

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年2月22日(22.02.2018)



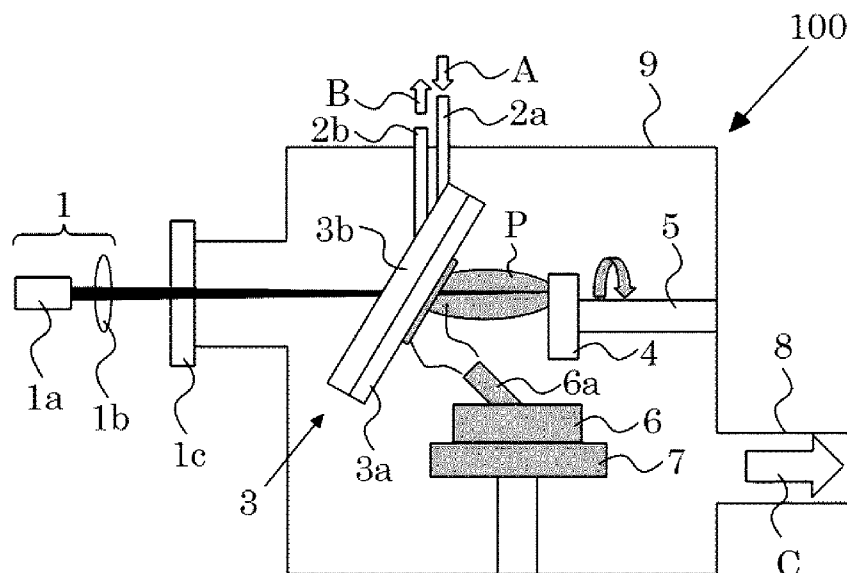
(10) 国際公開番号

WO 2018/034258 A1

- (51) 国際特許分類:
C01B 32/154 (2017.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/029247
- (22) 国際出願日: 2017年8月14日(14.08.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-161077 2016年8月19日(19.08.2016) JP
- (71) 出願人: 国立研究開発法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)
- [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関 1丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 藤原 大 (FUJIWARA Yutaka); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 板垣 宏知(ITAGAKI Hirotomo); 〒3058564 茨城県つくば市並木 1-2-1 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 榊田 創(SAKAKITA Hajime); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 箕輪 祐貴(MINOWA Yuki); 〒3058568 茨城県つくば市梅園 1-1-1 中央第2 国立研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP). 池原 譲(IKEHARA Yuzuru); 〒3058565 茨城県

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR PRODUCING ENDOHEDRAL FULLERENE

(54) 発明の名称: 内包フラーレン生成装置及び生成方法



(57) Abstract: [Problem] To provide an endohedral fullerene production device and method capable of enabling inclusion of various substances, and efficiently producing, in an energy-saving manner, an endohedral fullerene including one of the substances. [Solution] An endohedral fullerene production device 100 is characterized by having: a fullerene diffusion part having a substance-to-be-included supporting section 5 on which a substance 4 to be included is supported, a crucible 6, and a heating section 7; a fullerene deposition substrate 3 on which a sublimed fullerene diffused from the fullerene diffusion part is deposited; a laser light irradiation part 1 which irradiates the substance 4 to be included with laser light



つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立研究
開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki (JP).
岡崎 俊也(OKAZAKI Toshiya); 〒3058565 茨
城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立
研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki
(JP). 飯泉 陽子(HIZUMI Yoko); 〒3058565 茨
城県つくば市東 1-1-1 中央第 5 国立
研究開発法人産業技術総合研究所内 Ibaraki
(JP). 金子 俊郎(KANEKO Toshiro); 〒9808577
宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号 国
立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(74) 代理人:塩田 伸(SHIODA Shin); 〒3050032 茨城
県つくば市竹園 2 丁目 10-14 和宏ビル 20
1 号 ホームタウン特許事務所 Ibaraki (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保
護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,
TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,
SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

to ablate the substance 4 to be included, and controls the energy of the irradiation so that kinetic energy sufficient for inclusion into a fullerene is given to an inclusion substance in the substance 4 to be included; and a vacuum container 9, wherein the substance 4 to be included is caused to make contact with the sublimed fullerene, etc., so that an endohedral fullerene is produced, in a state where the substance 4 to be included is diffused in the ablated state and the kinetic energy of the substance 4 to be included is controlled.

(57) 要約：【課題】多種多様な物質を内包させることができ、省エネルギーで効率良く前記物質をフラーレン中に内包する内包フラーレンを生成可能な内包フラーレン生成装置及び生成方法を提供すること。【解決手段】内包フラーレン生成装置 100 は、内包用物質 4 が支持される内包用物質支持部 5 と、坩堝 6 及び加熱部 7 を有するフラーレン放散部と、前記フラーレン放散部から放散されるフラーレン昇華体を堆積させるフラーレン堆積基板 3 と、内包用物質 4 にレーザー光を照射して溶発させるとともに、内包用物質 4 中の内包物質に対しフラーレンに内包させる運動エネルギーを付与するように照射エネルギーが制御されるレーザー光照射部 1 と、真空容器 9 と、を有し、溶発状態で拡散され、前記運動エネルギーが制御された状態の内包用物質 4 を前記フラーレン昇華体等と接触させ、内包フラーレンを生成させることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：内包フラーレン生成装置及び生成方法

技術分野

[0001] 本発明は、フラーレンの内部空間に多様な物質を内包させた内包フラーレンを製造する内包フラーレン生成装置及び生成方法に関する。

背景技術

[0002] 様々な産業分野において、ナノカーボンに関する研究が盛んに行われている。前記ナノカーボンの1つとしてフラーレンがある。前記フラーレンは、多数の炭素原子が球状に結合したもので、化学式が C_n ($n = 60, 70, 76, 78, 80, 82 \dots$) で表され、特に炭素原子が60個結合したものを C_{60} フラーレンと言う。この C_{60} フラーレンは、前記フラーレンを生成する際、最も高い割合で生成されるものである。

前記フラーレンの内部には真空の空間があり、この空間に対して金属及び非金属の原子、分子、イオンが内包された内包フラーレンは、従来の前記フラーレンには存在しない特性（半導体特性、超伝導体特性、スピン特性、及び磁性など）を有し、新規機能性材料として期待されている。

前記内包フラーレンの製造手法としては、アーク放電法、レーザ蒸発法、高周波放電法、高温高压処理法等の物理的手法、及び化学的手法によるものが提案されている。具体的には、以下の様な製造手法が提案されている。

[0003] 例えば、前記物理的手法によるものとして、炭素と金属をカーバイド化させた混合ロッドを原材料としてアーク放電又はレーザ蒸発を行い、生成した金属内包フラーレンを嫌気下で回収することが提案されている（特許文献1参照）。

しかしながら、この提案では、金属内包フラーレンの生成について言及されるものの、生成率が低い問題がある。即ち、前記フラーレンと前記内包させる金属とが混在する状態の前記混合ロッドに対して、前記アーク放電又は前記レーザ蒸発を行い、偶然の確率で前記金属を内包させた前記金属内包フ

ラーレンの生成を期待するものであり、意図的に前記金属内包フラーレンを高効率で生成させることができない。また、生成物中に目的としない不純物（空のフラーレン等）も数多く発生し、かつ、前記不純物と前記金属内包フラーレンとを分離することが困難であるとの問題がある。

[0004] また、前記物理的手法によるものとして、窒素ガスを原料としてプラズマ放電による窒素イオン及び窒素分子イオンを生成するとともに、フラーレンの堆積基板上に負のバイアス電圧を印加することで前記窒素イオン及び前記窒素分子イオンを前記堆積基板に向けて加速させて前記フラーレンと衝突させることにより窒素内包フラーレンを生成する手法が提案されている（特許文献2，3参照）。

しかしながら、この提案においても、生成率が1%以下にとどまり、依然として生成率が低い問題がある。更に、この提案によって前記フラーレン内に内包させる物質としては、窒素イオン及び窒素分子イオンに限られ、多種多様な物質に適応させることが困難であるという問題がある。

[0005] また、前記物理的手法によるものとして、ニッケル金属に対し高いバイアス電圧を印加し電子ビームを照射してニッケルプラズマを生成させるとともに、フラーレンを堆積させた基板上に負のバイアス電圧を印加し前記ニッケルプラズマ中のニッケルイオンのみを前記基板に向けて加速させ、これを前記フラーレンと衝突させることでニッケル内包フラーレンを生成する手法が提案されている（特許文献4参照）。

しかしながら、この提案では、前記高エネルギーの電子ビーム生成のために、フィラメント電源500W、ビーム電源1000W（バイアス電圧5kV、エミッション電流200mA）が必要であり、更に生成量を増加させる場合には、より多くの電流を必要とするため、前記ニッケル内包フラーレンの生成に必要な消費エネルギーが過大となる問題がある。

[0006] 前記化学的手法によるものとしては、例えば、高圧加熱合成法・気相合成法・プラズマ合成法を利用して、開口フラーレンにメタロセン（フェロセン等）を導入した後、酸化処理・可視光処理を行うことでメタロセンを内包化

させたフラーレンを生成し、これを真空中で加熱することにより前記フラーレン中の前記メタロセンを分解して、分解物としての磁性金属原子が内包化されたフラーレンを生成することが提案されている（特許文献5参照）。

しかしながら、こうした化学的手法では、前記フラーレンに物質を内包させるための処理として、別途、溶媒中で前記フラーレンを開口させた開口フラーレンを合成する処理、及び、前記物質を内部に導入後、溶媒中で前記開口フラーレンの開口を封鎖する処理等が必要であることから、前記内包フラーレンの生成に多くの手間と時間を要する問題がある。また、前記フラーレンに内包させる物質が前記溶媒中で扱うことが可能なものに限定される問題がある。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2000-159514号公報
特許文献2：特開2012-240880号公報
特許文献3：特開2014-105138号公報
特許文献4：特開2013- 35725号公報
特許文献5：特開2008- 7373号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0008] 本発明は、従来技術における前記諸問題を解決し、多種多様な物質を内包させることができ、省エネルギーで効率良く前記物質をフラーレン中に内包する内包フラーレンを生成可能な内包フラーレン生成装置及び生成方法を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

- [0009] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、
＜1＞ 固体の内包用物質が支持される内包用物質支持部と、固体のフラーレンが導入される坩堝及び前記坩堝を加熱してフラーレン昇華体を前記坩

焔から放散させる加熱部を有するフラーレン放散部と、前記フラーレン放散部から放散される前記フラーレン昇華体をフラーレン堆積体として堆積させるフラーレン堆積基板と、前記内包用物質にレーザ光を照射して溶発させるとともに、前記内包用物質中の内包物質に対し前記フラーレンに内包させる運動エネルギーの全部又は一部を付与するように前記レーザ光の照射エネルギーが制御されるレーザ光照射部と、前記内包用物質支持部、前記フラーレン放散部及び前記フラーレン堆積基板が内部に配されるとともに、外部に配される前記レーザ光照射部から照射される前記レーザ光を前記内包用物質支持部に向けて導入可能とされる窓部が形成される真空容器と、を有し、溶発状態で拡散され、前記運動エネルギーが制御された状態の前記内包用物質を前記フラーレン昇華体及び前記フラーレン堆積体の少なくともいずれかと接触させ、前記フラーレンに前記内包物質が内包された内包フラーレンを生成させることを特徴とする内包フラーレン生成装置。

<2> フラーレン堆積基板が、フラーレン昇華体の固体相への相変化を促進させる冷却部を有する前記<1>に記載の内包フラーレン生成装置。

<3> フラーレン放散部における坩堝が、フラーレン堆積基板に向けてフラーレン昇華体を放散させる案内管を有する前記<1>から<2>のいずれかの記載の内包フラーレン生成装置。

<4> 案内管が、基端側からフラーレン昇華体を放散させる先端側に向けて拡開されるテーパ構造を有する前記<3>に記載の内包フラーレン生成装置。

<5> フラーレン放散部における坩堝が、内部から外部へフラーレン昇華体を放散させる放散経路中にメッシュ構造を有する前記<1>から<4>のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。

<6> フラーレン堆積基板が電極材料で形成される電極部を有するとともに、前記電極部に電圧を印加する電圧印加部が配される前記<1>から<5>のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。

<7> 溶発状態で拡散される内包用物質にマイクロ波を導入するマイク

口波導入部が真空容器内に配される前記＜１＞から＜６＞のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。

＜８＞ 真空容器に、溶発状態で拡散される内包用物質に向けてガスを導入するガス導入部が形成される前記＜１＞から＜７＞のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。

＜９＞ 溶発状態で拡散される内包用物質に対し補助レーザ光を照射して前記内包用物質中のバルク粒子を細粒子化させる補助レーザ照射部が真空容器の外部に配されるとともに、前記真空容器に前記補助レーザ光照射部から照射される前記補助レーザ光を溶発状態で拡散される前記内包用物質に向けて導入可能とされる窓部が形成される前記＜１＞から＜８＞のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。

＜１０＞ 溶発状態で拡散される内包用物質中の荷電粒子の拡散軌道を制御可能とさせる磁場発生部が真空容器内に配される前記＜１＞から＜９＞のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。

＜１１＞ 固体のフラーレンを加熱してフラーレン昇華体を発生させるフラーレン昇華工程と、固体の内包用物質にレーザ光を照射して溶発させるとともに、前記内包用物質中の内包物質に対し前記フラーレンに内包させる運動エネルギーの全部又は一部を付与するように前記レーザ光の照射エネルギーが制御されるレーザ光照射工程と、前記フラーレン昇華体をフラーレン堆積体としてフラーレン堆積基板上に堆積させるフラーレン堆積工程と、溶発状態で拡散され、前記運動エネルギーが制御された状態の前記内包用物質を前記フラーレン昇華体及び前記フラーレン堆積体の少なくともいずれかと接触させ、前記フラーレンに前記内包物質が内包された内包フラーレンを生成させる内包フラーレン生成工程と、を含むことを特徴とする内包フラーレン生成方法。

＜１２＞ フラーレン堆積基板に電圧を印加する電圧印加工程を含む前記＜１１＞に記載の内包フラーレン生成方法。

＜１３＞ 溶発状態で拡散される内包用物質にマイクロ波を導入するマイ

クロ波導入工程を含む前記< 1 1 >から< 1 2 >のいずれかに記載の内包フラーレン生成方法。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、従来技術における前記諸問題を解決することができ、多種多様な物質を内包させることができ、省エネルギーで効率良く前記物質をフラーレン中に内包する内包フラーレンを生成可能な内包フラーレン生成装置及び生成方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の第1実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

[図2]坩堝の好適な構成例を説明するための断面図である。

[図3]第1実施形態に係るフラーレン生成装置の変形例の構成を説明するための説明図である。

[図4]本発明の第2実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

[図5]本発明の第3実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

[図6]本発明の第4実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

[図7]本発明の第5実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

[図8]本発明の第6実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

[図9]レーザ光照射部から発振されるレーザ光のエネルギーを変化させた場合における窒化ボロンの溶発で生成される粒子群内に存在する窒素原子及び窒素原子イオンの運動エネルギーのレーザエネルギー依存性を示す図である。

[図10]堆積板上の堆積物をトルエンで溶解し、ろ過処理を施したサンプルを電子スピン共鳴法で計測した結果を示す図である。

[図11]実施例2及び参考例1における各発光強度の測定試験の試験結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0012] (内包フラーレン生成装置及び内包フラーレン生成方法)

<第1実施形態>

本発明の第1実施形態に係る内包フラーレン生成装置を図面を参照しつつ説明する。図1は、本発明の第1実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

該図1に示すように、内包フラーレン生成装置100は、主としてレーザー光照射部1、フラーレン堆積基板3、内包用物質支持部5、坩堝6、加熱部7及び真空容器9を有して構成される。

[0013] レーザー光照射部1は、内包用物質4にレーザー光を照射して溶発させるとともに、内包用物質4中の内包物質に対しフラーレンに内包させる運動エネルギーの全部又は一部を付与するように前記レーザー光の照射エネルギーが制御される部であり、本例では、内包用物質4に対し前記運動エネルギーの全部を付与するように前記レーザー光の照射エネルギーが制御される。

従来における前記物理的手法では、炭素と金属との混合ロッドを内包フラーレンの生成原料とし、これにレーザー光を照射して蒸発させることで、偶然の確率で前記金属を内包させた前記金属内包フラーレンが生成されることとしている。

これに対し、本発明に係る内包フラーレン生成装置では、前記内包物質に対し前記運動エネルギーを付与するように前記レーザー光の照射エネルギーが制御されることで、前記内包物質に対して前記フラーレンに内包させるのに適した前記運動エネルギーを付与し、前記フラーレンに対して意図的に前記内包物質を内包させることとする。

なお、本明細書において、「効率良く内包フラーレンを生成する」とは、前記レーザー光の照射エネルギーを制御することで、前記内包物質に対して前記フラーレンに内包させるのに適した前記運動エネルギーを付与した状態で

、前記フラーレンに対し内包物質4を内包させることを意味する。

[0014] 前記フラーレンに内包させるのに適した前記運動エネルギーとしては、量子分子動力学計算により求めることが可能である。具体的には、Born-Oppenheimer断熱近似を利用し、前記フラーレン中の炭素原子核と初期エネルギーが与えられた前記内包物質原子核のまわりを動くグランドカノニカル分布を持つ電子についての波動関数を解くことで、系の平衡状態を求める。このとき、前記電子のハミルトニアンHは、下記式(1)で表される。

[0015] [数1]

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} - \sum_n \frac{Ze^2}{|r-R_n|} + \frac{\delta F^{xc}[\rho]}{\delta \rho(r)} \quad (1)$$

ただし、前記式(1)中の $\hbar$ （エイチバー）は、ディラック定数を示し、 m_e は、前記電子の質量を示し、 e は、前記電子の電荷を示し、 ρ は、前記電子の電荷密度を示し、 r は、前記電子の位置を示し、 r' は、前記電子からの距離を示し、 Z は、前記電子の電荷数を示し、 n は、原子核中の原子を特定するラベルを示し、 R_n は、 n の原子核からの距離を示し、 δ は、クロネッカーデルタを示し、 F^{xc} は、交換相関関数を示す。

[0016] ここで、前記電子がフェルミ粒子であることを考慮すると、前記電荷密度 ρ 及び化学ポテンシャル μ は、それぞれ下記式(2)、(3)で与えられる。

[0017] [数2]

$$\rho(r) = 2 \sum_i \frac{\Psi_i^*(r) \Psi_i(r)}{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T} + 1} \quad (2)$$

$$2 \sum_i \frac{1}{e^{(\epsilon_i - \mu)/k_B T} + 1} = N \quad (3)$$

ただし、前記式(2)、(3)中の N は、総電子数を示し、 k_B は、ボルツマン定数を示し、 T は、考慮する系の温度を示し、 ε_i は、ハミルトニアン H の固有値を示し、 ϕ_i は、ハミルトニアン H の固有関数を示す。

[0018] 前記フラーレン及び前記内包物質に含まれる、それぞれの電子について前記式(1)～(3)を解き、それぞれの電子について温度一定の下で波動関数の平衡解を求めた後、前記炭素原子核及び前記内包物質原子核の各原子核について、ヘルマンファインマン力を考慮し、前記原子核の位置を修正することで系全体の平衡状態を時間ステップ毎に繰り返して求め、最終的な系の平衡状態を決定する。

[0019] この手法により、前記内包物質を前記フラーレンに内包するために必要な運動エネルギーを求めるために、前記内包物質の初期エネルギー（内包させるための運動エネルギー）を変化させ、その変化させた値のそれぞれの場合について、前記式(1)～(3)を数值的に解くことで、各初期エネルギーでの最終的な系の状態が決定される。この手法により、前記内包物質の初期エネルギーを変化させ、最終的な平衡状態において、前記内包物質が前記フラーレン中に内包されるエネルギー、及び内包されないエネルギーの境界を調べることにより、前記内包物質を前記フラーレンに内包するために必要な前記運動エネルギーが求められる。

なお、前記手法については、下記参考文献1を参照することができる。

参考文献1 : K. Ohno, Y. Maruyama, and Y. Kawazoe, Physical Review B, vol. 53, No. 7, pp. 4078-4082 (1996)

[0020] 例えば、下記参考文献2では、前記内包物質としてのBeの2価イオンに対し5 eVの前記運動エネルギーを与えて前記フラーレン(C_{60})に衝突させ、 $^7Be@C_{60}$ が生成されることを前記手法により明らかにしている。

また、下記参考文献3では、前記内包物質としての1価のLiイオンに対し5 eVの前記運動エネルギーを与えて前記フラーレン(C_{60})に衝突させ、 $Li@C_{60}$ が生成されることが示されている。

参考文献2 : T. Ohtsuki, K. Matsumoto, K. Ohno, Y. Maruyama, Y. Kawa

zoe, K. Sueki, and k. Kikuchi, Physical Review Letters, vol. 77, No. 17, pp. 3522-3524 (1996)

参考文献3 : K. Ohno, Y. Maruyama, K. Esfarjani, Y. Kawazoe, N. Sato, R. Hatakeyama, T. Hirata, and M. Niwano,, Physical Review Letters, vol. 76, No. 19, pp. 3590-3593 (1996)

[0021] レーザ光照射部1としては、例えば、図示のようにレーザ光源1aと集光するレンズ1bとで構成される。

前記レーザ光を用いることで、前記内包物質に対して内包に適した前記運動エネルギーを付与するための照射エネルギーの制御が容易とされるとともに、従来の電子ビームを用いる場合に比べて、大幅に省エネルギー化させることができる。

即ち、レーザ光源1aの出力及びレンズ1bによる焦点距離の調整等を行うだけで、容易かつ省エネルギーに内包用物質4に対する前記運動エネルギーの付与を行うことができる。

なお、レーザ光源1a及びレンズ1bとしては、特に制限はなく、レーザ溶発装置等に用いられる公知のレーザ機器から適宜選択して用いることができる。また、レーザ光照射部1として、内包用物質4を溶発させること、前記内包物質に前記運動エネルギーを付与することができる限り、レーザ光源1a及びレンズ1bによる構成に代えて、他の公知のレーザ機器による構成を採用してもよい。

[0022] 好適に用いることのできるレーザ光源1aとしては、パルスレーザが挙げられる。前記パルスレーザとしては、特に制限はないが、レーザエネルギー（レーザ出力）が1,000mJ／パルス以下であり、作動繰返し周波数が1Hz～1,000Hzであり、パルス幅が6ns～150nsであるものが好ましい。これら条件を満たす前記パルスレーザを用いると、レーザエネルギー密度の最適化により、前記内包物質の内包化に適した前記運動エネルギー帯を生成し易く、また、集光レンズとしてのレンズ1bの位置を調整してレーザ光照射面積を最適化することで、4.5%以上の高生成率で前記内

包フラーレンを生成することができる。

[0023] なお、本明細書において、前記内包フラーレンの生成率は、次のように定義される。

即ち、前記内包フラーレン生成装置を用いて前記内包フラーレンを生成後、前記内包フラーレン生成装置から回収される堆積物に対し、飛行時間型質量分析装置（TOF-MASS）を用いた測定を行い、前記堆積物中に含まれる前記内包用物質が内包されていない空のフラーレンのピーク強度の合算値と前記内包用物質が内包された前記内包フラーレンのピーク強度の合算値とを算出する。これらの算出結果に基づき、前記生成率は、下記式（4）で与えられる。

[0024] [数3]

$$\text{生成率(\%)} = \frac{I_{M@C_n}}{I_{C_n} + I_{M@C_n}} \times 100 \quad (4)$$

ただし、前記式（4）中、 I_{C_n} は、前記内包用物質が内包されていない前記空のフラーレンの質量数のピーク強度の合算値を示し、 $I_{M@C_n}$ は、前記内包用物質が内包された前記内包フラーレンである、 $M@C_n$ （ $n = 60, 70, 76, 78, 80, 82 \dots$ 、また、 M は、内包用物質の元素記号及び分子記号のいずれか）の質量数のピーク強度の合算値を示す。

[0025] ただし、窒素内包フラーレンなど、不対電子を有する物質を前記フラーレンへ内包させた場合には、電子スピン共鳴法及びUV/vis吸収スペクトル法により、前記生成率が次のように定義される。

即ち、前記内包フラーレン生成装置を用いて前記内包フラーレンを生成後、前記内包フラーレン生成装置から回収される前記堆積物には、前記内包フラーレン以外に前記空のフラーレンやヘテロフラーレンなどの不純物が含まれる。前記堆積物をトルエン等の溶媒に入れて、溶媒に溶けるものと、溶けないものに分離する。ここで、1種単独又は2種以上の溶媒を用いることによって、前記不純物と、前記空のフラーレン及び前記内包フラーレンとを分

離する。分離後の溶媒には前記空のフラーレンと前記内包フラーレンとが溶解されている。

前記溶媒に溶解される試料に対し、前記電子スピン共鳴法による分析を行い、前記内包用物質の不對電子に対応した信号から強度を得る。このとき、予め、前記内包用物質の不對電子を有した状態を作成できる試薬を用いて前記電子スピン共鳴法によって得られる信号強度とモル濃度との関係性を表すグラフを作成しておけば、前記信号強度を前記グラフと照らし合わせることで前記内包フラーレンのモル濃度（mol/L）が算出される。

また、前記溶媒に溶解される試料に対し、前記UV／vis吸収スペクトル法を行い、前記フラーレンによって吸収される可視吸収スペクトル221nm、271nm、347nmの吸収強度から前記空のフラーレンの含有モル濃度が算出される。

これらの算出結果に基づき、不對電子を有する物質を前記フラーレンへ内包させた場合の前記生成率は、下記式（5）により与えられる。

[0026] [数4]

$$\text{生成率(\%)} = \frac{c_{M@C_n}}{c_{C_n} + c_{M@C_n}} \times 100 \quad (5)$$

ただし、前記式（5）中、 $c_{C_n+M@C_n}$ は、前記UV／vis吸収スペクトル法によって算出された前記溶媒中の前記空のフラーレンの含有モル濃度を示し、 $c_{M@C_n}$ は、前記電子スピン共鳴法によって算出された前記溶媒中の前記内包フラーレンの含有モル濃度を示す。

なお、前記フラーレンの可視吸収スペクトルについては、下記参考文献4を参照することができる。

参考文献4：S. Kazaoui, R. Ross and N. Minami, Solid State Commun., 90, 623 (1994)

[0027] フラーレン堆積基板3は、坩堝6（フラーレン放散部）から放散されるフラーレン昇華体をフラーレン堆積体として堆積させるものであり、本例では

、堆積板 3 a と冷却板 3 b とを貼り合せた構成とされる。

堆積板 3 a 及び冷却板 3 b の形成材料としては、必要な耐熱性を有する限り、特に制限はなく、公知の基板材料を用いることができる。

なお、本例では、フラーレン堆積基板 3（堆積板 3 a と冷却板 3 b）にレーザ光照射部 1 から内包用物質 4 に向けて照射される前記レーザ光を通過させるための通過孔が形成される。

[0028] 冷却板 3 b は、前記フラーレン昇華体の固体相への相変化を促進させる冷却部としての役割を有する。即ち、冷却板 3 b としては、例えば、冷却材導入管 2 a 及び冷却材排出管 2 b から矢印 A 及び B の経路で導入及び排出される冷却材の循環経路を内部に有し、冷却制御が可能とされる。このような冷却制御により、真空容器 9 内に放散される前記フラーレン昇華体を堆積板 3 a 上に吸着等させて効果的に堆積させることができる。

前記冷却材としては、水等の任意の液体やガスを用いることができる。

なお、冷却材導入管 2 a 及び冷却材排出管 2 b としては、一端側がチラー等の前記冷却材の温度を制御する公知の冷却装置（不図示）と接続され、他端側の冷却板 3 b との接続を介して、フラーレン堆積基板 3 を真空容器 9 内で安定的に支持させることにも役立つ。

[0029] 内包用物質支持部 5 は、固体の内包用物質 4 が支持されるように構成され、例えば、公知の蒸着装置におけるターゲット材支持部等と同様に構成することができる。

例えば、本例では、回転駆動可能な支持柱として構成される。このような構成とすることで、円盤状の内包用物質 4 を配したときに、回転する内包用物質 4 に対し前記レーザ光をトラック走査させて照射することができ、内包用物質 4 に対して効率的に前記レーザ光を照射することができる。

なお、内包用物質 4 としては、前記フラーレンに内包させる前記内包物質自体であってもよく、前記フラーレンに内包させる前記内包物質を一部に含む物質（例えば、前記内包物質としての原子を含む化合物等）であってもよい。後者の場合、前記内包物質に特有の前記運動エネルギーを付与すること

で、内包を目的としない他の物質と選別して前記内包物質を選択的に前記フラーレンに内包させることができる。

[0030] 内包用物質 4 に前記レーザ光が照射されると、内包用物質 4 の溶発体としてのプルーム P が発生する。このプルーム P には、前記フラーレン内に内包させる前記内包物質が高密度に含まれる。本例では、プルーム P の拡散方向にフラーレン堆積基板 3 を配し、フラーレン堆積基板 3 上の前記フラーレン堆積体（気体状で吸着されるフラーレン、冷却により固体状とされるフラーレンを含む）及び前記フラーレン堆積基板 3 近傍に存する前記フラーレン昇華体とプルーム P とを衝突させ、前記運動エネルギーが付与された前記物質を前記フラーレン中に内包させる。

このような観点から、フラーレン堆積基板 3 と内包用物質 4 との間の距離は、短いことが好ましく、例えば、最短距離で 20 mm ～ 70 mm とされることが好ましい。

[0031] 本例では、前記フラーレン放散部が、固体の前記フラーレンが導入される坩堝 6、及び坩堝 6 を加熱して前記フラーレン昇華体を坩堝 6 から放散させる加熱部 7 を有して構成される。

坩堝 6 に導入される前記フラーレンとしては、例えば、市販のフラーレン粉末を用いることができる。

加熱部 7 としては、特に制限はなく、公知のヒータ装置を用いて構成することができる。

加熱部 7 における坩堝 6 の加熱温度としては、特に制限はないが、750℃～1,000℃が好ましい。

[0032] 坩堝 6 としては、特に制限はなく、公知の加熱装置に用いられる坩堝と同様のものを用いることができるが、図示のように、管の軸方向の延長上にフラーレン堆積基板 3 が配され、フラーレン堆積基板 3 に向けて前記フラーレン昇華体を放散させる案内管 6a を有することが好ましい。このような案内管 6a を有することで、前記フラーレン昇華体がフラーレン堆積基板 3 の外方に散逸することを抑制することができる。

また、同じく前記フラーレン昇華体がフラーレン堆積基板 3 の外方に散逸することを抑制する目的で、フラーレン堆積基板 3 と坩堝 6（案内管 6 a の放散口）との間の距離は、短いことが好ましく、例えば、最短距離で 20 mm～100 mm とされることが好ましい。

[0033] また、坩堝 6 としては、特に制限はないが、図 2 に示す特徴の全部又は一部を有することが好ましい。なお、図 2 は、坩堝の好適な構成例を説明するための断面図である。

即ち、坩堝 6 から放散される前記フラーレン昇華体は、固体からの急激な相変化時に突沸等の不安定な挙動を示すことがあり、このような挙動は、フラーレン堆積基板 3 に向かう前記フラーレン昇華体の量が過剰となることに加えて、前記フラーレンの未昇華粉末がそのまま坩堝 6 外方に飛散し、昇華量の制御性を低減させる原因となる。

したがって、図 2 に示すように、坩堝 6 としては、案内管 6 a、前記フラーレン（固体原料）を収容する収容部 6 b に加え、開口径の調整により収容部 6 内の圧力を調整して前記フラーレン昇華体の突沸等を抑制する開口付き蓋部 6 c、更には、内部から外部へ前記フラーレン昇華体を放散させる拡散経路中にメッシュ構造 6 d が形成されることが好ましい。なお、メッシュ構造 6 d を形成するメッシュ材としては、必要な耐熱性を有するものであれば特に制限はなく、公知のものから適宜選択して用いることができる。

また、案内管 6 a としては、収容部 6 b 側である基端側から前記フラーレン昇華体を放散させる先端側に向けて拡開されるテーパ構造を有することが好ましい。

これら特徴の全部又は一部を有すると、前記フラーレン昇華体の前記突沸等に基づく不安定な挙動が抑制され、安定的に前記フラーレン昇華体をフラーレン堆積基板 3 に供給することができる。

[0034] 真空容器 9 は、堆積基板 3、内包用物質支持部 5、坩堝 6 及び加熱部 7 を内部に配するように構成され、また、外部に配されるレーザ光照射部 1 から照射される前記レーザ光を内包用物質 4 に向けて導入可能とされる窓部 1 c

と、排気（矢印C方向）により内部の圧力を調整するための排気部8とが形成される（図1参照）。

真空容器9としては、公知の真空容器を利用して構成することができる。

なお、前記内包フラーレン生成処理時における容器内の圧力（背景真空度）としては、特に制限はなく、例えば、 $1.0 \times 10^{-5} \text{ Pa} \sim 1 \text{ Pa}$ とされる。

[0035] 以上により構成される内包フラーレン生成装置100では、次の操作により前記内包フラーレンを生成することができる。

まず、坩堝6内に前記フラーレンが導入された状態で加熱部7による加熱を行い、前記フラーレン昇華体を発生させる（フラーレン昇華工程）。

また、内包用物質4に前記レーザ光を照射して溶発させる。この際、前記レーザ光の照射は、前記内包物質に対し、前記フラーレンに内包させる前記運動エネルギーの全部又は一部（本例では、全部）を付与するように前記レーザ光の照射エネルギーを制御して行う（レーザ光照射工程）。

また、前記フラーレン昇華体を前記フラーレン堆積体としてフラーレン堆積基板3上に堆積させる（フラーレン堆積工程）。なお、この操作は、発生する前記フラーレン昇華体の放散先にフラーレン堆積基板3を配して行う。

また、溶発状態で拡散され、前記運動エネルギーが制御された状態の内包用物質4を前記フラーレン昇華体及び前記フラーレン堆積体の少なくともいずれかと接触させ、前記内包物質が前記フラーレンに内包された内包フラーレンを生成させる（内包フラーレン生成工程）。なお、この操作は、溶発状態の内包用物質4のブルームPの拡散先にフラーレン堆積基板3を配して行う。

なお、内包用物質4中の前記フラーレンに内包される前記内包物質が、昇華体、堆積体（気体状で吸着されるフラーレン、固体状とされるフラーレンを含む）のいずれの段階の前記フラーレンに内包されるかは定かではないが、前記内包フラーレンは、最終的にフラーレン堆積基板3に堆積される固体状のものとして回収される。

[0036] したがって、内包フラーレン生成装置 100 及び内包フラーレン生成装置 100 を用いた内包フラーレン生成方法によれば、前記レーザ光により溶発可能なものを対象として多種多様な物質を前記フラーレンに内包させることができ、また、前記レーザ光を用いることで前記内包フラーレンの生成に必要なエネルギーを省エネルギー化することができ、更に、前記レーザ光の照射エネルギーの制御により内包させる物質が前記内包フラーレンに内包されるのに適した運動エネルギーを付与されるため、高効率に内包フラーレンが生成可能とされる。

[0037] 内包フラーレン生成装置 100 としては、図 3 に示す内包フラーレン生成装置 100' のように、レーザ光源 1 a に代えて、複数のレーザ光源 1 a' で構成されたレーザ光源を用いて構成してもよい。なお、図 3 は、第 1 実施形態に係るフラーレン生成装置の変形例の構成を説明するための説明図である。

[0038] <第 2 実施形態>

次に、本発明の第 2 実施形態に係る内包フラーレン生成装置を図面を参照しつつ説明する。図 4 は、本発明の第 2 実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

該図 4 に示すように、内包フラーレン生成装置 200 は、内包フラーレン生成装置 100 と同様にレーザ光照射部 1、フラーレン堆積基板 3、内包用物質支持部 5、坩堝 6、加熱部 7 及び真空容器 9 を有して構成され、バイアス電源 10 及びバイアス印加電極 11 を有すること等が内包フラーレン生成装置 100 と異なる。

ここでは、内包フラーレン生成装置 100 と共通する事項の説明を省略し、異なる事項について説明する。

[0039] 内包フラーレン生成装置 200 では、フラーレン堆積基板 3 における堆積板 3 a が電極材料で形成され、堆積板 3 a は、前記フラーレン堆積体を堆積させる役割に加え、電極部としての役割を有する。

堆積板 3 a と対向して対をなす電極部として、内包用物質 4 を間に介在さ

せるように、バイアス印加電極 11 が真空容器 9 内に配される。

堆積板 3a 及びバイアス印加電極 11 は、電圧印加部としてのバイアス電源 10 に接続され、バイアス電源 10 から印加される電圧により、堆積板 3a とバイアス印加電極 11 との間に電位差が形成される。

なお、フラーレン堆積基板 3（堆積板 3a）及びバイアス印加電極 11 のそれぞれは、真空容器 9 と絶縁された状態で配される。

[0040] 溶発状態で拡散される内包用物質 4、即ち、プルーム P には、原子等の中性粒子及びイオン等の荷電粒子等の粒子が含まれる。

したがって、フラーレン堆積基板 3（堆積板 3a）に電圧を印加することで、前記中性粒子及び前記荷電粒子のいずれかを選択的に前記フラーレンに内包させ易い（電圧印加工程）。

即ち、フラーレン堆積基板 3（堆積板 3a）に正又は負のバイアス電圧を印加することで、正負いずれかの電荷に応じた荷電粒子のみをフラーレン堆積基板 3（堆積板 3a）側に誘引して前記フラーレンに内包させたり、正負いずれかの電荷に応じた荷電粒子をバイアス印加電極 11 側に反発させて残りの粒子（中性粒子）を前記フラーレンに内包させることができる。

[0041] 特定の荷電粒子をフラーレン堆積基板 3（堆積板 3a）側に誘引して前記フラーレンに内包させる場合、前記荷電粒子には、フラーレン堆積基板 3（堆積板 3a）側に向けて加速する運動エネルギーが付与される。

内包フラーレン生成装置 200 では、レーザ光照射部 1 から照射される前記レーザ光の照射エネルギーを制御することに加え、電圧印加に伴う前記荷電粒子の加速エネルギーを制御して、前記フラーレンに内包させる前記荷電粒子に前記運動エネルギーを付与する。

なお、前記バイアス電圧の印加条件としては、特に制限はないが、 $-2,000\text{V} \sim +2,000\text{V}$ とすることが好ましい。

[0042] <第 3 実施形態>

次に、本発明の第 3 実施形態に係る内包フラーレン生成装置を図面を参照しつつ説明する。図 5 は、本発明の第 3 実施形態に係る内包フラーレン生成

装置の概略構成を示す説明図である。

該図5に示すように、内包フラーレン生成装置300は、内包フラーレン生成装置100と同様にレーザ光照射部1、フラーレン堆積基板3、内包用物質支持部5、坩堝6、加熱部7及び真空容器9を有して構成され、マイクロ波供給源12とマイクロ波アンテナ13とを有する点、真空容器9にガスを導入するガス供給部14が接続される点が内包フラーレン生成装置100と異なる。

ここでは、内包フラーレン生成装置100と共通する事項の説明を省略し、異なる事項について説明する。

[0043] マイクロ波供給源12は、マイクロ波アンテナ13と接続され、マイクロ波アンテナ13にマイクロ波エネルギーを供給する。マイクロ波供給源12としては、特に制限はなく、公知のマイクロ波アンテナ装置に適用されるものから適宜選択して用いることができる。

マイクロ波アンテナ13は、マイクロ波導入部として真空容器9内に配され、溶発状態で拡散される内包用物質4、即ち、プルームPにマイクロ波を導入する。マイクロ波アンテナ13としては、特に制限はなく、公知のマイクロ波アンテナ装置に適用されるものから適宜選択して用いることができる。

[0044] 溶発状態で拡散される内包用物質4、即ち、プルームPには、前述の通り、前記中性粒子及び前記荷電粒子等の粒子が含まれる。

このようなプルームPにマイクロ波を導入すると、前記中性粒子が電離され、前記荷電粒子が形成される（マイクロ波導入工程）。

したがって、内包フラーレン生成装置300では、前記荷電粒子を選択的に前記フラーレンに内包させ易い。また、内包フラーレン生成装置200で説明した事項に基づく電圧印加を行うと、より一層、前記荷電粒子を選択的に前記フラーレンに内包させ易い。

なお、マイクロ波アンテナ13から導入されるマイクロ波としては、特に制限はなく、内包させる物質の種類にもよるが、2GHz～4GHz程度が好ましい。

[0045] ガス供給部 14 は、ガス導入部として真空容器 9 に形成され、溶発状態で拡散される内包用物質、即ち、プルーム P に向けて前記ガスを導入する。

前記ガスとしては、特に制限はなく、例えば、アルゴンガス等の不活性ガスを用いることができる。

このような不活性ガスを導入させると、不純物ガスを含む雰囲気下における場合と比べ、電離に伴う前記中性粒子の荷電粒子化が促進され、より一層、前記荷電粒子を選択的に前記フラーレンに内包させることができる。また、このようなガス供給部 14 としては、内包フラーレン生成装置 200 に適用して、電圧印加に伴う諸粒子の方向制御を促進させることもできる。

[0046] <第 4 実施形態>

次に、本発明の第 4 実施形態に係る内包フラーレン生成装置を図面を参照しつつ説明する。図 6 は、本発明の第 4 実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

該図 6 に示すように、内包フラーレン生成装置 400 は、内包フラーレン生成装置 100 と同様にレーザ光照射部 1、フラーレン堆積基板 3、内包用物質支持部 5、坩堝 6、加熱部 7 及び真空容器 9 を有して構成され、補助レーザ光照射部 15 が配される点が内包フラーレン生成装置 100 と異なる。

ここでは、内包フラーレン生成装置 100 と共通する事項の説明を省略し、異なる事項について説明する。

[0047] 溶発状態で拡散される内包用物質 4、即ち、プルーム P には、前記フラーレンへの内包に適さない粗大なバルク粒子が含まれることがある。

補助レーザ光照射部 15 は、真空容器 9 の外部に配され、プルーム P に対し補助レーザ光を照射して前記バルク粒子を細粒子化させる。真空容器 9 は、窓部 1c を通じて補助レーザ光照射部 15 から照射される前記補助レーザをプルーム P に向けて導入可能とされる。

補助レーザ光照射部 15 から照射される前記補助レーザ光の照射エネルギーとしては、前記バルク粒子を再溶発させる観点及び内包用物質 4 に対し過剰なエネルギーを付与することを避ける観点から、内包用物質 4 を溶発させ

るレーザ光照射部 1 から照射される前記レーザ光の照射エネルギーに対して、ジュール換算で 0.1 倍～10 倍程度とされることが好ましい。

また、補助レーザ光照射部 15 としては、特に制限はなく、レーザ溶発装置等に用いられる公知のレーザ機器から適宜選択して構成することができる。

なお、図中の符号 1b' は、集光するレンズを示す。

[0048] <第 5 実施形態>

次に、本発明の第 5 実施形態に係る内包フラーレン生成装置を図面を参照しつつ説明する。図 7 は、本発明の第 5 実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。なお、図 7 では、内包フラーレン生成装置 100 を上部から見た様子を示している。また、図中の A'、B' は、冷却板 3b' に対する冷却材の導入及び排出経路を示す。

該図 7 に示すように、内包フラーレン生成装置 500 は、内包フラーレン生成装置 100 と同様にレーザ光照射部 1、フラーレン堆積基板 3、内包用物質支持部 5、坩堝 6、加熱部 7 及び真空容器 9 を有して構成され、磁場発生部 17 が配される点と、第 2 のフラーレン堆積基板及び第 2 のフラーレン放散部として、フラーレン堆積基板 3'、坩堝 6' 及び加熱部 7' が配される点が内包フラーレン生成装置 100 と異なる。

ここでは、内包フラーレン生成装置 100 と共通する事項の説明を省略し、異なる事項について説明する。

[0049] 磁場発生部 17 は、溶発状態で拡散される内包用物質 4 中の前記荷電粒子の拡散軌道を制御可能とされる。

即ち、磁場発生部 17 により発生させる磁場 M により、前記荷電粒子の拡散軌道と、それ以外の拡散軌道とを分離可能とさせる。

したがって、前記荷電粒子の拡散軌道上に前記第 2 のフラーレン堆積基板及び前記第 2 のフラーレン放散部として、フラーレン堆積基板 3'、坩堝 6' 及び加熱部 7' を配することとすれば、フラーレン堆積基板 3' 上の前記荷電粒子の溶発体 1 に基づき、前記荷電粒子のみを選択して前記フラーレン

に内包させることができる。

また、フラーレン堆積基板 3 上の前記荷電粒子以外の粒子、即ち、前記中性粒子の溶発体 N に基づき、前記中性粒子のみを選択して前記フラーレンに内包させることができる。

[0050] なお、フラーレン堆積基板 3'、坩堝 6' 及び加熱部 7' としては、第 1 実施形態について説明したフラーレン堆積基板 3、坩堝 6 及び加熱部 7 と同様に構成することができる。

また、磁場発生部 17 としては、必要な耐熱性を有する限り、特に制限はなく、公知の磁場コイル等を用いることができる。

また、磁場発生部 17 により発生させる磁場 M の強度としては、前記荷電粒子の拡散軌道を制御可能な限り、特に制限はなく、例えば、0.005 T ~ 1 T 程度とされる。

[0051] <第 6 実施形態>

次に、本発明の第 6 実施形態に係る内包フラーレン生成装置を図面を参照しつつ説明する。図 8 は、本発明の第 6 実施形態に係る内包フラーレン生成装置の概略構成を示す説明図である。

該図 8 に示すように、内包フラーレン生成装置 600 は、内包フラーレン生成装置 100 と同様にレーザ光照射部 1、内包用物質支持部 5、坩堝 6、加熱部 7 及び真空容器 9 を有して構成され、フラーレン堆積基板 3 に代えてフラーレン堆積基板 30 が配される点、巻取ローラ 18a 及び送出口ローラ 18b が配される点で内包フラーレン生成装置 100 と異なる。

ここでは、内包フラーレン生成装置 100 と共通する事項の説明を省略し、異なる事項について説明する。

[0052] フラーレン堆積基板 30 は、堆積板 30a と冷却板 30b とで構成され、冷却板 30b としては、第 1 実施形態について説明した冷却板 3b と同様に構成することができる。

堆積板 30a は、シート状に形成され、冷却板 3b と接触しつつ実施される、巻取ローラ 18a 及び送出口ローラ 18b による巻取及び送出に基づき、

前記フラーレン堆積体を堆積させる位置を変更させることができる。

堆積板 30a としては、必要な耐熱性を有する限り、特に制限はなく、公知のモリブデン等により構成することができる。

[0053] このように構成される内包フラーレン生成装置 600 によれば、フラーレン堆積基板 30 の前記フラーレン堆積体を堆積させる領域を大面積化させることができ、連続した生成処理を通じて前記内包フラーレンを大量に生産することができる。

[0054] <用途>

以上のように、前記内包フラーレンとしては、様々な物質を内包させることができ、種々の分野への応用が期待できる。

本発明に係る内包フラーレン生成装置及び生成方法によれば、例えば、鉄、ニッケル、コバルトの様な磁性を有する原子を内包させた磁性内包フラーレンを高効率に生成することができ、前記磁性内包フラーレンとしては、ドラッグデリバリー材料として用いることができる。

また、本発明に係る内包フラーレン生成装置及び生成方法によれば、例えば、ボロン内包フラーレンやガドニウム内包フラーレンを高効率に生成することができ、前記ボロン内包フラーレンや前記ガドニウム内包フラーレンとしては、中性子線捕捉療法に使用できる中性子線捕捉製剤として用いることができる。

また、本発明に係る内包フラーレン生成装置及び生成方法によれば、例えば、窒素原子を内包させた窒素内包フラーレンを高効率に生成することができ、前記窒素内包フラーレンとしては、量子コンピュータへの応用が期待される。

また、前記窒素内包フラーレン、前記ボロン内包フラーレン、前記ガドニウム内包フラーレンとしては、磁気共鳴画像に使用できる造影剤として用いることができる。

実施例

[0055] 以下では、本発明の内包フラーレン生成装置の実施例を詳細に説明するが

、本発明の思想は、これに限定されるものではない。

[0056] (実施例 1)

図 1 に示す態様で、実施例 1 に係る内包フラーレン生成装置を作製した。

具体的には、図 1 に示す真空容器 9 に対し、真空容器 9 内にレーザ光を導入する窓部 1 c と、水を冷却するチラー（不図示）と接続される冷却材導入管 2 a 及び冷却材排出管 2 b と、堆積板 3 a と冷却板 3 b とが接合されたフラーレン堆積基板 3 と、内包用物質支持部 5 と、加熱部 7 と、加熱部 7 上に配される坩堝 6 と、排気部 8 を配して、実施例 1 に係る内包フラーレン生成装置を作製した。

ここで、堆積板 3 a 及び冷却板 3 b には、窓部 1 c から導入される前記レーザ光を通過させて、内包用物質支持部 5 上に配される内包用物質 4 に照射させるための直径 5 mm の孔が連通されている。また、フラーレン堆積基板 3 は、冷却材導入管 2 a 及び冷却材排出管 2 b を介して支持され、前記チラーにより冷却される。

なお、坩堝 6 の案内管 6 a と堆積板 3 a との距離を最短距離で 20 mm 程度とし、内包用物質 4 と堆積板 3 a との距離を最短距離で 30 mm 程度とした。

[0057] 次に、実施例 1 に係る内包フラーレン生成装置を用いて、次のように内包フラーレンの生成試験を行った。

まず、内包用物質支持部 5 上に内包用物質 4 として固体の窒化ボロンを配し、また、坩堝 6 内に昇華用材としてフラーレン (C_{60} 又は C_{60} と C_{70} の混合) の粉末を配した。

次に、真空容器 9 内の圧力を 4.0×10^{-5} Pa に調整した。

次に、冷却板 3 b に冷却水（約 16℃）を導入した。

次に、加熱部 7 により坩堝 6 を 800℃ に加熱し、案内管 6 a から放散される前記フラーレンの昇華体を堆積板 3 a に堆積させるようにした。

同時に、レーザ光照射部 1 から照射される前記レーザ光を集光レンズ 1 b で焦点距離を変化させて窓部 1 c から真空容器 9 内に導入して前記窒化ボロ

ンに照射し、前記窒化ボロンを溶発させた。溶発により生成された粒子群中には、それぞれ運動エネルギーを有したボロン原子、ボロンイオン、ボロンクラスター、窒素原子、窒素分子、窒素イオン、窒化ボロンクラスター、電子等が混在し、これら粒子群を密度が極めて高い状態（約 10^{21} m^{-3} ）で前記フラーレンの昇華体ないし堆積板 3 a に堆積された前記フラーレンの堆積体に衝突させた。

[0058] ここで、レーザ光照射部 1 による前記レーザ光を前記窒化ボロンに照射して付与する運動エネルギーについて説明する。

実施例 1 に係るフラーレン内包装装置を用いて、レーザ光照射部 1 において発振される前記レーザ光のエネルギーと前記窒化ボロンの溶発で生成される前記粒子群内に存在する窒素原子及び窒素イオンの運動エネルギーとの関係を測定した。なお、前記運動エネルギーは、溶発領域のドップラー分光計測（焦点距離 1 m、回折格子溝間隔 2, 400 grooves/mm）により計測した。

[0059] 図 9 は、レーザ光照射部 1 から発振される前記レーザ光のエネルギーを変化させた場合における前記窒化ボロンの溶発で生成される前記粒子群内に存在する窒素原子及び窒素原子イオンの運動エネルギーのレーザエネルギー依存性を示す図である。なお、図 9 中の縦軸は、運動エネルギーを示し、横軸は、レーザ光照射部 1 から発振される前記レーザ光のエネルギーを示す。また、図 9 中の▲印のプロットは、窒素原子イオンに対応し、○印のプロットは、窒素原子に対応している。

[0060] 該図 9 に示すように、溶発により生成される前記粒子群内に存在する窒素原子及び窒素原子イオンの各運動エネルギーは、前記レーザ光のエネルギーを 0.3 J ~ 0.8 J に変化させた場合に、窒素原子で 45 eV ~ 65 eV であり、窒素イオンで 15 eV ~ 65 eV であった。

一方、下記参考文献 4 によれば、窒素内包フラーレンを生成するために窒素原子が有すべき運動エネルギーは、40 eV ~ 80 eV であることが量子分子動力学計算によって示されており、レーザ光照射部 1 の出力及び焦点距

離を調節して前記窒化ボロン表面における前記レーザ光のエネルギーを制御すれば、前記粒子群中の窒素原子及び窒素原子イオンに対して、前記フラーレン中に内包させるための運動エネルギーを付与することができる。

なお、窒素以外の物質を内包させる場合の前記運動エネルギーは、前記式(1)～(3)に基づく手法から求めることができる。

参考文献5 : Keiichiro Shiga, Kaoru Ohno, Tsutomu Ohtsuki and Yoshiyuki Kawazoe, Materials Transaction, vol. 42, No. 11 pp. 2189-2193 (2001)

[0061] 実施例1における内包フラーレンの生成試験では、前記レーザ光のエネルギーを0.6 Jとし、前記粒子群に約65 eVの運動エネルギーを付与した状態で、前記粒子群を前記フラーレン昇華体ないし堆積板3aに堆積された前記フラーレン堆積体に衝突させ、堆積板3a上の堆積物として内包フラーレンを得た。

図10に、堆積板3a上の堆積物をトルエンで溶解し、ろ過処理を施したサンプルを電子スピン共鳴法で計測した結果を示す。なお、図10中の縦軸は、電子スピン共鳴スペクトル強度を示し、横軸は、磁場の強度を示す。また、 M_I は、核スピンを表す。

図10では、窒素内包フラーレン特有の電子スピン共鳴スペクトルを確認することができる。よって、実施例1における内包フラーレンの生成試験により、前記窒素内包フラーレンを生成することができおり、また、前記粒子群中の窒素原子及び窒素イオンに対し、前記レーザ光のエネルギーを調節し前記フラーレン中に内包させるのに適した運動エネルギーを付与して前記窒素内包フラーレンを生成するため、高効率に前記窒素内包フラーレンを生成させることができる。

したがって、実施例1に係る内包フラーレン生成装置では、前記レーザ光の照射エネルギーを制御することで、レーザを用いた省エネルギーの装置構成で、高効率に内包フラーレンを製造することができる。

[0062] (実施例2)

図5に示す態様で、実施例2に係る内包フラーレン生成装置を作製した。この実施例2に係る内包フラーレン生成装置は、マイクロ波供給源12と接続されるマイクロ波アンテナ13と、ガス供給源14とを配したこと以外は、実施例1に係る内包フラーレン生成装置と同様に構成される。なお、マイクロ波アンテナ13は、導入するマイクロ波の半波長の長さで形成され、内包用物質4における内包用物質支持部5が配される側と反対側の前記レーザー光が照射される側の近傍に配される。

[0063] 次に、実施例2に係る内包フラーレン生成装置を用いて、ガス供給源14から真空容器9内の圧力が30mTorrとなるようにアルゴンガスを供給し、マイクロ波アンテナ13からマイクロ波(2.45GHz, 150W)を真空容器9内に導入し、回転支柱5上に内包用物質4として固体のボロンを配した状態でレーザー光照射部1から前記ボロンに前記レーザー光を0.6Jの照射エネルギーで照射して前記ボロンを溶発させ、生成される前記粒子群中のボロン原子及びボロンイオンの発光強度の測定試験を行った。なお、前記発光強度は、真空容器9外に分光器を配して、真空容器9に設置された石英窓を通して前記粒子群からの放射光を計測した。

[0064] (参考例1)

また、実施例2における発光強度の測定試験において、真空容器9内にマイクロ波電力を供給しないこと以外は、実施例2における発光強度の測定試験と同様にして、参考例1における発光強度の測定試験を行った。

[0065] 実施例2及び参考例1における各発光強度の測定試験の試験結果を図11に示す。なお、図11中、「マイクロ波有り」として表される実線が、実施例2における発光強度の測定試験の試験結果を示し、「マイクロ波無し」として表される破線が、参考例1における発光強度の測定試験の試験結果を示す。

図11では、参考例1に比べて、実施例2の方がボロンのイオン及び中性粒子の発光強度が増大していることが確認される。発光強度は、中性粒子の状態よりもイオンの状態の方が高く検出される。つまり、前記マイクロ波の

導入によりエネルギーを得た電子による衝突が、前記中性粒子の電離（イオン化）に寄与していると考えられる。

したがって、マイクロ波供給源 1 2 及びマイクロ波アンテナ 1 3 が配された、実施例 2 に係る内包フラーレン生成装置では、荷電粒子を高密度化させることが可能とされる。

なお、図 1 1 では、導入したガスとしてのアルゴンガスに起因するアルゴンイオン及びアルゴン粒子による発光の強度も、参考例 1 に比べて、実施例 2 の方が増加していることが確認される。

符号の説明

- [0066]
- 1 レーザ光照射部
 - 1 a, 1 a' レーザ光源
 - 1 b, 1 b' レンズ
 - 1 c, 1 d 窓部
 - 2 a 冷却材導入管
 - 2 b 冷却材排出管
 - 3, 3 0 フラーレン堆積基板
 - 3 a, 3 0 a 堆積板
 - 3 b, 3 0 b 冷却板
 - 4 内包用物質
 - 5 内包用物質支持部
 - 6 坩堝
 - 6 a 案内管
 - 6 b 収容部
 - 6 c 蓋部
 - 6 d メッシュ構造
 - 7 加熱部
 - 8 排気部
 - 9 真空容器

- 1 0 バイアス電源
- 1 1 バイアス印加電極
- 1 2 マイクロ波供給源
- 1 3 マイクロ波アンテナ
- 1 4 ガス供給部
- 1 5 補助レーザ照射部
- 1 7 磁場発生部
- 1 8 a 巻取ローラ
- 1 8 b 送出ローラ

1 0 0, 1 0 0', 2 0 0, 3 0 0, 4 0 0, 5 0 0, 6 0 0 内包フ
ーレン生成装置

請求の範囲

- [請求項1] 固体の内包用物質が支持される内包用物質支持部と、
固体のフラーレンが導入される坩堝及び前記坩堝を加熱してフラーレン昇華体を前記坩堝から放散させる加熱部を有するフラーレン放散部と、
前記フラーレン放散部から放散される前記フラーレン昇華体をフラーレン堆積体として堆積させるフラーレン堆積基板と、
前記内包用物質にレーザ光を照射して溶発させるとともに、前記内包用物質中の内包物質に対し前記フラーレンに内包させる運動エネルギーの全部又は一部を付与するように前記レーザ光の照射エネルギーが制御されるレーザ光照射部と、
前記内包用物質支持部、前記フラーレン放散部及び前記フラーレン堆積基板が内部に配されるときともに、外部に配される前記レーザ光照射部から照射される前記レーザ光を前記内包用物質支持部に向けて導入可能とされる窓部が形成される真空容器と、を有し、
溶発状態で拡散され、前記運動エネルギーが制御された状態の前記内包用物質を前記フラーレン昇華体及び前記フラーレン堆積体の少なくともいずれかと接触させ、前記フラーレンに前記内包物質が内包された内包フラーレンを生成させることを特徴とする内包フラーレン生成装置。
- [請求項2] フラーレン堆積基板が、フラーレン昇華体の固体相への相変化を促進させる冷却部を有する請求項1に記載の内包フラーレン生成装置。
- [請求項3] フラーレン放散部における坩堝が、フラーレン堆積基板に向けてフラーレン昇華体を放散させる案内管を有する請求項1から2のいずれかの記載の内包フラーレン生成装置。
- [請求項4] 案内管が、基端側からフラーレン昇華体を放散させる先端側に向けて拡開されるテーパ構造を有する請求項3に記載の内包フラーレン生成装置。

- [請求項5] フラーレン放散部における坩堝が、内部から外部へフラーレン昇華体を放散させる放散経路中にメッシュ構造を有する請求項1から4のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。
- [請求項6] フラーレン堆積基板が電極材料で形成される電極部を有するとともに、前記電極部に電圧を印加する電圧印加部が配される請求項1から5のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。
- [請求項7] 溶発状態で拡散される内包用物質にマイクロ波を導入するマイクロ波導入部が真空容器内に配される請求項1から6のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。
- [請求項8] 真空容器に、溶発状態で拡散される内包用物質に向けてガスを導入するガス導入部が形成される請求項1から7のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。
- [請求項9] 溶発状態で拡散される内包用物質に対し補助レーザ光を照射して前記内包用物質中のバルク粒子を細粒子化させる補助レーザ照射部が真空容器の外部に配されるとともに、前記真空容器に前記補助レーザ光照射部から照射される前記補助レーザ光を溶発状態で拡散される前記内包用物質に向けて導入可能とされる窓部が形成される請求項1から8のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。
- [請求項10] 溶発状態で拡散される内包用物質中の荷電粒子の拡散軌道を制御可能とさせる磁場発生部が真空容器内に配される請求項1から9のいずれかに記載の内包フラーレン生成装置。
- [請求項11] 固体のフラーレンを加熱してフラーレン昇華体を発生させるフラーレン昇華工程と、
固体の内包用物質にレーザ光を照射して溶発させるとともに、前記内包用物質中の内包物質に対し前記フラーレンに内包させる運動エネルギーの全部又は一部を付与するように前記レーザ光の照射エネルギーが制御されるレーザ光照射工程と、
前記フラーレン昇華体をフラーレン堆積体としてフラーレン堆積基

板上に堆積させるフラーレン堆積工程と、

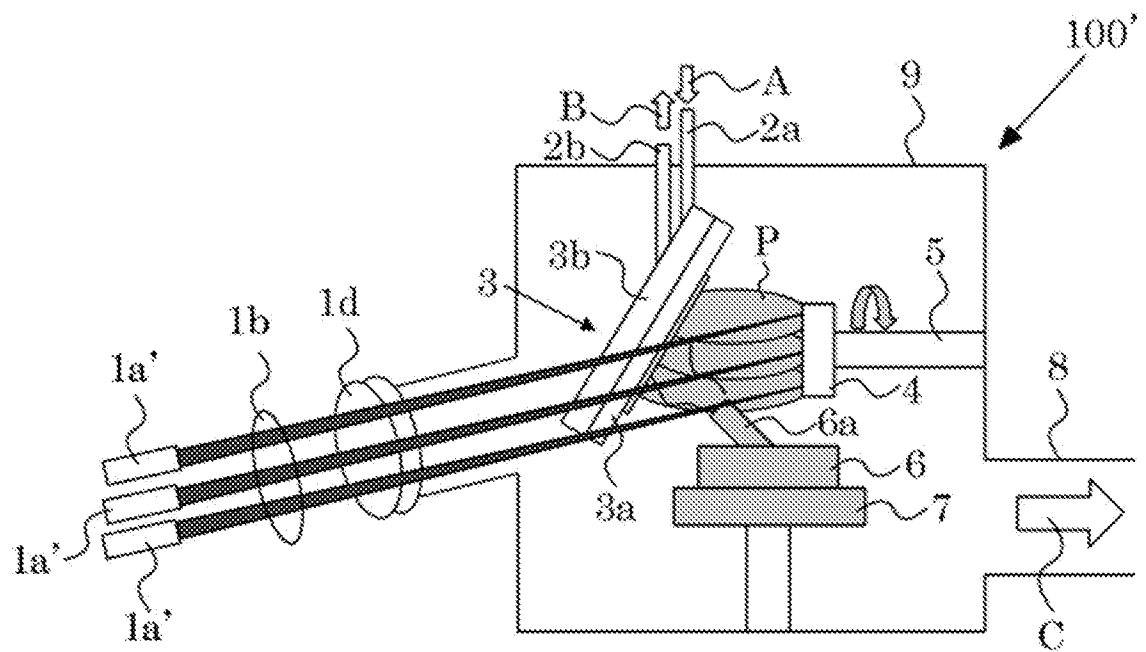
溶発状態で拡散され、前記運動エネルギーが制御された状態の前記内包用物質を前記フラーレン昇華体及び前記フラーレン堆積体の少なくともいずれかと接触させ、前記フラーレンに前記内包物質が内包された内包フラーレンを生成させる内包フラーレン生成工程と、

を含むことを特徴とする内包フラーレン生成方法。

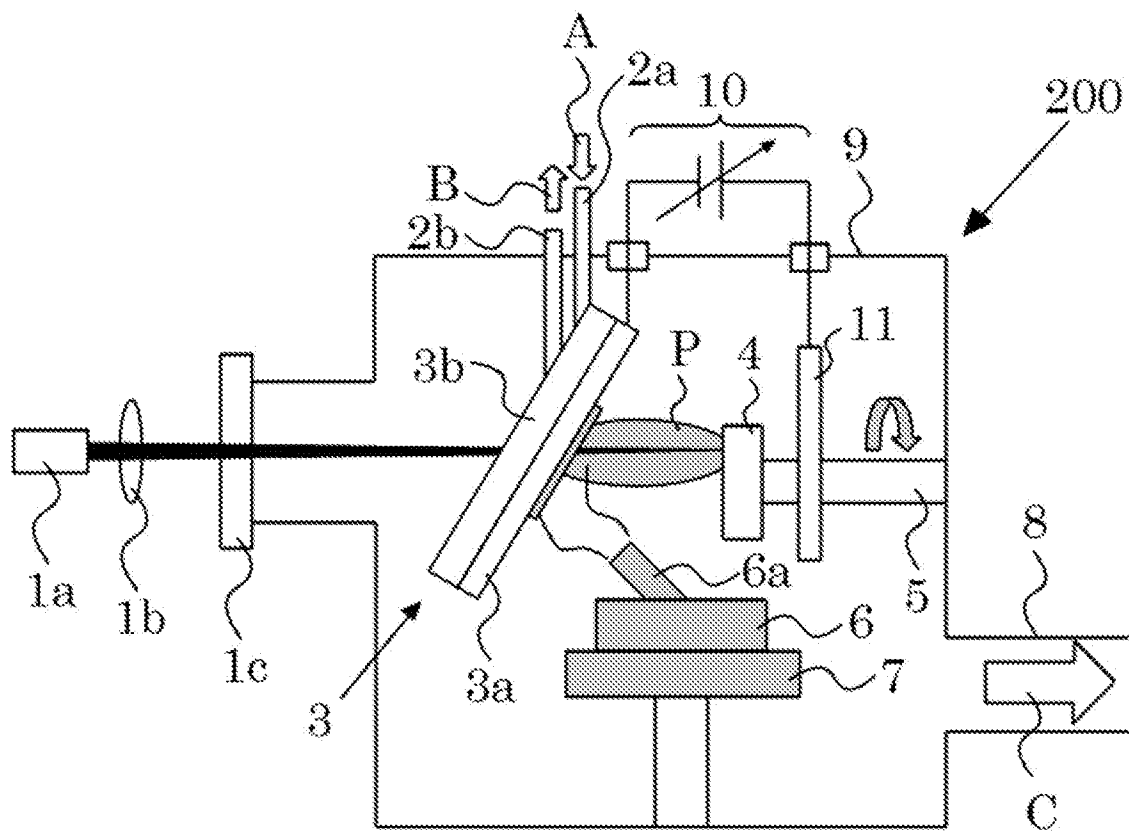
[請求項12] フラーレン堆積基板に電圧を印加する電圧印加工程を含む請求項11に記載の内包フラーレン生成方法。

[請求項13] 溶発状態で拡散される内包用物質にマイクロ波を導入するマイクロ波導入工程を含む請求項11から12のいずれかに記載の内包フラーレン生成方法。

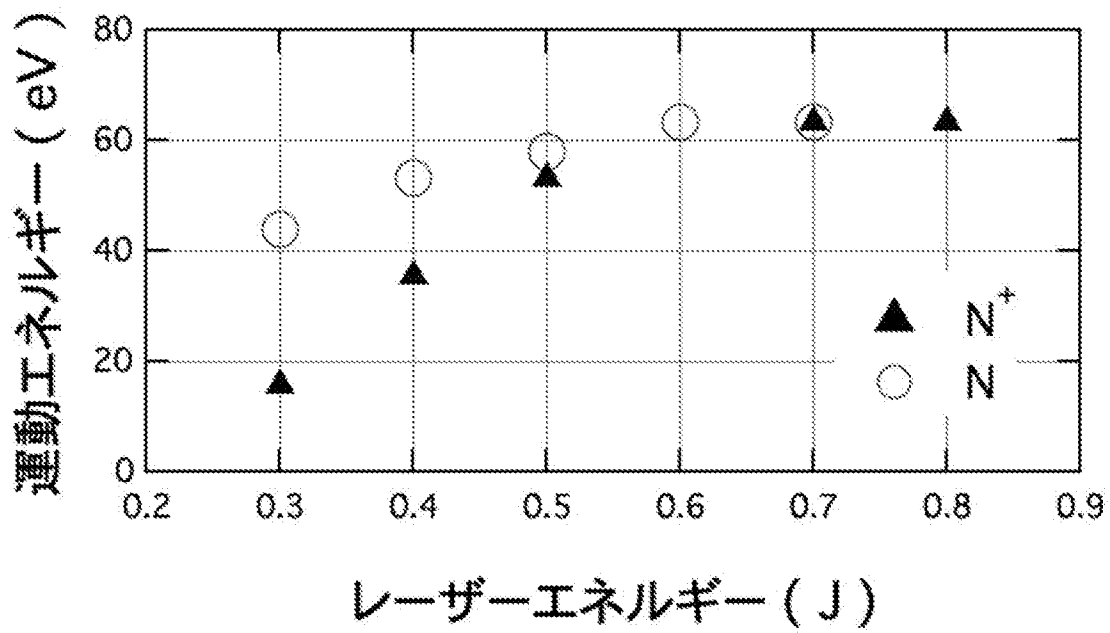
[図3]



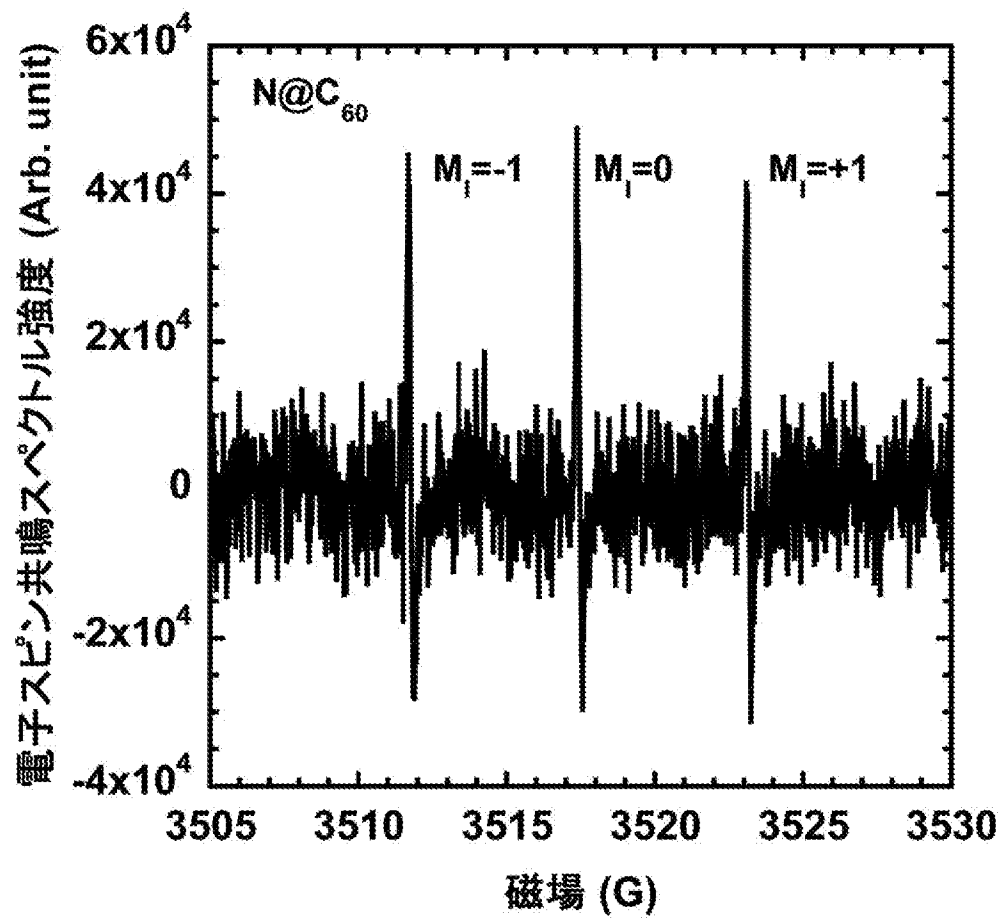
[図4]



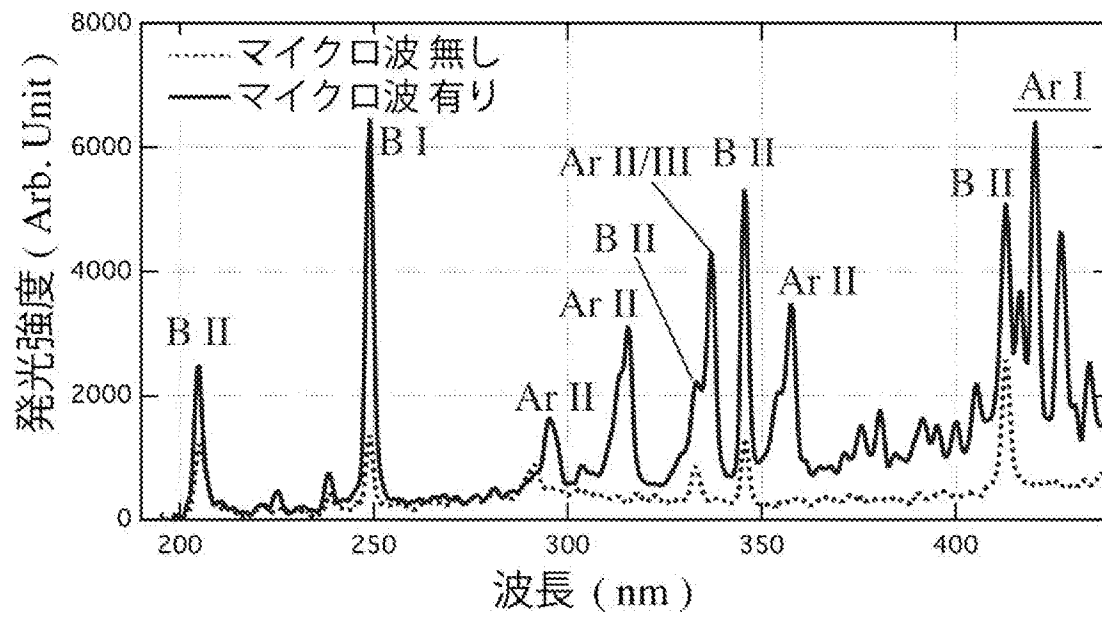
[図9]



[図10]



[図11]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B32/154(2017.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B32/00-32/991

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus(JDreamIII), JST7580(JDreamIII), JSTChina(JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2015-149279 A (Hiroyuki KANEKO), 20 August 2015 (20.08.2015), entire text & WO 2006/075691 A1 & TW 200635447 A	1-13
A	JP 2013-35725 A (Tohoku University), 21 February 2013 (21.02.2013), entire text (Family: none)	1-13
A	JP 2014-141410 A (Hiroyuki KANEKO), 07 August 2014 (07.08.2014), entire text & WO 2011/027637 A1	1-13

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
07 September 2017 (07.09.17)

Date of mailing of the international search report
19 September 2017 (19.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/029247

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2011-246819 A (Hiroyuki KANEKO), 08 December 2011 (08.12.2011), entire text & US 2008/0226835 A1 entire text & WO 2005/090633 A1 & CN 1934286 A	1-13
A	WO 2006/041099 A1 (Ideal Star Inc.), 20 April 2006 (20.04.2006), entire text & JP 2006-111460 A	1-13
A	JP 2010-277871 A (Toyo University), 09 December 2010 (09.12.2010), entire text (Family: none)	1-13

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B32/154(2017.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C01B32/00-32/991

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus (JDreamIII), JST7580 (JDreamIII), JSTChina (JDreamIII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2015-149279 A (金子 博之) 2015.08.20, 全文 & WO 2006/075691 A1 & TW 200635447 A	1-13
A	JP 2013-35725 A (国立大学法人東北大学) 2013.02.21, 全文 (ファミリーなし)	1-13
A	JP 2014-141410 A (金子 博之) 2014.08.07, 全文 & WO 2011/027637 A1	1-13

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07.09.2017

国際調査報告の発送日

19.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2011-246819 A (金子 博之) 2011.12.08, 全文 & US 2008/0226835 A1, 全文 & WO 2005/090633 A1 & CN 1934286 A	1 — 1 3
A	WO 2006/041099 A1 (株式会社イデアルスター) 2006.04.20, 全文 & JP 2006-111460 A	1 — 1 3
A	JP 2010-277871 A (学校法人 東洋大学) 2010.12.09, 全文 (ファ ミリーなし)	1 — 1 3