

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5065681号  
(P5065681)

(45) 発行日 平成24年11月7日(2012.11.7)

(24) 登録日 平成24年8月17日(2012.8.17)

(51) Int.Cl.		F I		
<b>CO1B</b>	<b>31/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO1B	31/02 101F
<b>CO7B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7B	61/00 C
<b>CO7C</b>	<b>13/64</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C	13/64
<b>CO7C</b>	<b>23/46</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C	23/46
<b>CO7F</b>	<b>5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7F	5/02 A

請求項の数 33 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2006-531555 (P2006-531555)  
 (86) (22) 出願日 平成17年8月4日(2005.8.4)  
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/014324  
 (87) 国際公開番号 W02006/013936  
 (87) 国際公開日 平成18年2月9日(2006.2.9)  
 審査請求日 平成20年3月24日(2008.3.24)  
 (31) 優先権主張番号 特願2004-228125 (P2004-228125)  
 (32) 優先日 平成16年8月4日(2004.8.4)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 510179238  
 金子 博之  
 北九州市小倉北区堺町2-1-1 ライズ  
 小倉ビル3F  
 (73) 特許権者 502344167  
 島山 力三  
 宮城県仙台市宮城野区小鶴2-5-32  
 (74) 代理人 100088096  
 弁理士 福森 久夫  
 (72) 発明者 島山 力三  
 宮城県仙台市宮城野区小鶴2-5-32  
 (72) 発明者 横尾 邦義  
 宮城県仙台市青葉区南吉成6-6-3 株  
 式会社イデアルスター内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 誘導フラレン製造装置及び製造方法並びに誘導フラレン

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

誘導対象物を含むプラズマ流を発生するプラズマ流発生室と、該プラズマ流発生室の下流側に設置されてプラズマ流にフラレンを導入するフラレン導入部と、該フラレン導入部の下流側のプラズマ流を囲むように配置された回収用円筒を持つ誘導フラレン蓄積室とを有することを特徴とする誘導フラレン製造装置。

【請求項2】

プラズマ流発生室で発生したプラズマ流から高温プラズマ流を形成する高温プラズマ流形成室を有することを特徴とする請求項1記載の誘導フラレン製造装置。

【請求項3】

前記高温プラズマ流形成室で電子エネルギー10～50eVの高温プラズマ流が形成されることを特徴とする請求項2記載の誘導フラレン製造装置。

【請求項4】

前記プラズマ流発生室又は前記高温プラズマ流形成室で、誘導対象物の正イオンと電子を含むプラズマ流が形成されることを特徴とする請求項1乃至3のいずれか1項記載の誘導フラレン製造装置。

【請求項5】

前記フラレン導入部の上流側に電子エネルギー制御手段が設けられ、フラレン導入部から導入したフラレンにエネルギー制御された電子が付着することにより、負のフラレンイオンが形成されることを特徴とする請求項4記載の誘導フラレン製造装置。

10

20

## 【請求項 6】

前記電子エネルギー制御手段は、電子のエネルギーを0.5～15eVに制御することを特徴とする請求項 5 記載の誘導フラウン製造装置。

## 【請求項 7】

前記誘導対象物は窒素ガス、又はホウ素化合物のガスであり、ガス分子置換フラウン、ガス原子置換ヘテロフラウン、ガス分子内包フラウン、ガス原子内包フラウンが製造されることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載の誘導フラウン製造装置。

## 【請求項 8】

前記誘導対象物は水素ガスであり、水素化フラウン、水素分子内包フラウン、水素原子内包フラウンが製造されることを特徴とする請求項 4 乃至 6 のいずれか 1 項記載の誘導フラウン製造装置。

10

## 【請求項 9】

前記プラズマ流発生室又は前記高温プラズマ流形成室で、誘導対象物の負イオンを含むプラズマ流が形成されることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項記載の誘導フラウン製造装置。

## 【請求項 10】

フラウン導入部から導入したフラウンに高温プラズマ流中の電子が衝突することにより、電子を放出して正のフラウンイオンが生成されることを特徴とする請求項 9 記載の誘導フラウン製造装置。

20

## 【請求項 11】

前記誘導対象物はハロゲンであり、ハロゲン化フラウン、ハロゲン分子内包フラウン、ハロゲン原子内包フラウンが製造されることを特徴とする請求項 9 又は 10 記載の誘導フラウン製造装置。

## 【請求項 12】

前記誘導フラウン蓄積室は、プラズマ流の末端に配置された電位体と、前記フラウン導入部と該電位体の間に配置されてプラズマ流に接触する前記回収用円筒とを有することを特徴とする請求項 1 乃至 11 のいずれか 1 項記載の誘導フラウン製造装置。

## 【請求項 13】

前記フラウン導入部又は前記誘導フラウン蓄積室は磁界発生手段を有し、磁界を発生していないときのプラズマ流の半径を $R$ 、磁界を発生しているときのプラズマ流中のフラウンのラーモア半径を $R_L$ として、前記回収用円筒の半径は $R$ と $R+2R_L$ の間にあることを特徴とする請求項 12 記載の誘導フラウン製造装置。

30

## 【請求項 14】

前記回収用円筒は接地されていることを特徴とする請求項 12 又は 13 記載の誘導フラウン製造装置。

## 【請求項 15】

前記回収用円筒は前記電位体近辺にも配置されていることを特徴とする請求項 12 乃至 14 のいずれか 1 項記載の誘導フラウン製造装置。

## 【請求項 16】

プラズマ流中の誘導対象物のイオンと同極性の電圧を前記電位体に供給することを特徴とする請求項 12 乃至 15 のいずれか 1 項記載の誘導フラウン製造装置。

40

## 【請求項 17】

プラズマ流中の誘導対象物のイオンと逆極性の電圧を前記電位体に供給することを特徴とする請求項 12 乃至 15 のいずれか 1 項記載の誘導フラウン製造装置。

## 【請求項 18】

前記電位体に正電圧、負電圧からなるパルス状の電圧を供給することを特徴とする請求項 12 乃至 15 のいずれか 1 項記載の誘導フラウン製造装置。

## 【請求項 19】

誘導対象物を含むプラズマ流を発生するプラズマ流発生室と、該プラズマ流から高温プラ

50

ズマ流を形成する高温プラズマ流形成室と、該高温プラズマ流形成室にフラージェンを導入するフラージェン導入部と、該高温プラズマ流形成室の下流側のプラズマ流を囲むように配置された回収用円筒を持つ誘導フラージェン蓄積室とを有することを特徴とする誘導フラージェン製造装置。

【請求項 20】

前記誘導フラージェン蓄積室は、プラズマ流の末端に配置された電位体と、前記フラージェン導入部と該電位体の間に配置されてプラズマ流に接触する前記回収用円筒とを有することを特徴とする請求項 19 記載の誘導フラージェン製造装置。

【請求項 21】

前記誘導フラージェン蓄積室は磁界発生手段を有し、磁界を発生していないときのプラズマ流の半径を $R$ 、磁界を発生しているときのプラズマ流中のフラージェンのラーモア半径を $R_L$ として、前記回収用円筒の半径は $R$ と $R+2R_L$ の間にあることを特徴とする請求項 20 記載の誘導フラージェン製造装置。

10

【請求項 22】

前記回収用円筒は前記電位体近辺にも配置されていることを特徴とする請求項 20 又は 21 に記載の誘導フラージェン製造装置。

【請求項 23】

プラズマ流中の誘導対象物のイオンと同極性の電圧を前記電位体に供給することを特徴とする請求項 20 乃至 22 のいずれか 1 項記載の誘導フラージェン製造装置。

【請求項 24】

プラズマ流中の誘導対象物のイオンと逆極性の電圧を前記電位体に供給することを特徴とする請求項 20 乃至 22 のいずれか 1 項記載の誘導フラージェン製造装置。

20

【請求項 25】

前記電位体に正電圧、負電圧からなるパルス状の電圧を供給することを特徴とする請求項 20 乃至 22 のいずれか 1 項記載の誘導フラージェン製造装置。

【請求項 26】

誘導対象物からプラズマ流を発生する工程と、該プラズマ流にフラージェンを導入することにより誘導フラージェンを生成して、プラズマ流を囲むように配置された回収用円筒に該誘導フラージェンを蓄積する工程とを有することを特徴とする誘導フラージェン製造方法。

【請求項 27】

発生させたプラズマ流から高温プラズマ流を形成する工程を有し、該高温プラズマ流にフラージェンを導入することを特徴とする請求項 26 記載の誘導フラージェン製造方法。

30

【請求項 28】

前記誘導対象物は窒素ガス、又はホウ素化合物のガスであり、ガス分子置換ヘテロフラージェン、ガス原子置換ヘテロフラージェン、ガス分子内包フラージェン、ガス原子内包フラージェンを製造することを特徴とする請求項 26 又は 27 記載の誘導フラージェン製造方法。

【請求項 29】

前記誘導対象物は水素ガスであり、水素化フラージェン、水素分子内包フラージェン、水素原子内包フラージェンを製造することを特徴とする請求項 26 又は 27 記載の誘導フラージェン製造方法。

40

【請求項 30】

前記プラズマ流中に導入されたフラージェンにエネルギーを制御した電子を衝突させることにより、負のフラージェンイオンを生成することを特徴とする請求項 28 又は 29 記載の誘導フラージェン製造方法。

【請求項 31】

前記プラズマ流中の電子エネルギーを $0.5 \sim 15\text{eV}$ に制御することを特徴とする請求項 30 記載の誘導フラージェン製造方法。

【請求項 32】

前記誘導対象物はハロゲンであり、ハロゲン化フラージェン、ハロゲン分子内包フラージェン、ハロゲン原子内包フラージェンを製造することを特徴とする請求項 26 又は 27 記載の誘

50

導フラレン製造方法。

【請求項 33】

前記高温プラズマ流中に導入されたフラレンに、高温プラズマ流中の電子が衝突することにより、電子を放出して正のフラレンイオンが生成されることを特徴とする請求項 32 記載の誘導フラレン製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は超伝導材料、非線型光学材料、量子コンピュータなどへの応用が期待されるヘテロフラレン、内包フラレンなどの誘導フラレンの製造装置及び製造方法並びに誘導フラレンに関する。特にプラズマ流に接触する堆積基板を設けることにより、高収率に製造しようとするものである。

10

【背景技術】

【0002】

誘導フラレンの一つである内包フラレンの製造方法として、プラズマ法を用いる方法がある。すなわち、内包対象ガス原子を含む高温プラズマ流を形成し、そこにフラレン蒸気を噴射することにより内包フラレンを生成する。そしてプラズマ流の下流に配置した堆積基板に内包フラレンを堆積させる方法である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0003】

このように高温プラズマ流を発生させ、その中で互いに逆極性にイオン化されたガス原子とフラレンを反応させるようにしている。しかし堆積基板から回収される内包フラレンの収率は、極めて低いという問題がある。

【0004】

本発明の目的は、高収率に誘導フラレンを製造する装置及び方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

請求項 1 記載の誘導フラレン製造装置は、誘導対象物を含むプラズマ流を発生するプラズマ流発生室と、該プラズマ流発生室の下流側に設置されてプラズマ流にフラレンを導入するフラレン導入部と、該フラレン導入部の下流側のプラズマ流を囲むように配置された回収用円筒を持つ誘導フラレン蓄積室とを有することを特徴とする。

30

【0006】

請求項 19 記載の誘導フラレン製造装置は、誘導対象物を含むプラズマ流を発生するプラズマ流発生室と、該プラズマ流から高温プラズマ流を形成する高温プラズマ流形成室と、該高温プラズマ流形成室にフラレンを導入するフラレン導入部と、該高温プラズマ流形成室の下流側のプラズマ流を囲むように配置された回収用円筒を持つ誘導フラレン蓄積室とを有することを特徴とする。

【0007】

40

請求項 26 記載の誘導フラレン製造方法は、誘導対象物からプラズマ流を発生する工程と、該プラズマ流にフラレンを導入することにより誘導フラレンを生成して、プラズマ流を囲むように配置された回収用円筒に該誘導フラレンを蓄積する工程とを有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0008】

請求項 1、19、26 によれば、誘導対象物のプラズマ流中にフラレンを導入している。プラズマ流中で、誘導対象物とフラレンは互いに逆極性のイオンになって相互作用する。またフラレン導入部の下流側に、プラズマ流に接触するように回収用円筒を配置する。相互作用により、フラレンの炭素原子の一部が誘導対象物に置換したヘテロフラ

50

ーレン、誘導対象物が炭素ゲージ内に入り込んだ内包フラーレンなどが生成される。これらの誘導フラーレンは、上記円筒に堆積させることにより、高収率に回収される。

【0009】

請求項2、3、27によれば、高温プラズマ流を形成して、そこにフラーレンを導入している。高温プラズマ流中では誘導対象物が解離して原子イオンとなり、それがフラーレンと相互作用する。従って誘導対象原子置換ヘテロフラーレン、誘導対象原子内包フラーレンなどの誘導フラーレンが生成される。

【0010】

請求項5、6によれば、フラーレン導入部の上流側に電子エネルギー制御手段を設けてプラズマ流中の電子エネルギーを制御している。電子エネルギーを0.5~15eVに制御することにより、フラーレン導入部から導入したフラーレンに電子が付着して、負のフラーレンイオンが生成される。また請求項5、6では、プラズマ流中の誘導対象物は正イオンになっている。すなわち、誘導対象物とフラーレンは互いに逆極性のイオンになっているので、電気的な引力で引き寄せられて衝突し、誘導フラーレンを生成しやすくなる。

【0011】

請求項16、23によれば、プラズマ流の末端に設けられた電位体に、誘導対象物のイオンと同極性の電圧を供給する。そのことにより、プラズマ流中の誘導対象物のイオンとフラーレンの相対速度を小さくしている。従って2種類のイオンの間にクーロン力が働いて電気的な引力で衝突しやすくなり、誘導フラーレン生成の収率を向上させることができる。

【0012】

請求項17、24によれば、プラズマ流の末端に設けられた電位体に、誘導対象物のイオンと逆極性の電圧を供給する。逆極性の電圧を供給して誘導対象物のイオンの移動速度を加速することにより、高エネルギーでフラーレンイオンに衝突させることができる。従って内包化されたフラーレンの生成を促進させることができる。

【0013】

請求項18、25によれば、プラズマ流の末端に設けられた電位体に、誘導対象物のイオンと同極性、逆極性のパルス状の電圧を供給している。同極性の電圧を供給したとき、逆極性のイオンになっているフラーレンが電位体に吸着する。この状態で電位体に供給している電圧を逆極性に切り換えたとき、誘導対象物が電位体に引き寄せられる。そして電位体に吸着しているフラーレンと相互作用することにより、誘導フラーレンが生成される。

【0014】

請求項13、21によれば、誘導フラーレン蓄積部に入ってきたプラズマ流は、該プラズマ流に接触している回収用円筒に、順次堆積する。すなわち蓄積部内のプラズマ流は低密度状態に保たれるので、一度生成された誘導フラーレンがプラズマ流中で相互作用を繰り返す確率が少なくなる。従って高収率に誘導フラーレンが得られる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明の第一実施例による誘導フラーレン製造装置の断面図である。

【図2】図1の回収用円筒に堆積したものを質量分析したグラフである。

【図3】本発明の第三実施例による誘導フラーレン製造装置の断面図である。

【図4】本発明による誘導フラーレン製造方法を示すフローチャートである。

【符号の説明】

【0016】

101：マイクロ波発振器

102：ガス導入口

103：電磁石

104：磁力線

105：グリッド

10

20

30

40

50

106、111：電圧源  
 107：フラーレン昇華用オーブン  
 108：昇華用円筒  
 109：電磁石  
 110：電位体  
 112：回収用円筒  
 301：フラーレン導入口

【発明を実施するための最良の形態】

【0017】

以下、詳細に本発明について説明する。

10

(誘導フラーレン製造方法)

図4に本発明によるガス原子誘導フラーレン製造方法のフローチャートを示す。

【0018】

まずステップS401でプラズマ流を生成する。例えば高周波コイル中を、ガスを通わせる。このとき、ガスは電離してイオン化され、プラズマ流が生成される。このガスには誘導対象となる分子、原子が含まれている。

【0019】

ステップS402でプラズマ流を高温化する。例えばプラズマ流の入力側、出力側に磁力線を発生させることによりプラズマ流を束縛する。更に束縛されている部分に、磁力線で束縛されている電子の回転運動に共鳴するマイクロ波を入力して、電子サイクロトロン共鳴加熱により高温化する。またプラズマ流の高温化により、誘導対象物は解離して単原子イオンになる。

20

ステップ403で単原子イオン化されたプラズマ流にフラーレンを導入する。導入されたフラーレンは、プラズマ流中の電子によりイオン化される。誘導対象物の原子イオンとフラーレンイオンが互いに逆極性のイオンになっているので、クーロン力により引き寄せられて衝突し、誘導フラーレンを生成する。そしてプラズマ流を囲むように配置されている円筒に、順次堆積する。

【0020】

ステップS401で誘導対象物の分子又は原子イオンが、誘導フラーレンを生成するのに十分な量で得られる場合は、ステップS402は省略してもよい。

30

(誘導フラーレン製造装置1)

図1に本発明の第一実施例による誘導フラーレン製造装置の断面図を示す。この製造装置は、プラズマ流発生室と、高温プラズマ流形成室と、フラーレン導入部と、誘導フラーレン蓄積室とにより構成される。プラズマ流発生室と高温プラズマ流形成室で、窒素ガスを含む高温プラズマ流を生成する。フラーレン導入部からは、単原子イオン化されたプラズマ流中にフラーレンを導入する。そのことにより炭素原子の一部が窒素原子、窒素分子に置換したヘテロフラーレン、炭素ケージ内部に窒素原子、窒素分子が入り込んだ内包フラーレンなどを製造するものである。

【0021】

プラズマ流発生室では、マイクロ波発振器101から、例えば2.45GHzのマイクロ波を入力する。またガス導入口102から窒素ガスを導入する。導入された窒素分子は、マイクロ波によりイオン化される。そして主に窒素分子イオン $N_2^+$ と電子 $e^-$ からなるプラズマ流を発生する。

40

【0022】

高温プラズマ流形成室では、プラズマ流の入力側と出力側に一対ずつ電磁石103を配置する。電磁石103に直流電流を供給して、磁力線104を発生させる。プラズマ流発生室から供給されたプラズマ流中のイオンと電子は、磁力線104に沿って移動する。また、電子の回転運動に共鳴する例えば2.45GHzのマイクロ波を発振器101から入射することにより、イオン、電子のエネルギーは高められて、高温プラズマ流が形成される。10~50eVのプラズマ流を形成することにより、イオン化されなかった窒素分子 $N_2$ が解離して

50

単原子Nになると共に、窒素原子イオン $N^+$ になる。すなわち、高温プラズマ流形成室で、窒素分子イオン $N_2^+$ 、窒素原子イオン $N^+$ 、電子 $e^-$ からなるプラズマ流が形成される。

【0023】

フラレン導入部では、単原子イオン化されたプラズマ流中にフラレンを導入する。例えばフラレン昇華用オープン107からフラレンを昇華させることにより、導入する。またフラレン昇華用オープン107の上流側に、グリッド105を設け、このグリッド105に電圧源106から負の電圧を供給する。そのことにより、プラズマ流中の電子のエネルギーは低下する。例えば電子のエネルギーを0.5~15eVに低下させることにより、フラレン昇華用オープン107で昇華したフラレンに電子が付着して、負のフラレンイオン $C_{60}^-$ が生成される。またフラレン昇華用オープン107近傍には、昇華用円筒108を設けている。昇華用円筒108は、フラレンが再昇華可能な温度に加熱しておくことが好ましい。プラズマ流中でイオン化されないで再昇華円筒108に付着したフラレンは、再昇華される。

10

【0024】

誘導フラレン蓄積室は、回収用円筒112、電位体110により構成される。回収用円筒112は、フラレン昇華用オープン107と電位体110との間で、プラズマ流に接触するように配置される。電位体110に電圧源111から正の電圧を供給して単原子窒素イオン $N^+$ の移動速度を小さくすることにより、フラレンイオン $C_{60}^-$ との相対速度を小さくする。このとき、両イオンの間のクーロン相互作用が大きくなり、互いに引き寄せ合う。

20

【0025】

フラレン導入部又は誘導フラレン蓄積室の外周に、電磁石109を配置してもよい。このとき、磁力線が一樣に電位体110の方向に向いた磁界が発生し、プラズマ流はこの磁界に沿って移動する。

【0026】

回収用円筒112の半径は、 $R$ と $R+2R_L$ の範囲に設計することが好ましい。ここで、 $R$ は高温プラズマ流から形成室から出力されるプラズマ流の半径、すなわち、電磁石109が動作していないときのプラズマ流の半径である。 $R_L$ は、電磁石109が動作しているときに、プラズマ流に沿って移動しているフラレンのラーモア半径である。すなわち、電磁石109が動作しているときのプラズマ流の半径は、 $R+R_L$ となる。

30

【0027】

電磁石109の代わりに、永久磁石を用いてもよい。

【0028】

回収用円筒112の半径を $R+2R_L$ としたとき、フラレンイオン $C_{60}^-$ が回収用円筒112に接触する。回収用円筒112を接地しているとき、フラレンイオン $C_{60}^-$ は電子を放出して、電氣的に中性のフラレン $C_{60}$ となって堆積する。そこに窒素原子イオン $N^+$ 、電氣的に中性になった窒素原子N等が接触する。そして、一個以上の炭素原子が窒素原子に置換したヘテロフラレン $C_{60-x}N_x$ が生成される。

【0029】

またプラズマ流に沿って移動しているフラレンイオン $C_{60}^-$ と窒素原子イオン $N^+$ がクーロン力により互いに引き寄せあって衝突し、ヘテロフラレン $C_{60-x}N_x$ を生成する。それも回収用円筒112に堆積する。回収用円筒112の近くを移動しているフラレンイオン $C_{60}^-$ に衝突する窒素原子イオン $N^+$ のエネルギーを高めるために、回収用円筒112に負の電圧、例えば-10~-50Vを供給するようにしてもよい。

40

【0030】

ラーモア半径 $R_L$ は、磁界強度 $B$ に反比例する。例えば $B=0.3T$ 、プラズマ温度800 の条件では、フラレンのラーモア半径は $R_L=4mm$ と見積もることができる。

【0031】

図2に、回収用円筒112に堆積したものを質量分析したグラフを示す。これは回収用円筒112に堆積したものをトルエン又は二硫化炭素に溶解したときに、沈殿したものを

50

質量分析した結果である。横軸は一分子に含まれる質量数、縦軸は検出強度である。

【0032】

炭素原子の一つが窒素原子に置換されたヘテロフラレン $C_{59}N$ に対応する質量数は722であるが、その近傍の721.97に最大のピークがある。また721.00にピークがあるが、フラレン $C_{60}$ を構成している炭素原子の一つが質量数13の同位体に置き換わったものと考えられる。

【0033】

自然界に存在する、質量数12と13の炭素同位体の原子数の比率は0.9893 : 0.0107である。質量数14の炭素原子もわずかに存在するが、その比率は無視できる。質量数12と13の炭素同位体の原子数の比率から、質量数の異なるフラレン $C_{60}$ 同位体の分子数の比率を計算すると、表1になる。ただし質量数720の分子数を1.0としたときの比率である。

【0034】

【表1】

## フラレン $C_{60}$ 同位体の分子数の比率

質量数	分子数の比率
720	1.0
721	0.649
722	0.207
723	0.043
724	0.007

窒素原子にも質量数13と14の同位体が存在するが、その原子数の比率は $1.0e-5 : 0.99999$ であり、質量数13の方は無視できる。質量数12と13の炭素同位体の原子数の比率から、質量数の異なるヘテロフラレン $C_{59}N$ 、 $C_{58}N_2$ 同位体の分子数の比率を計算すると、それぞれ表2、表3になる。但し各表において、質量数722の $C_{59}N$ 、質量数724の $C_{58}N_2$ の分子数を1.0としたときの比率である。

【0035】



【表 2】

ヘテロフラレン C<sub>59</sub>N 同位体の分子数の比率

質量数	分子数の比率
722	1.0
723	0.638
724	0.2001
725	0.041
726	0.006

10

【 0 0 3 6 】

【表 3】

フラレン C<sub>58</sub>N<sub>2</sub> 同位体の分子数の比率

20

質量数	分子数の比率
724	1.0
725	0.627
726	0.193

30

表 4 に、図 2 の質量分析のグラフに、補正を施した結果を示す。

【 0 0 3 7 】

【表 4】

同位体分子を考慮した測定強度の補正

測定質量数	対応分子 (対応質量数)	測定強度	補正後の強度
720.00	C <sub>60</sub> (720)	53.92	.....
721.97	C <sub>59</sub> N(722)	100.00	88.84
723.97	C <sub>58</sub> N <sub>2</sub> (724)	66.45	48.31
726.02	C <sub>57</sub> N <sub>3</sub> (726)	26.20	16.30

40

例えば C<sub>59</sub>N、C<sub>58</sub>N<sub>2</sub> の測定強度は式 1、式 2 のように補正した。

(式 1) C<sub>59</sub>N の測定強度の補正

【 0 0 3 8 】

50

$$\begin{aligned}
 & C_{59}N \text{の測定強度} - C_{60} \text{の測定強度} \times C_{60} \text{の質量数722での分子数比率} \\
 & = 100.00 - 53.92 \times 0.207 \\
 & = 88.84
 \end{aligned}$$

(式2)  $C_{58}N_2$ の測定強度の補正

【0039】

$$\begin{aligned}
 & C_{58}N_2 \text{の測定強度} - C_{60} \text{の測定強度} \times C_{60} \text{の質量数724での分子数比率} \\
 & \quad - C_{59}N \text{の補正後の強度} \times C_{59}N \text{の質量数724での分子数比率} \\
 & = 66.45 - 53.92 \times 0.007 - 88.84 \times 0.2001 \\
 & = 48.31
 \end{aligned}$$

10

すなわち、各測定強度から各同位体に依存する強度を除去しても、721.97、723.97、726.02に大きいピークが残る。これらのピークは、質量数がそれぞれ722、724、726のヘテロフラレン $C_{59}N$ 、 $C_{58}N_2$ 、 $C_{57}N_3$ に対応する。複数個の炭素原子が窒素原子に置換されたヘテロフラレンが形成されていることが分かる。

【0040】

回収用円筒112に堆積したものについて、X線光電子分光分析した。その測定結果は、炭素原子間、炭素原子の $SP^2$ 軌道と窒素原子間、炭素原子の $SP^3$ 軌道と窒素原子間の結合エネルギーに対応する信号強度の和になっている。すなわち、炭素原子と窒素原子からなる分子ができていることが分かる。

20

【0041】

ホウ素原子誘導フラレン、水素原子誘導フラレンを製造する場合は、それぞれの原子を含むガス、例えばフッ化ホウ素ガス $BF_3$ 、水素ガス $H_2$ をガス導入口102から導入すればよい。

【0042】

内包化フラレンの生成を促進するために、フラレンイオンと窒素イオンとの衝突エネルギーを増加させる方法もある。そのために電位体110に負の電圧、例えば-30Vを供給して、窒素イオンの移動速度を加速することにより、衝突エネルギーを増加させるようにしてもよい。

【0043】

ホウ素原子を含むガスを導入した場合は、高温プラズマ形成室ではホウ素イオン $B^{3+}$ が生成される。これが回収用円筒112に堆積しているフラレンに接触したり、プラズマ流に沿って移動しているフラレンイオンに引き寄せられて衝突したりする。そして炭素分子の一部がホウ素原子、ホウ素分子に置換したヘテロフラレン、炭素ケージ内部にホウ素原子、ホウ素分子が入り込んだ内包フラレンなどが生成される。

30

【0044】

水素原子を含むガスを導入した場合は、高温プラズマ形成室では水素イオン $H^+$ が生成される。これが回収用円筒112に堆積しているフラレンに接触したり、プラズマ流に沿って移動しているフラレンイオンに引き寄せられて衝突したりする。そして炭素原子の一部に水素原子が付着した水素化フラレン、炭素ケージ内部に水素原子、水素分子が入り込んだ内包フラレンなどが生成される。

40

【0045】

ハロゲン原子誘導フラレンを製造する場合は、ハロゲン原子を含むガスをガス導入口102から導入すればよい。例えばフッ素原子誘導フラレンを製造する場合は、四フッ化炭素 $CF_4$ を用いる。四フッ化炭素 $CF_4$ はプラズマ流発生室で2つのイオン $CF_3^+$ 、 $F^-$ に電離し、高温プラズマ流形成室で高温プラズマ流が形成される。ハロゲン原子誘導フラレンを製造する場合は、グリッド105は浮遊状態にする。また電位体110に負の電圧を供給してハロゲン原子とフラレンの相対速度を小さくする。このとき高温プラズマ流から放出された電子は、10~50eVの高エネルギーのまま、フラレン昇華用オープン107で昇華したフラレンに衝突する。そしてフラレンから電子が放出されて、正のフラ

50

レンイオン $C_{60}^+$ を生成する。

【0046】

回収用円筒112を接地している場合、フラレンイオン $C_{60}^+$ が回収用円筒112に接触したときに、電氣的に中性のフラレン $C_{60}$ となって堆積する。そこにフッ素イオン $F^-$ 、電氣的に中性になったフッ素原子 $F$ 等が接触する。そして、炭素原子の一部にフッ素が付着したフッ化フラレン、炭素ケージ内部にフッ素が入り込んだフッ素内包フラレンなどの誘導フラレンが生成される。

【0047】

またプラズマ流に沿って移動しているフラレンイオン $C_{60}^+$ にフッ素イオン $F^-$ がクーロン力により互いに引き寄せあって衝突し、誘導フラレンを生成して、回収用円筒112に堆積する。回収用円筒112の近くを移動しているフラレンイオン $C_{60}^+$ に衝突するフッ素イオン $F^-$ のエネルギーを高めるために、回収用円筒112に正の電圧を供給するようにしてもよい。

10

【0048】

誘導フラレンを製造中、回収用円筒112は冷却するのが好ましい。例えば回収用円筒112の外周に冷水管を巻き付け、そこに水を流すことにより冷却する。200以下に冷却することが好ましい。100以下に冷却することが特に好ましい。回収用円筒112を冷却することにより、フラレンの再昇華を防ぎ、回収されないフラレン量を低減させることができる。

(誘導フラレン製造装置2)

20

図1において、回収用円筒112を電位体110の近傍まで延長してもよい。電位体110近辺ではイオン同士の衝突も発生する。衝突を繰り返すことにより、相対速度が小さく、互いに逆極性のイオンも発生する。そのイオン間にクーロン相互作用が働いて電氣的に引き寄せあって衝突し、ヘテロフラレン、内包フラレンなどが生成される。電位体110に-20V、-40Vの電圧を供給して製造したとき、電位体110近傍の回収用円筒112に、ヘテロフラレン $C_{59}N$ 、 $C_{58}N_2$ 、 $C_{57}N_3$ 、...が多量に検出された。

電位体110に正の電圧と負の電圧を交互に供給するようにしてもよい。正の電圧を供給したとき、負のイオンになっているフラレンが電位体110に吸着する。この状態で電位体110に負の電圧を供給するように切り換えたとき、窒素分子イオン $N_2^+$ 、窒素原子イオン $N^+$ が引き寄せられる。そして電位体110に吸着しているフラレンと相互作用することにより、誘導フラレンが生成される。

30

【0049】

このとき、窒素イオンと逆極性である負の電圧を供給する時間を長くすることが好ましい。すなわち、電位体110に吸着しているフラレンに窒素イオンが降り注いで、相互作用している時間が長くなり、誘導フラレンの収率を向上させることができる。

【0050】

負の電圧を供給するとき、強めの電圧を供給することが好ましい。強めの電圧を供給することにより、加速された高エネルギーの窒素イオンがフラレンに衝突することで、内包化を促進することができる。また加速による反動のために、電位体110に吸着している誘導フラレン、未反応のフラレン等がはがれ落ちて、回収用円筒112に回収される。

40

【0051】

第一実施例、第二実施例において、プラズマ流発生室で誘導対象物の分子又は原子イオンが、誘導フラレンを生成するのに十分な量で得られる場合は、高温プラズマ流形成室は設けなくてもよい。

【0052】

またプラズマ流発生室は、図1のものに限定されない。高周波誘導コイルを用いて、誘導対象物のプラズマを発生させるようにしてもよい。またアルカリ金属から誘導フラレンを製造する場合は、アルカリ金属の蒸気を高温の金属板に吹き付けることにより、プラズマを発生させるようにしてもよい。このことは、以下に説明する実施例3、実施例4で

50

も同じである。

(誘導フラールン製造装置)

図3に本発明の第三実施例による誘導フラールン製造装置の断面図を示す。図1と同じものは、同一符号で示す。

【0053】

本実施例では、フラールンをフラールン導入口301から高温プラズマ流形成室に導入している。フラールンは、高温プラズマ流形成室内で電子と衝突を繰り返してイオン化される。イオン化されたフラールンは、プラズマ流に沿って移動し、回収用円筒112に堆積する。そこに誘導対象物のイオン、中性原子等が衝突し、ヘテロフラールン、内包フラールンなどの誘導フラールンが生成される。またプラズマ流に沿って移動しているフラールンイオンに、誘導対象物のイオンが衝突して、誘導フラールンが生成され、回収用円筒112に堆積する。

10

【0054】

実施例1と同様に、フラールンイオンと内包対象物のイオンをクーロン力により引き寄せ誘導フラールンを製造する場合は、誘導対象物のイオンと同極性の電圧を電位体110に供給する。衝突エネルギーを高めて内包化フラールンの生成を促進する場合は、内包対象物イオンと逆極性の電圧を電位体110に供給する。

(誘導フラールン製造装置4)

図3においても、回収用円筒112を電位体110の近傍まで延長してもよい。このときも、一部のフラールンイオンと誘導対象物のイオンが電位体110近辺まで飛んで衝突を繰り返すことにより、誘導フラールンを生成する。

20

【0055】

実施例2と同様に、電位体110に正の電圧と負の電圧を交互に供給するようにしてもよい。そのことにより、電位体110上で誘導フラールンを生成したり、それを回収用円筒112に回収したりすることができる。

【0056】

上記の各実施例で窒素原子/分子置換ヘテロフラールン、窒素原子/分子内包フラールンを製造するとき、ガス導入口102から窒素と不活性ガスの混合ガスを導入するようにしてもよい。

【産業上の利用可能性】

30

【0057】

請求項1、19、26によれば、誘導対象物のプラズマ流中にフラールンを導入している。プラズマ流中で、誘導対象物とフラールンは互いに逆極性のイオンになって相互作用する。またフラールン導入部の下流側に、プラズマ流に接触するように回収用円筒を配置する。相互作用により、フラールンの炭素原子の一部が誘導対象物に置換したヘテロフラールン、誘導対象物が炭素ゲージ内に入り込んだ内包フラールンなどが生成される。これらの誘導フラールンは、上記円筒に堆積させることにより、高収率に回収される。

【0058】

請求項2、3、27によれば、高温プラズマ流を形成して、そこにフラールンを導入している。高温プラズマ流中では誘導対象物が解離して原子イオンとなり、それがフラールンと相互作用する。従って誘導対象原子置換ヘテロフラールン、誘導対象原子内包フラールンなどの誘導フラールンが生成される。

40

【0059】

請求項5、6によれば、フラールン導入部の上流側に電子エネルギー制御手段を設けてプラズマ流中の電子エネルギーを制御している。電子エネルギーを0.5~15eVに制御することにより、フラールン導入部から導入したフラールンに電子が付着して、負のフラールンイオンが生成される。また請求項5、6では、プラズマ流中の誘導対象物は正イオンになっている。すなわち、誘導対象物とフラールンは互いに逆極性のイオンになっているので、電気的な引力で引き寄せられて衝突し、誘導フラールンを生成しやすくなる。

【0060】

50

請求項 1 6、2 3 によれば、プラズマ流の末端に設けられた電位体に、誘導対象物のイオンと同極性の電圧を供給する。そのことにより、プラズマ流中の誘導対象物のイオンとフラレーンの相対速度を小さくしている。従って 2 種類のイオンの間にクーロン力が働いて電氣的な引力で衝突しやすくなり、誘導フラレーン生成の収率を向上させることができる。

【 0 0 6 1 】

請求項 1 7、2 4 によれば、プラズマ流の末端に設けられた電位体に、誘導対象物のイオンと逆極性の電圧を供給する。逆極性の電圧を供給して誘導対象物のイオンの移動速度を加速することにより、高エネルギーでフラレーンイオンに衝突させることができる。従って内包化されたフラレーンの生成を促進させることができる。

10

【 0 0 6 2 】

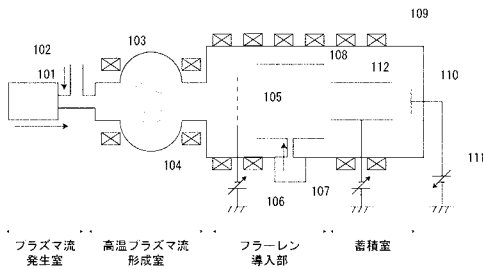
請求項 1 8、2 5 によれば、プラズマ流の末端に設けられた電位体に、誘導対象物のイオンと同極性、逆極性のパルス状の電圧を供給している。同極性の電圧を供給したとき、逆極性のイオンになっているフラレーンが電位体に吸着する。この状態で電位体に供給している電圧を逆極性に切り換えたとき、誘導対象物が電位体に引き寄せられる。そして電位体に吸着しているフラレーンと相互作用することにより、誘導フラレーンが生成される。

【 0 0 6 3 】

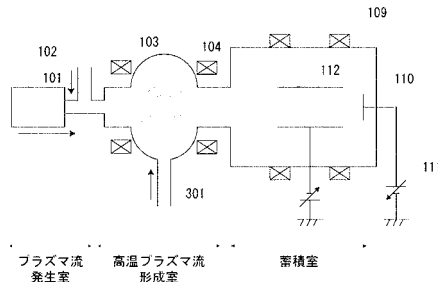
請求項 1 3, 2 1 によれば、誘導フラレーン蓄積部に入ってきたプラズマ流は、該プラズマ流に接触している回収用円筒に、順次堆積する。すなわち蓄積部内のプラズマ流は低密度状態に保たれるので、一度生成された誘導フラレーンがプラズマ流中で相互作用を繰り返す確率が少なくなる。従って高収率に誘導フラレーンが得られる。

20

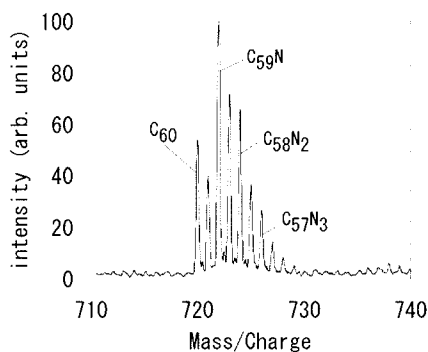
【 図 1 】



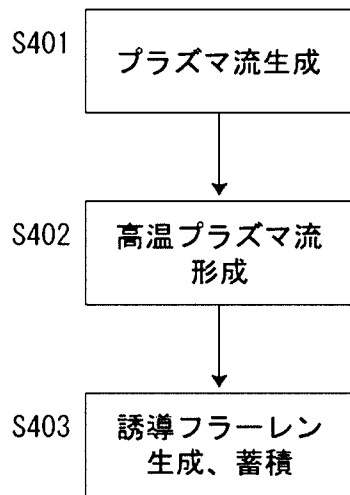
【 図 3 】



【 図 2 】



【図4】



---

フロントページの続き

(72)発明者 平田 孝道

宮城県仙台市青葉区山手町27番地の11

(72)発明者 笠間 泰彦

宮城県仙台市青葉区南吉成6-6-3 株式会社イデアルスター内

(72)発明者 表 研次

宮城県仙台市青葉区南吉成6-6-3 株式会社イデアルスター内

審査官 西山 義之

(56)参考文献 特開平06-166509(JP,A)

特開2004-196562(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 31/00-31/36