

氏名(本籍地)	峰崎英和(栃木県)		
学位の種類	博士(工学)		
報告・学位記番号	甲第349号(甲工第100号)		
学位記授与の日付	平成25年9月25日		
学位記授与の要件	本学学位規則第3条第1項該当		
学位論文題目	原子内包フラーレン生成用 ECR イオン源装置の開発		
論文審査委員	主査 教授	工学博士	吉田善一
	副査 教授	博士(医学)	寺田信幸
	副査 教授	博士(工学)	田中尚樹
	副査 教授	工学博士	前川透

【論文審査】

フラーレンはナノテクノロジーの基盤材料として、バイオテクノロジー、ナノテクノロジー、医療などの様々な分野で応用が期待されている。フラーレンは殻構造となっているため、様々な原子を内包することが可能であり、原子を内包することにより、その原子特有の性質を持つことができる。特に磁性金属を内包したフラーレンは、磁場やマイクロ波に対する感度がよくなるとされており、医療分野での応用が期待されている。その中でも鉄原子を内包したフラーレンは、その特性から、造影能の高い磁気共鳴撮像法(MRI)の造影剤やドラッグデリバリーシステム等の応用が期待されている。しかしながら、現在までフラーレンへの鉄原子の内包は確認されておらず、新たな手法や装置の開発が課題となっており、本論文では電子サイクロトロン共鳴(ECR)イオン源装置を用いて課題の解決を行った。

本研究では、鉄内包フラーレン($\text{Fe}@C_{60}$)生成を目的に、鉄原子とフラーレンの衝突反応により $\text{Fe}@C_{60}$ を生成できるECRイオン源装置を開発した。あらかじめ用意した C_{60} の薄膜に対してイオンビーム減速器を用いることにより、低エネルギーの Fe^+ ビーム照射を行い、 $\text{Fe}@C_{60}$ の生成を行った。主な研究の成果として、 Fe^+ 照射した C_{60} 薄膜から、レーザー脱離イオン化飛行時間型質量分析(LDI-TOF-MS)により、 $\text{Fe}+C_{60}$ ($\text{Mass}/\text{Charge}=776$ amu.)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、高速液体クロマトグラフィ(HPLC)により、生成物の分離と分取を行った結果、 $\text{Fe}+C_{60}$ が $\text{Fe}@C_{60}$ であることを示唆する結果を得ること

ができた。加えて、これらの結果から、 Fe^+ ビームを C_{60} 薄膜に照射し、 Fe 原子を内包させるときの最適照射条件を見出すことができた。

本論文は、以下の5章より構成されている。

1章 序論

現在までの、原子内包フラーレンの研究背景やその課題について述べていき、 $\text{Fe}@\text{C}_{60}$ 生成のための課題について述べていくとともに、本研究での背景や目的について述べられている。

2章 原子内包フラーレン

原子内包フラーレンの生成法およびフラーレン (C_{60}) への内包シミュレーションについて述べられている。

$\text{Fe}@\text{C}_{60}$ を生成するために、様々な原子内包フラーレンの生成法を調べ、 $\text{Fe}@\text{C}_{60}$ を生成するのに最適な方法を検討した。原子内包フラーレンは、アーク放電法、レーザー蒸発法、有機合成法、イオン注入法、混合プラズマ法により生成が確認されている。本研究では、その中でイオン注入法による原子内包フラーレンの生成法に注目した。 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では、グラファイトからフラーレンを生成する過程で原子内包フラーレンの生成が行われている。しかしながら、 $\text{Fe}@\text{C}_{60}$ の生成は報告されていない。有機合成法では C_{60} への水素のような非金属原子の内包は確認されているが、金属原子の内包は確認されていない。同様に混合プラズマ法でも、 C_{60} への金属原子の内包は確認されていない。したがって、 $\text{Fe}@\text{C}_{60}$ を生成するためには Fe イオンを C_{60} 薄膜に衝突させる、イオン注入法が最適な方法だという結論に達した。

加えて、フラーレンへの様々な原子の内包シミュレーションを調べ、 Fe を内包するために必要なエネルギーを検討した。その結果、どのような原子内包フラーレン生成の場合でも、低エネルギーでの衝突反応により内包フラーレンが生成されていることがわかった。それゆえ、 Fe の場合でも、低いエネルギーで内包フラーレンが生成されると考えられ、 Fe^+ を C_{60} へ低いエネルギー帯で照射することにより $\text{Fe}@\text{C}_{60}$ が生成できるのではないかという結論に達した。

3章 原子内包フラーレン生成用 ECR イオン源装置

使用した Bio-nano ECR イオン源装置や製作したイオンビーム減速器についての仕様が述べられている。また、Bio-nano ECR イオン源装置で生成されるイオンビーム特性が述べられている。

イオンビーム特性の確認では、装置の性能を調べるために、 Ar イオンビームのマイクロ

波電力、ガス流量、電極間距離を変化させ実験を行った。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るということがわかった。また、 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わかった。

減速器を用いて、 Fe^+ ビームの減速電圧を変化させ実験を行った。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。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ことがわかった。これにより、5.0 kVで引出したイオンビームに対して、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章 原子内包フラーレンの生成

イオン注入法による窒素内包フラーレン (N@C_{60}) と Fe@C_{60} について述べられている。

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った。そこで得られた試料に対して、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、分取した溶液を再び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った。そこで得られた試料に対して、LDI-TOF-MSにより表面分析を行った結果、新たに 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以上、イオンエネルギー250 eV以下で Fe^+ 照射を行うことで生成されることがわかった。また、イオンビーム減速器を用いてイオンエネルギー250 eV以下、ドーズ量 3.0×10^{12} ions/cm²以上の照射条件で Fe+C_{60} 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わかった。その後、HPLCを用いて生成物の分離と分取を行い、分取した溶液を再びLDI-TOF-MSにより質量分析を行い、分取した溶液の C_{60} と Fe+C_{60} が観察され、 Fe+C_{60} は C_{60} と大きさや形状が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わかった。

5章 まとめ

3章、4章での研究成果のまとめが述べられている。また、 Fe@C_{60} 生成研究での今後の課題について述べられている。

本研究で得られた成果として、以下の点が挙げられる。

- (1) 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。

- (2) 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。
- (3) 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。
- (4) 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。
- (5) 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、今後のフラール研究の発展に役立つと考えている。

【審査結果】

本研究では、新規のナノ材料合成に必要なECRイオン源装置とイオンビーム輸送装置の開発を目指して、以下の事項を実施した。

- 1) Ar イオンビームによるイオン源運転条件及びイオン引き出し条件の最適化実験をおこない、大電流のイオンビームを長時間安定に供給できることを実証した。
- 2) 独自開発のイオンビーム減速器を用いて、フラールにFeイオンビームを照射する時、250eV以下のイオンエネルギー領域で、イオンビーム量とエネルギーを正確に制御することができた。その結果、フラールに鉄原子を内包させることができる条件を世界で初めて見いだすことができた。
- 3) 上記2) で得られたフラールと鉄原子の合成物質をLDI-TOF-MS及びHPLCを組み合わせた分析手法を新たに実施することにより、これも世界で初めてFe@C₆₀の可能性が非常に高い新物質を確認することができた。

各章で述べられている研究成果は学術論文として、「Review of Scientific Instruments」に筆頭著者で1報掲載されている。また、「Nuclear Instruments and Method」にも筆頭著者で1報掲載が決定している。これらは学位申請対象の論文であり、掲載された雑誌はイオン源分野では最も権威があり、Impact Factorはそれぞれ1.52、1.11と高い。それ以外にも、「AIP Conference Proceedings」に筆頭著者で1報、「Review of Scientific Instruments」「Journal of the Vacuum Society of Japan」の各誌に共著者として3報掲載されている。また、国際会議で3件発表している。以上のように、本論文の技術成果は国内外から高い評価を得ている。

また、工学研究科（機能システム専攻）の博士学位審査基準に照らしても妥当な研究内容であると認められる。

従って、所定の試験結果と論文評価に基づき、本審査委員会は全員一致をもって峰崎英和氏の博士学位請求論文は、本学博士学位を授与するに相応しいものと判断する。