジエチレントリアミン 5 酢酸 (DTPA) が使用されている。しかしながら、この造影剤は血管貯留性が低いため、抽出時に血管に多量に投与した場合には、副作用があるとされている。そのため、人体への生体適合性がある造影剤の開発が必要不可欠となっている。

そこで注目されているのが金属原子やイオンを内包した金属内包フラーレンである。金属内包フラーレンは、金属原子やイオンが閉じ込められた状態なために人体への害もほとんどないと考えられている。現在では、磁気異方性が強い Gd^{3+} を内包したフラーレン ($Gd@C_{82}$) は従来の造影剤の 10 倍以上の造影能をもつことが報告されている [24]。血液投与でも Gd 内包フラーレンは高いコントラストを示すとされており、血管造影剤としても期待されている。また、水溶性高分子のポリエチレングリコール修飾された金属内包フラーレンの技術を用いることにより標的となる腫瘍への造影剤になることもわかっている [23]。最近では、Gd 内包フラーレンを使用したマウスの実験が行われており、今のところ病変への特異性は、認められていない [25]。しかしながら造影剤として、Gd を投与するとき、それ自身を錯体にして使用しないとそれ自身が毒性を持つなど、Gd は人体への生体適合性といった面での危険性が危惧されている。Gd はフラーレンへ内包された場合には毒性が低いことが報告されている [26]。しかしながら、Gd は高次フラーレンのような歪んだ構造をしているものにしか内包されていないため、体内で壊れてしまった場合に Gd 体内に流出してしまう恐れがあると考えている。また現在までで、マウスに対してのみの投与実験の結果しか得られておらず、人体への投与例はない。そこで、鉄を内包したフラーレン (C_{60}) が注目されている。 C_{60} へ鉄原子を内包することができれば人体への影響が少ない MRI の造影剤として応用できるのではないかと期待されている。MRI の造影剤としては通常常磁性をもつ物質が使用されている。鉄は血液の成分であるために、生体適合性といった面で Gd より優れていると考え、体内で流出しても人体への危険がないものが作れると考えられる。しかしながら、鉄原子のフラーレンへの内包は現在までのところ確認されていない。我々は、鉄内包フラーレン

(Fe@C₆₀)の生体適合性に注目し、C₆₀ 薄膜への Fe⁺照射をすることにより、Fe@C₆₀ の生成を行った。

1-3. 本研究の目的

本研究では、鉄原子の C₆₀ への内包を目標としている。それゆえ、Fe@C₆₀ 生成の課題を解決するために、Fe@C₆₀ を衝突反応により生成できる装置の開発を目的としている。衝突反応による内包フラーレンの生成方法として、プラズマ中での内包対象のイオンとフラーレンイオンの衝突による生成方法やフラーレン蒸気に内包対象イオンを照射する生成方法があげられる。1つは、プラズマ中での生成方法の場合、鉄やフラーレンの蒸気量が少ないためにプラズマ中での衝突頻度が極端に低いという課題がある。また、フラーレン蒸気に鉄イオンビームを照射する方法では、フラーレンの蒸気に対して鉄イオンビームを低エネルギーで照射した場合、蒸気に対しての照射量(ドーズ量)が少なくなり衝突頻度が極端に低いという課題がある。そこで我々は新たな手法として、あらかじめ C₆₀ の薄膜を生成し、ビーム減速器を用いて減速した Fe⁺ビームを C₆₀ 薄膜に照射し Fe@C₆₀ の生成を行った。ビーム減速器を用いることにより、高エネルギーで引出したビームを低エネルギーまで減衰させてもイオンの照射量が減少しないという利点がある。また、あらかじめ用意した C₆₀ 薄膜へ Fe⁺ビーム照射を行うことにより、C₆₀ に対して Fe⁺ビームの衝突頻度を高くできる。また上記の方法を用いれば、照射時の運動エネルギーや照射量をコントロールすることができる。また、イオン注入法による鉄内包フラーレン生成の課題として、内包させるために必要なエネルギーや薄膜への適切なドーズ量もわからない点が挙げられる。また、生成物ができたとしても分子の構造がわからないという問題がある。そのため、本研究では、鉄イオンビーム照射時にイオンエネルギーとドーズ量を変化させ様々な条件での照射を行い、質量分析を行うことに、内包に適切なイオンエネルギーとドーズ量が調べられると考えている。また、生成物を高速液体クロマトグラフィにより分離と分取を行うことにより、その構造の評価を行う。

1-4. 本論文の構成と概要

第1章では、フラーレンの研究背景とその医学応用研究を述べるとともに本研究の目的について述べる。第2章では、原子内包フラーレンの生成方法を述べるとともに、各生成方法の特徴およびそのシミュレーションについて述べる。第3章では、本研究で使用した Bio-nano ECR イオン源装置の構成を述べるとともに、様々なイオンビームの特性について述べる。第4章では、N⁺ビーム照射に

よる N@C_{60} の生成と Fe^+ ビーム照射による Fe@C_{60} 生成を行うとともに、質量分析によって検出されたピークのイオンエネルギー依存性やドーズ量の依存性について述べ、また高速液体クロマトグラフィによる構造評価を行う。第 5 章では、本研究のまとめを述べるとともに今後の課題について述べる。

2章 原子内包フラーレン

本章では、原子内包フラーレンの性質を述べるとともに、様々な原子内包フラーレンの生成法を述べ、様々な原子の内包シミュレーションを述べる。

フラーレンの内部には、球状の空間がある。この空間は炭素の電子雲で取り囲まれており完全な真空であるために、Fig.2.1 に示す通り原子をそのままの状態の内包することができる。現在、様々なところで原子内包フラーレン生成のための研究が行われている[18-22]。Fig.2.2 に今までに内包されている原子種を示す。Fig.2.2 に示すように、金属原子やガス原子といった様々な原子の内包が報告されている[27]。その中で金属原子を内包したフラーレンは、もっとも注目されている物質の1つである。なぜなら、金属内包フラーレンは電子構造的および材料物性的に非常に興味深い性質を示すからである。金属原子を内包したフラーレンは内包原子が周囲の炭素原子から電子を奪うことで金属原子が負にフラーレンが正に帯電する。このため半導体としての性質や超電導性など金属原子内包フラーレン特有の物性を示すと考えられており、機能性材料の開発という点からも注目されている[5]。例えば、Gd を内包したフラーレンが、その磁気特性から MRI の造影剤への応用や超音波や電磁波によるがん治療への医学的な応用が期待されている[28]。Li を内包したフラーレンは、その極性から単分子スイッチやメモリーとしての物理学的な応用が期待されている[29, 30]。その他、非金属原子を内包したフラーレンの生成も報告されている。非金属内包フラーレンでは、 ^{133}Xe のような放射性同位体を内包したフラーレンは放射線を放出することから放射線治療への応用が[19]、窒素原子を内包したフラーレンは、不対電子をもつ窒素原子がスピンを維持したまま内包されることにより特異なスピン特性を示し量子コンピュータへの応用が期待されている[31]。

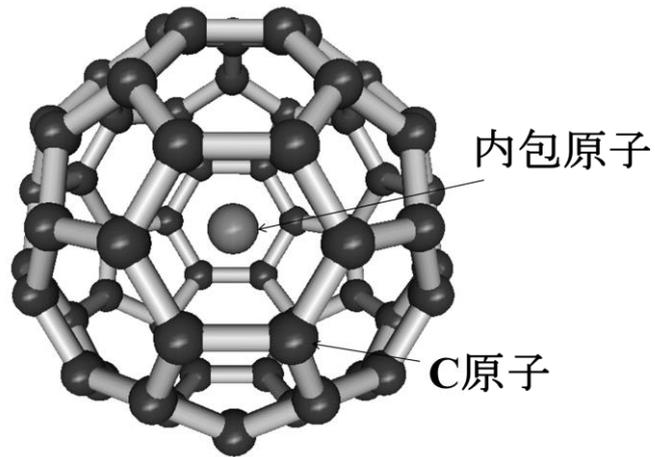


Fig.2.1 原子内包フラーレン概略図

1	2												13	14	15	16	17	18
H														C	N			He
Li																		Ne
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12							Ar
	Ca	Sc	Ti															Kr
	Sr	Y	Zr															Xe
	Ba		Hf															

La	Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	Th		U	Np		Am								

Fig.2.2 今までにフラーレンへ内包が確認されている原子種. 赤字が非金属, 青字が金属[27]

2-1. 原子内包フラーレンの生成法

原子内包フラーレンは、現在までで様々な方法により、生成が確認されている。その代表的な生成方法としてレーザー蒸発法、アーク放電法、イオン注入法、プラズマシャワー法、混合プラズマ法、有機合成法等があげられる。以下に、これらの原子内包フラーレンの生成方法とその特徴を記す。

2-1-1. レーザー蒸発法

Smalley らは La_2O_3 粉末とグラファイト粉末を熱処理し固めたものを使用し、レーザー蒸発で La 内包フラーレンの生成を行った[22]。Fig.2.3 にレーザー蒸発法による原子内包フラーレン生成の概略図を示す。石英管を用いて $1200\text{ }^\circ\text{C}$ に加熱した不活性ガス(アルゴン、ヘリウム)を流し、試料を石英管の中心に置きそれにレーザー(Nd : YAG レーザー)を照射し、蒸発させ、石英管に付着した堆積物をフーリエ変換イオンサイクロトロン共鳴質量分析計(FT-ICR-MS)より測定した。その結果として、 $\text{La}@\text{C}_{82}$ の質量をもつピークを確認することができ、内包フラーレンが生成できたとされている。この方法は、原子内包フラーレンの生成効率が低いという特徴がある。

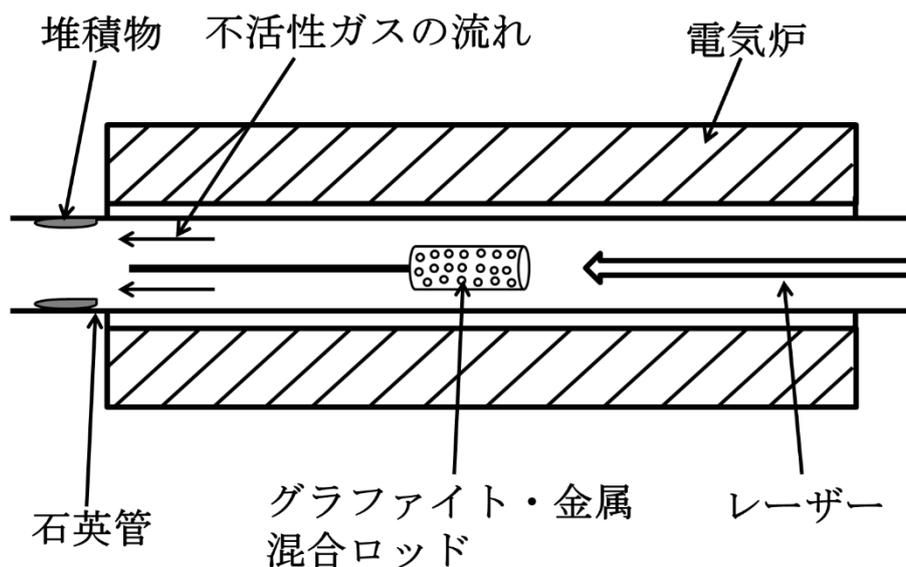


Fig.2.3 レーザー蒸発法による原子内包フラーレン生成の概略図

2-1-2. アーク放電法

篠原らは Y_2O_3 粉末とグラファイト粉末を熱処理し固めたものを使用し、アーク放電により、Y 内包フラーレンの生成を行った。Fig.2.4 にアーク放電法による原子内包フラーレン生成の概略図を示す。その方法として、He 嫌気下で固めた粉末を 220 A の直流放電を起こすことにより生成されたススを溶媒(ベンゼン、トルエン等)に溶かし溶液を作製し、それをレーザー脱離飛行時間型質量分析(LDI-TOF-MS)と電子スピン共鳴(ESR)用いることによって $Y@C_{82}$ が生成されたことを確認した[21, 22]。この方法は、レーザー蒸発法同様に混合ロッドを用いて内包フラーレンを生成しているが、レーザー蒸発法と比較して内包フラーレンの生成効率では劣るが、その特徴として短時間にグラム量の原料のススを簡単に得られるという特徴がある。

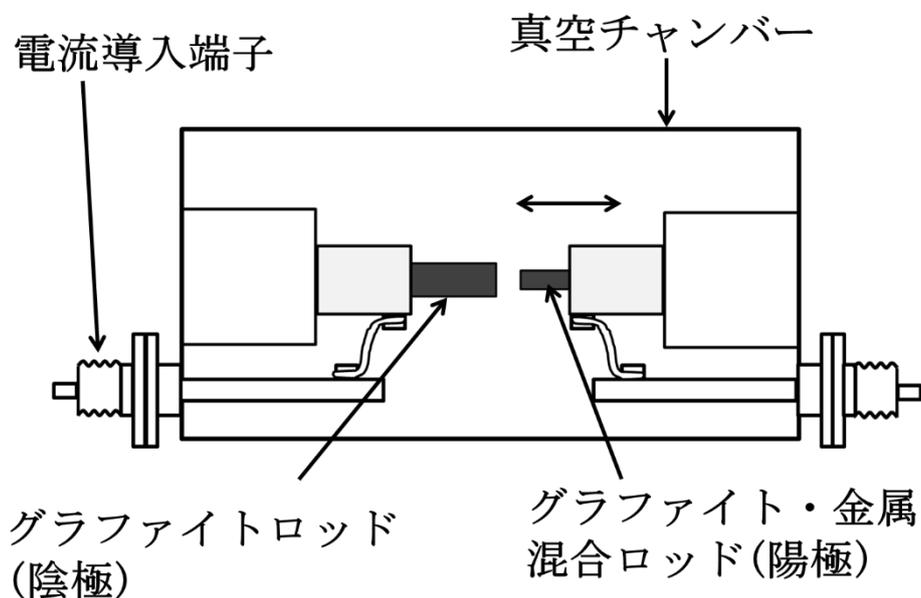


Fig.2.4 アーク放電法による原子内包フラーレン生成の概略図

2-1-3. イオン注入法

Fig.2.5 にイオン注入法による原子内包フラーレン生成の概略図を示す。Anderson らは Li^+ と Na^+ イオンを用いて C_{60} 蒸気に対してそれらのイオンビームを衝突させ、磁場型質量分析計によって $\text{Li}@\text{C}_{60}$, $\text{Na}@\text{C}_{60}$ が生成されたことを確認している[32]。しかしながら、この方法では収量が足らず詳細な構造の分析をすることが難しかった。その後、Campbell らは前記の方法よりスケールアップした C_{60} 薄膜に対して Li^+ と Na^+ をそれぞれ照射し、実験を行った[33]。スチール基板に蒸着された C_{60} 薄膜に任意の電圧を印加し、運動エネルギーが制御されたイオンビームを照射した。結果として、一定量の $\text{Li}@\text{C}_{60}$ と $\text{Na}@\text{C}_{60}$ を生成することができたが、この方法も収取量が μg と分析可能な量を得ることができなかった。これら課題を踏まえて畠山らの基礎研究を元に[34]、イデアルスター社が Li イオンプラズマを用いて、気相中でフラーレンと反応させることにより $\text{Li}@\text{C}_{60}$ を生成し収量の向上に成功することができた。この方法は、フラーレンへ原子を衝突させるときの運動エネルギーの制御が容易であるという点や、その他の方法では金属や非金属原子の内包例が少ない C_{60} や C_{70} への内包が可能であるという特徴がある。

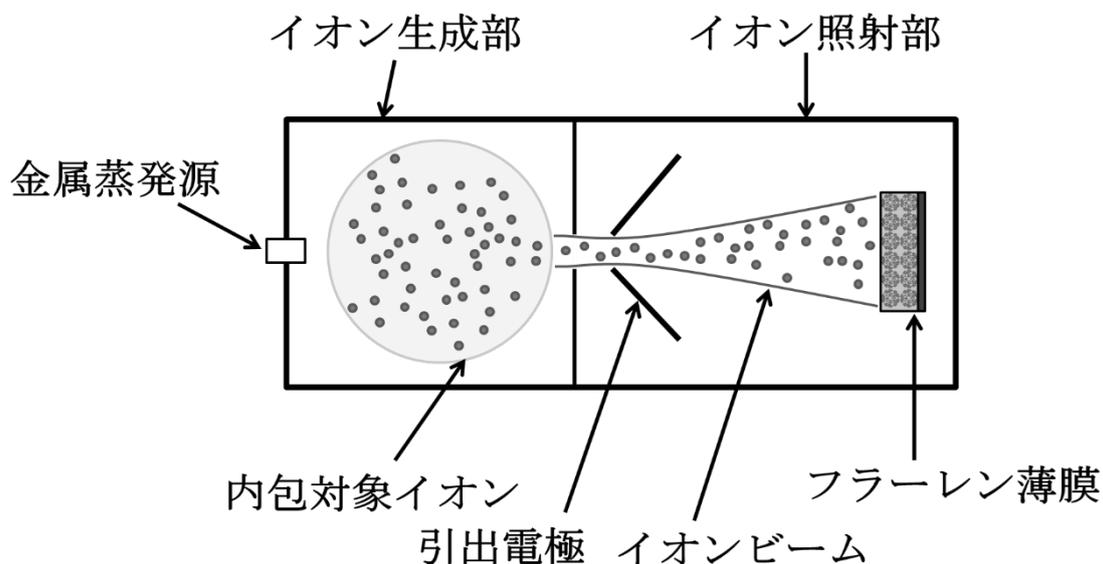


Fig.2.5 イオン注入法による原子内包フラーレン生成の概略図

2-1-4. プラズマシャワー法

笠間らはイオン注入法の生成量が少なく分析可能な量が得られないという問題を改良し、イオン源としてイオンビームではなくプラズマを用い、フラーレンの蒸気に対して連続的にイオンビームを照射するプラズマシャワー法を開発した[35]. Fig.2.6 にプラズマシャワー法による原子内包フラーレン生成の概略図を示す. 笠間らはLiのプラズマを生成し、 C_{60} の蒸気に対してLiイオンビームを照射し、 C_{60} を基板に堆積させた. これにより $Li@C_{60}$ が大量に生成されて、単結晶構造解析に成功した. この方法は、イオン注入法同様、イオンの運動エネルギー制御が容易であるという点や、金属や非金属原子の C_{60} や C_{70} への内包が可能であるという特徴がある.

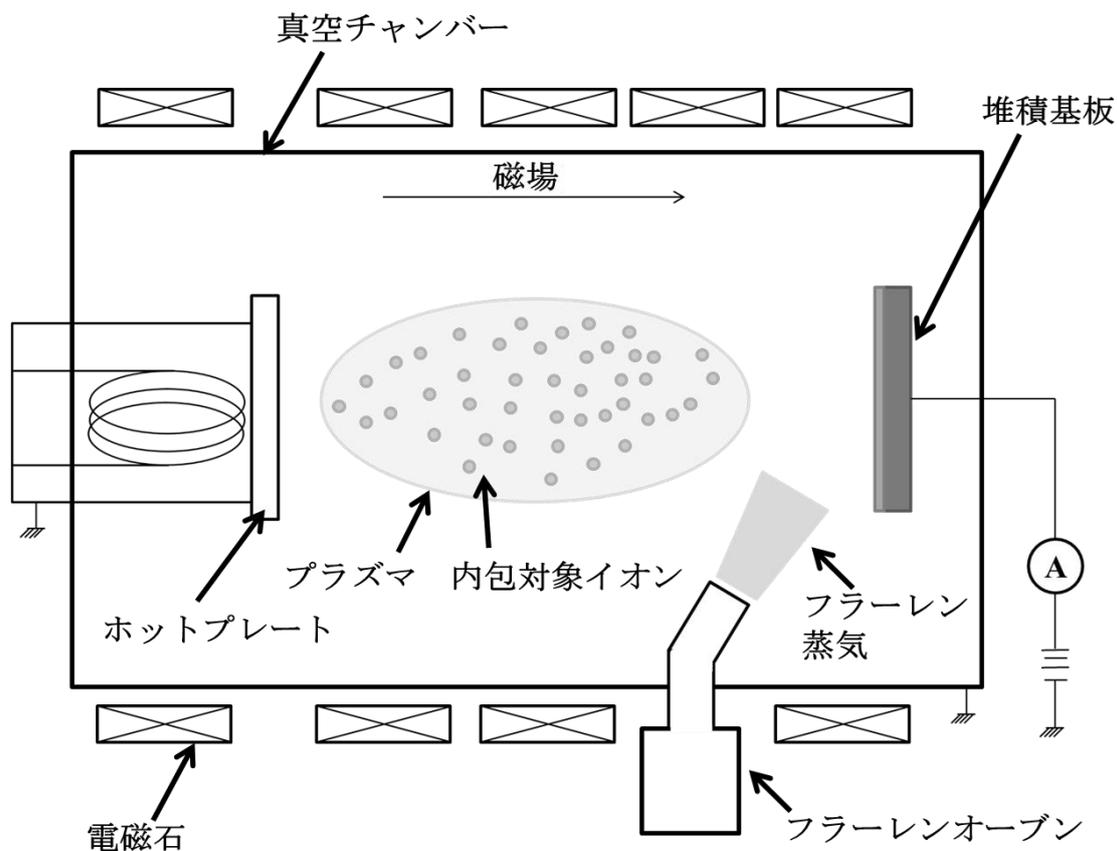


Fig.2.6 プラズマシャワー法による原子内包フラーレン生成の概略図

2-1-5. 混合プラズマ法

Biri らは、フラーレンと窒素の混合プラズマを生成し、窒素内包フラーレンの生成を行った[20]. Fig.2.7 に混合プラズマ法による原子内包フラーレン生成の概略図を示す. 真空チャンバー内で C_{60} 蒸気と窒素ガスを導入し混合プラズマを生成し、プラズマ中でフラーレン粒子またはイオンと窒素イオンまたは粒子を衝突させ衝突反応により窒素内包フラーレンの生成を行った. 混合プラズマ生成後、プラズマからイオンビームを引出し、それを質量分離することによって窒素+フラーレンの質量をもつ物質を得ることができ、窒素内包フラーレンを生成することができたとされている. この方法は、 C_{60} プラズマ中で生成される C_{58} や C_{56} への窒素原子の内包が可能であることや質量分離によって任意の質量をもつ物質の単離が可能であるという特徴がある.

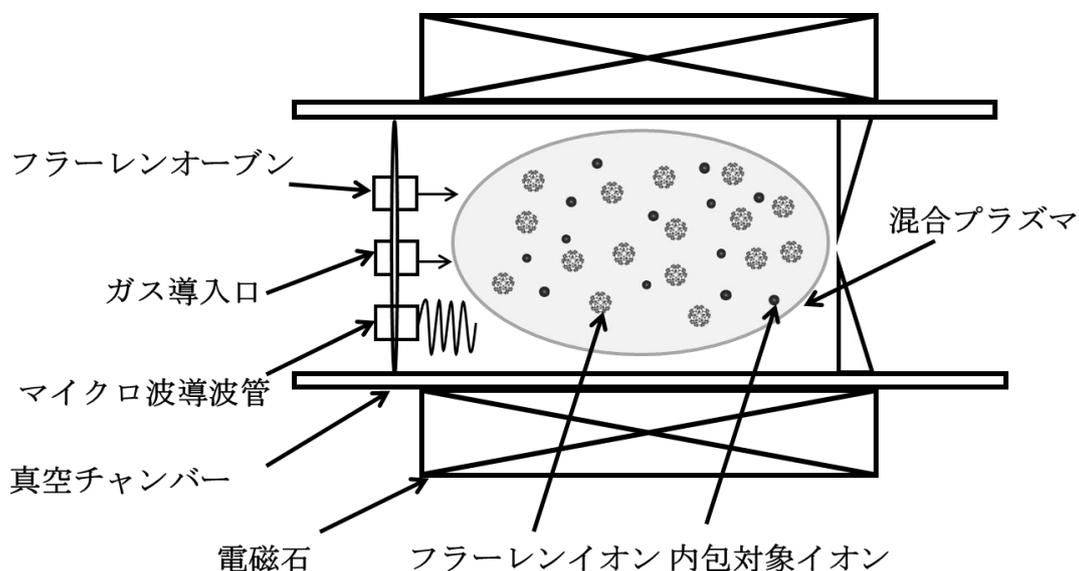


Fig.2.7 混合プラズマ法による原子内包フラーレン生成の概略図

2-1-6. 有機合成法

Rubin らは、フラーレンが高温になると C-C 結合に欠陥が生じ、外殻が開くことに注目し“molecular surgery”と呼ばれる手法で $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ の生成を行った[36]. He 嫌気下で C_{60} 粉末を蒸発させ H_2 ガスを高温に加熱することにより, C_{60} の外殻を開きそこへ He を挿入し, $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ を生成することに成功した. しかしながら, この方法では, 内包することができたとしても, 開いた外殻を閉じることができなく欠陥を持ったままとなり, 加熱処理を行うときに, 内包したものが内部から出て行ってしまふといった課題があった. それを小松らが改良し C_{60} の外殻を閉じること成功した[18]. Fig.2.8 に有機合成法による原子内包フラーレン生成の概略図を示す. 小松らは, 前記の方法で $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ を生成した後, 外殻の開いた $\text{H}_2@\text{C}_{60}$ を 4 つの段階に分けて有機合成することにより外殻を閉じること成功した. この方法は, 高次フラーレンへの内包例はないが, C_{60} への非金属原子の内包確率が他の手法と比較しても非常に高いという特徴がある.

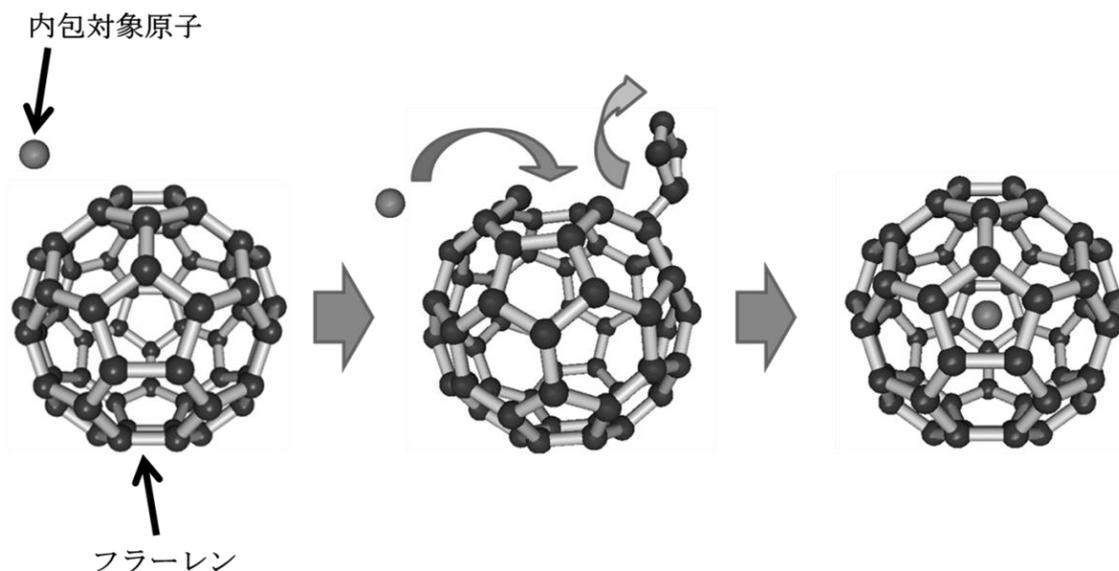


Fig.2.8 有機合成法による原子内包フラーレン生成の概略図

2-1-7. 原子内包フラーレン生成法まとめ

本節では、原子内包フラーレンの生成法について述べてきた。本研究の目的は Fe@C_{60} を生成することである。 C_{60} のような小さなフラーレンに原子を内包させる場合に、アーク放電法やレーザー蒸発法のようなグラファイトからフラーレンを生成する過程で内包フラーレンを生成する方法では内包例がなく、 C_{80} や C_{82} のような外径が大きなフラーレンへの原子の内包が確認されているため、 C_{60} 自身の外径の小ささが関連していると考えられる。それゆえ、上記の方法は Fe@C_{60} 生成には、適当な方法ではないと考えられる。よって、イオン注入法や混合プラズマ法のような C_{60} 原子へ加工を加えて内包フラーレンを生成する方法のほうが適当な方法だと考えられる。また、 Fe のような金属原子を内包させる場合、有機合成法では C_{60} への金属原子の内包は確認されていない、詳しい原因はわかっていないが金属原子が持つ磁性が関連していると考えている。それゆえ、 Fe 原子は内包できないと考えられる。したがって、 Fe@C_{60} を生成するためには、イオン注入法やプラズマシャワー法のような C_{60} 原子への内包対象のイオンまたは中性粒子の衝突反応による方法が適当な方法だと考えられる。

2-2. フラーレンの内包シミュレーション

ここでは、現在までで様々な内包シミュレーションが行われているので、原子がフルーレンへ内包するために必要なエネルギーと内包シミュレーションを述べる。

2-2-1. C₆₀ への N の内包シミュレーション

志賀らは原子の大きさが比較的小さい、原子状窒素(N)を C₆₀ へ内包させるために必要なエネルギーを調べるために、N と C₆₀ の衝突シミュレーションを MD シミュレーションにより行った[37]。このとき、C₆₀ の六員環結合の中心へ向かって N を 40 eV と 80 eV で衝突させたときの N と C₆₀ の反応を 0.1 fs ごとに観察を行っている。Fig.2.9 に 40 eV で N を衝突させた場合のシミュレーションを示す。40 eV で N を衝突させた場合、6 員環結合の電子雲を突き破ることができなく、50 fs で N が C₆₀ 表面から反発してしまい N の C₆₀ への内包は確認されなかった。

Fig.2.10 に 80 eV で N を衝突させた場合シミュレーションを示す。80 eV で衝突させた場合、30 fs で 6 員環結合の電子雲を突き破り C₆₀ 内部へ侵入し、50 fs で N の C₆₀ への内包が確認されている。また、N 原子が C₆₀ の Ni シミュレーション同様に C₆₀ の炭素原子に衝突した場合に、C₅₉N のような構造異性体が生成されることが確認されている。

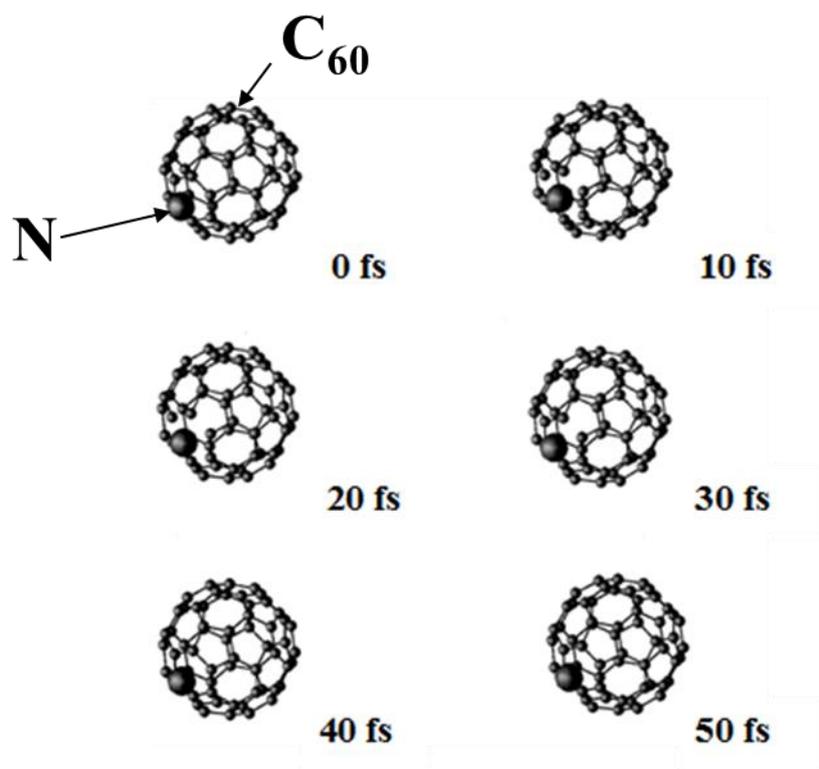


Fig.2.9 N の C_{60} への衝突シミュレーション：衝突エネルギー 40 eV [37]

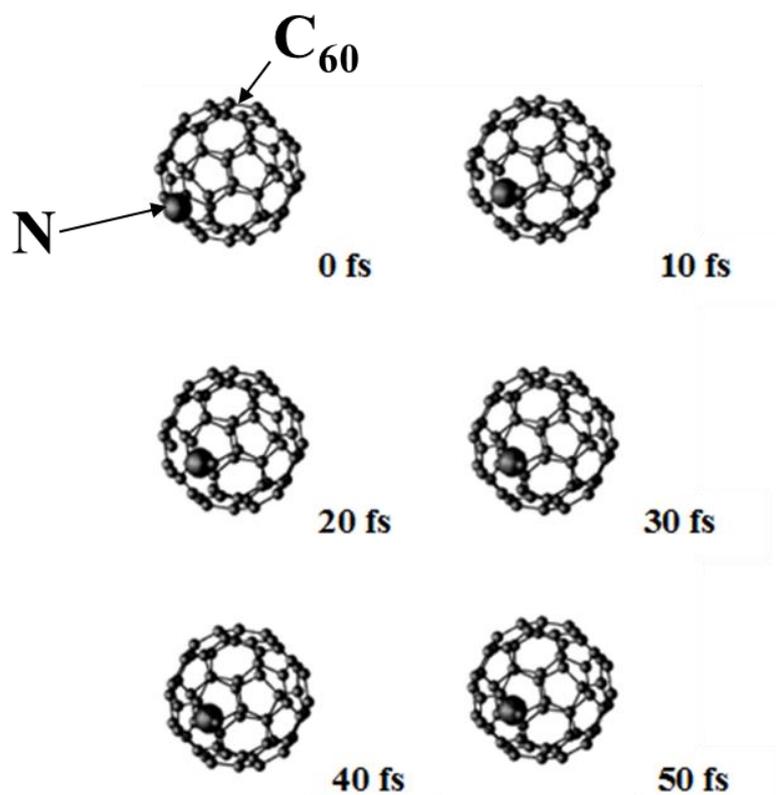


Fig.2.10 N の C_{60} への衝突シミュレーション：衝突エネルギー 80 eV [37]

2-2-2. C₆₀ への Xe の内包シミュレーション

大概らは原子の大きさが大きいキセノン(Xe)原子の内包が可能かどうかを調査するために Xe の C₆₀ への衝突シミュレーションを MD シミュレーションにより行った[38-40]. C₆₀ の六員環結合の中心へ向かって Xe を様々なエネルギーで衝突させ, 0.1 fs ごとに Xe と C₆₀ の衝突時の反応を観察した. Xe は 120 eV 以下のエネルギーでは, Xe は六員環結合の電子雲を突き破ることができなく C₆₀ へ内包はされなかった. 200 eV 以上のエネルギーでは C₆₀ の内部への侵入した後, 6 員環ケージの反対に衝突してしまい, Xe が C をノッキングしてしまい, C₆₀ に欠陥が生じてしまった. 結果として, 160 eV のエネルギーで Xe が C₆₀ へ内包されることが確認された. Fig.2.11 に C₆₀ へ Xe をエネルギー 160 eV で衝突させたときのシミュレーションを示す. このとき 10 fs で六員環結合を広げて Xe が C₆₀ 内部に侵入し, 80 fs で侵入した反対側の結合に衝突し, Xe が止まることがわかる. このとき欠陥が生じてしまっているが, 10 fs 欠陥が生じた六員環結合は 80 fs で, 80 fs で欠陥が生じた六員環結合は 140 fs で修復され, 結果として C₆₀ 結合に欠陥がない状態で内包されることがわかっている.

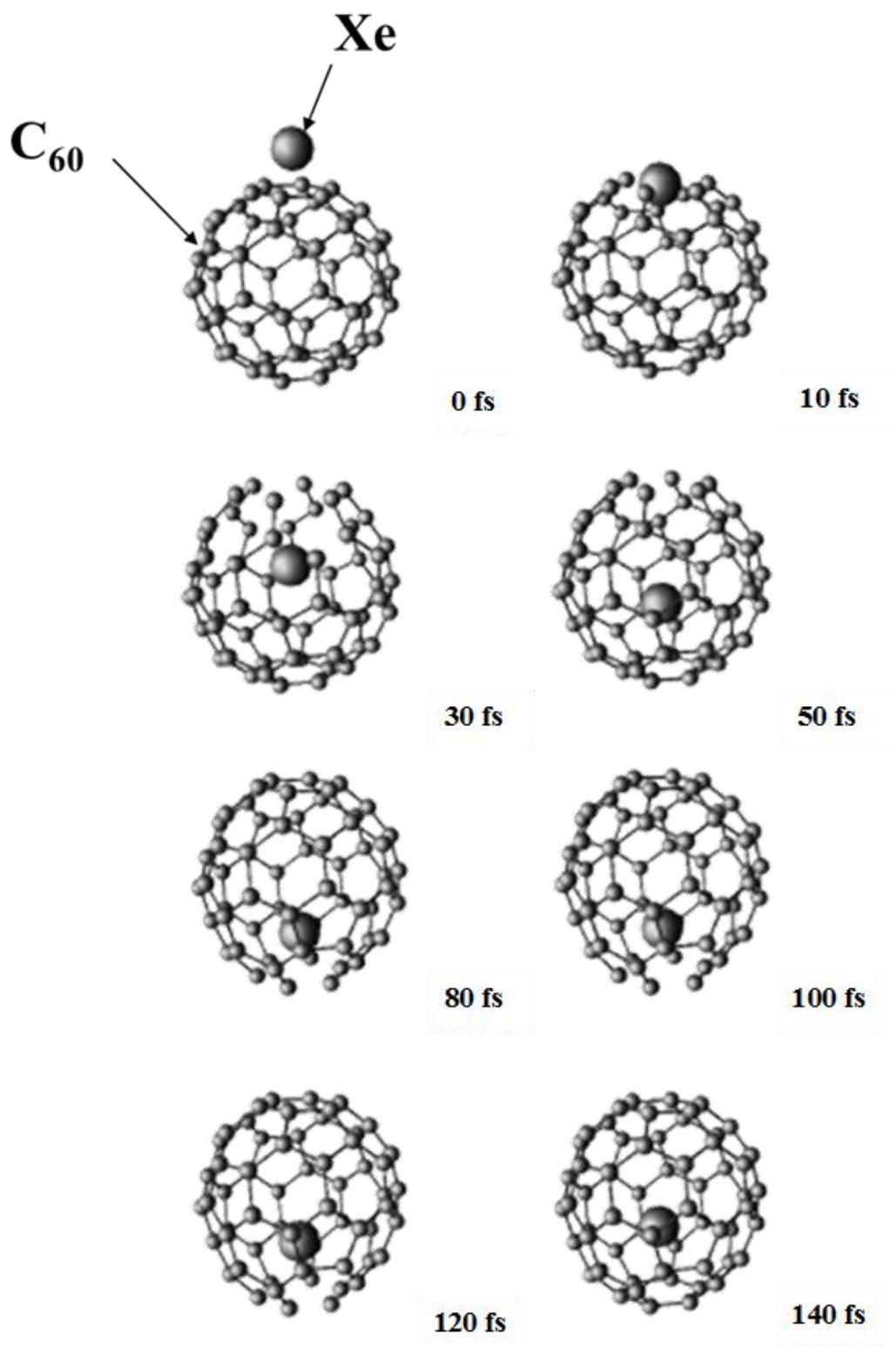


Fig.2.11 Xe の C_{60} への衝突シミュレーション [38-40]

2-2-3. C₆₀ への Ni の内包シミュレーション

E. Neyts らは、イオン注入法により、ニッケル内包フラーレン(Ni@C₆₀)を生成するために必要なエネルギーを調査するための衝突シミュレーションを分子動力(MD)シミュレーションにより行った[41, 42]. 彼らは、300 K と 2273 K の熱量をもつ C₆₀ に対して Ni イオンを 10-100 eV のエネルギーで C₆₀ の六員環結合の中心部に衝突させ、そのときに生成される Ni と C₆₀ の合成物の調査を行った[41]. 彼らは、4 つの C₆₀ と Ni の合成物の形状を示唆した. 以下にその 4 つの形状を示す: C₆₀ に Ni が外部吸着しているもの(Fig.2.12(a)), 欠陥のない状態で Ni が C₆₀ へ内包されているもの(Fig.2.12(b)), Ni が C₆₀ へ内包されているが衝突により C₆₀ 結合に部分的な欠陥が生じてしまっているもの(Fig.2.12(c)), 衝突により C₆₀ が壊れてしまっている状態で Ni が付着しているもの(Fig.2.12(d)). 0-30 eV のイオンエネルギーでは、Fig.2.12(a)の、30-60 eV のイオンエネルギーでは Fig.2.12(b)の、60-90 eV のイオンエネルギーでは Fig.2.12(c)の、90 eV 以上のイオンエネルギーでは Fig.2.12(d)の状態の割合が高くなることを示唆した. このとき、Ni@C₆₀ (Fig.2.12(b))生成に最適なエネルギーはイオンエネルギーが 35-40 eV であることを示した. 次に、彼らは 5, 30, 35, 40 eV で Ni イオンを C₆₀ の 6 員環, 5 員環, C-C 結合に衝突させた場合のシミュレーションを行った[42]. C₆₀ の 6 員環に Ni イオンを衝突させた場合、5 eV の場合 Fig.2.12 (b)の状態が形成されそれ以上のイオンエネルギーだと Fig.2.12 (a)が形成される. 5 員環に衝突された場合、5 eV と 35 eV で Fig.2.12 (a)が形成され、30 eV と 40 eV で Fig.2.12 (b)が形成される. C-C 結合に衝突させた場合、5 eV では Fig.2.12 (a)が形成され、30, 35 eV では Fig.2.12 (a), (b)が形成され、40 eV では Fig.2.12 (b), (c)が形成されるとされている. またこのほか、結合ではなく、C 原子に衝突した場合もシミュレーションされており、その場合、C 原子と Ni が置き換わり、C₅₉Ni のような構造異性体が形成されることも確認されている.

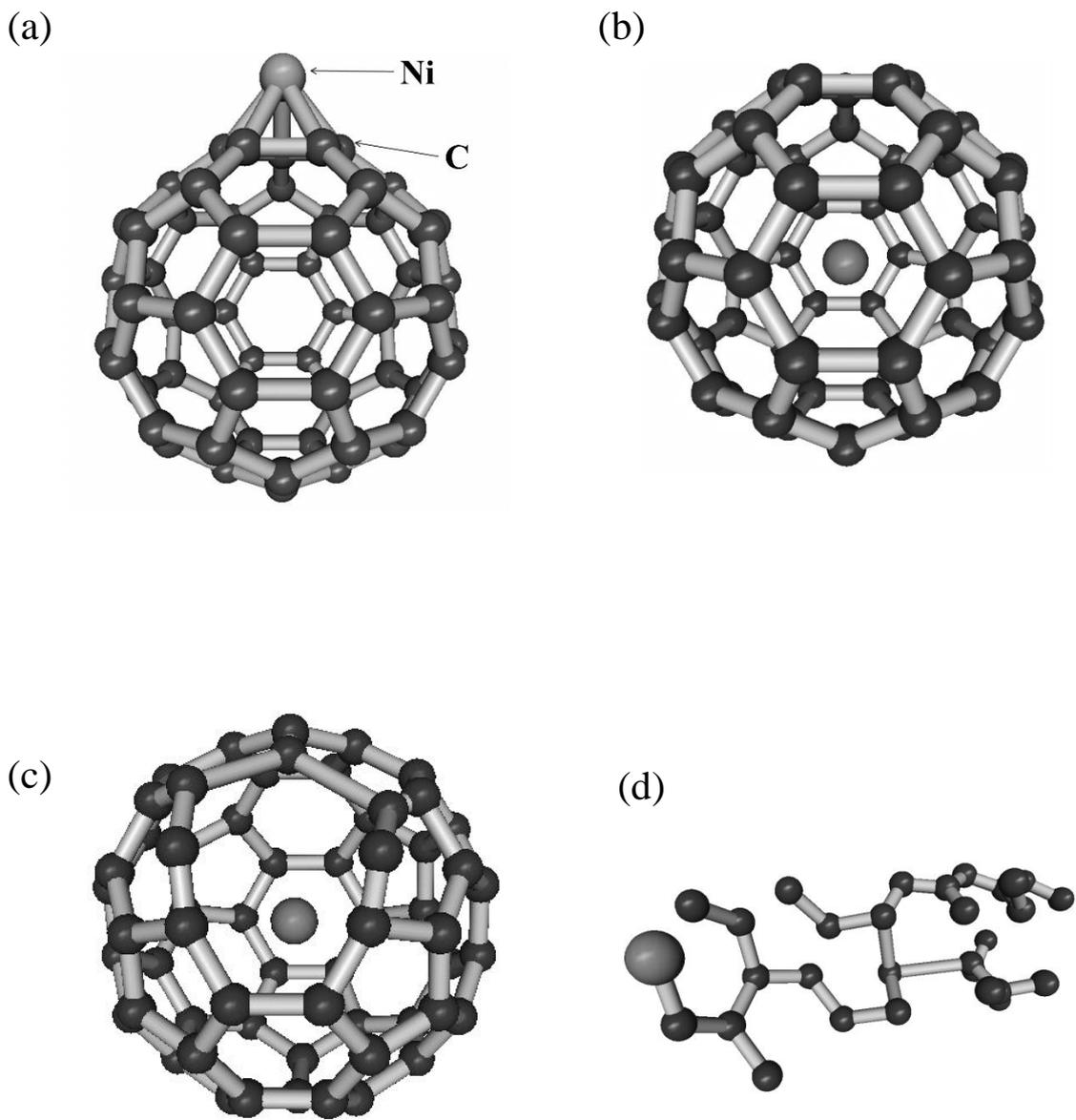


Fig.2.12 C₆₀へNi イオン衝突時の結合シミュレーション : Ni の外部吸着でのフラレンの結合(a), Ni のフラレンケージが閉じた状態での内包(b), Ni のフラレンケージが開いた状態での内包(c),フラレンケージが完全に壊れてしまっている状態での Ni の結合(d)

2-2-4. フラーレンの内包シミュレーションまとめ

本節では, Ni, Xe, N の C_{60} への衝突シミュレーションについて述べてきた. Ni の場合, 35-40 eV のエネルギーで C_{60} への内包が確認された. そのとき, C_{60} の照射される場所やエネルギーの違いにより C_{60} の構造異性体の生成も確認された. Xe の場合, 160 eV のエネルギーで C_{60} への内包が確認された. N の場合, 80 eV のエネルギーで C_{60} への内包が確認された. これらの結果から, 衝突反応での内包フラレン生成の場合, 低エネルギーでの衝突反応で内包フラレンが生成されていることがわかった. それゆえ, Fe も低いエネルギーで内包フラレンが生成されると考えられ, 実験により Fe^+ を C_{60} へ低いエネルギー帯で照射し最適なエネルギーを調べる必要がある.

2-3. まとめ

本章では, 原子内包フラレンの生成方法や内包シミュレーションについて述べてきた. 本研究の目的は $Fe@C_{60}$ を生成することである. C_{60} のような小さなフラレンに Fe のような金属原子を内包させる場合には, イオン注入法やプラズマシャワー法のような原子同士の衝突反応が最適だと考えられる. また, 衝突シミュレーションにより原子の種類により内包するために最適なエネルギーが異なり, $Fe@C_{60}$ を生成するために実験により最適なエネルギーを調べる必要があると考えられる.

3 章 原子内包フラレン生成用 ECR イオン源装置

本章では、原子内包フラレン生成用の Bio-nano 電子サイクロトロン共鳴 (ECR)イオン源装置の構成および仕様を述べるとともに、Bio-nano ECR イオン源装置で生成されるイオンビームの特性を述べる。

3-1. Bio-Nano ECR イオン源装置

本節では、実験に使用した Bio-nano ECR イオン源装置の構成とその仕様について述べる。Fig.3.1 に実験で用いた Bio-Nano ECR イオン源装置の概略図を示す。装置は主にイオン源、引出系、分析系、照射系の 4 つで構成される[43]。イオン源でプラズマを生成し、引出系でプラズマからイオンビームを引出し集束させ、分析系でイオンビームを質量分離しイオン種の特定制およびイオンビーム電流値の測定を行い、その後照射系でターゲットへのイオンビーム照射を行う。Table 3.1 に Bio-nano ECR イオン源装置の仕様の概要を示す。装置の詳細な仕様は後述する。

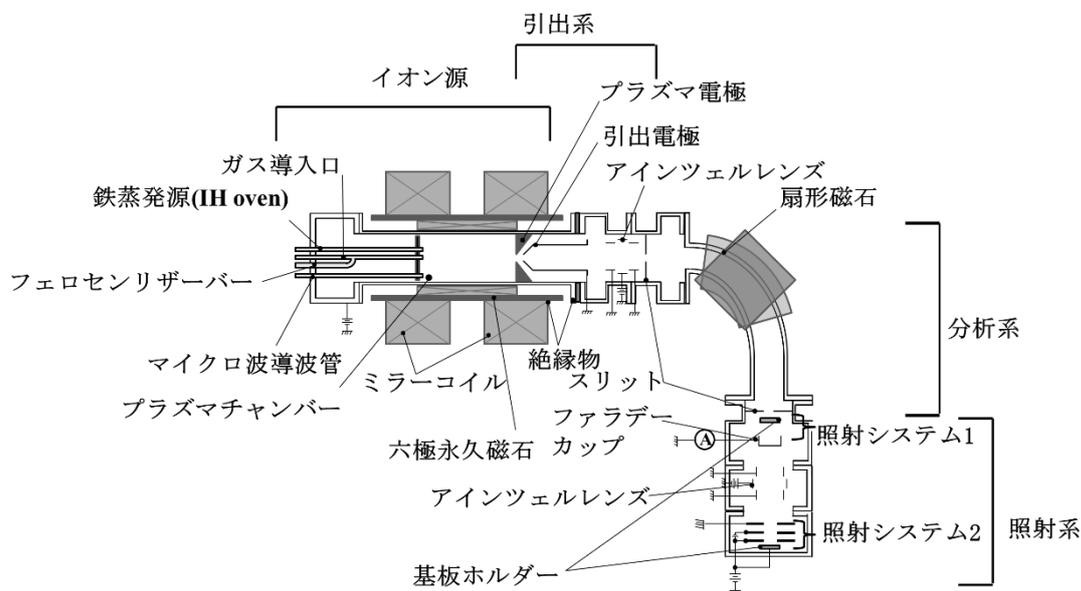


Fig.3.1 Bio-nano ECR イオン源装置の概略図

Table 3.1 Bio-nano ECR イオン源装置の仕様

ミラーコイル	
供給電流量	0-750 A
磁場強度	0-0.642 T
六極永久磁石	
磁場強度	0.72 T
マイクロ波	
周波数	8-10 GHz
電力	0-300 W
ガス導入口	
供給ガス	N ₂ , Ar
流量	0-2.0 sccm
フェロセンリザーバー	
供給ガス	C ₁₀ H ₁₀ Fe
鉄蒸発源	
加熱方式	誘導加熱方式
鉄加熱温度	0-1500 °C
高圧電源	
印加電圧	0-5 kV

3-1-1. ECR イオン源の原理

Fig.3.2 にラーマ半径の Fig.3.3 に電子サイクロトロン共鳴の Fig.3.4 に ECR イオン源の構造原理図を示す. ECR イオン源は, 電子衝撃型のイオン源の一種で, ECR を利用したイオン源である. Fig.3.4 のように, ミラーコイル磁場中に供給源からガスを入れた容器内に電磁波を入射すると, 容器の壁から出た熱電子はサイクロトロン周波数電磁波の角周波数に一致する磁場強度をもつ位置において, 共鳴的に電磁波のエネルギーを吸収し加速を受けることで周りのガスを電離させ, ECR プラズマを発生させる. そして, minimum B 構造の磁場で高エネルギーの電子とイオンを強く閉じ込めることで, 電子衝撃によりイオン・原子の逐次電離を行うことで 1 価や多価イオンの生成を行う装置である. ECR イオン源のその他の特徴として, 原理的に消耗部品を使わないことから, 再現性が良く比較的イオンビームを長時間安定に供給することができる.

ECR の原理は, 荷電粒子は磁場中でローレンツ力を受ける. この求心力のため磁力線のまわりをぐるぐる回転する運動が現れる. Fig.3.2 に示すように磁力線に垂直な平面内で速さ v の電子を考える. 遠心力とローレンツ力との平衡の式は,

$$m_e \frac{v^2}{r} = evB \quad (1)$$

である r は円軌道の半径で, ラーマ半径と呼ばれる. これよりラーマ半径 r は

$$r = \frac{m_e}{eB} v \quad (2)$$

となる. 磁場が強いほど, 速さが小さいほど r が小さくなる. 電子は磁力線に対して右回りの円運動となる. 回転の角速度 ω_{ce} は

$$\omega_{ce} = \frac{v}{r} = \frac{m_e}{eB} \quad (3)$$

となる. ここで, e は電子, m_e は電子の質量, B は磁束密度で, 単位は[T]である. これがサイクロトロン角周波数である. 磁力線方向には, ローレンツ力が働か

ないので、磁力線方向に有限な速度成分があれば、それが保存されるので、電子は磁力線に対して右回りの螺旋運動をする。上記で定義したサイクロトロン周波数 f_{ce} [Hz]は数値的に

$$f_{ce} = \frac{W_{ce}}{2p} = 2.8 \times 10^{10} B \quad (4)$$

となる。電子の熱速度 $v = v_{te} = (2kT_e/m_e)^{1/2}$ に対するラーマ半径を ρ_e [m]とすると、

$$\rho_e = 2.38 \times 10^{-6} T_e^{1/2} B^{-1} \quad (5)$$

となる。 T_e は電子温度で単位は[eV]である。

空間的に一様な高周波電場の周波数がサイクロトロン周波数に一致した場合、高周波電場が電子に与える影響について考えると Fig.3.3 にあるように電場が右回り円偏波成分を持っていたとすると電子はラーマ運動中、高周波電場によって連続的に加速され、高周波電場から効率的にエネルギーを受け取ることができる。これが ECR 現象である。電子のエネルギーを高め、プラズマを生成するのに使われる。

正の電荷をもつイオンについても同様にサイクロトロン周波数とラーマ半径を定義することができ、数値的に

$$f_{ci} = \frac{W_{ci}}{2p} = 1.52 \times 10^7 Z A^{-1} B \quad (6)$$

$$\rho_i = 1.02 \times 10^{-4} Z^{-1} A^{1/2} T_i^{1/2} B^{-1} \quad (7)$$

となる。ここで、 Z はイオン価数、そして $A = m_i/m_p$ は水素に対する質量比である。なお、イオンの回転方向は電子と逆で左廻りである。

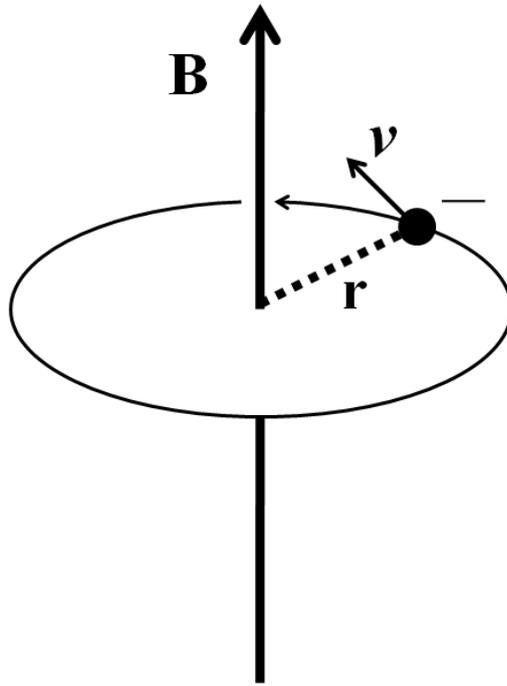


Fig.3.2 ラーマ半径

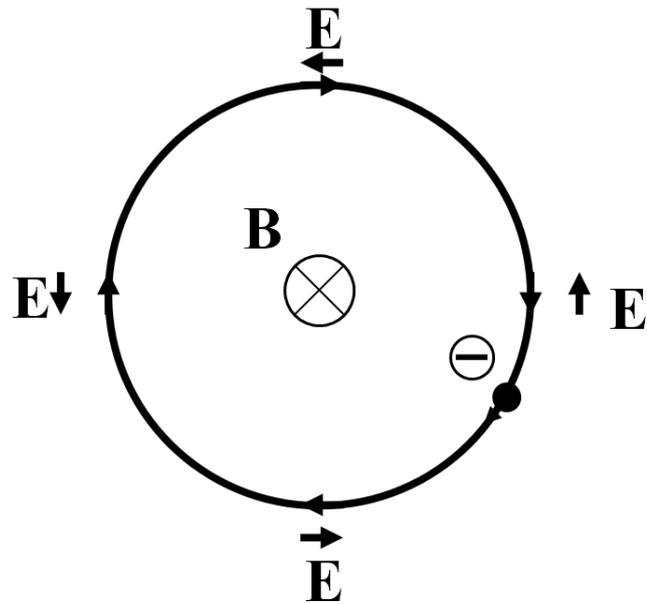


Fig.3.3 電子サイクロトロン共鳴

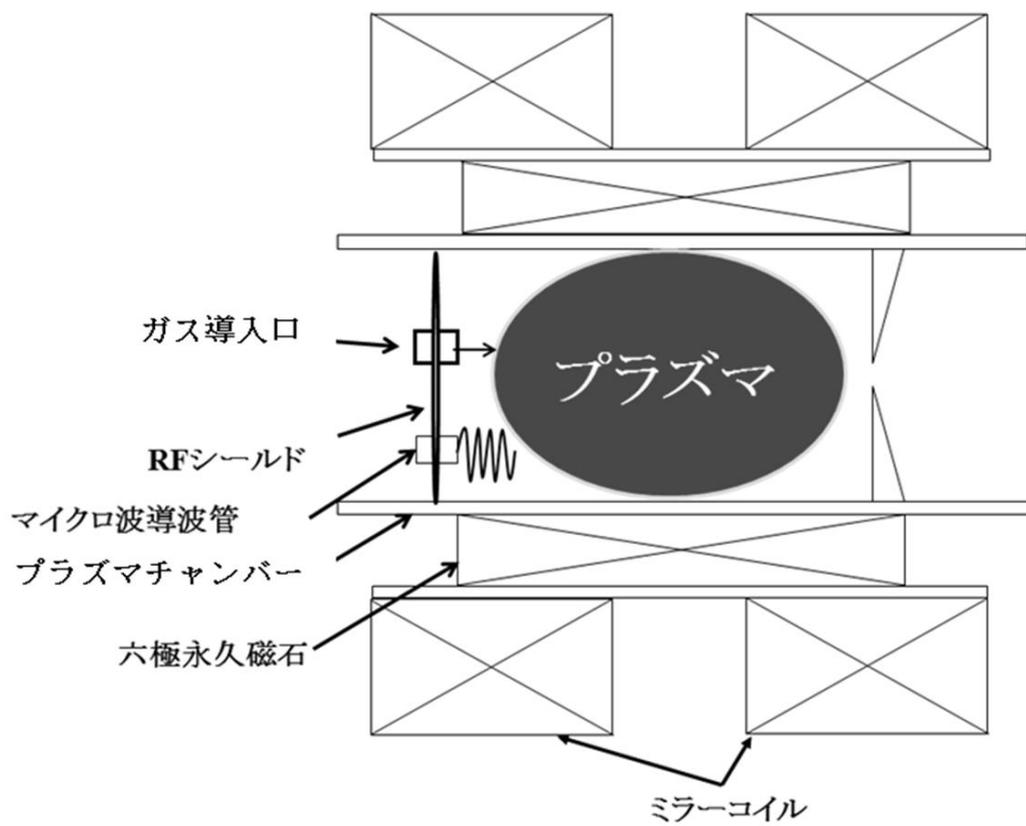


Fig.3.4 ECR イオン源の原理構造図

3-1-2. イオン源

イオン源は主にプラズマチャンバー、ミラーコイル、マイクロ波導波管、ガス導入口、鉄蒸発源、フェロセリザーバーで構成される。Fig.3.5 に Bio-nano ECR イオン源の概略図を示す。プラズマチャンバーの内径 140 mm、長さ 340 mm に設計してある。一般的な多価イオン源生成用の ECR イオン源の内径は 100 mm 以下であるが、内径が大きいため、様々なガス源や蒸気源を設置可能であり、内包フラーレン生成に必要な様々なガスや蒸気を導入することができる。ミラーコイルは、最大 750 A の電流を流すことができ、その場合の二個のミラーコイルの最大磁場強度は 0.642 T、最小磁場強度 0.265 T を生成することによりチャンバーの径方向に磁場を形成することができる。六極永久磁石はプラズマチャンバー壁面で最大磁場強度 0.72 T を与える。マイクロ波導波管は、周波数 8-10 GHz まで導入することができ、電力は 0-300 W まで導入できる。またミラーコイル電流値を 500 A、マイクロ波周波数を 9.75 GHz にすることにより、チャンバーの中心付近に ECR 条件を満足する磁場を形成することができる。

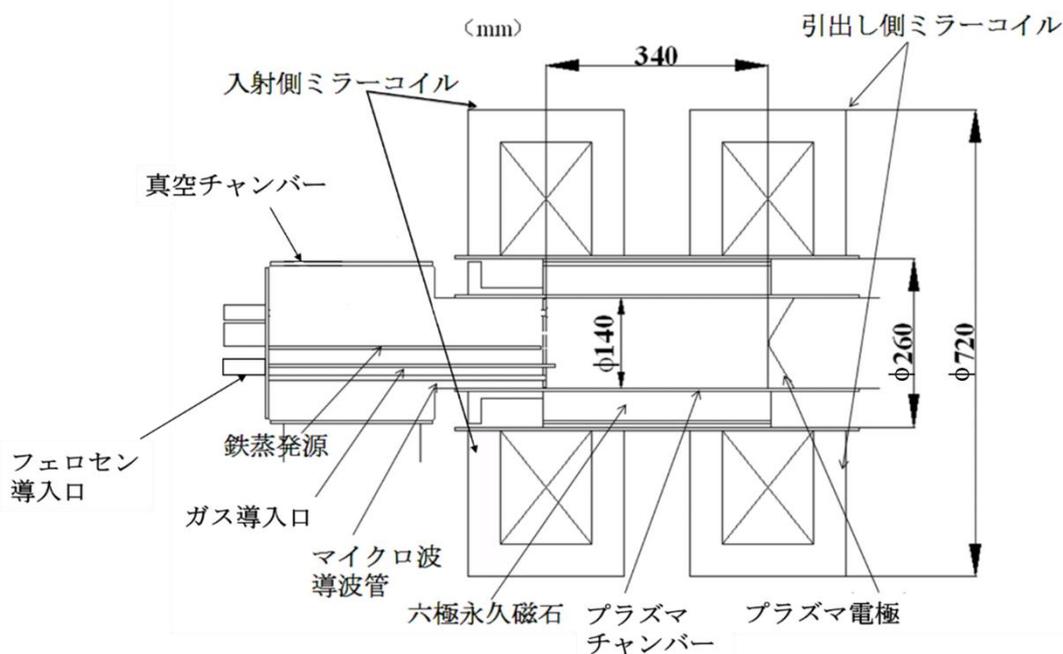


Fig.3.5 Bio-nano ECR イオン源の概略図

ガス導入口は窒素(N₂), アルゴン(Ar)等のガスを導入することができ, 最大流量 2.0 sccm まで ECR イオン源内にガスを導入することができる. フェロセンリザーバーは Fig.3.6 に示す構造となっており, リザーバ内に C₁₀H₁₀Fe(フェロセン, 和光純薬株, ビス(ジクロペンタジエニル)鉄(II))を詰め込み, バルブを開けることにより蒸気を ECR イオン源内に導入することができる. フェロセンは 100 °C 程度で昇華するため, 真空中に導入すると常温で蒸気を導入することができるが, 流量の制御は不可能になっている. また, ガス導入口とフェロセンリザーバーは Fig.3.7 に示すとおり ECR イオン源外にセットしてあり, どちらかのバルブを開閉することによりフェロセン, ガスの切り替えが可能になっている.

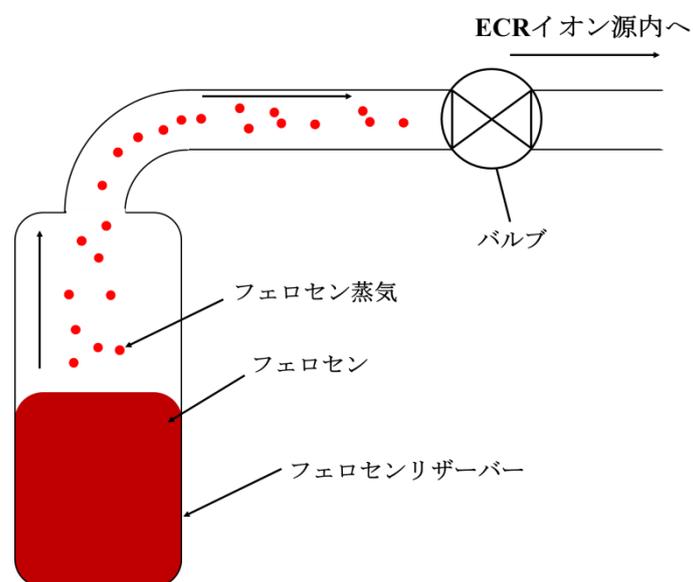


Fig.3.6 フェロセンリザーバーの概略図

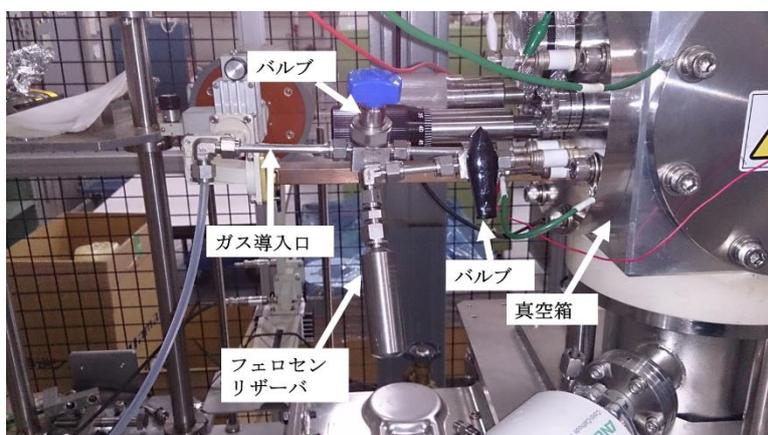


Fig.3.7 ガス導入口とフェロセンリザーバーの写真

Fig.3.8 と鉄蒸発源の上部の, Fig.3.9 正面の写真を示す. 鉄蒸発源は主に, タングステンコイル, 純鉄ロッド, 電流導入端子で構成されている[44]. 電流導入端子により交流電流をタングステンコイルに流すことによって, 交番磁束により純鉄ロッドに渦電流が生じる. 純鉄には電気抵抗があるため渦電流によるジュール熱を生じ, 結果として鉄棒が加熱される. これにより純鉄を最大で 1500 °C まで加熱することができる. 鉄蒸発源の本体は熱伝導率が高い銅でできており, 水冷により本体を冷却する. また熱電対が Fig.3.9 に示す位置に設置してあり, 鉄加熱時の鉄蒸発源本体の温度を計測することができる.

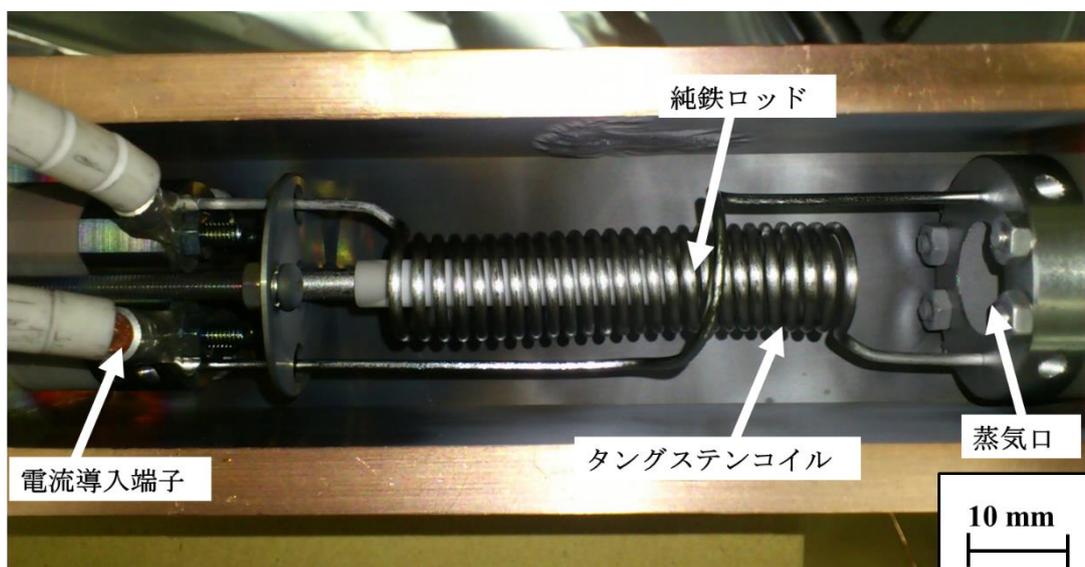


Fig.3.8 鉄蒸発源の上部写真

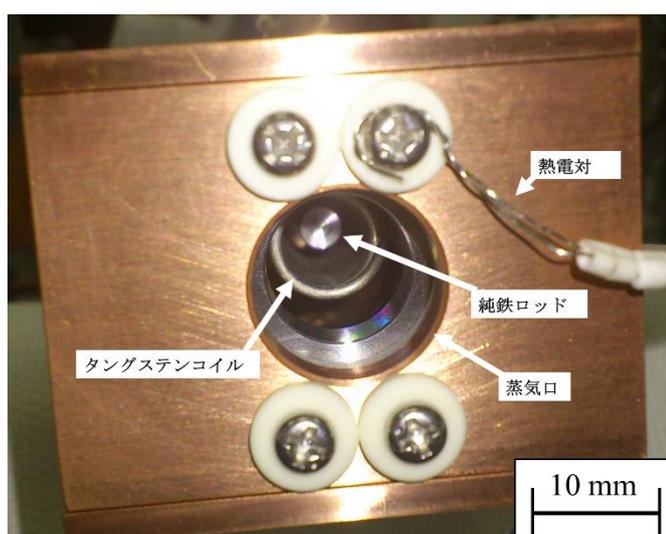


Fig.3.9 鉄蒸発源の正面写真

3-1-3. 引出系

Bio-nano ECR イオン源装置の引出系は主にプラズマ電極と引出電極, アインツェルレンズで構成される. Fig.3.10 に引出系の概略図を示す. プラズマ中からイオンのみを取出し, イオンビームを引出すためには, プラズマからイオンを方向とエネルギーを揃えてビーム化しなければならない. プラズマには中性粒子, 電子, イオンが閉じ込められており, 電気的には中性のプラズマからイオンのみを引出す為には引出電極が使用される. ECR イオン源で生成されたプラズマをプラズマチャンバーに正の電圧を印加し, 引出電極がプラズマチャンバーより低い電位に保つことにより正の電荷を持つイオンは電場方向, すなわち電位の低い方へ加速される. このようにプラズマチャンバーから引出されるイオンの加速は一方向にそろっているためにプラズマ電極から引出電極へビーム化され, 放出される. 引出されたイオンビームは, 径方向の発散を抑えるために, アインツェルレンを用いてビーム中心軸へ集束させる. アインツェルレンズは3つの電極構成となっており, 両端の電極がアース電位となっており, 中心の電極に電圧を印加することにより, ビームを集束させることができる. Fig.3.10 に示すとおり, プラズマ電極と引出電極のアパーチャーの径は 10 mm となっている. アインツェルレンズの間隔は 10 mm となっている. またプラズマ電極と引出電極との間隔(電極間距離)を 10-60 mm まで取ることができ, イオンビーム引出し時の電位差を 0-5.0 kV までとることができる, すなわち 1 価のイオンビームを 0-5000 eV のエネルギーで引出すことができる. またアインツェルレンズは, 高圧電源より, 0-5.0 kV 電圧を印加することができる.

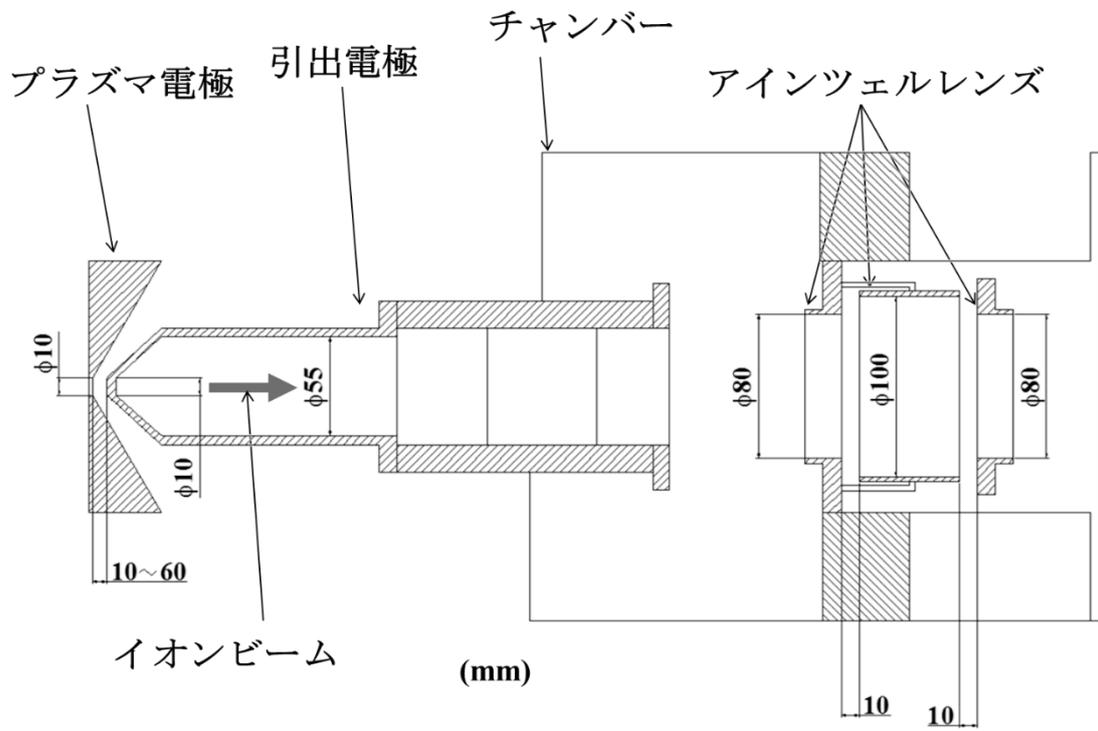


Fig.3.10 引出系の概略図

3-1-4. 分析系

分析系は主に、扇形磁石とファラデーカップで構成される。引出系から引出されたイオンビームは扇形磁石により質量分離され、ファラデーカップにてビーム電流値の測定を行う。Fig.3.11 に分析磁石の上面の構造図を示す。扇形磁石は引出系からイオンビーム引出したのち分析磁石に電流を流すことにより磁場を発生させの磁場を変化させ、イオンの軌道を変更させることにより、磁場の強さによりイオンビームを質量分離することができる。Table 3.2 に扇形磁石の仕様を示す。扇形磁石は、最大電流値 200 A で 0.8 T の磁場を生成することができる。分析磁石の曲率半径は 500 mm となっており、加速電圧 5 kV で引出したイオンビームを 1 価イオンにおいて質量が 1500 まで分離することが可能になっている。

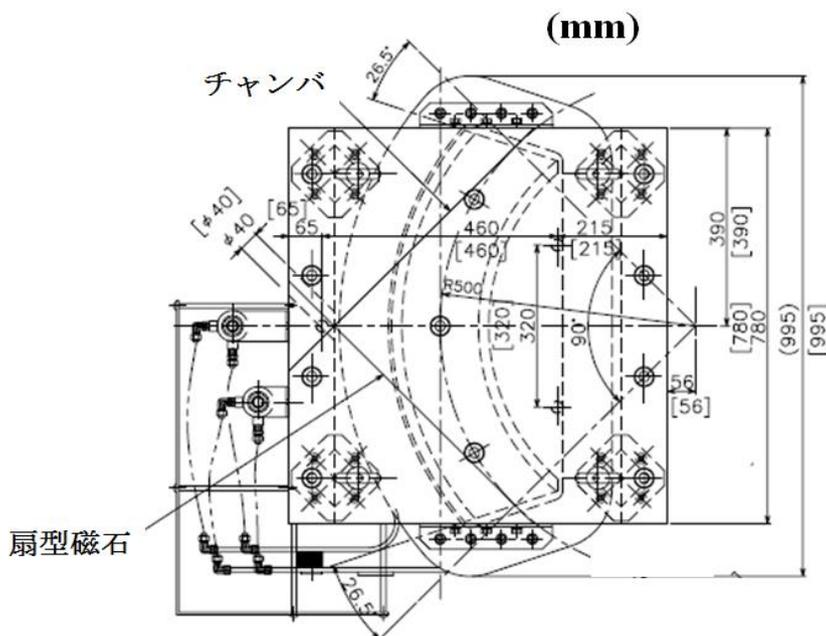


Fig.3.11 扇形磁石の上面の構造図

Table 3.2 扇形磁石の仕様

供給電流量	0-200 A
磁場強度	0-0.8 T
曲率半径	500 mm

分離後のイオンビームはファラデーカップで電流値が計測され、その計測されたときの分析マグネットの電流値によってイオン種の特定制を行うことが可能となっている。

3-1-5. 照射系

Bio-nano ECR イオン源装置の照射系は主に、照射システム 1 と照射システム 2 で構成される。Fig.3.12 に照射システム 1 の写真を Fig.3.13 に照射システム 1 の概略図を示す。照射システム 1 はビーム分離後のスリットのすぐ後ろにセットされており主に基板ホルダーとワイヤープローブで構成されている。Fig.3.12 の基板ホルダー先端には $\phi 0.5$ mm のワイヤープローブが設置してある。ワイヤープローブは電気伝導率が高いタングステンを使用した。また、ワイヤープローブには電流計が接続してあり、ビーム分離後にスリットを通過してくるイオンビームに対してワイヤープローブを縦方向と横方向に動かすことにより、縦横方向のビームのプロファイルを得ることができる。プロファイル後に基板ホルダーにセットした照射ターゲットをビームの中心に移動させることによりイオンビーム照射を行うことが可能になっている。

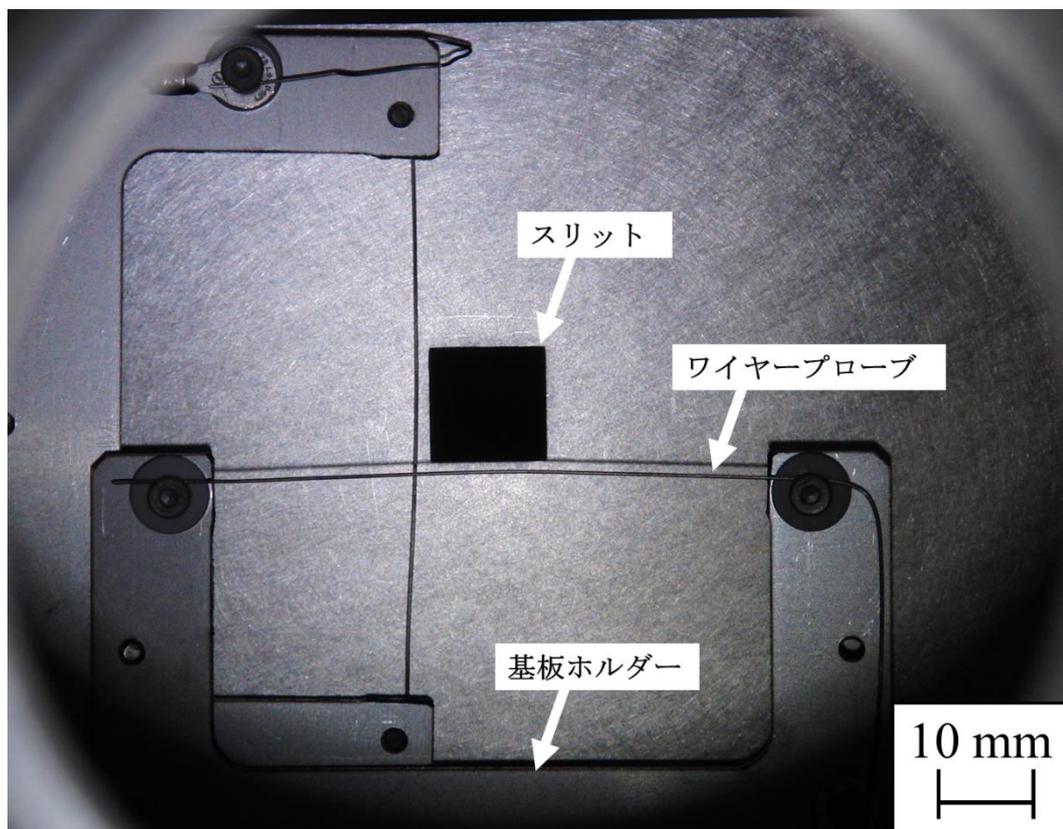


Fig.3.12 照射システム 1 の写真

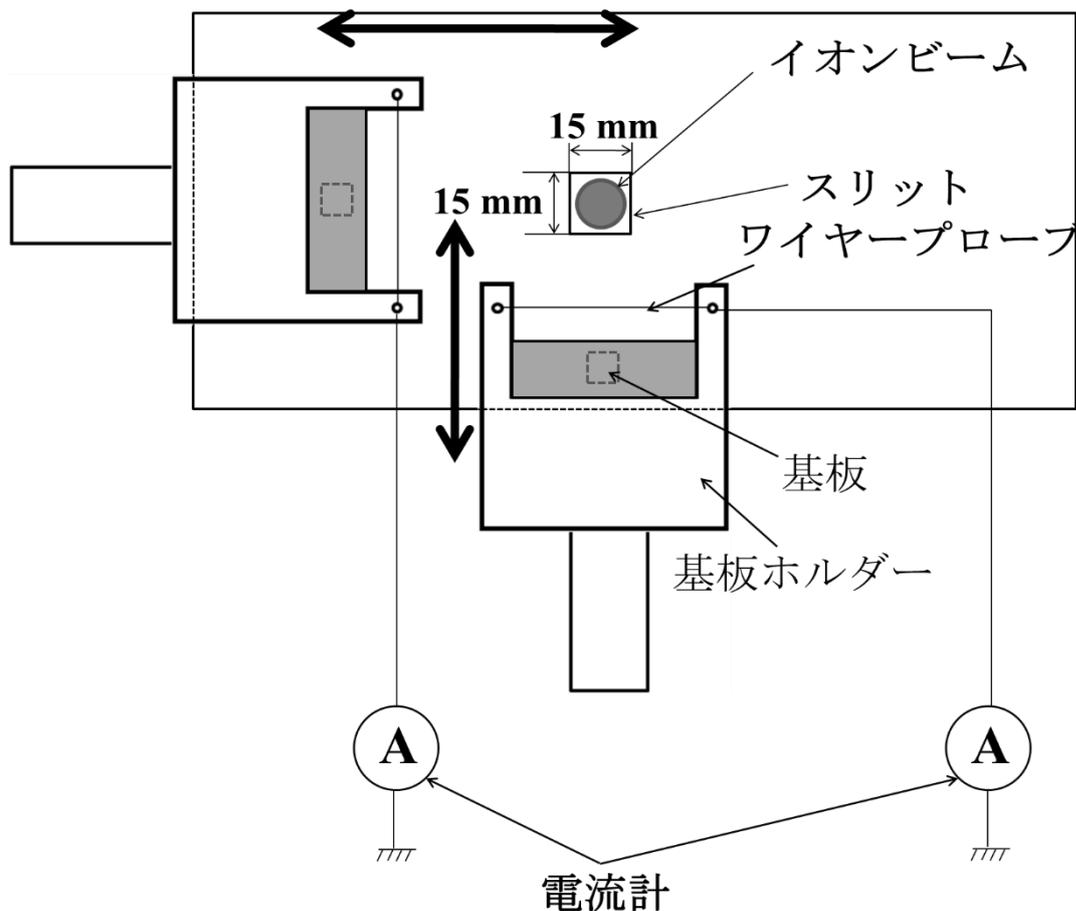


Fig.3.13 照射システム1の概略図

Fig.3.14 に照射システム2の写真, Fig.3.15 に照射システム2の概略図を示す. 照射システム2は減速器となっており, 加速されたビームを減速させてターゲットへイオン照射を行うことができる. 照射システム2は, ビーム制限電極, 二次電子抑制電極, 減速電極, 基板ホルダーで構成される[45]. ビーム制限電極は $\phi 20\text{ mm}$ のスリットによりビームを $\phi 20\text{ mm}$ 以下にカットする. 減速電極はアパーチャーの径が $\phi 20\text{ mm}$ となっており, イオンビームを高圧電源から最大 5.0 kV の電圧でビームを減速させる. 基板ホルダーは減速電極と同電位となっており減速電極のアパーチャーから侵入してくるビームを緩やかに減速させ基板に照射できる. 2次電子抑制電極は, アパーチャーの径が $\phi 40\text{ mm}$ となっており, ビーム照射の際に発生する2次電子を減速電極に対して直流安定化電源により減圧を行うことにより減速電極に対して正の電位になり二次電子を抑制する. 各電極の間隔はビーム制限電極-二次電子抑制電極で 20 mm , 二次電子抑制電極-減速電極で 20 mm , 減速電極-基板ホルダーで 10 mm となっていて, こ

の間に絶縁物を挟み各電極が浮いた状態にしてある。また、電流計と直流安定化電源は、電源を必要とするために、高圧の状態に浮かして置かなければならない、それゆえ Fig.3.16 のように電流計と直流安定化電源を絶縁トランスに接続することにより、電流計を高圧の状態に浮かしてある。絶縁トランスは耐圧 15 kV、容量 1.5 AV のものを使用した。以上の構成により、高エネルギーで引出されたビームを照射直前で減速させ低エネルギー化し、ターゲットに対して減速時にビームの発散を抑えてイオンビーム照射を行うことができる。

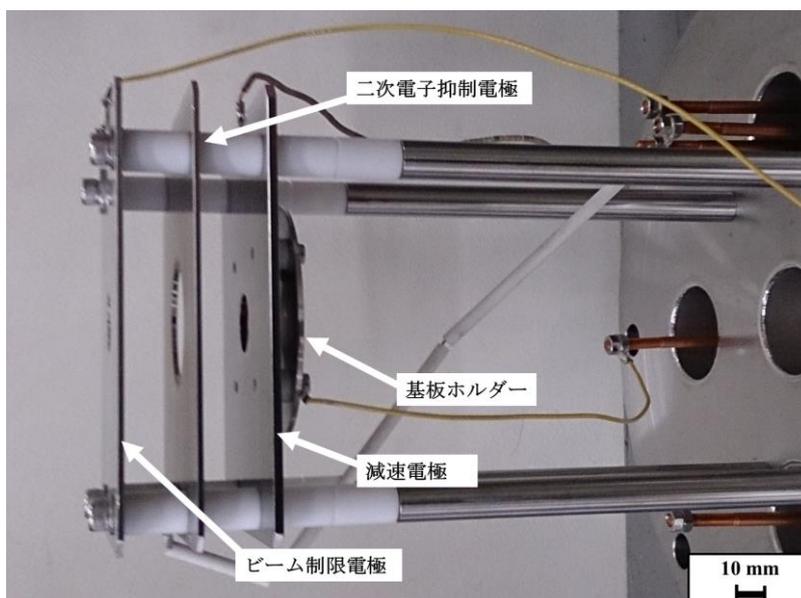


Fig.3.14 照射システム 2 の写真

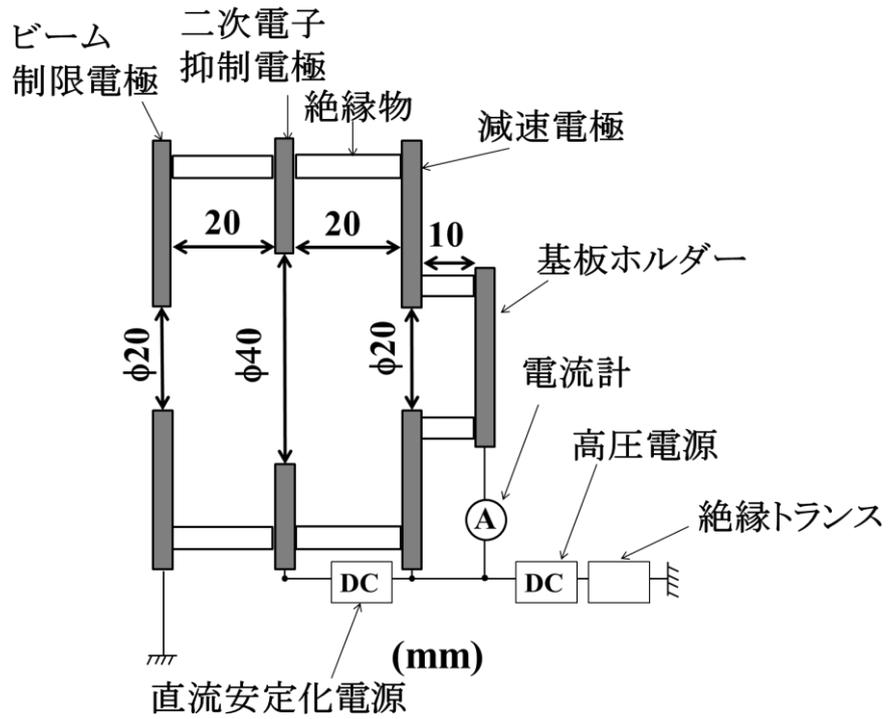


Fig.3.15 照射システム 2 の概略図



Fig.3.16 照射システム 2 の外部の写真

照射系の特性を調べるためにイオン光学系シミュレーションソフトウェア SIMION(Scientific Instrument Services, Inc.)を用いて減速電極間の距離を変化させ照射システム 2 のビーム照射シミュレーションを行った. Fig.3.17 にイオンビームの減速シミュレーションを示す. ビームの照射条件として, ビームサイズ $\phi 15$ mm の $m/q=56$ (Fe^+ ビームと同等の質量)を 5 kV で引出し, 減速電圧 4.95 kV を印加し 50 eV までビームを減速させ, 照射基板に照射した. ビームサイズは照射システム 1 の $15 \times 15 \text{ mm}^2$ のスリットを均一に通過すると仮定し, $\phi 15$ mm に設定した. このときの二次電子抑制電極の電圧は 4.93 kV になっている. Fig.3.17 よりビームが照射基板に照射される際に $\phi 3$ mm 程度に集束され照射されていることがわかる. よって, 減速時にビームの発散が少なくイオンビーム照射を行うことができていることがわかる.

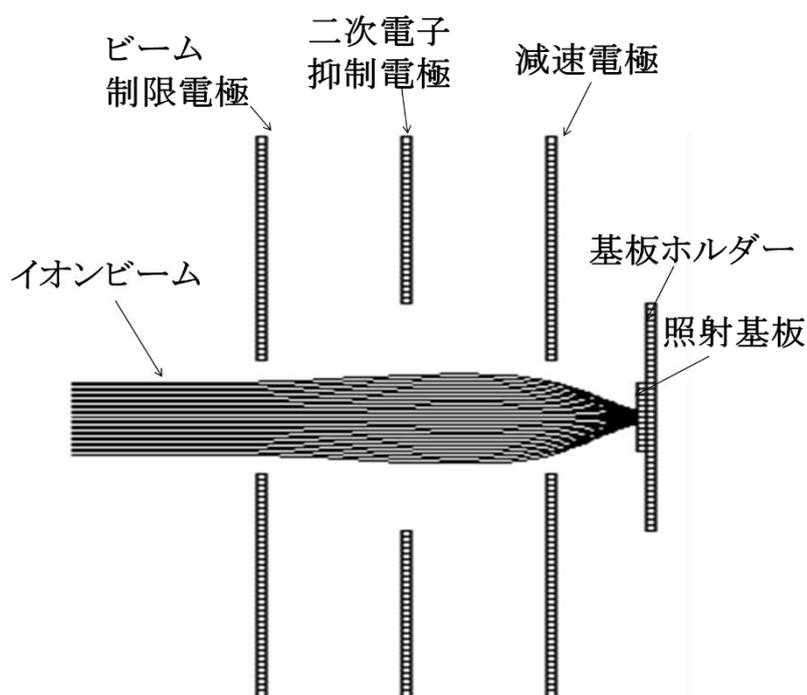


Fig.3.17 イオンビームの減速シミュレーション

また、減速時のイオンビーム電流値を測定するときには Fig.3.18 のような電接構成に変更した. Fig.3.18 に減速時ビーム電流値測定用セットアップの写真を Fig.3.19 に減速時ビーム電流値測定用セットアップの概略図を示す. 各電極に電流計を取り付けることにより、イオンビーム照射時に各電極に流入するイオンビーム電流値を測定することができる. ここで各電極に電流計を取り付ける理由として、イオンビーム減速時に流入してくる電流値を計測することにより、ビームの発散も調べることができるからである. また、実際のイオンビーム照射では、 $5 \times 5 \text{ mm}^2$ の照射基板にビーム照射を行うため、減速電極のアーチャーを $\phi 20 \text{ mm}$ から $\phi 6 \text{ mm}$ のサイズの近いものに変更しビームの照射範囲を限定することにより、基板に照射された詳細なドーズ量を算出することができる. このとき、減速電極 1 と減速電極 2 の間隔は 15 mm となっているが、減速電極 1 と基板ホルダーの間隔は Fig.3.15 と相違ないように 10 mm となっている.

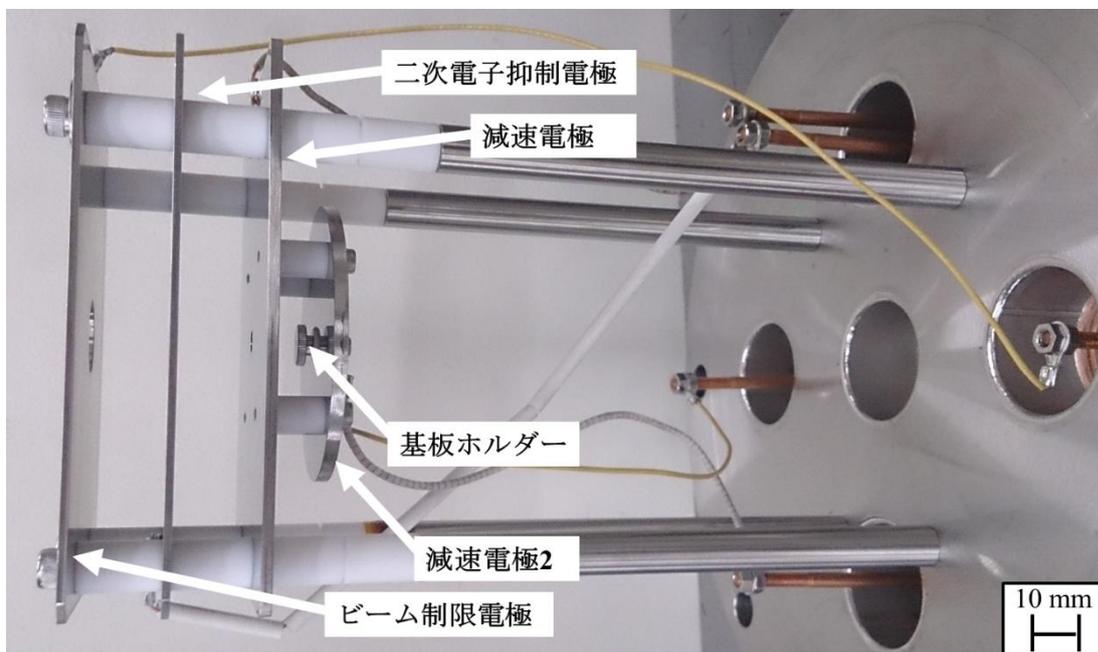


Fig.3.18 減速時ビーム電流値測定用セットアップ写真

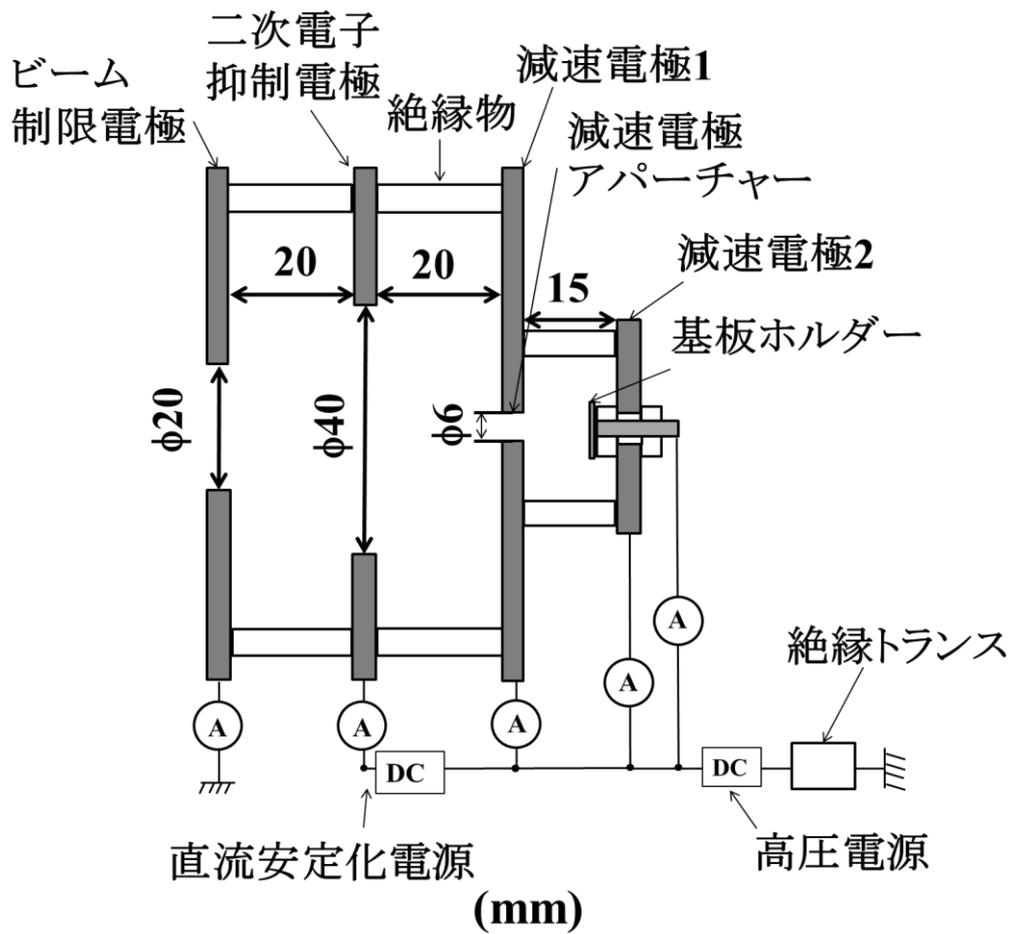


Fig.3.19 減速時ビーム電流値測定用セットアップ概略図

3-2. イオンビーム特性

本節では Bio-nano ECR イオン源装置でできるイオンビームの特性を調べるために, Ar を用いてプラズマを生成し, ECR イオン源からイオンビームを引出し, 扇形磁石でビームを質量分離し, ファラデーカップで電流値を計測しスペクトル確認した. そのときマイクロ波力, ガス流量, 電極間距離を変化させ Ar^+ , Ar^{2+} のビーム電流値の依存性を確認した. このとき, N_2 , Fe のプラズマを生成しそれぞれのイオンビームの特性を確認した. 加えて, 照射システム 2 を用いて, 減速電圧印加時の Fe^+ ビーム特性の確認を行った.

3-2-1. Ar イオンビーム特性

Ar ガスを用いてプラズマを生成し, Ar イオンビームのスペクトルを確認した. Fig.3.20 に Ar イオンビームの質量電荷比スペクトルを示す. 実験条件は, マイクロ波周波数 9.75 GHz, マイクロ波電力 10 W, ミラーコイル電流 500 A, Ar ガス流量 0.25 sccm, 電極間距離 60 mm, 引出電圧 5.0 kV とした. Fig.3.20 から Ar^+ に加えて, Ar^{2+} , Ar^{3+} のような多価イオンを確認することができた. このとき Ar^+ , Ar^{2+} , Ar^{3+} のビーム電流値をそれぞれ $6 \mu\text{A}$, $0.4 \mu\text{A}$, $0.01 \mu\text{A}$ 得ることができた. そのほか, CO_2^+ , CO^+ , O_2^+ , H_2O^+ , O^+ , C^+ のような不純物のイオンを確認することができた. これらのピークはプラズマの熱によりプラズマチャンバーが加熱されたために出現した装置由来のピークである.

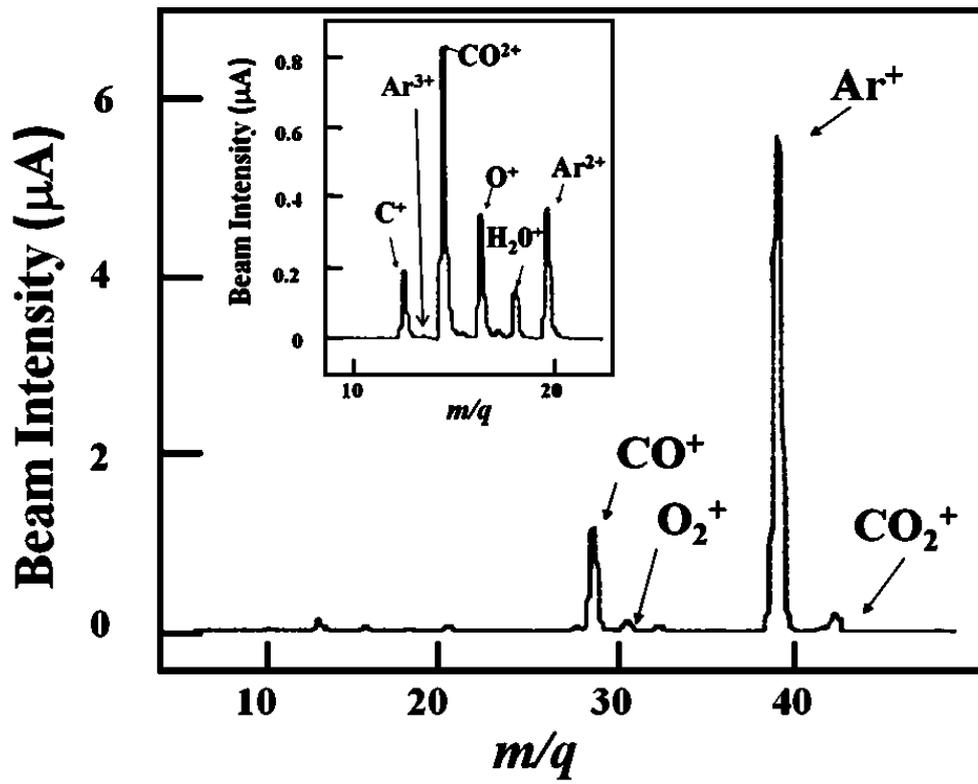


Fig.3.20 Ar イオンビームの質量電荷比スペクトル

3-2-2. Ar イオンビームのマイクロ波電力依存性

Fig.3.21 に Ar イオンビームのマイクロ波電力依存性のグラフを示す. このとき, マイクロ波の電力を 5, 10, 25, 50, 100 W と変化させ Ar^+ と Ar^{2+} のビーム電流値を計測した. プラズマ生成条件はマイクロ波周波数 9.75 GHz, ミラーコイル電流値 500 A, Ar ガス流量 0.2 sccm, 電極間距離 60 mm, 引出電圧 5.0 kV とした. Fig.3.21 よりマイクロ波の電力が増加するにつれて, Ar^+ , Ar^{2+} のビーム電流値が増加することが確認できた. このとき, Ar^+ は 50 W で最大の電流値となり, 100W で減少した. Ar^{2+} は 100 W まで増加し続けた. マイクロ波電力を増加させることにより, 電子温度が高くなり, Ar の電離が進んだために, Ar^+ が 100 W で減少したと考えられる. Ar^{2+} の電流値が 100 W まで増加していることから推測することができる. 上記の結果から, 1 価イオンの生成を行うにはマイクロ波電力を低くし, 2 価イオンの生成を行うにはマイクロ波電力を高くしプラズマを生成したほうがよいことが考えられる.

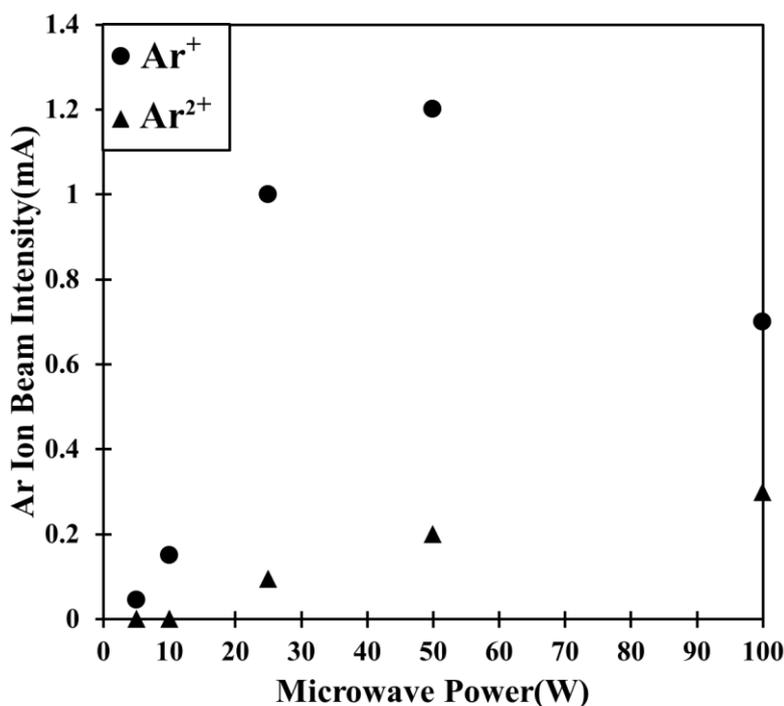


Fig.3.21 Ar イオンビームのマイクロ波電力依存性

3-2-3. Ar イオンビームのガス流量依存性

Fig.3.22 に Ar イオンビームのガス流量依存性のグラフを示す. このとき, Ar ガス流量を 0.18, 0.2, 0.3, 0.4 sccm と変化させ Ar^+ と, Ar^{2+} のビーム電流値を計測した. Ar ガス流量が 0.4 sccm より高い条件でプラズマを生成するとき ECR イオン源内で放電が起こってしまったために, ガス流量が 0.4 sccm までの依存性を確認した. プラズマ生成条件はマイクロ波周波数 9.75 GHz, マイクロ波電力 10 W, ミラーコイル電流値 500 A, 電極間距離 60 mm, 引出電圧 5.0 kV とした.

Fig.3.22 より Ar ガス流量が増加するにつれて, Ar^+ のビーム電流値が増加することが確認できた. Ar^{2+} はガス流量が増加するにつれて電流値が減少した. これは, Ar ガス流量を増加させたために, ECR イオン源内の圧力が増加し, 平均自由行程が短くなり電子温度が低くなったために, Ar^+ の電流値が増加し, Ar^{2+} の電流値が減少したと考えられる. また, Ar ガス流量を減少させた場合には, 平均自由行程が長くなり, 電子温度が高くなったため, Ar^+ の電流値が減少し, Ar^{2+} の電流値が増加したと考えられる. したがって, 1 価のイオン生成を行うためにはガス流量を多くし, 圧力を高くした状態で, 2 価イオンの生成では, ガス流量を少なくし, 圧力を低くした状態でプラズマを生成したほうがよいことがわかる.

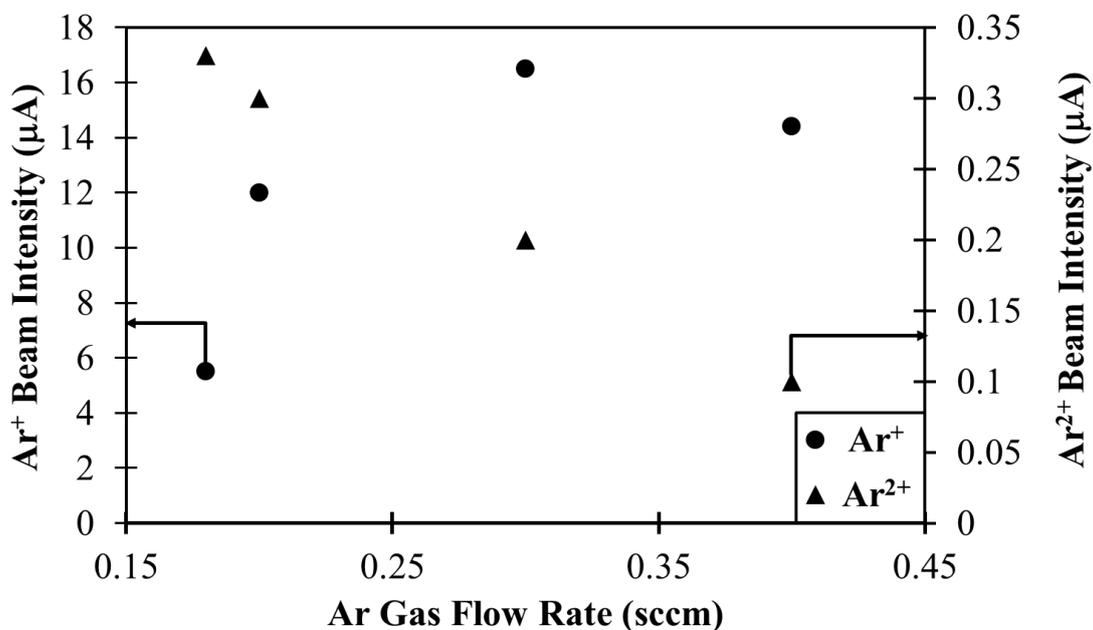


Fig.3.22 Ar イオンビームのガス流量依存性

3-2-4. Ar イオンビームの電極間距離依存性

Fig.3.23 に Ar イオンビームの電極間距離依存性のグラフを示す。このとき、電極間距離を 10-60 mm と変化させ Ar^+ と Ar^{2+} のビーム電流値を計測した。プラズマ生成条件はマイクロ波周波数 9.75 GHz, マイクロ波電力 25 W, ミラーコイル電流値 500 A, Ar ガス流量 0.2 sccm, 引出電圧 5.0 kV とした。Fig.3.23 より電極間距離が長くなるにつれて、 Ar^+ , Ar^{2+} の電流値が高くなることが確認できた。また、このとき電極間距離 60 mm が Ar^+ , Ar^{2+} の電流値が 1 番高くなった。これは、プラズマ電極と引出電圧の間にできる電界の影響により、イオンビームの輸送が電極間距離が長くなるにつれてよくなっていったと考えられる。したがって、1 価のイオン, 2 価イオンビーム輸送を良くするためには、電極間距離 60 mm が最適だと考えられる。

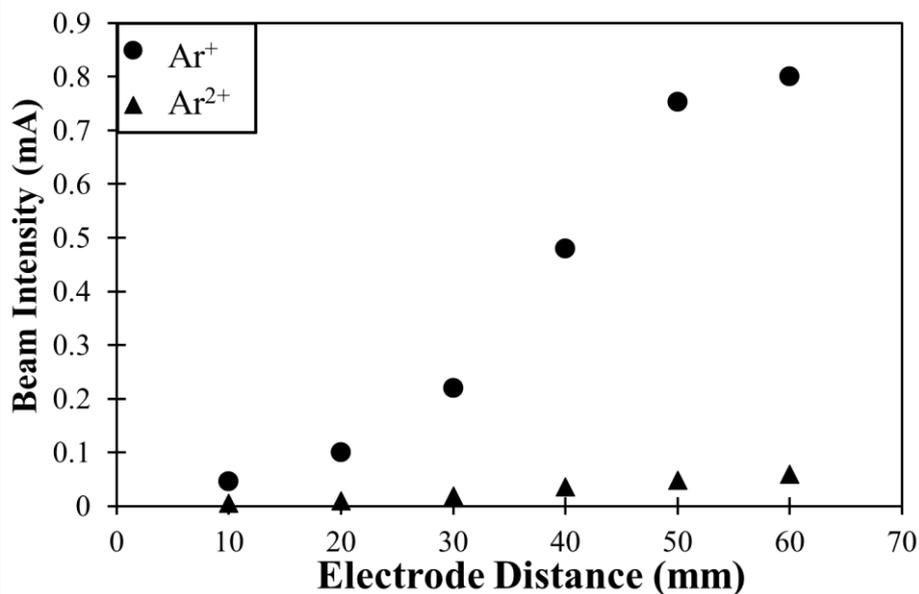


Fig.3.23 Ar イオンビームの電極間距離依存性

3-2-5. N₂ イオンビーム特性

窒素は C₆₀ へ比較的のりやすい物質である。それゆえ、今回窒素イオンビームのスペクトル確認を行った。Fig.3.24 に窒素イオンビームの質量電荷比スペクトルを示す。実験条件は、マイクロ波周波数 9.75 GHz、マイクロ波電力 40 W、窒素ガス流量 0.5 sccm、ミラーコイル電流値 500 A、引出電圧 5.0 kV とした。

Fig.3.24 から、N₂⁺と N⁺を確認することができ、ビーム電流値がそれぞれ 15 μA、7.5 μA を得ることができた。そのほか、O₂、H₂O⁺、O⁺のような不純物のイオンを確認することができた。これらのピークも同様プラズマによりチャンバーが熱によって加熱されたためにでてきた装置由来のピークであり、イオン注入では、N⁺のみ分離して基板へ照射するため、上記の不純物イオンは照射には影響がないと考えられる。

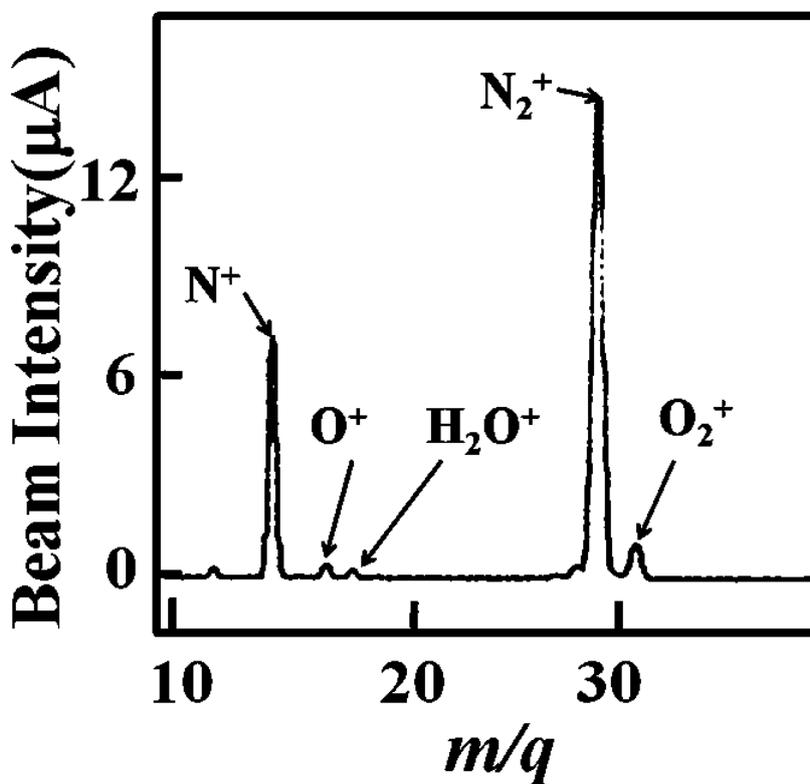


Fig.3.24 N₂ イオンビームの質量電荷比スペクトル

3-2-6. Fe イオンビーム特性

本研究では、鉄源として純鉄とフェロセンを使用し、そのスペクトルの比較を行った。Fig.3.25 に純鉄を使用した場合の Fe イオンビームの質量電荷比スペクトルを示す。実験条件は、マイクロ波周波数 9.75 GHz, マイクロ波電力 20 W, 鉄加熱温度 1250 °C, ミラーコイル電流値 500 A, 電極間距離 60 mm, 引出電圧 5.0 kV とした。スペクトルから、Fe⁺を確認することができ、ビーム電流値 400 nA を得ることができた。そのほか、O₂⁺, CO⁺, H₂O⁺, OH⁺, O⁺, N⁺, C⁺のような不純物のイオンが Fe⁺より高いレベルで確認された。これらのピークは鉄加熱温度が 1250 °C と高温にしているため、その輻射熱により ECR イオン源が加熱されたためにチャンバーから出る不純物が多くなったためだと考えられる。Fig.3.26 にフェロセンを使用した場合の Fe イオンビームの質量電荷比スペクトルを示す。実験条件は、マイクロ波周波数 9.75 GHz, マイクロ波電力 30 W, フェロセンリザーバー温度 27 °C, ミラーコイル電流値 500 A, 電極間距離 60 mm, 引出電圧 5.0 kV とした。Fig.3.25 同様スペクトルから、Fe⁺を確認することができ、ビーム電流値 10 nA を得ることができた。その他、C₃⁺, CO⁺, C₂⁺, H₂O⁺, O⁺, C⁺等のイオンが確認された。このとき、C₃や C₂等のピークが高い割合で確認することができた。これらのピークはフェロセン自体が炭素源となっているために C₃, C₂の割合が高くなったと考えられる。純鉄とフェロセンの不純物のピークは照射時には Fe⁺のみを分離してしまうので問題ないと考えている。またこのとき、それぞれ得られる Fe⁺ビーム電流値と稼働時間に違いがあった。純鉄とフェロセンの実験条件を Fe⁺ビームに実験条件を最適化させたとき、得られたビームの電流値は純鉄で 1 μA, フェロセンで 200 nA だった。しかしながら、そのときの稼働時間は、純鉄の場合 20 時間で純鉄を交換しなければならないのに対して、フェロセンではリザーバの中身を交換せずに 100 時間以上使用可能となっている。それゆえ、Fe⁺ビーム電流値が多く必要な照射には純鉄を用い、Fe⁺ビーム電流値が低くても長時間照射を行う場合にはフェロセンを用い等の使い分けが可能である。

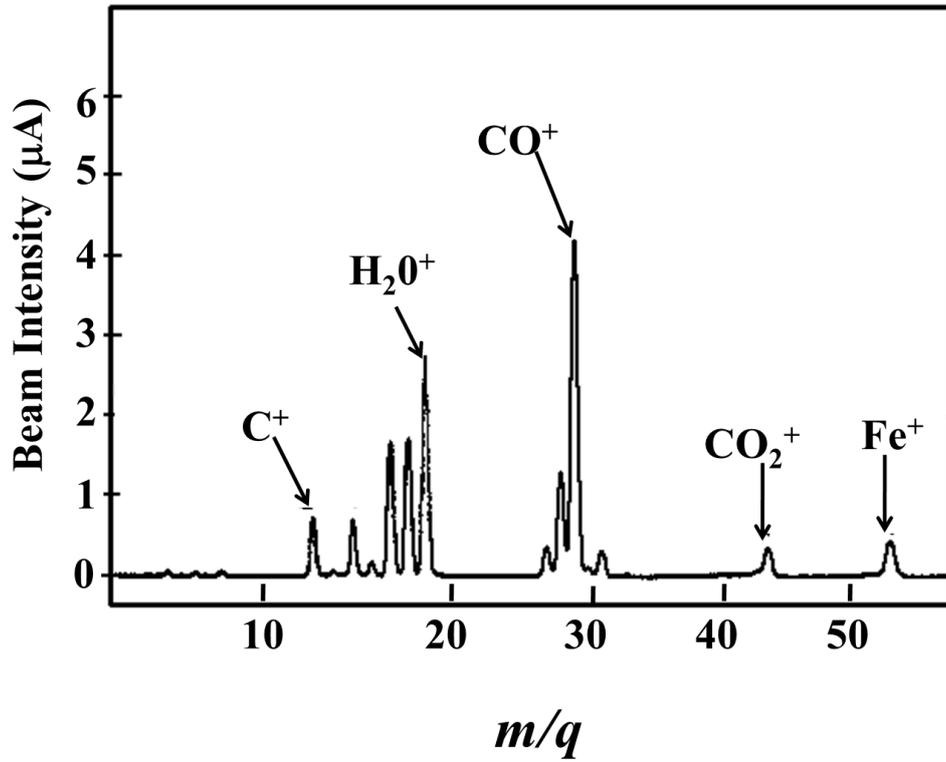


Fig.3.25 Fe イオンビームの質量電荷比スペクトル(純鉄使用)

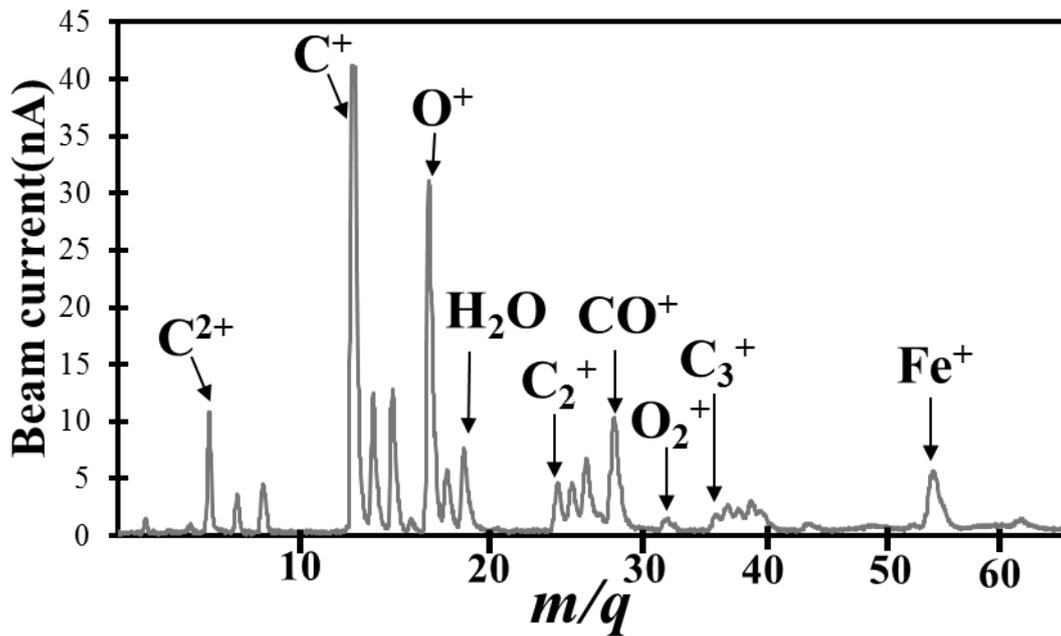


Fig.3.26 Fe イオンビームの質量電荷比スペクトル(フェロセン使用)

3-2-7. 減速電圧印加時の Fe⁺ビーム特性

減速時に基板へ照射されるビーム電流値を計測するために、減速電圧印加時のビーム電流値測定を行った。今回、照射条件として 5.0 kV で引出した Fe⁺ビームを減速電圧 4.75-5.0 kV で減速させた。このときのイオンエネルギーは 250-0 eV である。また、二次電子抑制電極の電圧は -0.2 kV とした。ビーム生成条件として、マイクロ波周波数 9.75 GHz、マイクロ波電力 12 W、ミラーコイル電流値 500 A、電極間距離 60 mm、フェロセンリザーバー温度 27 °C とし、分離後のファラデーカップで検出された Fe⁺ビームの電流値を 40 nA とした。このとき減速電圧を印加しないで基板に照射された Fe⁺ビームの電流値は 12 nA だった。ここでは、Fig.3.27 に示すとおり、ビーム制限電極、二次電子抑制電極、減速電極 1、減速電極 2、照射基板に流入した電流値をそれぞれ I_C 、 I_{SP} 、 I_{D1} 、 I_{D2} 、 I_S とした。

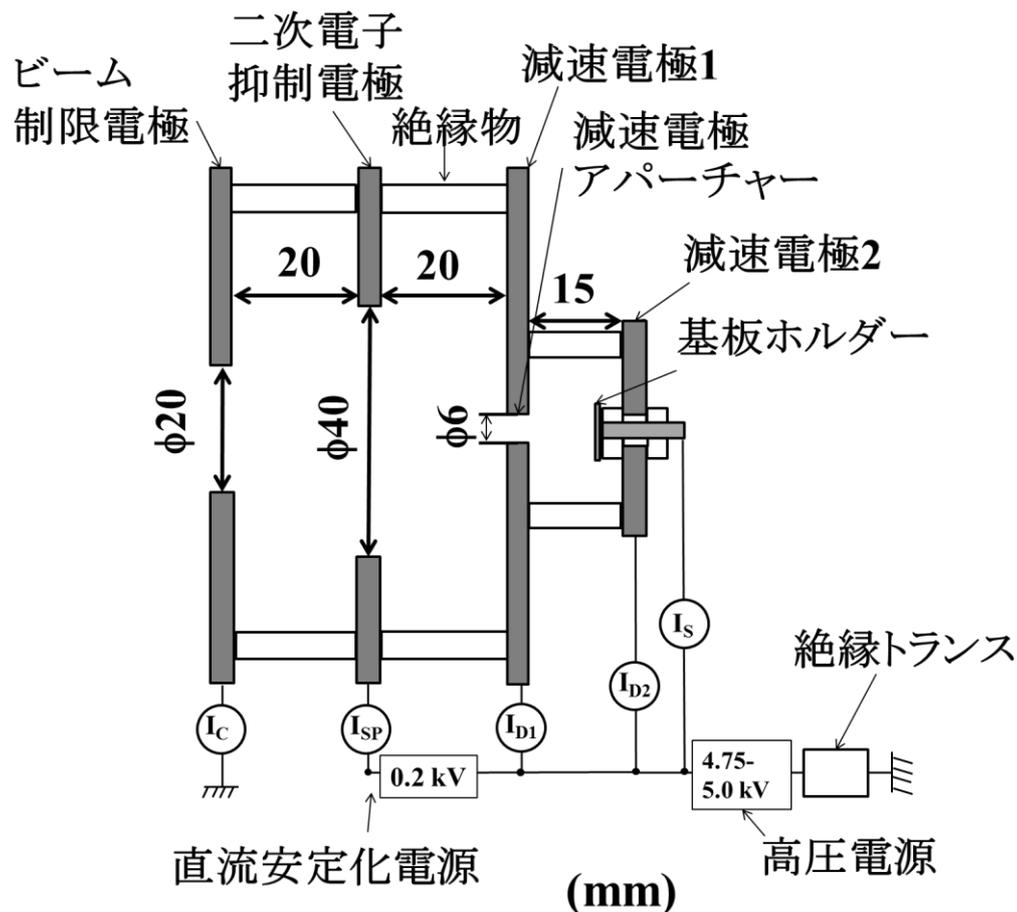


Fig.3.27 減速時ビーム電流値測定セットアップの概略図

Fig.3.28 に各電極に流入した Fe^+ ビーム電流値の減速電圧依存性を示す。Fig.3.28 より I_S はイオンエネルギー 250-40 eV で電流値は 8 nA でほぼ一定となり、30-0 eV でビーム電流値が徐々に減少した。 I_{D1} に関しては 250-80 eV では 28 nA で一定であり、70-40 eV で徐々にビーム電流値が減少し、それ以下のイオンエネルギーでは急激にビーム電流値が減少した。 I_C に関しては、すべてのイオンエネルギーで 3 nA で一定だった。 I_{D2} に関しては、250-40 eV で電流値が 0 nA であり、30-0 eV で電流値が 2 nA まで上昇した。 I_{SP} に関してはすべてのイオンエネルギーで 0 nA だった。以上の結果より、イオンエネルギー 250-40 eV までは I_S に照射されるビームの発散は少なく、それ以外の電極へのビームの流入も少ないと考えられる。30-0 eV で I_S に照射される際のビームの発散が大きくなり、減速電極への流入、または電極外への発散も大きくなっていると考えられる。このことは I_{D2} の結果からも推測でき、250-40 eV まで流入してくるビーム電流値が 0 nA だったのに対して、30-0 eV では 2 nA だった。また、 I_{D1} に関しても 30 eV 以下のイオンエネルギーで流入してくるビーム電流値が減少していた。これは 30 eV 以下のイオンエネルギーで基板にイオンビームを照射すると基板外にもイオンビームが発散することを示している。その他 I_C の結果に関しては、 I_C にどのイオンエネルギーでも 3 nA ビームが流入していたことから、ビームが $\phi 20$ mm より広がっていることを示している。 I_{SP} に関しては、全イオンエネルギーで値が 0 nA だったことから、電極中でビームの広がりが無いことを示している。また、50 eV (Fig.3.17 参照) のときのビーム減速シミュレーションと比較しても、ビームのサイズに違いはあるが、基板照射時のビームの発散はなく、シミュレーションと結果は一致している。また、上記の結果から照射システム 2 を用いる場合には 5.0 kV で引出したイオンビームを減速電圧 4.75-4.96 kV で減速させ、250-40 eV のイオンエネルギーで照射基板へイオンビーム照射を行うことにより、安定したビーム供給が可能であると考えられる。

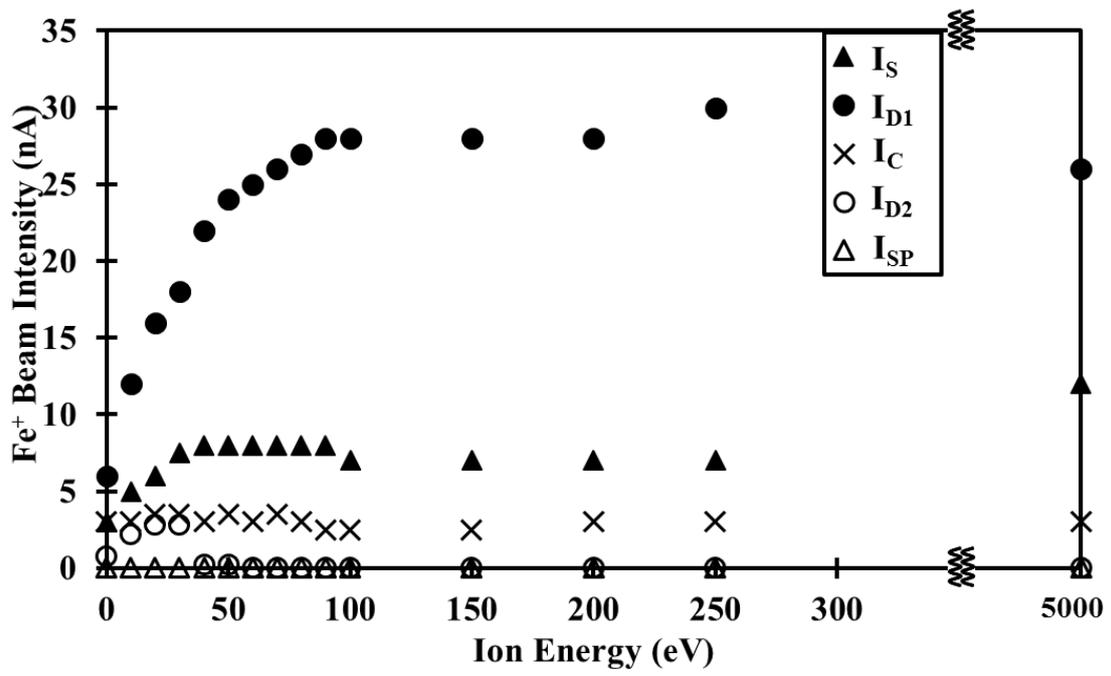


Fig.3.28 Fe⁺ビームの減電圧依存性

3-3. まとめ

本章では、はじめに、原子内包フラーレン生成用 ECR イオン源装置および製作した減速器の特徴と仕様を述べ、次に ECR イオン源装置で生成されるイオンビーム特性について述べた。

イオンビーム特性では, Ar, N₂, Fe プラズマを生成し, イオンビームスペクトルの確認を行った. またこのとき, 装置の性能をしらべるために, Ar イオンビームのマイクロ電力, ガス流量, 電極間距離の依存性確認を行った. 結果として, Ar⁺はガス流量が高く, マイクロ波電力が低く, 電極間距離が長い場合に多く生成され, Ar²⁺はガス流量が低く, マイクロ波電力が高く, 電極間距離が長い場合に多く生成されるということが確認できた. 照射システム 2(Fig.3.19 参照)を用いて, Fe⁺ビームの減速電圧依存性の確認を行った. 5.0 kV の加速電圧に対して減速電圧 4.75-5.0 kV で減速させ, イオンエネルギーが 250-0 eV のときのビーム電流値の測定を行った. 結果として, イオンエネルギーが 250-40 eV で基板照射時のビームの発散が少なく, 30 eV 以下になると基板照射時のビームの発散が大きくなることが確認でき, 5.0 kV で引出したイオンビームを 4.75-4.96 kV で減速させることにより, ビームの発散がなく照射が行えることがわかった.

4章 原子内包フラーレンの生成

C_{60} 薄膜へのイオン照射(イオン注入法)により原子内包フラーレンの生成を行った。イオン注入法の利点として、照射時のエネルギーや量の制御が容易である。それに加えて、 C_{60} のような大きさの小さいフラーレンへの金属や非金属原子の内包が可能である点があげられる。本章では、 N_2 と Fe を用いて C_{60} 薄膜への窒素 N^+ 、 Fe^+ ビーム照射により $N@C_{60}$ の生成と、 $Fe@C_{60}$ の生成を行い、レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析(LDI-TOF-MS)と高速液体クロマトグラフィ(HPLC)を用いて照射サンプルの評価を行った。

4-1. $N@C_{60}$ の生成

C_{60} 薄膜へ N^+ ビームを照射し、 $N@C_{60}$ の生成を行った。原子状窒素(N)は C_{60} へ内包されやすい原子である[46-48]。しかしながら、 C_{60} 薄膜への N^+ ビーム照射による内包例はない。それゆえ、基礎実験として ECR イオン源内で N_2 プラズマを生成し、イオンビームを引出し N^+ ビームを質量分離し、 C_{60} 薄膜へ任意のイオンエネルギーとドーズ量で照射し $N@C_{60}$ の生成を行った。

4-1-1. 実験方法

照射システム 1 に C_{60} 薄膜をセットし、 N^+ ビームの照射を行った。 C_{60} 薄膜は純度 99.5 % の C_{60} 粉末(フロンティアカーボン株, nanom purple SU)を蒸着装置(サンユー電子株, SVC-700TM)により、真空中で Si 基板(sumco株, 4 inch 〈100〉 0.02)に蒸着させ、作製された。Fig.4.1 に蒸着に使用した Si 基板の写真を示す。Si 基板は、 $\phi 100$ mm, 結晶方位 〈100〉, 導電性 $0.02 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下, 熱酸化膜なしのものが使用された。Table 4.1 に蒸着装置の主な仕様を示す。蒸着方式は抵抗加熱を取っており、排気はロータリーポンプ(RP)とターボ分子ポンプ(TMP)により行われ、排気量は RP で 20 l/min, TMP で 67 l/min となっている。また蒸着装置の到達圧力は 2×10^{-4} Pa となっている。Fig.4.2 に C_{60} 薄膜生成方法の概略図を示す。タングステン製のポートに C_{60} 粉末を入れ、ポートに直流電流を導入し、抵抗加熱によりポートが加熱され、 C_{60} の蒸気が発生する。タングステンポートの上部に Si 基板を設置することにより、 C_{60} の蒸気が Si 基板に堆積され薄膜が作製される。このとき膜厚計(インフィコン株, SQM-160)により C_{60} の蒸着レートをモニターした。Table 4.2 に膜厚計の仕様を示す。膜厚計の主な仕様として、測定周波数レ

レンジが 1-10 MHz, 周波数分解能が ± 0.12 Hz, 膜厚測定レートが $0.1 \text{ \AA}/\text{sec}$ となっている.これらの作業は真空中で行われるため, 大気中の不純物が少なく Si 基板へ C_{60} を堆積させることができる. 蒸着後は, イオンビーム照射用に C_{60} を蒸着させた膜厚 50 nm の Si 基板が Fig.4.3 のように $5 \times 5 \text{ mm}^2$ にカットされ照射に使用された.

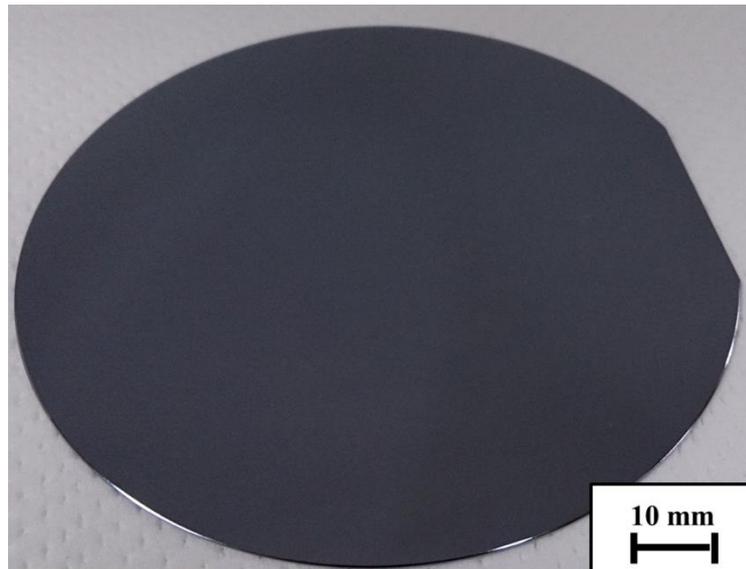


Fig.4.1 蒸着に使用した Si 基板の写真

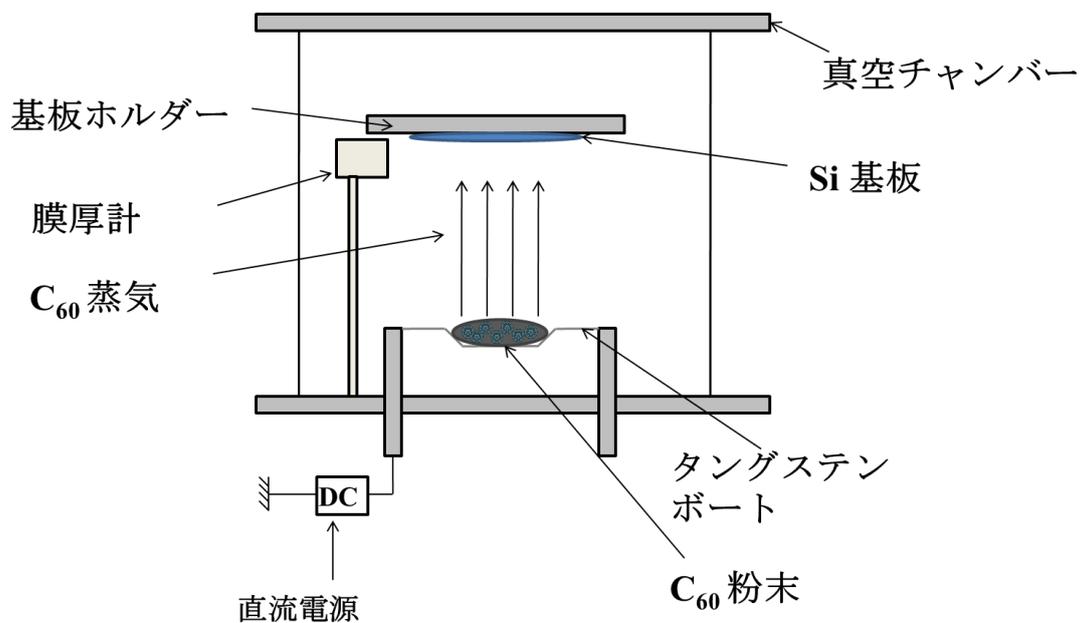


Fig4.2 C_{60} 薄膜作製の概略図

Table 4.1 蒸着装置の仕様

蒸着方式	抵抗加熱方式
排気系	TMP: 67l/sec (@N ₂) RP: 20l/min
到達圧力	2 × 10 ⁻⁴ Pa

Table 4.2 膜厚計の主な仕様

測定周波数レンジ	1-10 MHz
周波数分解能	± 0.12 Hz
膜厚測定レート	0.1 Å/sec

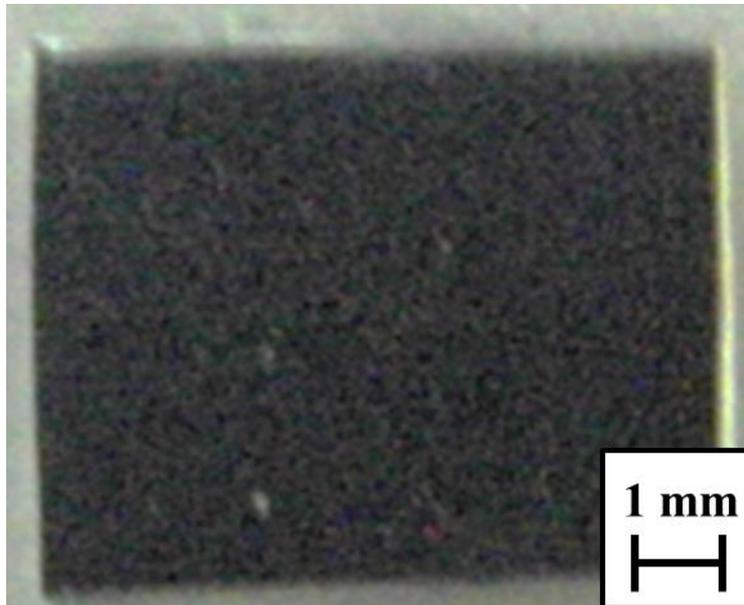


Fig4.3 C₆₀ 薄膜の写真

Nプラズマの生成条件は、マイクロ波周波数 9.75 GHz, マイクロ波電力 5-43 W, ミラーコイル電流値 470-500 A, 窒素ガス流量 0.2-0.5 sccm, 電極間距離 60 mm, 引出電圧 0.5-5.0 kV とし, ファラデーカップで検出される N^+ ビーム電流値が 50 nA になるように実験条件を調節した. N^+ ビームの照射条件はイオンエネルギー 500, 1000, 4000, 5000 eV とし, 照射時間を 720 sec とした. このときのドーズ量の算出は, ビームプロファイルの結果を参考にした. Fig.4.4 にビームプロファイルの測定の概略図を示す. Fig.4.4 に示すとおり, スリットを通過してくるイオンビームに対して, 基板ホルダー先端のワイヤープローブを縦方向と横方向に動かすことによりプローブに流入するビーム電流値を計測した. このとき 0 mm をスリットの中心として, 中心から縦方向と横方向にそれぞれ ± 7.5 mm ワイヤープローブを動かして, ビーム電流値の測定を行った.

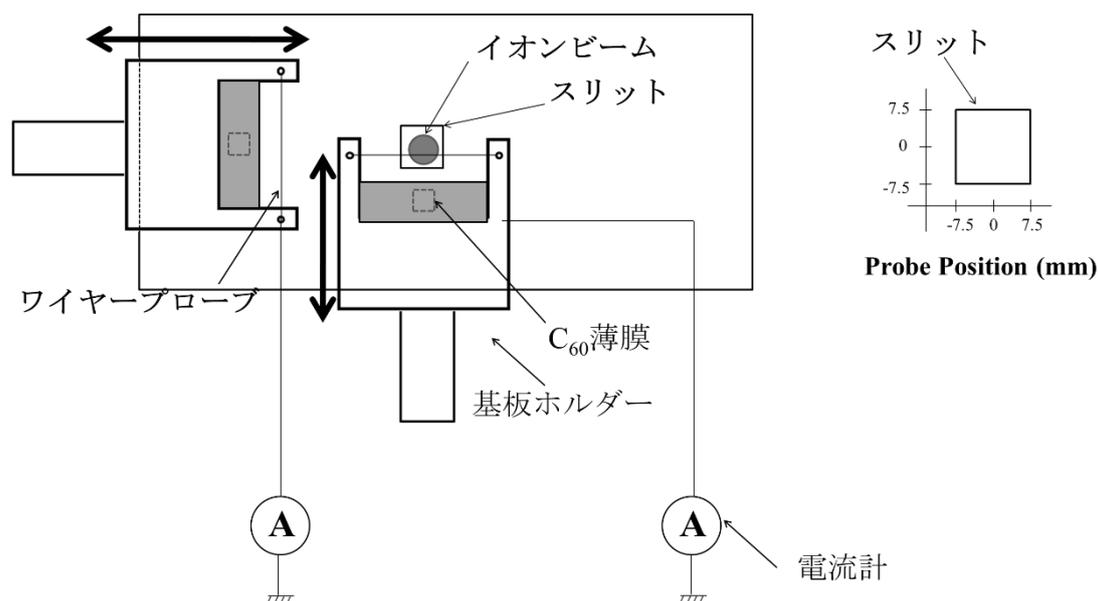


Fig.4.4 ビームプロファイルの測定の概略図

Fig.4.5 にイオンエネルギー 5000 eV の, Fig.4.6 にイオンエネルギー 4000 eV の, Fig.4.7 にイオンエネルギー 1000 eV の, Fig.4.8 に 500 eV のときの N⁺ビームのビームプロファイルを示す. 1000-5000 eV の横方向のプロファイルに関しては中心部にガウシアン状のビームが観察されたが 1000 eV のデータに関しては, 4000 eV, 5000 eV に比べると 2 mm ほどビームが広がっていた. 縦方向のプロファイルに関しては, 全体にフラットなビームが観察された. これは, 1.0-5.0 kV で引出したビームは横方向にはビームが集束しているが縦方向にはビームが集束されていないことを示している. 500 eV のプロファイルに関しては, 縦横方向で全体にフラットなビームが観察された. これは, 0.5 kV で引出したイオンビームは縦横両方向に集束されていないことを示している. 基板ホルダーに設置してある C₆₀ 薄膜をを任意の位置に動かせるため, これらの結果はビームの照射には影響がないと考えられる.

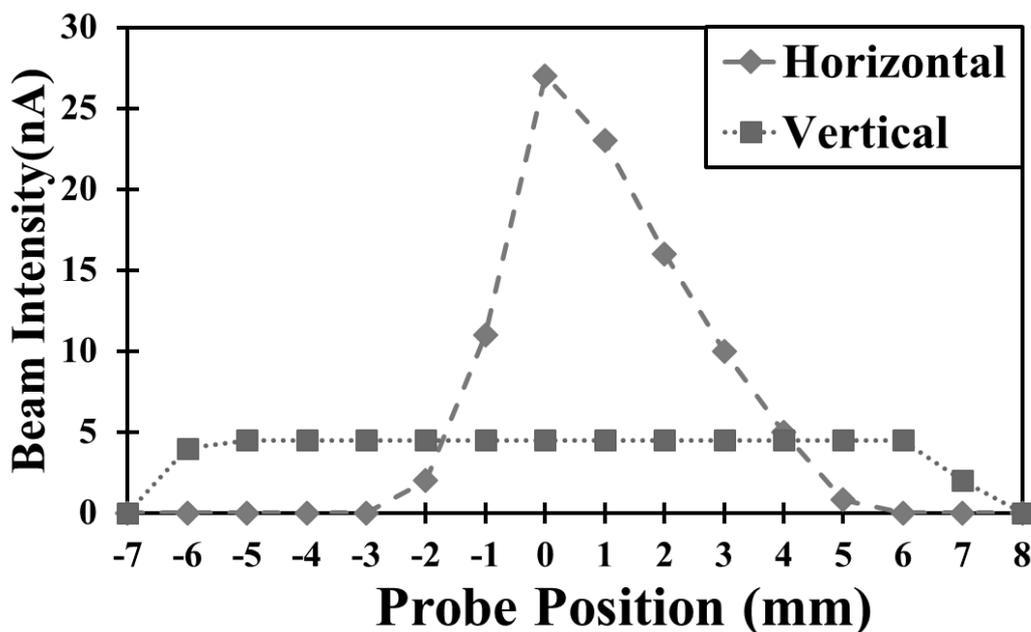


Fig4.5 イオンエネルギー 5000 eV のときの N⁺ビームのビームプロファイル

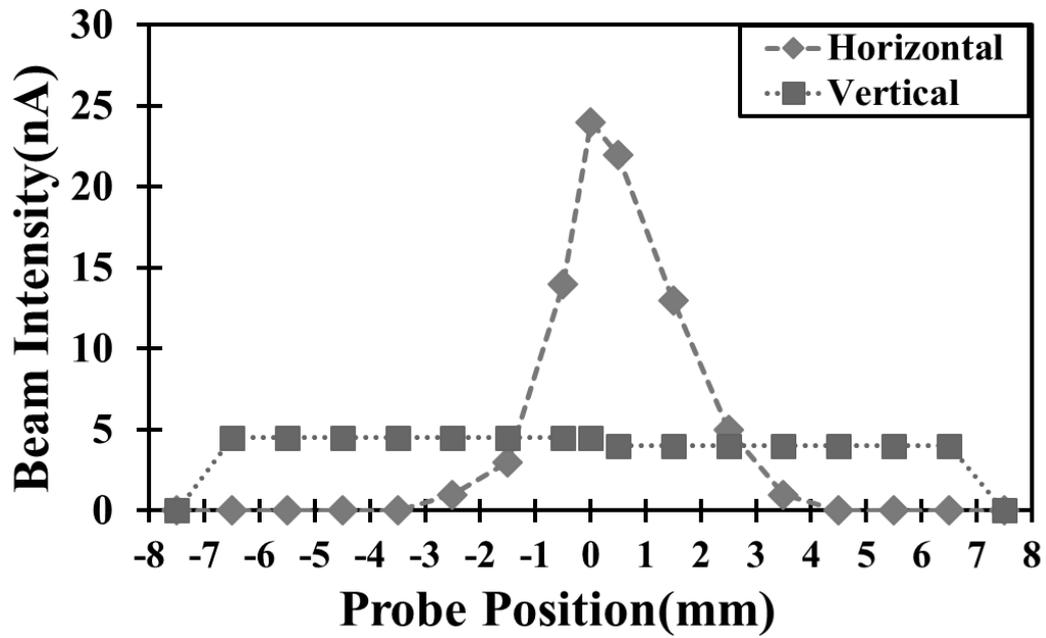


Fig4.6 イオンエネルギー 4000 eV のときの N⁺ビームのビームプロファイル

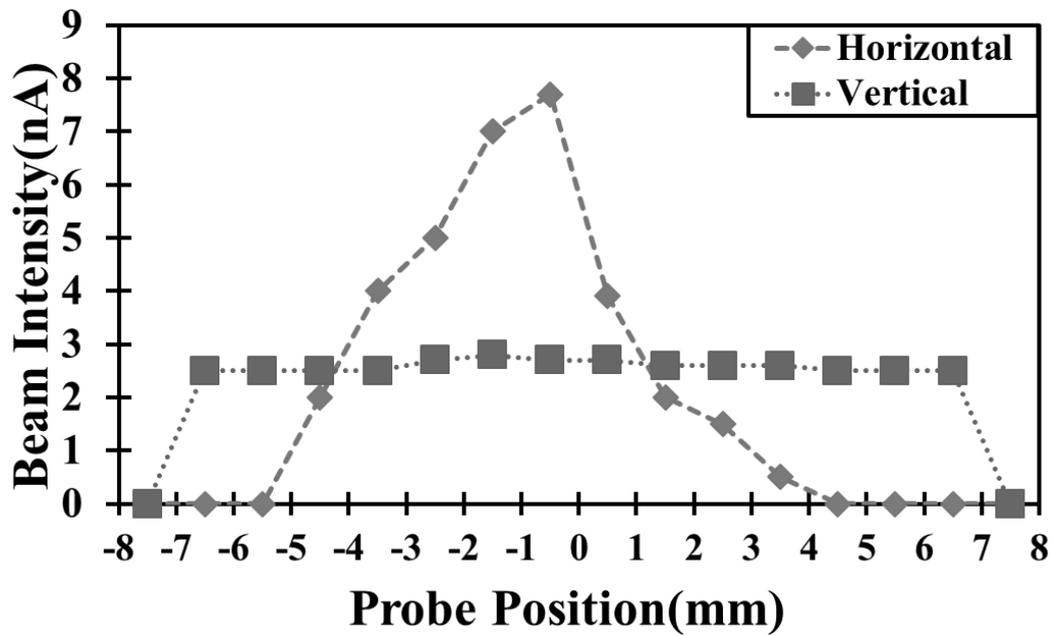


Fig4.7 イオンエネルギー 1000 eV のときの N⁺ビームのビームプロファイル

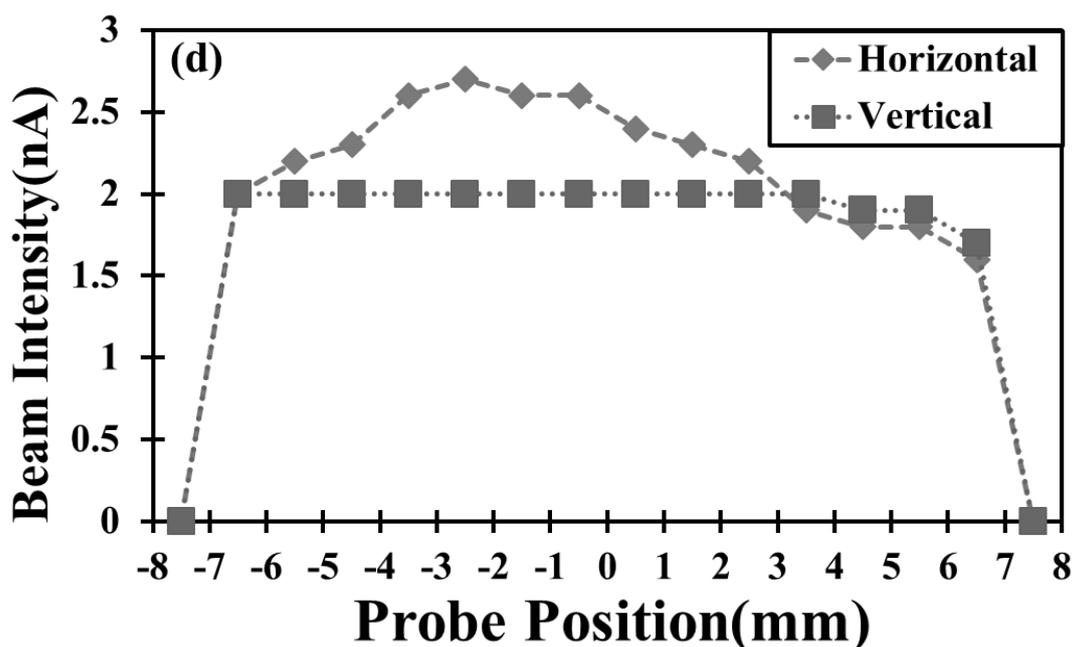


Fig4.8 イオンエネルギー 500 eV のときの N⁺ビームのビームプロファイル

照射基板のサイズは 5×5 mm² なので、以上の結果より、ビーム中心から横軸 2.5 mm のビーム電流値を平均化し、ドーズ量の算出を行った。ドーズは以下の式 (8) で計算され、

$$D = \frac{It}{eqA} \quad (8)$$

上記の値はそれぞれ、D:ドーズ量, I:ビーム電流値, t:照射時間, e:素電荷, q:電荷, A:照射面積である。イオンエネルギー 5000 eV, 4000 eV, 1000 eV, 500 eV でそれぞれドーズ量 3.3×10^{14} ions/cm², 2.1×10^{14} ions/cm², 1.0×10^{14} ions/cm², 5.0×10^{13} ions/cm² となった。

N⁺照射後、照射サンプルを LDI-TOF-MS(Bruker Daltonics, autoflex 2)と HPLC を用いて分析を行った。Fig.4.9 にイオン照射 C₆₀ 薄膜の分析プロセスの概略図を示す。はじめに N⁺照射サンプルの表面を LDI-TOF-MS により分析し、その後サンプルを溶液に溶解させ HPLC(島津製作所(株), Prominence)にて分離と分取を行い、分取した溶液を再び LDI-TOF-MS 用いて質量分析を行った。LDI-TOF-MS による表面分析では、照射サンプル全面の分析を行った。

HPLC ではトルエン 2 ml に照射サンプル 1 μg を溶解させ分離と分取を行った。HPLC での実験条件は、注入量 50 μl 、流速 1.0 ml/min としパックドカラム(ナカライテクス(株), 5PYE)により分析と分取を行った。5PYE カラムは平面状多環芳香族化合物である 2-(1-ピレニル)エチル基をシリカゲルに化学結合した逆相クロマトグラフィーカラムであり、ピレン環に基づく高い分子形状認識能や π 電子による強力な π - π 相互作用により、フラレン類の分離が可能となる。このときフォトダイオードアレイを用いて吸光度により HPLC クロマトグラムの測定を行った。そのときの波長は 335 nm とした。分取後の溶液は Si 基板上に 20 μl 滴下し、乾燥させ LDI-TOF-MS により質量分析を行った。

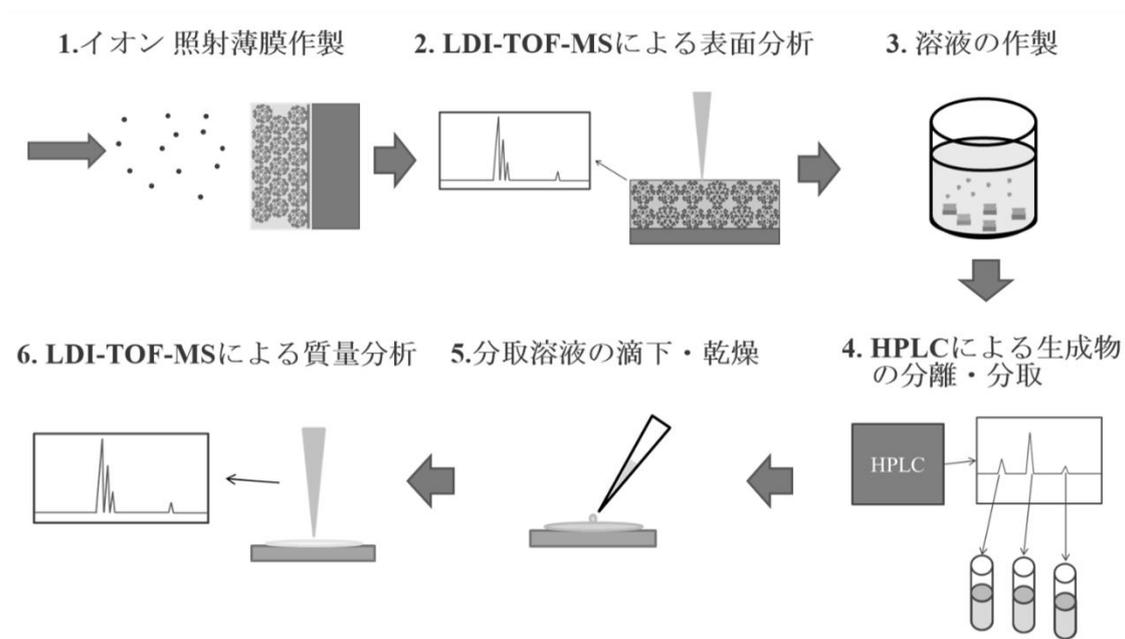


Fig.4.9 イオン照射 C₆₀ 薄膜の分析プロセスの概略図

4-1-2. LDI-TOF-MS による表面分析

Fig.4.10 にイオンビーム照射前の C_{60} 薄膜の, Fig.4.11 に N^+ 照射後の C_{60} 薄膜の LDI-TOF-MS スペクトルを示す. Fig.4.11 の N^+ 照射条件はイオンエネルギー 1000 eV, ドーズ量 1.0×10^{14} ions/cm² である. Fig.4.10 と Fig.4.11 の右上の図は $Mass/Charge = 732-737$ を拡大したものである. Fig.4.10 からは $C_{60}(Mass/Charge = 720 \text{ amu.})$ のピークを観察することができた. このピークに隣接する $Mass/Charge = 721 \text{ amu.}, 722 \text{ amu.}$ のピークが存在するそれらのピークは C_{60} 原子中に含まれる C 原子の同位体の ^{13}C が含まれるピークである. それに対して, Fig.4.11 からは C_{60} のピークに加えて, $N+C_{60}(Mass/Charge = 734 \text{ amu.})$ の質量を持つピークを観察することができた. このピークはイオンビーム照射前の C_{60} 薄膜のスペクトルからは観察することができなかったので, N^+ を照射したことにより生成されたものだと考えられる. この物質は 500 eV と 4000 eV で照射した C_{60} 薄膜からも観察することができた. しかしながら, 5000 eV で N^+ を照射した C_{60} 薄膜からは $N+C_{60}$ のピークを観察することができなかった. これはイオンエネルギーが高すぎたために, C_{60} が N^+ との衝突時に破壊されたと考えられる.

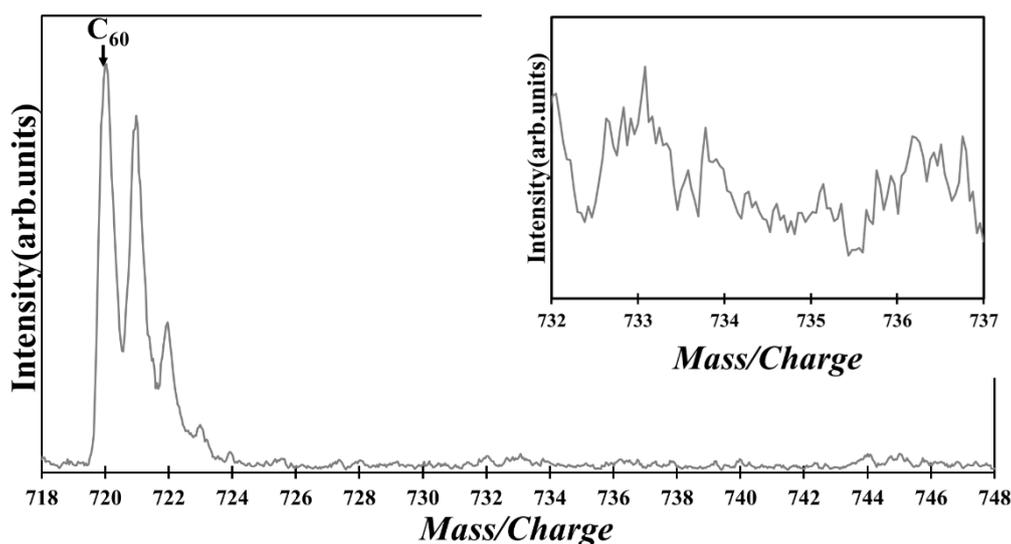


Fig.4.10 イオンビーム照射前の C_{60} 薄膜の LDI-TOF-MS スペクトル

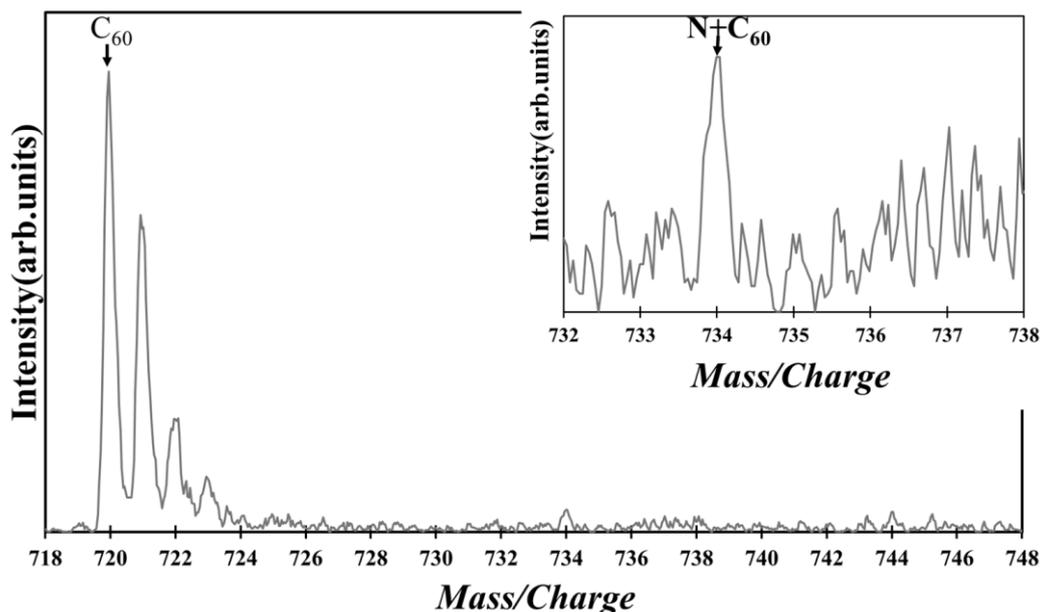


Fig.4.11 N⁺照射後の C₆₀ 薄膜の LDI-TOF-MS スペクトル

Fig.4.12 に C₆₀ ピークに対する N+C₆₀ ピークの相対強度比((N+C₆₀)/C₆₀)のイオンエネルギー依存性を示す. Fig.4.12 の破線はスペクトルのイオンビーム照射前の C₆₀ 薄膜から算出されたノイズレベルになっている. Fig.4.12 より (N+C₆₀)/C₆₀ はイオンエネルギー 1000 eV で最大値をとり 4000 eV で最小値をとった. また, (N+C₆₀)/C₆₀ は 1000 eV から 4000 eV で減少し, 5000 eV で 0 となったことから, イオンエネルギーが高くなるにつれて, 破壊される C₆₀ の量が増加していくと考えられる. 500 eV と 1000 eV では 4000 eV より (N+C₆₀)/C₆₀ は高くなった. それゆえ, イオンエネルギーが 1000 eV が最適なエネルギーだと考えられる.

以上の結果から, N+C₆₀ の構造は Fig.4.13(a)-(c)に示すとおり, 3 つの構造が考えられる. Fig.4.13(a)は N が C₆₀ 衝突時に C₆₀ 表面に吸着してしまっている状態である. Fig.4.13(b)は N が C₆₀ へ内包している状態である. Fig.4.13(c)は N が C₆₀ へ内包しているが, N が C₆₀ と衝突時に炭素結合を破壊して, 部分的な欠陥が生じている状態である.

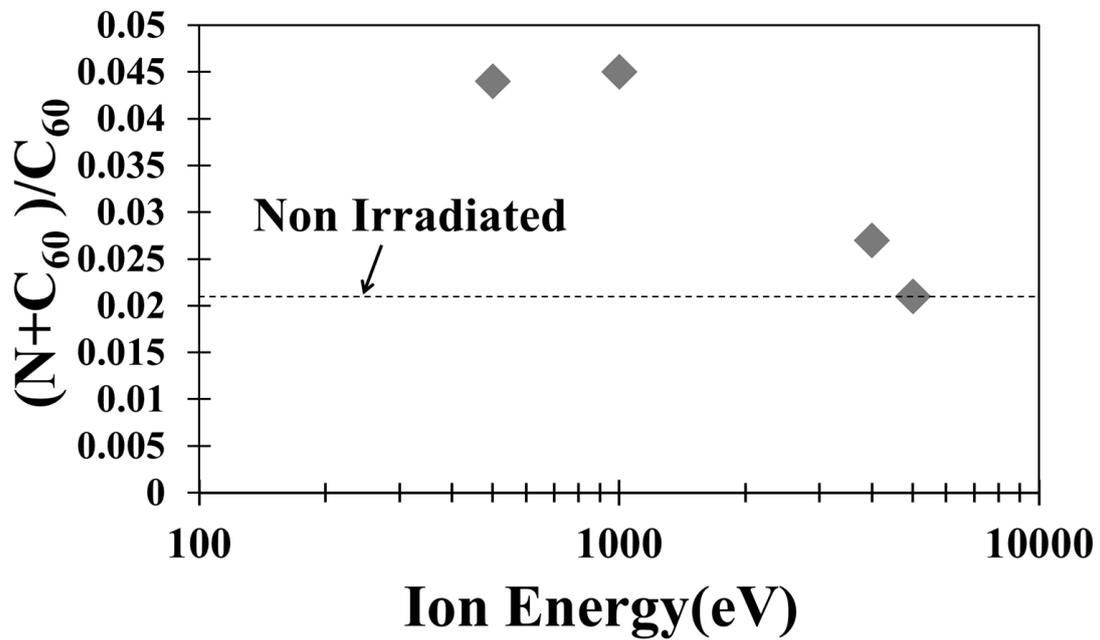


Fig4.12 (N+C₆₀)/C₆₀ のイオンエネルギー依存性

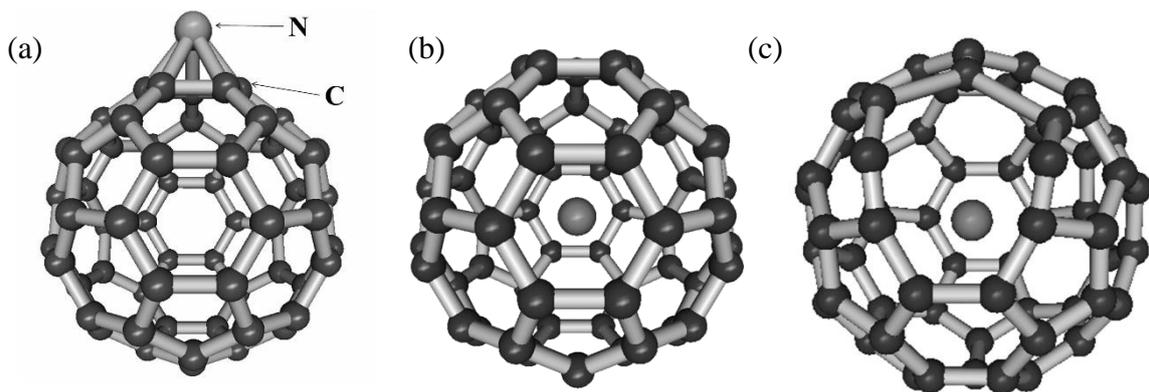


Fig.4.13 LDI-TOF-MS の結果から予測される N+C₆₀ の構造:(a)N の C₆₀ 表面への吸着 (b)C₆₀ の炭素結合間に欠陥がない状態での N の内包, (c)C₆₀ の炭素結合間に 1 部欠陥が生じてしまっている状態での N の内包.

4-1-3. HPLC による分析

Fig.4.14 に N^+ ビームを照射 C_{60} 薄膜の HPLC クロマトグラムを示す. この N^+ ビームの照射条件は, イオンエネルギー 1000 eV, ドーズ量が 1.0×10^{14} ions/cm² だった. Fig.4.14 から保持時間が 6.4min と 6.9 min にピークを観察することができた. HPLC でのフラーレン分析はフラーレンのサイズと形状によって分離が行われる. Weidinger らによれば, $N@C_{60}$ の分析を HPLC で行った場合, Fig.4.14 の I の範囲に $N@C_{60}$ が存在するとされている[48]. 理由として, C_{60} は非常に対称性が高く, 原子が C_{60} へ内包した場合でもその形状や大きさに違いが出ないためである. また, 6.4 min と 6.9 min のピークは, イオンビーム照射前の薄膜では, C_{60} と $O+C_{60}$ のピークだということがわかっている. よって Fig.4.14 の I の範囲を分取し, LDI-TOF-MS にて溶液中の物質の質量分析を行った.

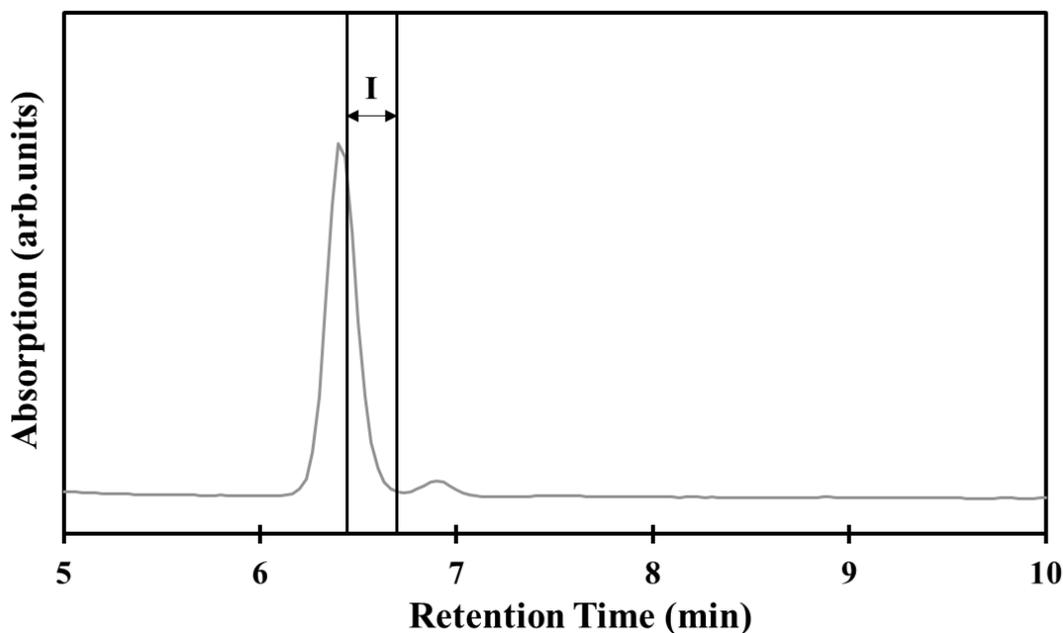


Fig4.14 N^+ 照射 C_{60} 薄膜の HPLC クロマトグラム

Fig.4.15 に分取溶液の LDI-TOF-MS スペクトルを示す. Fig.4.15 の右上の図は Mass/Charge = 730-740 を拡大したものである. Fig.4.15 から C_{60} のピークに加えて, $N+C_{60}$, $O+C_{60}$ (Mass/Charge=736) のピークを観察することができた. C_{60} に隣接するピークは C_{60} 中に C の同位体の ^{13}C を含んだピークである. $O+C_{60}$ のピークに関しては大気中で分取溶液を乾燥させたために, O が C_{60} へ吸着したピークである. また, 隣接するピークが見られるが C_{60} 同様 C 原子の同位体を含んだピークであると考えられる. $N+C_{60}$ のピークは, イオンビーム照射前の C_{60} 薄膜からは観察されなかったので N^+ 照射由来のピークであると考えられる. また上記のとおり, I の範囲からピークが検出されたことから $N+C_{60}$ は $N@C_{60}$ であると考えられる. またこの範囲から検出された $N@C_{60}$ の構造としては, Weidinger らによれば, Fig.4.16 に示すような, C_{60} の炭素結合間に欠陥がない状態での N の内包の状態が提起されている[48].

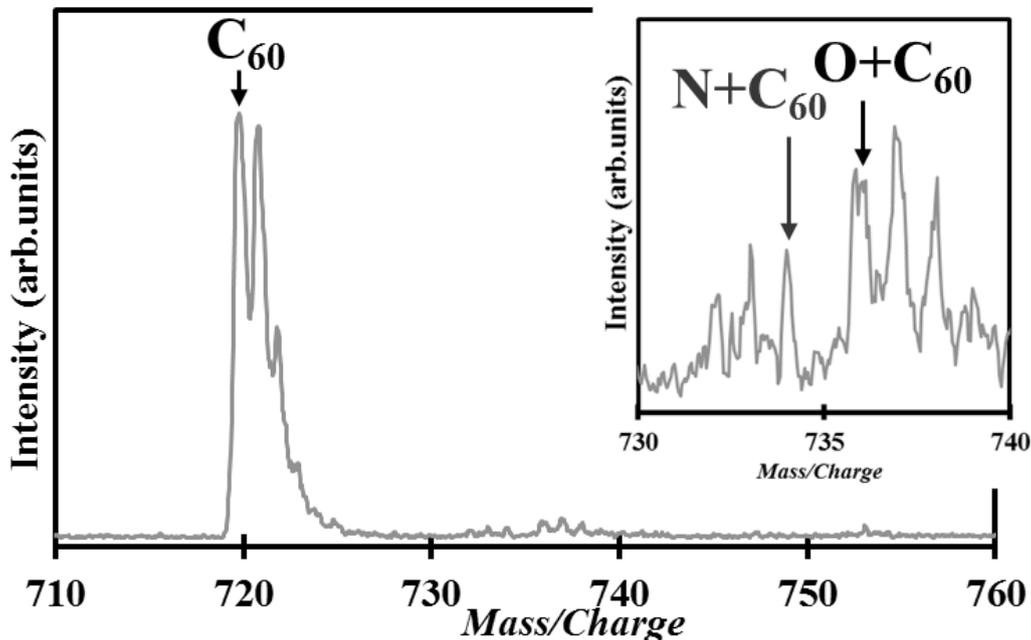


Fig.4.15 N^+ 照射 C_{60} 薄膜の LDI-TOF-MS スペクトル

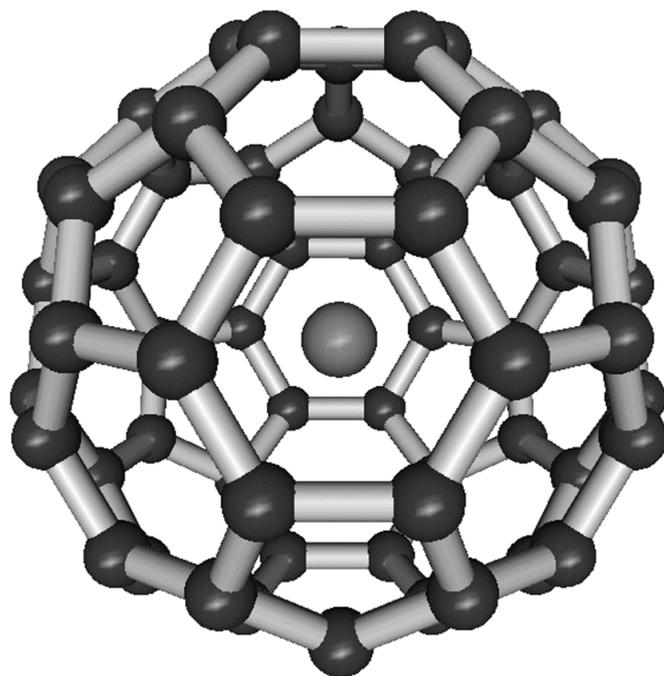


Fig.4.16 HPLC の結果から予測される N+C₆₀ の構造

4-2. Fe@C₆₀ の生成

C₆₀ 薄膜へ Fe⁺ビームを照射し Fe@C₆₀ の生成を行った. Fe@C₆₀ は, 現在まで生成が確認されていない物質である. Reinke らは, Fe⁺ビームを 60-380 eV で C₆₀ 薄膜へ照射し Fe@C₆₀ の生成を試みた[49]. 分析には, X 線光電子分光(XPS)を用いて, サンプルの構成元素とその電子状態により内包の確認を行ったが Fe@C₆₀ の生成は確認することができなかった. 本節では, ECR イオン源内で鉄プラズマを生成し, イオンビームを引出し Fe⁺ビームを質量分離し, C₆₀ 薄膜へ任意のイオンエネルギーとドーズ量で照射し Fe@C₆₀ の生成を行った.

4-2-1. 実験方法

Fe⁺照射は, 照射システム 1(Fig.3.13 参照)と照射システム 2(Fig.3.15 参照)により行われた. C₆₀ 薄膜(膜厚 50 nm)をセットし, それに対して Fe⁺ビームの照射を行った. Fe⁺ビームの照射条件は, イオンエネルギー 40-1000 eV, ドーズ量を 1.0×10^{11} - 6.7×10^{14} ions/cm² とした. このとき, Fe⁺ビーム源には, 純鉄とフェロセンが使用された. イオンエネルギー 100-1000 eV, ドーズ量が 1.0×10^{11} - 1.0×10^{14} ions/cm² の照射では照射システム 1 を用いて照射が行われた. イオンエネルギー 250-40 eV, ドーズ量 6.7×10^{12} - 6.7×10^{14} ions/cm² の照射では, 照射システム 2 を用いて照射が行われた. 照射システム 1 を用いたときの, 鉄プラズマの生成条件は, Fe⁺ビームの生成条件はマイクロ波周波数 9.75 GHz, マイクロ波電力 10-20 W, ミラーコイル電流値 424-550 A, 純鉄温度 1200 °C, 電極間距離 60 mm, 引出電圧 0.1-1.0 kV, 照射時間 72-24000 sec とし, Fe⁺ビーム電流値が各引出電圧で最大になるように調節した. このときのファラデーカップで計測された Fe⁺ビーム電流値は引出電圧 0.1 kV で 0.15 nA, 0.2 kV で 1.5 nA, 0.3 kV で 0.8 nA, 1.0 kV で 3.5 nA だった. このとき前節同様にワイヤープローブを用いてビームプロファイルを行ったが, ビーム電流値が低いために, 0.1-1.0 kV でプロファイルを得ることができなかった. それゆえ, これらのビームは 15×15 mm² のスリット全体にビームが均一に通過していると仮定し, ビーム電流値と照射時間, 式(8)を用いてドーズ量が算出された.

照射システム 2 の鉄プラズマの生成条件は, Fe⁺ビームの生成条件はマイクロ波周波数 9.75 GHz, マイクロ波電力 10 W, ミラーコイル電流値 424-500 A, フェロセンリザーバー温度 27 °C, 引出電圧 5.0 kV, 照射時間 60-6000 sec とし. Fe⁺ビーム電流値がファラデーカップで 40 nA となるように調節した. このとき Fe⁺ビームは引出電圧 5.0 kV に対して減速電圧 4.75-4.96 kV でビームが減速された.

また、ドーズ量は照射時間と式(8), Fig.3.28 のビーム減速時のビーム特性の結果を参照として、算出された。

Fe⁺照射 C₆₀ 薄膜の分析には、はじめに LDI-TOF-MS が用いられ、前節同様サンプルの表面分析を行い、その後 HPLC を用いて生成物を形状と大きさで分離と分取を行い、分取した物質を再び LDI-TOF-MS で質量分析を行った。

LDI-TOF-MS による表面分析では、照射サンプルの中心から 2.5 mm の範囲を測定した。

HPLC ではトルエンとヘキサンを 8:2 の割合で混合させた溶液 2 ml に照射サンプル 1 μg を溶解させ分離と分取を行った。このとき C₆₀ 薄膜の膜厚を 50 nm から 10 nm に変更した。この理由として、HPLC クロマトグラムは物質の存在比が関係してくるため、膜厚を薄くし、C₆₀ の量を減らすことにより、Fe+C₆₀ と C₆₀ の存在比が高くなると考えた。またこのとき SRIM コードを用いることにより、イオンエネルギーが 50 eV で Fe⁺を C₆₀ 薄膜へ照射したときの投影射程を計算したところ、50 eV で 0.9 nm だった[50]。これ C₆₀ 薄膜中に 1-2 層までしか進入しないことを意味している。膜厚 10 nm の場合 C₆₀ の層数は約 14 層である。それゆえ、50 nm から 10 nm に膜厚を薄くしても問題はないと考える。HPLC での実験条件は、注入量 50 μl、流速 0.7 ml/min とし 5PYE カラムにより分離と分取を行った。このときキフォトダイオードアレイを用いて吸光度により HPLC クロマトグラムの測定を行った。そのときの波長は 335 nm とした。分取後の溶液は Si 基板上に 20 μl 滴下し、乾燥させ、LDI-TOF-MS により質量分析を行った。

4-2-2. LDI-TOF-MS による表面分析

Fig.4.17 にイオンビーム照射前の C₆₀ 薄膜の、Fig.4.18 に Fe⁺照射後の C₆₀ 薄膜の LDI-TOF-MS スペクトルを示す。Fig.4.18 の Fe⁺照射条件はイオンエネルギー 50 eV、ドーズ量 3.3×10^{13} ions/cm² である。Fig.4.17 より、C₆₀ のピークに加えて C₅₈(Mass/Charge=696 amu.), O+C₅₈(Mass/Charge=712 amu.), O+C₆₀(Mass/Charge=736 amu.)等のピークを確認することができた。また、Fig.4.18 からは、Fig.4.17 同様 C₆₀, C₅₈, O+C₅₈, O+C₆₀ 等のピークを確認することができた。それに加えて、Mass/Charge=776 amu.の位置にピークを観察することができた。C₅₈ のピークに関しては、LDI-TOF-MS はレーザーにより物質をイオン化させているため、その際に C₆₀ から C が脱離したものだと考えられる。O+C₅₈, O+C₆₀ 等のピークに関しては、O 原子は、非常にフラーレンに吸着しやすい物質である[51]、それゆえ C₆₀ 薄膜を大気中にさらした際に、O が C₆₀ へ吸着したものだと考えられる。Mass/Charge =776 amu.のピークに関しては、Fig.4.17 からはピークを観察することができなかつたことから Fe⁺を照射したことに由来する

ピークだと考えられる。また, C_{60} に Fe ($Mass/Charge=56$ amu.)を加えた質量が 776 で, そのほかに $Mass/Charge =776$ amu.に該当するピークは考えられないため, このピークは $Fe+C_{60}$ のピークだと判断できる。

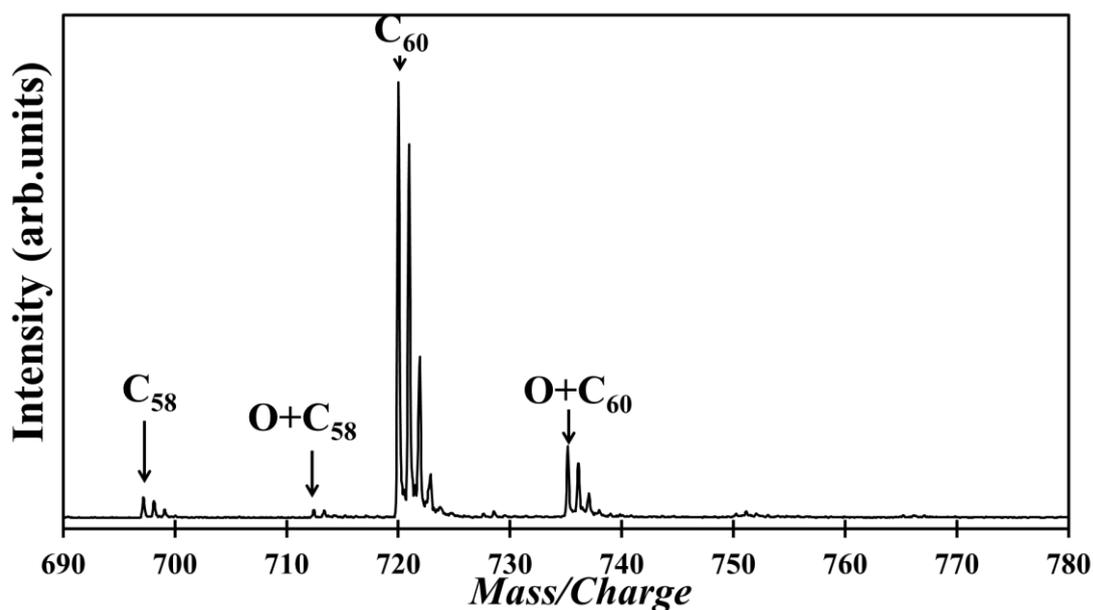


Fig4.17 イオンビーム照射前の C_{60} 薄膜の LDI-TOF-MS スペクト

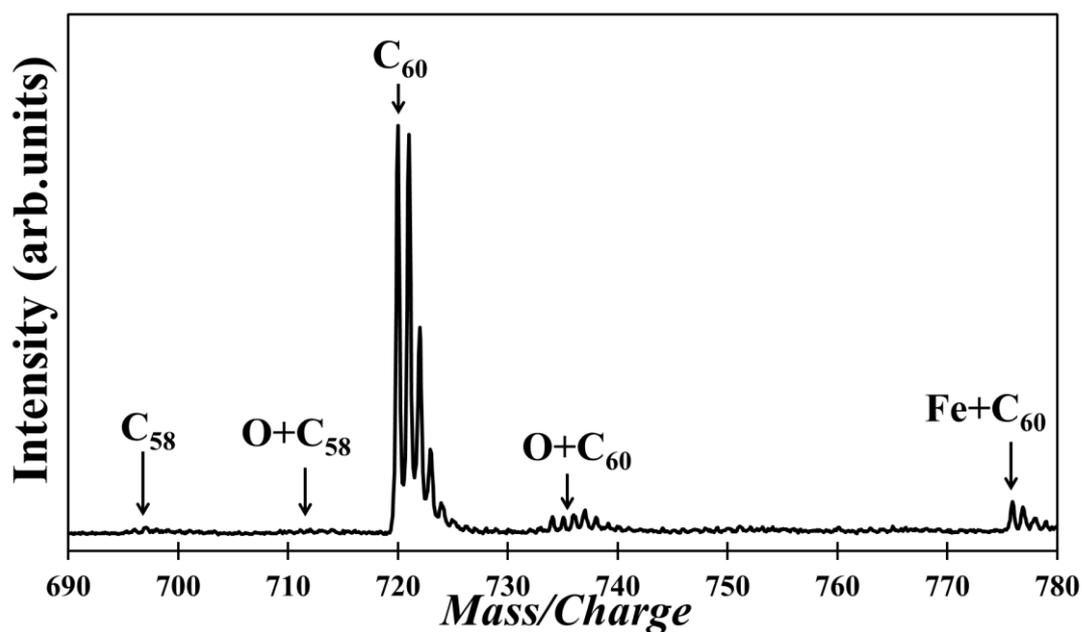


Fig4.18 Fe^+ 照射 C_{60} 薄膜の LDI-TOF-MS スペクトル

Table 4.3 に照射条件に対する Fe+C₆₀ ピークの有無を示す. Table 4.3 より Fe+C₆₀, イオンエネルギーが低くドーズ量が高いサンプルから Fe+C₆₀ ピークが観察される傾向があった. イオンエネルギーが 300-1000 eV の場合どのドーズ量でもピークは観察することができなかった. またイオンエネルギーが 50-200 eV の場合でも, ドーズ量が 1.0×10^{11} , 1.0×10^{12} ions/cm² でも観察することができなかった. イオンエネルギー 300-1000 eV の場合, C₆₀ 薄膜に対して Fe⁺ビームのイオンエネルギーが高すぎたために, Fe⁺の衝突により C₆₀ が破壊されてしまいピークの確認を行うことができなかったと考えられる. 加えてドーズ量が 1.0×10^{11} , 1.0×10^{12} ions/cm² の場合の Fe⁺の衝突の確率を計算した. C₆₀ は Si 基板へ面心立方格子(fcc)構造で堆積する[52]. このとき, fcc 構造の[111]面で堆積すると仮定して, 薄膜 1 層の C₆₀ の個数を計算した結果, 約 1.2×10^{14} /cm² だった. この場合, ドーズ量が 1.0×10^{11} ions/cm² では薄膜 1 層の C₆₀ 1 個に対し, Fe⁺が約 0.001 個, 1.0×10^{12} ions/cm² では, Fe⁺が約 0.01 個照射される. それゆえ C₆₀ に対して Fe⁺の照射量が少なすぎるために 1.0×10^{12} ions/cm² 以下のサンプルでは, Fe+C₆₀ のピークが観察できなかったと考えられる. また, イオンエネルギー 50 eV の場合では, ドーズ量 6.7×10^{14} ions/cm² で照射を行ったもののみ Fe+C₆₀ のピークは観察することができなかった.

Table 4.3 照射条件に対する Fe+C₆₀ ピークの有無
(○→Fe+C₆₀ ピーク有, ×→Fe+C₆₀ ピーク無)

Ion Energy (eV)	Dose (ions/cm ²)	Fe+C ₆₀ Peak※
1000	1.0×10^{11} - 1.0×10^{14}	×
300	1.0×10^{11} - 1.0×10^{13}	×
250	6.7×10^{12}	○
200	3.0×10^{12} - 1.0×10^{14}	○
200	1.0×10^{11} - 1.0×10^{12}	×
150	6.7×10^{12} - 1.0×10^{13}	○
150	1.0×10^{11} - 1.0×10^{12}	×
100	3.0×10^{12} - 6.7×10^{13}	○
100	1.0×10^{12}	×
80	6.7×10^{12}	○
50	6.7×10^{12} - 5.0×10^{14}	○
50	6.7×10^{14}	×
40	6.7×10^{12} - 6.7×10^{13}	○

Fig.4.19 に $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ イオンエネルギー依存性を示す。 C_{60} 薄膜に照射されたドーズ量は $6.7 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$, $6.7 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ だった。 このとき C_{60} ピークに対する $\text{Fe}+\text{C}_{60}$ ピークの相対強度比 $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ を算出した。 Fig.4.19 よりイオンエネルギー低くなるにつれて $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ が高くなることを確認することができた。 このとき、イオンエネルギー 50 eV で $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ は最大値をとり、40 eV で減少した。 また $6.7 \times 10^{12} \text{ ions/cm}^2$, $6.7 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ のどちらのドーズ量でも 50 eV に最大の $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ を得ることができた。 Fe と質量が近い Ni を用いた場合の MD シミュレーションでは Ni を C_{60} へ内包するために最適なエネルギーは 35-40 eV で、Ni がフラーレン殻の外部へ吸着するエネルギーは 10-100 eV とされている[41]。 このため、Fe の場合でもこの状態が当てはまるので、Fe が C_{60} へ内包もしくは吸着している可能性があると考えられる。

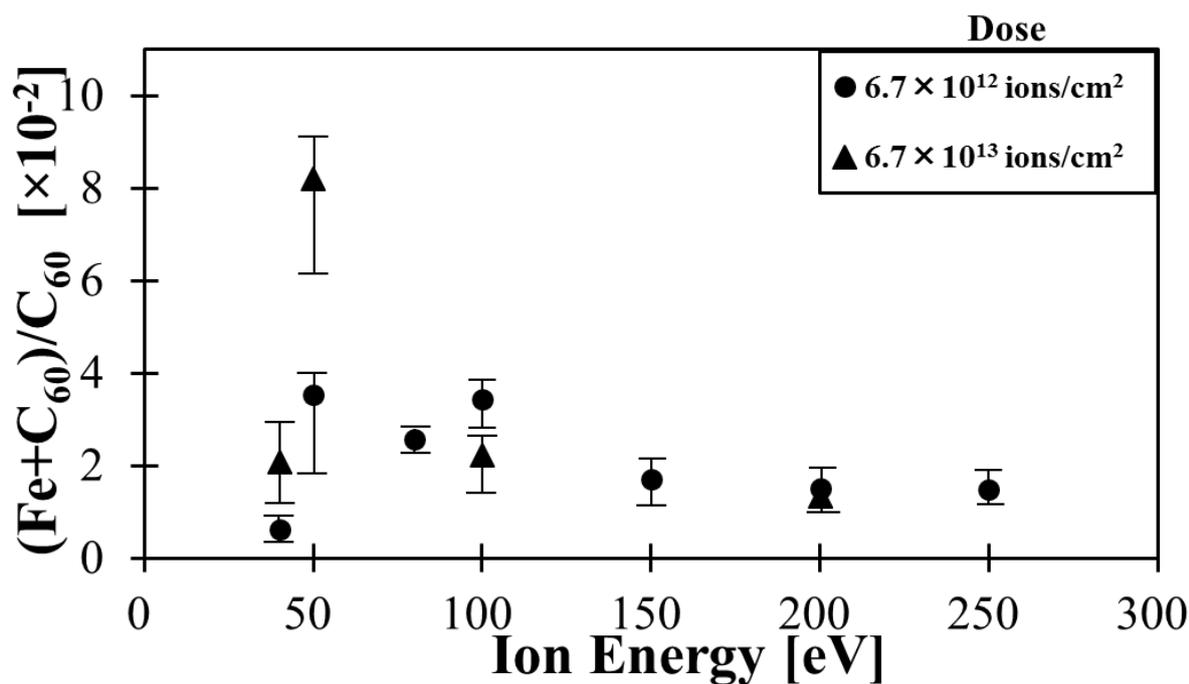


Fig.4.19 $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ のイオンエネルギー依存性。エラーバーの上端と下端はそれぞれ最大値と最小値で現されており、マーカーは平均値である。

Fig.4.20 に $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ のドーズ量依存性を示す. このとき, イオンエネルギー 50 eV で C_{60} 薄膜へ Fe^+ 照射が行われた. このとき Fig.4.19 同様 $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ で依存性を算出した. Fig.4.20 よりドーズ量が $3.3 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ のときに $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ が一番高くなった, ドーズ量が $6.7 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ の場合は $\text{Fe}+\text{C}_{60}$ を観察することができなかった. ドーズ量が $3.3 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ の場合, 薄膜の 1 層の C_{60} 1 個に対して Fe^+ が 0.3 個照射される. ドーズ量が $6.7 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ の場合, 薄膜 1 層の C_{60} 1 個に対して Fe^+ が約 6 個照射される. $6.7 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ の場合, 照射量が多すぎたため, 複数回 Fe^+ が C_{60} に対して衝突してしまい, C_{60} が破壊されてしまい $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ が減少したと考えられる.

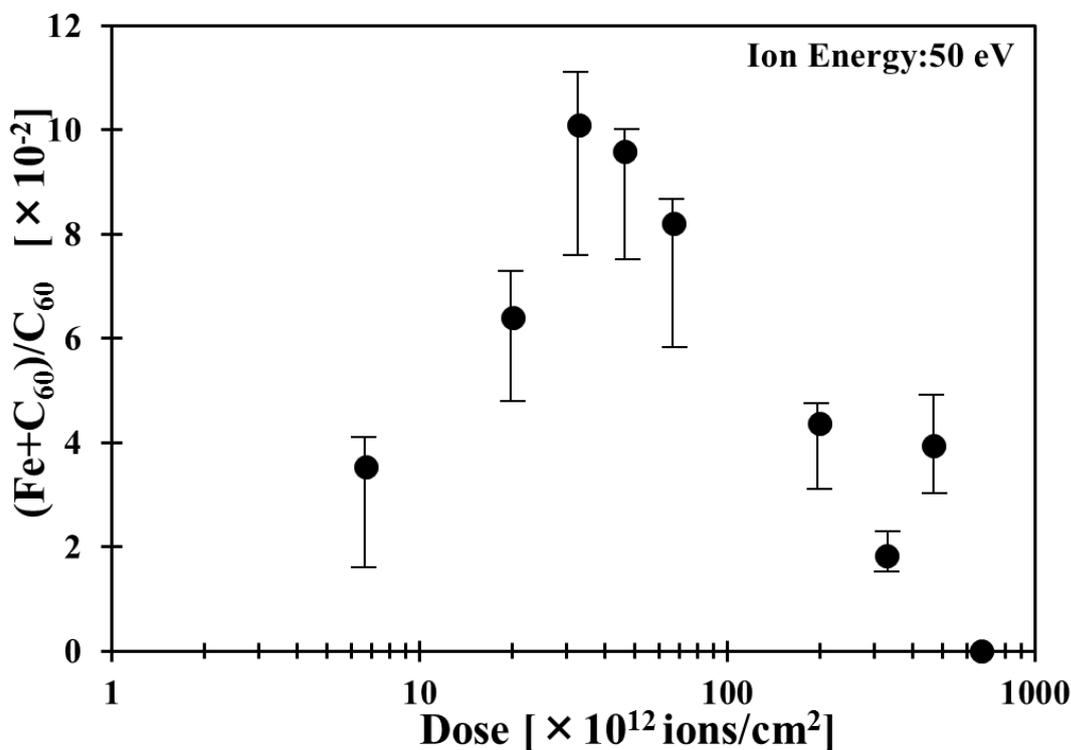


Fig.4.20 $(\text{Fe}+\text{C}_{60})/\text{C}_{60}$ のドーズ量依存性. エラーバーの上端と下端はそれぞれ最大値と最小値で現されており, マーカーは平均値である.

それは, Fig.4.21 から判断できる. Fig.4.21 にイオンエネルギー 50 eV, ドーズ量が $6.7 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ の Fe^+ 照射 C_{60} 薄膜の LDI-TOF-MS スペクトルを示す. Fig.4.21 より, C_{60} のピークに加えて $\text{Mass/Charge}=600$ 以下のピークと $\text{Mass/Charge}=1000$ 以上のピークが複数確認できる. $\text{Mass/Charge}=600$ 以下のピークに関しては, Fig.4.22(a)に示すような C_{50} や C_{48} のような C_{60} から C 原子が脱離

した C_{60} のフラグメントピーク (C_{60} フラグメント)だと考えられる。
 $Mass/Charge=1000$ 以上のピークに関しては, Fig.4.22 (b)に示すような, C_{60} と C_{60} -フラグメントがポリマー化(C_{60} ポリマー)したものだと考えられる。これらのピークはドーズ量が 6.7×10^{13} ions/cm² 以上になると多くなることが確認できた。これは, Fe^+ 照射の影響だと考えられる。Kastner らによれば C_{60} にイオンビームを照射した場合, ドーズ量が多くなるにつれて, C_{60} フラグメントや C_{60} ポリマーのピークが多くなるとされている[53]。これは, イオンビームが衝突した際に C_{60} から C 原子の脱離が起こり, またドーズ量が高くなると C_{60} が非弾性衝突により励起され, そのときに C_{60} や C_{60} フラグメントがポリマー化するためである。それゆえ, ドーズ量が多くなるにつれて $(Fe+C_{60})/C_{60}$ が減少したと考えられる。

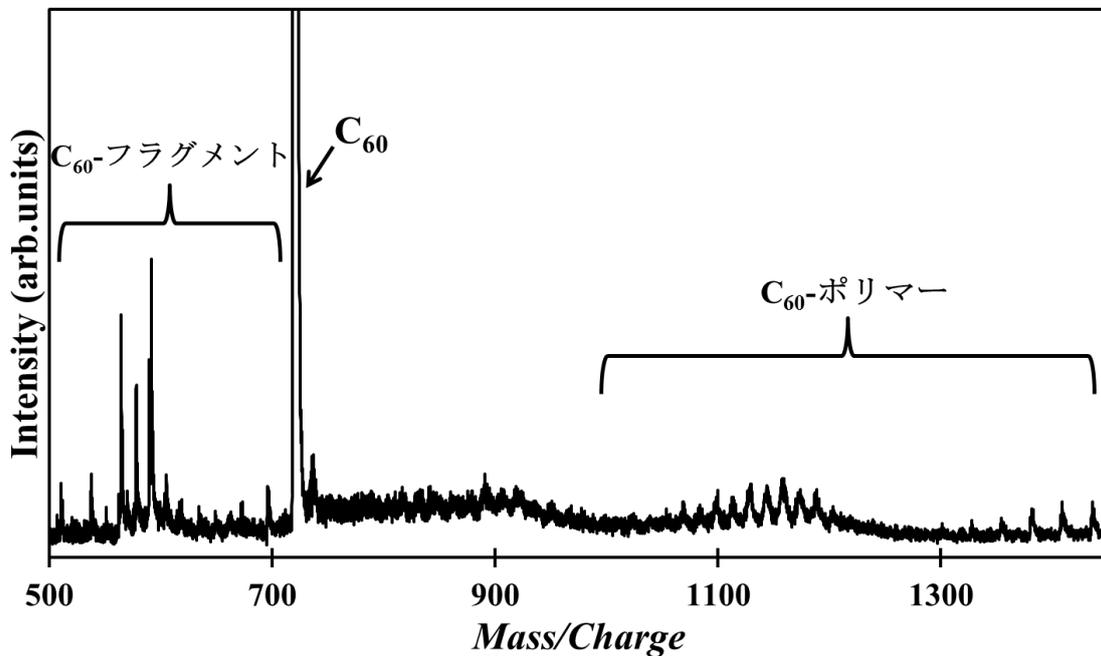


Fig.4.21 イオンエネルギー 50 eV ドーズ量 6.7×10^{14} ions/cm² で Fe^+ を照射した C_{60} 薄膜の LDI-TOF-MS スペクトル

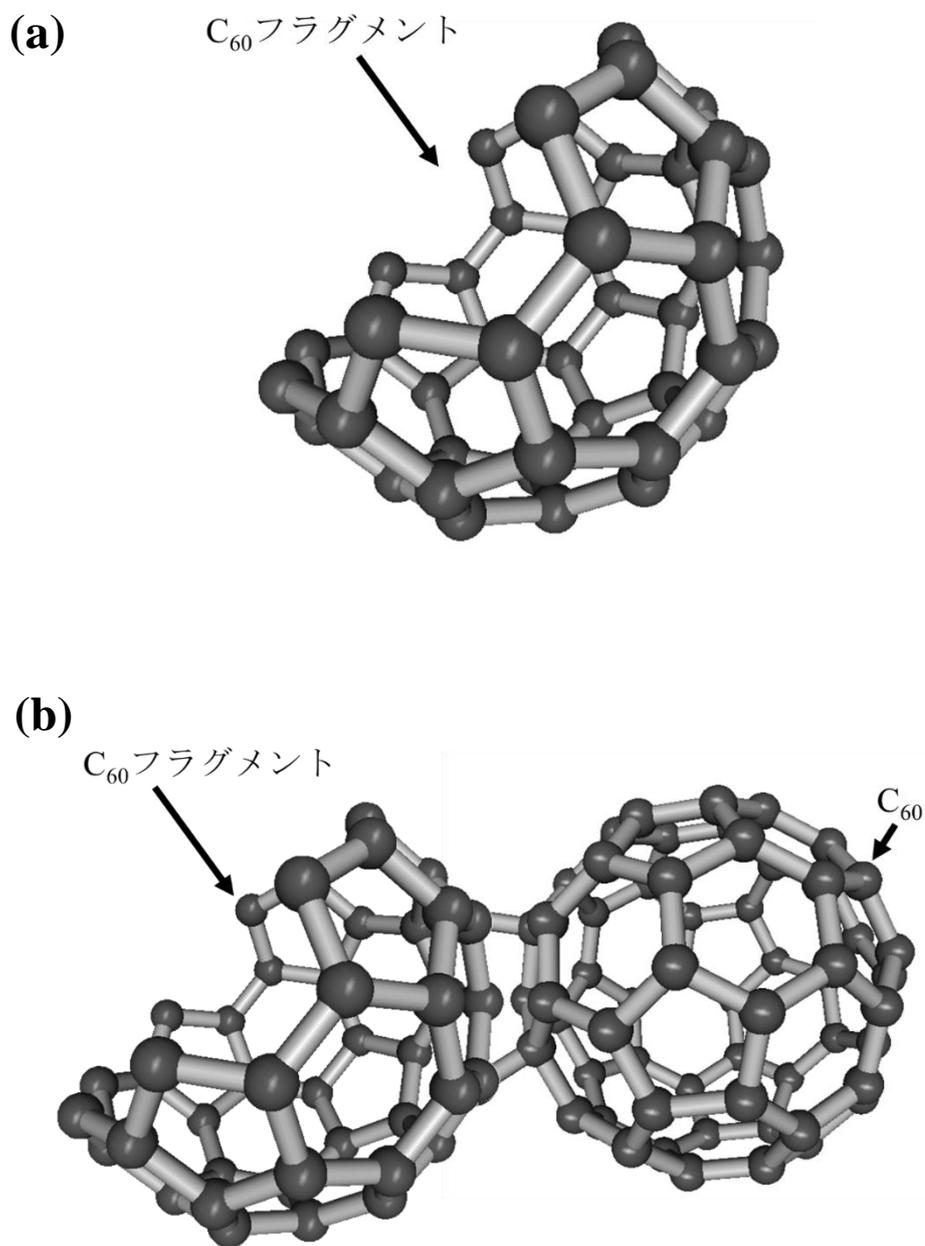


Fig.4.22 予測される C_{60} フラグメントと C_{60} ポリマーの構造:(a) C_{60} フラグメント,
(b) C_{60} ポリマー

イオンエネルギー 50 eV, ドーズ量が 3.3×10^{13} ions/cm² で(Fe+C₆₀)/C₆₀は最適値となった. また以上の結果から, Fe+C₆₀の構造は Fig.4.23(a)-(c)に示すとおり, 3つの構造が考えられる. Fig.4.23(a)は Fe が C₆₀ 衝突時に C₆₀ 表面に吸着してしまっている状態である. Fig.4.23(b)は Fe が C₆₀ へ内包している状態である. Fig.4.23(c)は Fe が C₆₀ へ内包しているが, Fe が C₆₀ と衝突時に炭素結合を破壊して, 部分的な欠陥が生じている状態である.

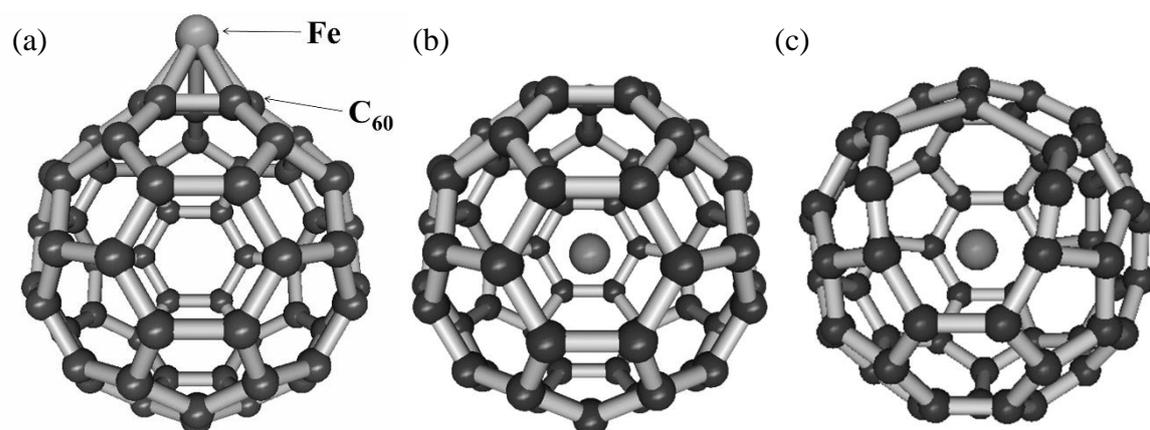


Fig.4.23 LDI-TOF-MS の結果から予測される Fe+C₆₀の構造:(a)Fe の C₆₀ 表面への吸着 (b)C₆₀ の炭素結合間に欠陥がない状態での Fe の内包, (c)C₆₀ の炭素結合間に 1 部欠陥が生じてしまっている状態での Fe の内包.

4-2-3. HPLC による分析

Fig.4.24(a)にイオンビーム照射前のC₆₀薄膜の, Fig.4.24(b)にFe⁺照射後のC₆₀薄膜のHPLCクロマトグラムを示す. Fe⁺照射C₆₀薄膜はイオンエネルギー50 eV, ドーズ量 3.3×10^{13} ions/cm²条件でFe⁺照射したもの1 μgを溶媒としてトルエンとヘキサンを8:2の割合で混合した溶液2 mlに溶解させ溶液を作製した. イオンを照射していない照射のC₆₀薄膜も同様に1 μgを溶媒としてトルエンとヘキサンを8:2の割合で混合した溶液2 mlに溶解させた. Fig.4.24(a)から保持時間が10.7 minと11.8 minにピークを確認できた. Fig.4.24(b)からは保持時間が10.73 minと11.8 minにピークを観察することができた. Fig.4.24(a)と(b)のクロマトグラムを比較すると11.8 minのピークは同じ位置に観察されたが, 10.7 minのピークに関しては, (b)のほうが0.03 min遅れてピークが観察されたが, 詳しい理由はわからなかった. これらのピークは参考とする資料がないために, Fig4.24中のI, II, IIIの範囲の分取を行い, LDI-TOF-MSを用いて質量分析を行った.

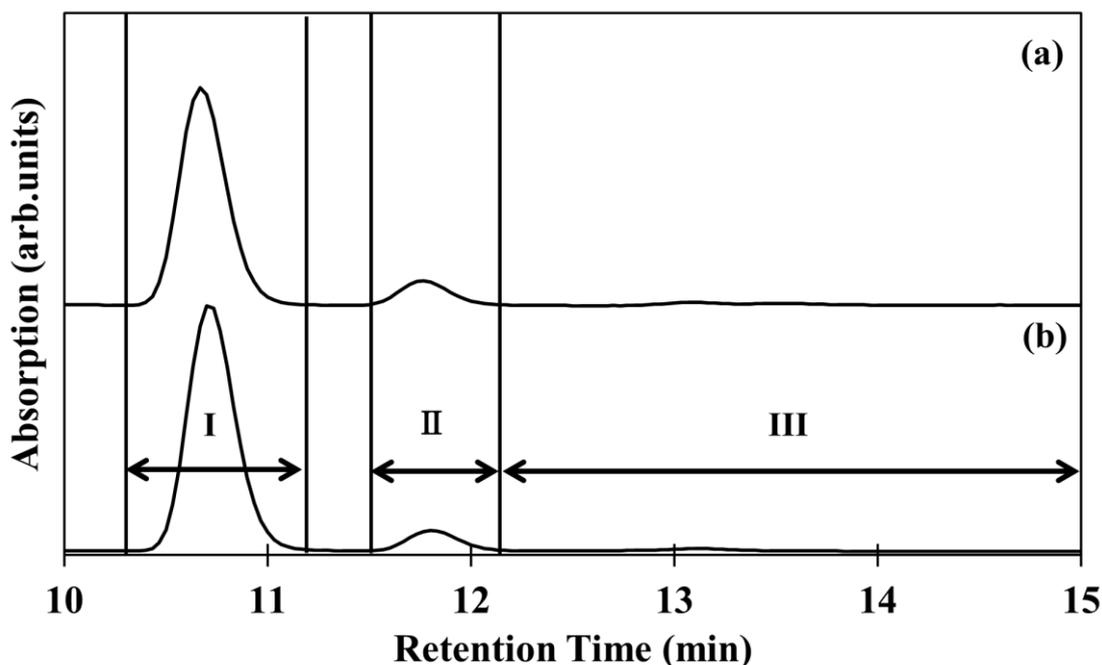


Fig.4.24 HPLC クロマトグラム: (a)イオンビーム照射前の C₆₀ 薄膜, (b)Fe⁺照射 C₆₀ 薄膜

Fig.4.25(a)にイオンビーム照射前の C_{60} 薄膜の, Fig.4.25(b)に Fe^+ 照射後の C_{60} 薄膜の分取溶液IのHPLCクロマトグラムを示す. Fig.4.25の右上の図はMass/Charge = 765-780を拡大したものである. Fig.4.25(a)から C_{60} , C_{58} , $O+C_{60}$ のピークを観察することができた. Fig.4.25(b)から C_{60} , C_{58} , $O+C_{60}$ のピークを観察することができ, 加えて $Fe+C_{60}$ のピークを観察することができた. このとき両サンプルとも C_{60} のピークが一番高いために, この分取溶液Iの範囲は C_{60} だとわかる. $O+C_{60}$ に関しては, 溶液を大気中で乾燥させたために, O が C_{60} へ吸着したものである. C_{58} に関しては, LDI-TOF-MS分析時に C_{60} から C が脱離したものである. 使用した5PEYカラムは, ピレン環に基づく高い分子形状認識能や π 電子による強力な π - π 相互作用により分離が行われている. Fig.4.25(b)から観察された $Fe+C_{60}$ は C_{60} とクロマトグラム中の同等の位置から観察された為, 大きさと分子形状が非常に似ていると考えられる. また, 一般的に原子内包 C_{60} は C_{60} と大きさと形状が非常に似ているために, C_{60} ピークに隣接してそのピークが観察される[54-59]. それゆえ $Fe+C_{60}$ は $Fe@C_{60}$ の可能性が非常に高いと考えられる.

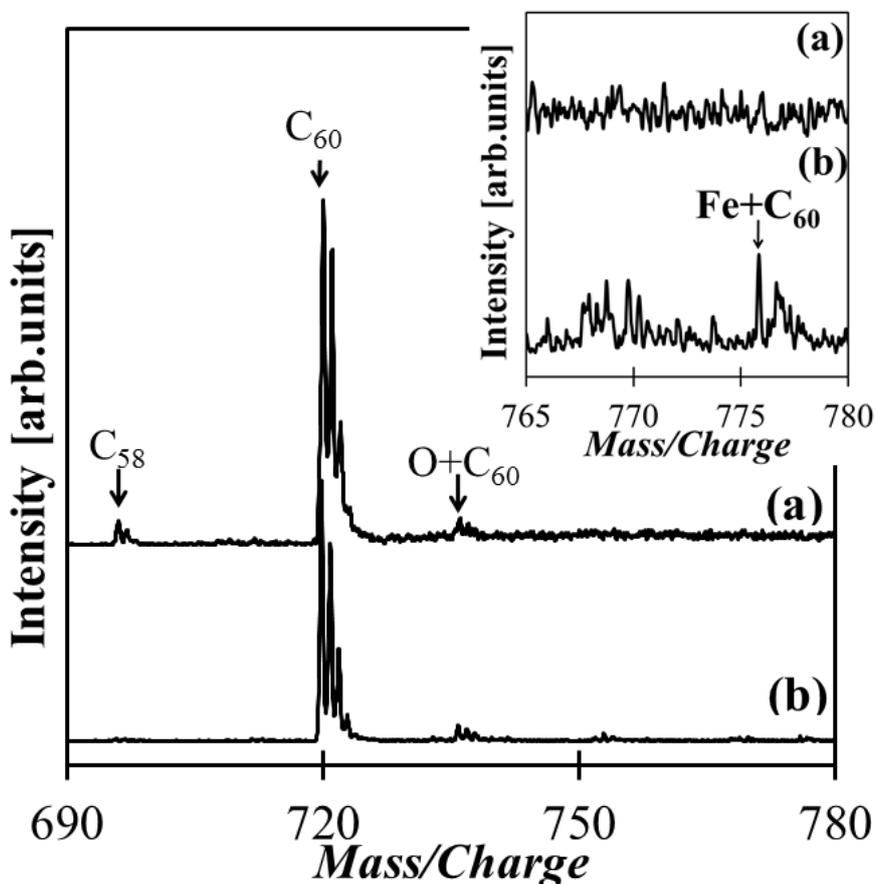


Fig.4.25 分取溶液 I の LDI-TOF-MS スペクトル: (a)イオンビーム照射前の C_{60} 薄膜, (b) Fe^+ 照射後の C_{60} 薄膜

Fig.4.26(a)にイオンビーム照射前の C_{60} 薄膜の, Fig.4.26(b)に Fe^+ 照射後の C_{60} 薄膜の分取溶液IIのLDI-TOF-MSを示す. Fig.4.26(a)から C_{60} , $O+C_{60}$, O_2+C_{60} のピークを観察することができた. Fig.4.26(b)から C_{60} , $O+C_{60}$, O_2+C_{60} のピークを観察することができたが, Fig.4.25(b)に現われた $Fe+C_{60}$ のピークは観察されなかった. このピークは C_{60} も観察されたが $O+C_{60}$ のピークが分取溶液Iに比べてかなり高いことから分取溶液IIはOが C_{60} へ吸着した物質であることがわかる. C_{60} は $O+C_{60}$ から分析時のレーザー照射によりOが脱離したと考えられる. よって, HPLCにより吸着物質は分離することができたと考えている. 分取溶液IIIのスペクトルからはピークを観察することができなかった.

これらの結果から, $Fe+C_{60}$ は $Fe@C_{60}$ である可能性が非常に高いことが確認できた.

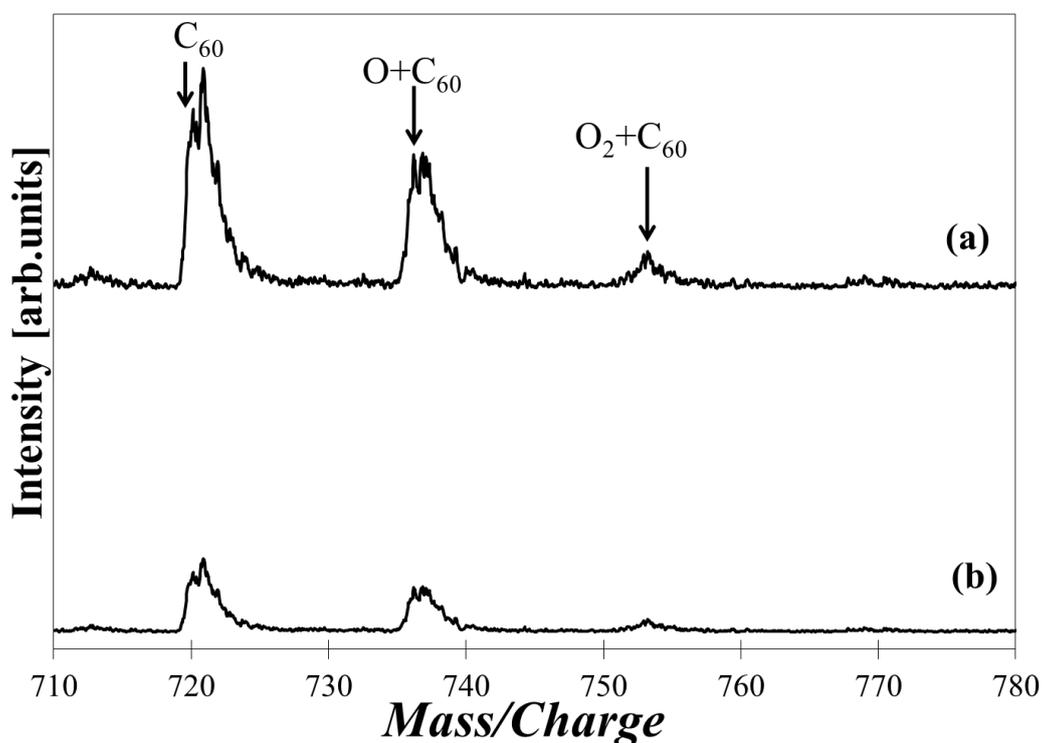


Fig.4.26 分取溶液 II の LDI-TOF-MS スペクトル: (a)イオンビーム照射前の C_{60} 薄膜, (b) Fe^+ 照射後の C_{60} 薄膜

4-2-4. 考察

以上の結果より, $\text{Fe}+\text{C}_{60}$ の構造の考察を行った. Fe^+ を C_{60} へ照射したときに生成された $\text{Fe}+\text{C}_{60}$ は 2 章 3 節から 4 つの状態が考えられる. (1) C_{60} 構造が壊れてしまい, Fe が結合しているもの(Fig.2.12 (d)参照), (2) C_{60} 表面に Fe が吸着しているもの(Fig.2.12 (a)参照), (3) C_{60} へ Fe が内包しているもの(Fig.2.12 (b)参照), (4) C_{60} へ Fe が内包しているが衝突時に C_{60} 結合に欠陥が生じてしまっているもの(Fig.2.12(c)参照)である. 4 章 3 節の結果から, HPLC で大きさにより分離を行い, $\text{Fe}+\text{C}_{60}$ の大きさと形状が C_{60} と非常に近いことが確認できた. それゆえ, (1) は形状や大きさが C_{60} とだいぶ異なっているためこの構造は除外できる. 加えて(2)の場合も詳しい大きさはわからないが, 形状が C_{60} とは異なっており, この構造も除外できると考えている. したがって, $\text{Fe}+\text{C}_{60}$ は Fig.4.27 (a) (b)の 2 つの構造が考えられる. Fig.4.27 (a)は C_{60} の炭素結合間に欠陥がない状態での Fe の内包, Fig.4.27 (b)は C_{60} の炭素結合間に 1 部欠陥が生じてしまっている状態での Fe の内包である. 以上の二つの状態が考えられるが, 二つの構造にその形状と大きさが大きな違いがあるかどうかわからないため, この二つの構造は除外できないと考えている. しかし, 以上の結果から $\text{Fe}+\text{C}_{60}$ の構造を 2 つに絞ることができたと考えられる.

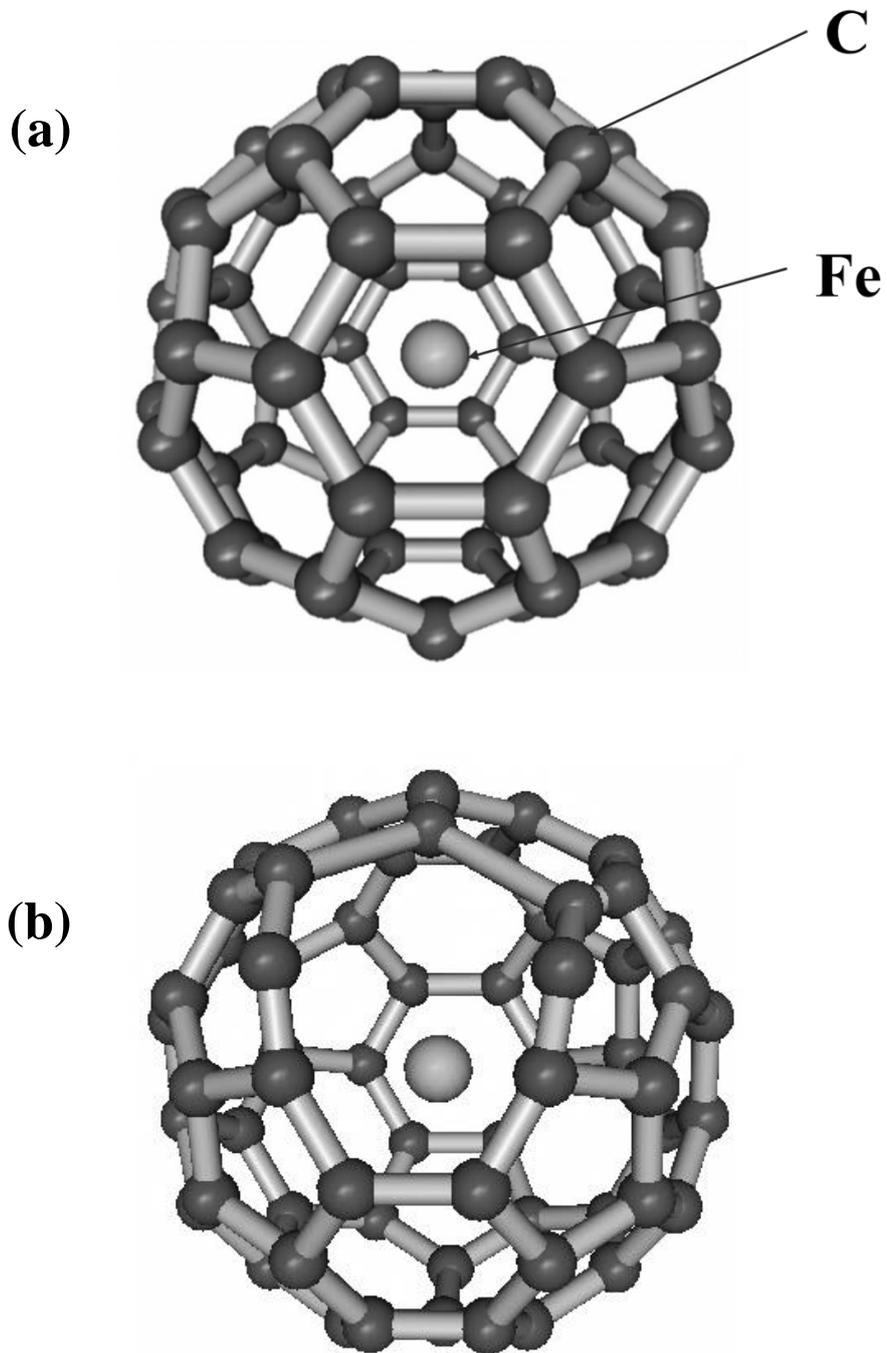


Fig.4.27 予測される $\text{Fe}+\text{C}_{60}$ の構造:(a) C_{60} の炭素結合間に欠陥がない状態での Fe の内包, (b) C_{60} の炭素結合間に 1 部欠陥が生じてしまっている状態での Fe の内包.

4-3. まとめ

本章では、イオン注入法により N@C_{60} の生成と Fe@C_{60} の生成を行った。

基礎実験として行った、 N@C_{60} の生成では、 N^+ ビームを C_{60} 薄膜に対してイオンエネルギーまたはドーズ量を変化させ照射を行い、LDI-TOF-MS を用いて表面分析を行い、 N+C_{60} の質量を持つピークを観察することができた。その後、HPLC を用いて生成物の分離と分取を行い、LDI-TOF-MS を用いて質量分析を行った。その結果、 N@C_{60} の生成を確認することができた。

Fe@C_{60} の生成では、 Fe^+ ビームを C_{60} 薄膜に対してイオンエネルギーまたはドーズ量を変化させ照射を行い、LDI-TOF-MS により表面分析を行った結果、新たなピークとして、 Fe+C_{60} 質量を持つ物質を生成することができた。このとき Fe+C_{60} ピークは、ドーズ量 3.0×10^{12} ions/cm²、イオンエネルギー 250 eV 以下の照射条件で生成されることがわかった。また、このとき Fe+C_{60} の生成条件の最適化を行い、イオンエネルギー 50 eV、ドーズ量 3.3×10^{13} ions/cm² で最適値をとることが確認できた。その後、HPLC を用いて生成物の分離と分取を行い、LDI-TOF-MS を用いて分析を行った。その結果、 Fe+C_{60} は C_{60} と大きさや形状が非常に似ていることが確認でき、 Fe+C_{60} は Fe@C_{60} である可能性が非常に高いことが確認できた。

5章 結論

本論文では, 1章でフラーレンの研究背景について述べ, 2章で原子内包フラーレンの生成法および内包シミュレーションについて述べ, 3章では原子内包フラーレン生成用 ECR イオン源装置と製作した減速器仕様を述べるとともに, ECR イオン源装置で生成されるイオンビーム特性を述べ, 4章ではイオン注入法による $N@C_{60}$ 及び $Fe@C_{60}$ の生成について述べてきた. 以下に本論文で得られた主な研究成果と研究成果に対する今後の課題を述べる.

- (1) Fe^+ 照射した C_{60} 薄膜から, LDI-TOF-MS により $Fe+C_{60}$ の質量を持つ物質を新たに確認することができた. このとき, イオンエネルギーが 200 eV より低い照射になると, ビームの電流値が極端に低くなってしまい, 高いドーズ量での照射が行えなかった問題に対して, 新たにイオンビーム減速器の開発を行い, 低エネルギー・高ドーズ量で照射を行えるようになった. また, HPLC により, 生成物の分離と分取を行った結果, $Fe+C_{60}$ が $Fe@C_{60}$ であることを示唆する結果を得ることができた.
- (2) Ar イオンビームのマイクロ波電力依存性, ガス流量依存性, 電極間距離依存性を確認した. その結果, Ar^+ はガス流量が高く, マイクロ波電力が低く, 電極間距離が長い場合に多く生成され, Ar^{2+} はガス流量が低く, マイクロ波電力が高く, 電極間距離が長い場合に多く生成されるということが確認できた.
- (3) 減速器を用いて, イオンビーム減速時に電極に流入する Fe^+ ビーム特性を確認した. 各電極に電流計を取り付け, 減速電圧印加時に電極に流入する電流値の計測を行った. 5.0 kV で引出した Fe^+ ビームを減速電圧 4.75 kV-5.0 kV で減速させ各電極に流入する電流値の計測した. 5.0 kV の加速電圧に対して減速電圧 4.75-5.0 kV で減速させ, イオンエネルギーが 250-0 eV のときのビーム電流値の測定を行った. その結果, イオンエネルギーが 250-40 eV で基板照射時のビームの発散が少なく, 30 eV 以下になると基板照射時のビームの発散が大きくなるということが確認できた. したがって, 5.0 kV で引出したイオンビームを減速電圧 4.75-4.96 kV で減速させることによりビームの発散が少なく照射を行えることがわかった

- (4) $N@C_{60}$ の生成では、 C_{60} 薄膜への N^+ ビーム照射を行い、 N^+ 照射した C_{60} 薄膜の LDI-TOF-MS スペクトルから $N+C_{60}$ の質量をもつ物質を得ることができた。このときイオンエネルギー 1000 eV、ドーズ量が 1.0×10^{14} ions/cm² の照射条件で N^+ 照射を行った C_{60} 薄膜が $N+C_{60}$ のピークが一番高くなった。また、HPLC より生成物の分離と分取を行い、再び LDI-TOF-MS により質量分析を行なった結果 $N@C_{60}$ を示すピークを観察することができた。
- (5) $Fe@C_{60}$ の生成では、 C_{60} 薄膜への Fe^+ ビーム照射を行い、 Fe^+ 照射した C_{60} 薄膜から新たに $Fe+C_{60}$ の質量を持つ物質を LDI-TOF-MS から確認することができた。このとき、 $Fe+C_{60}$ はイオンエネルギー 250 eV、ドーズ量 3×10^{12} ions/cm² 以上の照射条件で Fe^+ 照射された C_{60} 薄膜から生成されるということが確認できた。また、このとき $Fe+C_{60}$ ピークの照射条件の最適化を行い、イオンエネルギー 50 eV、ドーズ量が 3.3×10^{13} ions/cm² の照射条件が最適値だと確認できた。
- (6) 最適値となった照射条件で Fe^+ 照射を行った C_{60} 薄膜を用いて、HPLC による分離と分取を行い、LDI-TOF-MS を用いて分取した溶液の質量分析を行った。分取した溶液から C_{60} と $Fe+C_{60}$ を観察でき、 $Fe+C_{60}$ は C_{60} と大きさや形状が非常に似ていることが確認できた。その結果、 $Fe+C_{60}$ は $Fe@C_{60}$ の可能性が非常に高いことが確認できた。

イオンビーム減速器を用いて Fe^+ ビームを C_{60} 薄膜へ照射することにより、世界で始めて鉄内包フラーレンの可能性が非常に高い $Fe+C_{60}$ を生成することができた。課題として生成量が非常に少ないことが挙げられるが、今後装置のマイナーチェンジと既存のプロセスと組み合わせることにより、解決されると考えている。

現在まで実在が確認されていなかった新物質である $Fe+C_{60}$ が生成できた意義は非常に大きい。また、開発した減速器を用いることにより他の原子内包フラーレンの合成へも利用できる可能性も大いに広がり、今後のフラーレン研究の発展に役立つと考えている。

参考文献

- [1] Harneit, W. *Phys. Rev. A*, **65**, 3(2002).
- [2] Q.H. Wang, A.A. Setlur, J.M. Lauerhaas, J.Y. Dai, E.W. Seelig, R.P.H. Chang, *Appl. Phys. Lett.*, **72**, 2912(1998).
- [3] D.S. Chung, S.H. Park, H.W. Lee, J.H. Choi, S.N. Cha, J.W. Kim, *Appl. Phys. Lett.*, **80**, 4045(2002).
- [4] Guo Y. G., Hu J. S., Wan L. J., *ADVANCED MATERIALS*, **20**, 2878(2008).
- [5] 篠原 久典 「ナノカーボンの材料開発と応用」 シーエムシー出版(2003).
- [6] Kroto, H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. and Smalley R. E., *Nature*, **318**, 162(1985).
- [7] Krätschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K. and Huffman D. R., *Nature*, **347** 354(1990).
- [8] S. Iijima, *Nature* **354**, 56(1991).
- [9] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603(1993).
- [10] H. Kroto, *Nature*, **329**, 529(1987).
- [11] T. G. Schmalz, W. A. Seitz, D. J. Klein and G. E. Hite, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1113(1998).
- [12] J. W. Arbogast, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8886 (1991).
- [13] C. S. Foote, *Top. Curr. Chem.* **169**, 347(1994).
- [14] Y. Tabata, Y. Murakami and Y. Ikada, *Fullerene. Sci Technol.* **5**, 989(1997).
- [15] C. Chen, G. Xing, J. Wang, Y. Zhao, B. Li, J. Tang, G. Jia, T. Wang, J. Sun, L. Xing, H. Yuan, Y. Gao, H. Meng, Z. Chen, F. Zhao, Z. Chai and X. Fang., *Nano. Lett.* **5**, 2050(2005).
- [16] Y. Tabata, Y. Murakami and Y. Ikada, *Jpn. J. Cancer Res.* **46**, 1108(1997).
- [17] H. Shinohara, M. Inakuma, M. Kishida, S. Yamazaki, T. Hashizume and T. Sakurai, *J. Phys. Chem.* **99**, 13769(1995).
- [18] K. Komatsu, M. Murata, Y. Murata, *SCIENCE* **307**, 238(2005).
- [19] S. Watanabe, N. S. Ishioka, H. Shimomura, H. Muramatsu and T. Sekine, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* 399(2006).
- [20] S. Biri, E. Fekete, A. Kitagawa, M. Muramatsu, A. Janossy, and J. Palinkas, *Rev. Sci. Instrum.* **77**, 03A314(2006).
- [21] H. Shinohara, H. Sato, Y. Saito, M. Ohkohchi and Y. Ando, *J. Phys. Chem.*, **96**, 3571(1992).

- [22] H. Shinohara, H. Sato, M. Ohkohchi, Y. Ando, T. Kodama, T. Shida, T. Kato and Y. Saito, *Nature*, **357**, 52(1992).
- [23] Y. Chai, Ting Guo, Changming Jin, Robert E. Haufler, L. P. Felipe Chibante, Jan Fure, Lihong Wang, J. Michael Alford and Richard E. Smally, *J. Phys. Chem.*, **95**, 7564(1991).
- [24] D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez and R. Beyers, *Nature*, **363**, 605(1993).
- [25] C.-Y. Shu, X.-Y. Ma, J.-F. Zhang, F. D. Corwin, J. H. Sim, E.-Y. Zhang, H. C. Dorn, H. W. Gibson, P. P. Fatouros, C.-R. Wang and X.-H. Fang, *Bioconjugate Chem.* **19**, 651(2008).
- [26] C. Chen, G. Xing, Y. Zhao, B. Li, J. Tang, G. Jia, T. Wang, J. Sun, L. Xing, H. Yuan, y. Gao, H. Meng, Z. Chen, F. Zhao, Z. Chai and X. Fang, *Nano. Lett.* **5**, 2050(2005).
- [27] A. F. Hebard, M. J. Rosseinsky, R. C. Haddon, D. W. Murphy, S. H. Glarum, T. M. Palstra, A. P. Ramirez and A. R. Kortan, *Nature* **350**, 600(1991).
- [28] M. Mikawa, H. Kata, M. Okumura, M. Narazaki, Y. Kanazawa, N. Miwa, H. Shinohara, *Bioconjugate. Chem.* **12**, 510(2001).
- [29] J. Cioslowski, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 4139(1991).
- [30] J. Cioslowski, Nanayakkara, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2871(1992).
- [31] S. Schaefer, K. Huebener, W. Harneit, C. Boehme, K. Fostiropoulos, H. Angermann, J. Rappich, J. Behrends and K. Lips, *Solid State Sciences* **10**, 1314(2008).
- [32] Z. Wan, J. F. Christian, and S. L. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 1352(1992).
- [33] E. E. B. Campbell, R. Tellgmann, N. Krawez and I. V. Hertel, *J. Phys. Chem Solids*, **58**, 1763(1997)
- [34] T. Hirata, *J. Vac. Technol.* **A14**, 615(1996).
- [35] S. Aoyagi, E. Nishibori, H. Sawa, K. Sugimoto, M. Takata, Y. Miyata, R. Kitaura, H. Shinohara, H. Okada, T. Sakai, Y. Ono, K. Kawachi, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote, Y. Kasama, S. Ishikawa, T. Komuro and H. Tobita, *Nature Chemistry* **2**, 678(2010).
- [36] Y. Rubin, T. Jarrosson, G. Wang, M. D. Bartberger, K. N. Houk, G. Schick, M. Saunders and R. J. Cross, *Angew. Chem. Int. Ed.* **8**, 40(2001).
- [37] K. Shiga, K. Ohno, T. Ohtsuki and Y. Kawazoe, *Mater. Trans.* **42**, 2189(2001).
- [38] T. Ohtuski, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawagoe, Y. Maruyama and K. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5(1998).
- [39] T. Ohtuski, K. Ohno, K. Shiga, Y. Kawazoe, Y. Maruyama and K. Masumoto, *J. Chem. Phys.* **112**, 6(2000).

- [40] T. Ohtuski and K. Ohno, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **262**, 165(2004).
- [41] E. C. Neyts, A. Maeyens, G. Pourtouis, A. Bogaerts, *CARBON* **49**, 1013 (2011).
- [42] E. C. Neyts, A. Bogaerts, *CARBON* **47**, 1028(2009).
- [43] K. Tanaka, M. Muramatsu, T. Uchida, S. Biri, T. Asaji, K. Shima, T. Hanajiri, A. Kitagawa, Y. Kato, and Y. Yoshikazu, *AIP Conf. Proc.* **1066**, 525 (2008).
- [44] T. Uchida, H. Minezaki, K. Tanaka, M. Muramatsu, T. Asaji, Y. Kato, A. Kitagawa, S. Biri, and Y. Yoshikazu, *Rev. Sci. Instrum.* **81**, 02A306 (2010).
- [45] 吉田 善一, 博士論文「高融点金属イオン源の開発とイオンビームデポジションへの応用に関する研究」, 1989年3月.
- [46] S. Abe, G. Sato, T. Kaneko, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Yokoo, S. Ono, K. Omote and Y. Kasama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 8340(2006).
- [47] T. Kaneko, S. Abe, H. Ishida, and R. Hatakeyama, *Phys. Plasma* **14**, 110705 (2007).
- [48] A. Weidinger, M. Waiblinger, B. Pietzak and T. Almeida Murphy, *Appl. Phys. A* **66**, 287(1998).
- [49] P. Reinke, S. Eyhusen, M. Büttner, and P. Oelhafen, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 4373 (2004).
- [50] B. S. Murdianti, J. T. Damron, M. E. Hilburn, R. D. Maples, R. S. Hikkadduwa Koralege, S. I. Kuriyavar and K. D. Ausman, *Environ. Sci. Technol.* **46**, 7446 (2012).
- [51] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and U. Littmark, *The stopping and Range of Ions in Solids*, Pergamon Press, (1985).
- [52] S. Saito and A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2637(1991).
- [53] J. Kastner, H. Kuzmany and L. Palmetshofer, *Appl. Phys. Lett.*, **65**, 543(1994).
- [54] T. Ohtsuki and K. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3522 (1996).
- [55] T. Ohtsuki, Y. Maruyama, K. Masumoto, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 967(1998).
- [56] T. Ohtsuki and K. Ohno, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **262**, 165(2004).
- [57] K. Yakigaya, A. Takeda, Y. Yokoyama, S. Ito, T. Miyazaki, T. Suetsuna, H. Shimotani, T. Kakiuchi, H. Sawa, H. Takagi, K. Kitazawa and N. Dragoe, *New J. Chem.* **31**, 973(2007).
- [58] I. Inoue, Y. Kubozono, S. Kashino, Y. Takabayashi, K. Fujitaka, M. Inoue, T. Kanbara, S. Emura, and T. Uruga, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 381(2000).
- [59] T. Suetsuna, N. Dragoe, W. Harneit, A. Weidinger, H. Shimotani, S. Ito, H. Takagi and K. Kitazawa, *Chem. Eur. J.* **22**, 8(2002).

謝辞

本論文と研究をまとめるにあたり，親切なる御指導と御助言ならびに御高配を賜りました，東洋大学理工学部生体医工学科 吉田 善一 教授に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり，多大なる御協力と御助言を頂きました，東洋大学理工学部生体医工学科 寺田 信幸 教授に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり，多大なる御協力と御助言を頂きました，東洋大学理工学部生体医工学科 前川 透 教授に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり，多大なる御協力と御助言を頂きました，東洋大学理工学部生体医工学科 田中 尚樹 教授に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり，多大なる御協力と御助言を頂きました，東洋大学大学院学際・融合科学研究科 内田 貴司 特任准教授に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり，多大なる御協力と御助言を頂きました，独立行政法人放射線医学総合研究所 北川 敦志 博士，村松 正幸 博士に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり御協力いただき，また，英語論文の作成にあたりご指導いただきましたハンガリー科学アカデミー原子核研究所 Biri Sandor 博士，Richard Racz 氏に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり，御協力と御助言を頂きました，大阪大学 加藤 裕史 准教授に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり，御助言を頂きました，オランダ原子核物理研究所の A.G. Drentje 博士に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり、御助言を頂きました、
独立行政法人放射線医学総合研究所 関口 雅行 博士に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり、多大なる御協力を頂きました、
東洋大学研究生 大島 康輔 氏に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり、御協力を頂きました、
大島商船高等専門学校 浅地 豊久 博士に深く感謝を申し上げます。

本研究を行うにあたり、HPLC 分析にて御指導を頂きました、
東洋大学大学院学際・融合科学研究科 水木 徹 特任准教授に深く感謝を申し上げます。

最後に、日頃からお世話になりました、
東洋大学理工学部生体医工学科 ナノメディシン研究室の皆様にご深く感謝を申し上げます。

業績リスト

博士論文提出要件となる査読付き論文

- 1) H. Minezaki, K. Oshima, T. Uchida, T. Mizuki, R. Racz, M. Muramatsu, T. Asaji, A. Kitagawa, Y. Kato, S. Biri and Y. Yoshida : Synthesis of Fe-C₆₀ complex by ion irradiation, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **310**, 18 (2013). 2013年6月掲載
- 2) H. Minezaki, K. Oshima, T. Uchida, M. Muramatsu, T. Asaji, A. Kitagawa, Y. Kato, S. Biri, and Y. Yoshida: Low energy Fe⁺ beam irradiation to C₆₀ thin film, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 02A346 (2012). 2012年2月掲載

その他の論文

- 1) T. Asaji, T. Uchida, H. Minezaki, K. Oshima, R. Racz, M. Muramatsu, S. Biri, A. Kitagawa, Y. Kato and Y. Yoshida: Effect of pulse-modulated microwaves on fullerene ion production with electron cyclotron resonance ion sources, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 02A303 (2012). 2012年2月掲載
- 2) T. Uchida, H. Minezaki, K. Oshima, R. Racz, M. Muramatsu, T. Asaji, A. Kitagawa, Y. Kato, S. Biri, and Y. Yoshikazu : Study on the beam transport from the Bio-Nano ECRIS, *Rev. Sci. Instrum.* **83**, 02B713 (2012). 2012年2月掲載
- 3) H. Minezaki, T. Uchida, K. Tanaka, M. Muramatsu, T. Asaji, A. Kitagawa, Y. Kato, R. Racz, S. Biri, Y. Yoshida : Synthesis of Endohedral Fullerene Using ECR Ion Source, *AIP Conf. Proc.* **1321**, 480-483 (2010). 2011年掲載
- 4) 田中 清勝, 内田 貴司, 峰崎 英和, 村松 正幸, Sandor Biri, 浅地 豊久, 嶋 一史, 北川 敦志, 加藤 裕史, 吉田 善一 : 電子サイクロトロン共鳴イオン源を用いた C58 と C56 イオンの生成, *J. Vac. Soc. Jpn.* **52**, 21(2009), 2009年5月掲載

国内・国際学会での発表

- 1) ○H. Minezaki, K. Oshima, T. Uchida, M. Muramatsu, T. Asaji, A. Kitagawa, Y. Kato, S. Biri and Y. Yoshida : Synthesis of Endohedral Iron-Fullerene by Ion Implantation (III), BNERC and IJAA International Symposium on Advanced Science and Technology, December 7 and 8, 2012, Toyo University, Japan
- 2) ○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, Biri Sandor, 吉田 善一 : フラーレン薄膜への鉄イオンビーム照射による鉄内包フラーレンの合成, 山梨講演会 2012, 2012年10月27日, 山梨大学, 日本

- 3) ○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, Biri Sandor, 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), 第 73 回応用物理学会学術講演会, 2012 年 9 月 11 日, 愛媛大学, 日本
- 4) ○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, Biri Sandor, 吉田 善一 : イオン注入法による鉄内包フラーレンの生成 (第 III 報), 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 16 日, 早稲田大学, 日本
- 5) ○H. Minezaki, K. Oshima, T. Uchida, M. Muramatsu, T. Asaji, A. Kitagawa, Y. Kato, S. Biri and Y. Yoshida : Synthesis of Endohedral Iron-Fullerene by Ion Implantation (II), 9th International Symposium on Bioscience and Nanotechnology, December 10, 2011, Toyo University, Japan
- 6) ○H. Minezaki, K. Oshima, T. Uchida, M. Muramatsu, T. Asaji, A. Kitagawa, Y. Kato, R. Racz, S. Biri, and Y. Yoshida : Low energy Fe⁺ beam irradiation to C-60 thin film, The 14th International Conference on Ion Sources, September 13, 2011, Gialdini Naxos, Italy
- 7) ○峰崎 英和, 内田 貴司, R. Racz, 村松 正幸, 浅地 豊久, 北川 敦志, 加藤 裕史, Biri Sandor, 吉田 善一 : イオン注入法による鉄内包フラーレンの生成 (第 II 報), 第 58 回応用物理学関係連合講演会, 2011 年 3 月 25 日, 神奈川工科大学, 日本
- 8) ○H. Minezaki, T. Uchida, R. Racz, M. Muramatsu, T. Asaji, A. Kitagawa, Y. Kato, S. Biri and Y. Yoshida : Synthesis of Endohedral Iron-Fullerene by Ion Implantation, 8th International symposium on Bioscience and Nanotechnology, December 18, 2010, Toyo University, Japan
- 9) ○峰崎 英和, 内田 貴司, 田中 清勝, 村松 正幸, 浅地 豊久, 北川 敦志, 加藤 裕史, Biri Sandor, 吉田 善一 : イオン注入法による窒素内包フラーレンの生成, 第 71 回応用物理学会学術講演会, 2010 年 9 月 14 日, 長崎大学, 日本
- 10) ○Hidekazu Minezaki, Takashi Uchida, Kiyokatsu Tanaka, Masayuki Muramatsu, Toyohisa Asaji, Yushi Kato, Atsushi Kitagawa, Richard Racz, Sandor Biri, and Yoshikazu Yoshida: Synthesis of endohedral fullerene using ECR ion source, The 18th International Conference on Ion Implantation Technology, June 8, 2010, Kyoto University, Japan