ホウ素中性子捕獲療法のためのリチウムターゲット表面に合成した Li_3N の表面化学状態^{*1}

石山新太郎^{1,*2} 馬場祐治¹ 藤井 亮² 中村 勝² 今堀良夫²

¹独立行政法人日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門

²株式会社 CICS

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 78, No. 8 (2014), pp. 322–325

© 2014 The Japan Institute of Metals and Materials

Surficial Chemical States of Li_3N Synthesized on Lithium Target for Boron Neutron Capture Therapy

Shintaro Ishiyama^{1,*2}, Yuji Baba¹, Ryo Fujii², Masaru Nakamura² and Yoshio Imahori²

¹Quantum Beam Science Directorate, Japan Atomic Energy Agency, Naka-gun, Ibaraki 319-1195

²Cancer Intelligence Care Systems, Inc., Tokyo 135-0063

To remove high level of contaminants by O and C from Li_3N surface for Boron Neutron Capture Therapy target, high temperature thermal desorption was conducted up to 1123 K in ultra high vacuum and the following results were derived; (1) During thermal desorption up to 1023 K, typical three peaks of vacuum pressure disturbance due to vaporization of contaminants were observed in vacuum pressure–temperature curve. (2) Over-layered contaminants having lower melting point than 1023 K on Li_3N surface is completely removed by high temperature thermal desorption up to 1123 K in ultra high vacuum. (3) From these desorption results, it is suggested that these contaminants corresponding to these vaporization peaks are H_2O and Li compounds having lower melting point than 1023 K, of which LiOH and Li_2CO_3 were synthesized by decomposition process of Li_3N with residual H_2O and CO_2 in low temperature. [doi:10.2320/jinstmet.J2014022]

(Received March 31, 2014; Accepted May 28, 2014; Published August 1, 2014)

Keywords: boron neutron capture therapy, neutron source, lithium target, lithium nitride, nitrogen gas, contamination

1. はじめに

近年、難治性癌治療法としてのホウ素中性子捕捉療法 (Boron Neutron Capture Therapy: BNCT) が注目される中、加速器駆動型 BNCT 装置 (加速エネルギー～3.0 MeV, 加速電流～18 mA, 直流加速) による臨床実験が今年度から国立がん研究センターにおいて開始される見込みである¹⁾。

このような方式の加速器駆動型 BNCT 装置についてはすでにさまざまな概念が提案されているが²⁻⁵⁾、治療のための出力増強に伴うリチウムターゲット損傷等の課題も抱えている。

そこで我々はリチウムターゲットの損傷低減を目途に、リチウムターゲット表面に高融点 Li_3N を薄膜合成することに成功した⁶⁾。

Fig. 1 に当該リチウムターゲットモデルの合成方法を示す。このターゲットモデルでは約 100 μm 厚みのリチウム

ターゲットは、合成された Li_3N とマイクログリッドメッシュ銅製冷却基盤によって挟まれる構造となっている。

このターゲットモデルによる中性子発生量をモンテカルロ粒子重粒子イオン輸送解析コード PHIT (Version 2.52)) により評価した結果、 Li_3N 表面層の形成により中性子発生量の約 10% が窒素原子の散乱により損失するものの、マイク

Fig. 1 Procedure of nitridation of Li target surface on Cu; (a) Li deposition process on Cu target, (b) N_2 gas squirt and (c) Li-N compound formation on Li surface.

^{*1} Mater. Trans. 55 (2014) 539–542 に掲載。英文掲載時と異なる点は以下のとおり。①Abstract を一部修正、②Introduction 部を短縮、および BNCT 装置の仕様を加筆、③図番号と軸の表示を一部修正。

^{*2} Corresponding author, E-mail: Ishiyama.shintaro@jaea.go.jp

ログリッドメッシュ構造による伝熱効率の改善により 35% の高出力化が可能であることから BNCT 装置全体性能の約 25% の改善が見込まれる。

一方、リチウム表面の窒化処理についてはさまざま技術提案がなされているが^{4,5,7-9)}、その中で低温・低圧窒素ガスによる直接合成法が当該 BNCT 装置の Li_3N 合成法として最も魅力のある技術としてあげられる。

しかしながら、同方法で合成された Li_3N 表面において酸素や炭素などによる汚染が最近の研究で報告されている^{5,6,10)}。

そこで本研究では、リチウム表面に直接合成法した Li_3N 表面層における汚染のメカニズムを探索するとともにその除去方策についての検討を行った。

2. 実験方法

2.1 試験片

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 計測による化学状態計測に Li_3N 標準試料を使用した。本試料は高純度化学研究所製の純度 99% の赤みがかった高純度粉末である。

同粉末を使用した超高真空中での高温加熱分解試験は、 Li_3N 粉末をタンタル製ダイで 6 kN, 15 分間の静水圧プレスを加えて製作したペレット ($10 \phi \text{mm} \times 1 \text{mm}^t$) を用いて行った。その際の Li_3N ペレット加工は、グローブボックス内 (日本グローブボックス社製 GBJV065; W 650 × D 500 × H 450 mm) において 0.1 MPa 窒素ガス (>99.9%) 雰囲気中で実施した。なお、同グローブボックス内の水分除去は、 P_2O_5 粉末を同グローブボックス内に投入して行った。

2.2 熱分解試験

熱分解試験は後述する放射光施設 BL-27A 分析装置の超高真空チャンバー内に K セル (Knudsen-cell) を接続して行った。その際の試料加熱は、石英製セルに試料を封入して昇温速度 $0.5 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ で最高 1123 K まで行い、昇温中の超高真空チャンバー内真空度変化を加熱温度とともに計測した。

2.3 XPS 計測

XPS 計測実験は高エネルギー加速器研究機構の放射光施設 BL-27A 装置を利用して実施した。実験に使用した高輝度 X 線は、リング加速器からベンディング磁石を通じて放射され、その際の光子エネルギーは InSb (111) 二重結晶モノクロメータにより 0.9~2000 eV に調整された。

BL-27A 分析装置は、真空チャンバー (真空度 1×10^{-8} Pa)、試料移送用マニピュレータ、電子エネルギー分析器ならびにコールドカソードイオン銃から構成されている。この装置に直結した準備室 (真空度 1×10^{-7} Pa) には真空蒸着装置ならびに試料移送システムが装備されており、試作した多層構造 Li 試験片の分析装置と準備室間の移動を空気にふれさせずに行うことができる。

XPS スペクトル計測は半球状の電子エネルギー分析器 (VSW Co. Class-100) により行った。X 線照射は試料表面垂直方向から 55° の角度から行い、表面から垂直方向の二次

電子を計測した。その際の代表的な光子エネルギーは 2000 eV とした。

Li 1s の基線を求めるためイットリア製アノード X 線管 (Y M ζ line, $h\nu = 132.3 \text{ eV}$) を使用した。結合エネルギーは、装置内に固有に存在する有機炭素からの C 1s 値 (284.8 eV) を用いて規格化した。

3. 結果と考察

3.1 Li_3N 表面の化学的状態

Fig. 2 と Fig. 3 にその場蒸着させたりチウムターゲット表面に 1 keV N_2^+ イオンを注入した試料⁷⁾ と Li_3N 標準粉末からそれぞれ得られた XPS 広域スペクトルを示す。前者の場合 N 1s と Li 1s からのピークとともに、汚染元素の O 1s と C 1s からのわずかなピークがそれぞれ観察された。これら汚染元素ピークの発現は、実験系内の水分ならびに炭素化合物に起因していることが最近の研究により報告されてい

Fig. 2 XPS wide-scan spectra for lithium deposited layer bombarded with 1 keV N_2^+ ions for various fluences. The fluences were: (a) 0 atoms cm^{-2} , (b) 4.2×10^{15} atoms cm^{-2} , (c) 4.6×10^{16} atoms cm^{-2} , and (d) 6.3×10^{17} atoms cm^{-2} .

Fig. 3 XPS wide-scan spectra for Li_3N standard powder.

る^{5,6)}.

これに対して Li_3N 標準粉末の場合, これら汚染元素からの O 1s および C 1s のピーク強度はむしろ N 1s のものよりも大きいことがわかる.

これらの結果から, Li_3N 標準粉末表面はすでに O および C の厚い層に覆われていること, さらにはその場真空蒸着させたリチウム表面では超高真空容器内でこれら汚染元素による汚染が徐々に進行していくことがわかった.

3.2 Li_3N の熱分解

3.1 項で観察された Li_3N の表面汚染物質を除去する方策を探るため, 上記 K セルに Li_3N ペレットを封入して 1123 K までの真空加熱試験を実施した.

Fig. 4 に真空加熱時の超高真空容器内の真空度の変化を加熱温度とともに示す. 図中に水とリチウムの蒸発温度をそれぞれ矢印で示した. これによると, 1000 K 以下の各加熱温度において A(380 K), B(715 K) ならびに C(930 K) の 3 つのピークがそれぞれ観察された.

ここで A 点は水の蒸発温度(373 K)に近いことから, この温度点においてリチウム表面に付着した H_2O が蒸発除去されたものと思われる.

また, B 点温度は LiOH の融点(735 K)に近いこと, さらに真空中における融点は一般的に低温側にシフトする傾向があることからこの温度点において観察された真空擾乱は LiOH の加熱分解が原因したものと考えられる.

以上の結果から A 点における真空度擾乱は BL-27A 実験系において既存の H_2O の蒸発によるもの, さらに B 点においては式(1)により生じた LiOH の分解反応によるものとそれぞれ考えられる¹¹⁾.

また, Fig. 4 において B 点近傍の真空度擾乱度合が 750 K 以上で減少に転じていることから, 800 K 以上で LiOH は Li_3N 表面から完全に分解除去されたものと考えられる.

さらに, C 点温度は Li_2CO_3 の融点(996 K)に近いことがわかった.

一方, 上記昇温加熱中に分解蒸発する化合物を同定するため Li_3N ペレットを収納した K セル出入口近傍に別途銅板(10 mm×10 mm×1 mm^t)を配置し, 加熱昇温時において銅

Fig. 4 Vacuum pressure and temperature curves for Li_3N standard pellet obtained by high temperature desorption test up to 1123 K in vacuum.

板表面に付着する元素を同定するため銅板表面の色の変化を観察した. その結果, 1023 K までの加熱昇温中において表面色は銅色から黒色に変化したことから試料の加熱を Fig. 4 図中(a)点で中止し, その後同試料表面の XPS スペクトル計測を実施した. Fig. 5 に Li_3N ペレットを 1023 K まで加熱した後の Cu 板表面における XPS 広域スペクトルを示す. これによると, 汚染元素の O 1s および C 1s のピークが Li 1s ピークとともに観察されたが N 1s からのピークは認められなかった.

この結果から, 1023 K 以下の加熱によりこの温度以下の融点を有するリチウム化合物で蒸発・分解が進むことがわかった. すなわち, C 点温度は Li_2CO_3 の融点(996 K)に極めて近く, この点における真空擾乱は式(2)による合成された Li_2CO_3 の分解反応の結果生じたものと考えられる¹²⁾.

以上の結果から, C 点までの温度処理によりリチウムターゲット Li_3N 表面からの Li_2CO_3 による汚染は解消されるものと期待される.

一方, 上記加熱試験片の 1123 K まで再加熱を試みた結果,

Fig. 5 XPS wide-scan spectra for Cu substrate obtained by high temperature desorption test at 1023 K.

Fig. 6 XPS wide-scan spectra for Cu substrate obtained by high temperature desorption test at 1123 K.

1023 K 以上の加熱温度で再び真空擾乱と前述の銅板表面色が黒色から赤褐色に変化したことから 1123 K で加熱停止し、銅板表面の XPS 分析を行った。その際の XPS 広域スペクトルを Fig. 6 に示す。これによると、O 1s, C 1s ならびに L 1s の他に新たに N 1s のピークが観察されたことから、1123 K までの加熱処理中において融点 1118 K の Li_3N がこの時点で分解したものと考えられる。

以上の結果から、リチウムターゲット上の Li_3N 合成層表面には H_2O や CO_2 の環境不純物に由来する LiOH ならびに Li_2CO_3 の合成不純物層が部分的に形成していることが明らかとなった。

4. 結 論

BNCT 装置用リチウムターゲット表面に高融点 Li_3N 合成層を N_2 ガスにより低温直接合成した際に系内由来の O ならびに C 元素による汚染が確認された。そこで、本研究ではこれら合成汚染物に関する形成メカニズムと Li_3N 形成層からの除去に関する技術検討を行った結果、下記結論が得られた。

(1) Li_3N 表面層上に形成される 1023 K 以下で融点を有する合成不純物については、超高真空中において 1123 K まで加熱することによりその除去が可能である。

(2) 1023 K までの超高真空加熱の際に、不純物分解・蒸発により 3 つの温度における真空擾乱が観察された。それは H_2O の蒸発に起因するものと Li 化合物の蒸発分解によるものであり、後者の代表的な化合物としては Li_3N と系内汚染物質 H_2O ならびに CO_2 との低温反応により生じる LiOH ならびに Li_2CO_3 である。

本研究はフォトンファクトリープログラム委員会で採択された実験課題(PF-PAC 2012G175)として実施された。本研究の実施に当たりご協力いただきました日本原子力研究開発機構動的表面反応研究グループに対して感謝の意を表します。

文 献

- 1) NCC announcement concerning about collaborative research agreement: http://www.ncc.go.jp/jp/information/pdf/NewsReleaseBNCT_CICS-NCC_110118.pdf, (January 18, 2011).
- 2) B. Bayanov, V. Belov, V. Kindyuk, E. Oparin and S. Taskaev: Appl. Radiat. Isot. **61** (2004) 817–821.
- 3) C. Willis, J. Lenz and D. Swenson: Proc. LINAC08, Victoria, BC, Canada, MOP063, (2008) pp. 223–225.
- 4) S. Halfon, M. Paul, A. Arenshtam, D. Berkovits, M. Bisyakoev, I. Eliyahu, G. Feinberg, N. Hazenshrung, D. Kijel, A. Nagler and I. Silverman: Appl. Radiat. Isot. **69** (2011) 1654–1656.
- 5) S. Ishiyama, Y. Baba, R. Fujii, M. Nakamura and Y. Imahori: Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B **288** (2012) 18–22.
- 6) S. Ishiyama, Y. Baba, R. Fujii, M. Nakamura and Y. Imahori: Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **293** (2012) 42–47.
- 7) T. Sato, K. Niita, N. Matsuda, S. Hashimoto, Y. Iwamoto, S. Noda, T. Ogawa, H. Iwase, H. Nakashima, T. Fukahori, K. Okumura, T. Kai, S. Chiba, T. Furuta and L. Sihver: J. Nucl. Sci. Technol. **50** (2013) 913–923.
- 8) T. Yamamoto, S. Yoshikawa and M. Koizumi: Yogyo-Kyokai-Shi **93** No. 11 (1985) 68–71, (in Japanese).
- 9) M. Hasegawa, T. Sekine and N. Nakayama: Report of National Industrial Research Institute of Nagoya Vol. 28, No. 12, (1979) pp. 388–393.
- 10) S. Ishiyama, Y. Baba, R. Fujii, M. Nakamura and Y. Imahori: Mater. Trans. **54** (2013) 2233–2237.
- 11) E. Ostreng, P. Vajeeston, O. Nilsen and H. Fjellvag: RSC Adv. **2** (2012) 6315–6322.
- 12) *The Alkali Metals, University Science Books, the hydroxides of the Alkali Metals and Strong Bases, D-1, General Chemistry, Forth Edition*, (McQuarries, Rock, and Gallogly, 2011) pp. 1–7.