

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目： 基盤研究(A)
 研究期間： 2007 ～ 2009
 課題番号： 19205003
 研究課題名（和文） 糖およびDNAとカーボンナノチューブのハイブリッド物質の創製と評価
 研究課題名（英文） Fabrication and Characterization of DNA-Wrapped Carbon Nanotubes
 研究代表者
 篠原 久典 (SHINOHARA HISANORI)
 名古屋大学・大学院理学研究科・教授
 研究者番号： 50132725

研究成果の概要（和文）：

単層および2層カーボンナノチューブ（SWNT, DWNT）にDNAを巻きつけることにより、高い水溶性をもつDNA/CNTハイブリッド物質の合成に成功した。また、民間企業の共同開発した専用的高速液体クロマトグラフィー（HPLC）のカラムを用いて、DNA/CNTの長さ分離に成功した。さらに、長さ分離されたDNA/CNTハイブリッド物質を使って薄膜トランジスタ（TFT）を作成しデバイス評価を行ったところ、通常のTFTの特性（移動度、オン・オフ比）を凌ぐ高性能のTFTであることが分かった。

研究成果の概要（英文）：

DNA-wrapped single-wall carbon nanotubes (SWNTs) and double-wall carbon nanotubes (DWNTs) have been synthesized and are length-separated by high-performance liquid chromatography (HPLC) with a specially designed HPLC column. Furthermore, we have found that DNA-wrapped SWNTs provides an effective, scalable way to fabricate the super-uniform networks of highly isolated, structure-sorted SWNTs for thin-film transistors (TFTs). The DNA-SWNTs are easily formed into uniform, desired-density networks of individual nanotubes. By tuning the nanotube density, the TFTs with an on/off ratio of 10^3 - 10^5 can easily be achieved even without the removal of metallic SWNTs.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	14,400,000	4,320,000	18,720,000
2008年度	13,000,000	3,900,000	16,900,000
2009年度	7,400,000	2,220,000	9,620,000
年度			
年度			
総計	34,800,000	10,440,000	45,240,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学 ・ 物理化学

キーワード：単層カーボンナノチューブ、二層カーボンナノチューブ、DNA、
高速液体クロマトグラフィー、カーボンナノチューブ・ハイブリッド、
薄膜トランジスタ

1. 研究開始当初の背景

合成DNAが絡まった単層カーボンナノチューブも高い水溶性を示すことがデューポン研究所のグループにより報告されていた (M. Zheng et al. *Science* (2003))。しかし、この研究でも、長さをコントロールした水溶性ナノチューブハイブリッド物質の合成には至っていない。

カーボンナノピーポットの高効率創製の研究は、金属内包フラーレン・ピーポットにおいて、本研究グループが世界に先駆けて成功したもので、世界レベルで見て本研究グループが最も適しており、独創性の極めて高い研究である。本研究代表者(篠原)は、1990年のフラーレン多量合成の発見直後より、新規フラーレン、カーボンナノチューブ物質を世界に先駆けて次々と創製し、この分野の世界的なリーダーとしてナノカーボン研究の発展に寄与してきた。これは、現在のナノテクノロジーの勃興にも大きな貢献をしている。以上の理由により、本研究代表者の研究グループは本研究テーマであるナノカーボン・ハイブリッド物質の創製と評価に、世界で最も適した研究グループである。

2. 研究の目的

本研究では、以下の3つに研究ターゲットを絞り集中的に研究を推進した(1)糖Poly(PAP- α -Glc)、天然(シヤケ精子の)や合成DNAを単層カーボンナノチューブのみならず、二層および多層カーボンナノチューブに巻きつけたハイブリッド・ナノチューブを創製して、高い水溶性をもつカーボンナノチューブを合成して評価する；(2)(1)で創製した水溶性のハイブリッドカーボンナノチューブの分離精製を、新たに作製されたカーボンナノチューブ分離専用カラムを装備する高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いて行う。特に、長さを制御した分離を行う；(3)新しく開発した専用カラムを用いたHPLCによって、長さ分離をしたハイブリッドカーボンナノチューブを用いて、高デバイス性能の薄膜トランジスタ(TFT)を作成する。

3. 研究の方法

各種DNAとのカーボンナノチューブ・ハイブリッド物質とこれらのナノピーポットの合成に一番重要なのは、高純度・高品質の単層、二層、三層カーボンナノチューブを用いることである。これらは、いかなる市販品のカーボンナノチューブでも達成することができない。純度と品質が悪いからである。本研究では、申請者グループが世界に先駆けて開発したゼオライトやメソポーラスシリカ基盤を用いた気相化学蒸着(CVD)法

(K.Mukhopadhyay et al. *Jpn.J.Appl.Phys.*

(1998); T.Hiraoka et al. *ChemPhys.Lett.*

(2002); P.Ramesh et al. *J.Phys.Chem.B.*

(2005))による高純度の単層、二層および多層カーボンナノチューブを使用する。特に、高純度の二層および三層カーボンナノチューブの試料は世界的に見ても、合成するのが難しいが、本研究ではこの点は学術的な大きな特色であると共に、本申請者のグループの独創的な点の一つである。またこれらの高純度のカーボンナノチューブを用いることにより、糖およびDNAとのハイブリッド・ナノチューブやナノピーポットの高収率合成が、はじめて可能となるところが、本研究の独創的なところである。

合成された各種水溶性カーボンナノチューブのハイブリッド物質とピーポットの構造と物性の評価には、透過型電子顕微鏡(TEM)、電子エネルギー損失分光(EELS)、原子間力顕微鏡(AFM)、超高真空(UHV)走査型トンネル顕微鏡(STM/STS)および共鳴ラマン分光を主に用いる。また、水溶液中に分散した単一のナノチューブ・ハイブリッド物質とピーポットの分光は、水への分散度とナノチューブのカイラリティー分布を見るためにフォトルミネッセンス(PL)法を用いて評価する。

4. 研究成果

カーボンナノチューブ(CNT)を材料科学、電子デバイス、あるいは生体系へ応用する場合に、CNTを水溶性にする必要がある。現在までの、CNTの水溶化は主に表面に親水基を有機修飾することで行われていた。しかしこの方法は、水溶化は望まれるもののCNT表面に大き

なダメージを与えてしまい、CNT自体の特有の電子・磁気物性を発揮できないという、大きな欠点があった。

本研究では、単層カーボンナノチューブ (SWNT) と 2 層カーボンナノチューブ (DWNT) に天然のサケ精子からのDNAをラップ (巻きつける) ことにより、純水中に高い分散度で溶解することに成功した。また、これらDNA-CNTを新たにナカライテスク社 (京都) と共同開発したバックド・カラムを用いて、高速液体クロマトグラフィーにより長さ分離に成功した。分離は100nm~800nmの範囲で行われ、原子間力顕微鏡観察 (AFM) から、高い分離で行われたことを確認した。AFM観察から、DNAはCNTの全面にラップされているのではなく、表面の30~50%程度がDNAに覆われていた。

さらに、長さ分離されたDNA-CNT (SWNT と DWNT) を用いて薄膜トランジスタ (TFT) を製作して、そのデバイス特性を評価したところ、移動度 ($1\sim 2\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) とオン・オフ比 ($10^4\sim 10^5$) の両方で高いデバイス特性を示した。これは、DNAラップによるCNTの高い分散が実現したことにより、極めて高品質のCNT薄膜が形成されたためである。

以上の結果は、当初、研究計画で計画されたものより多くの情報と成果であり。研究目的以上の貴重な成果をもたらした。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 59 件)

- ① K. Kobayashi, R. Kitaura and H. Shinohara, “Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes through Micropores of Surface-Treated Zeolites by Catalyst-Supported Chemical Vapor Deposition”, *J. Nanosci. Nanotech.* 10, 3919-3923 (2010). 査読有
- ② K. Ohashi, N. Fukui, M. Akachi, T. Akachi, H. Uemoto, Y. Ito, T. Sugai, R. Kitaura and H. Shinohara, “STM Tip-Current-Induced Polymerization of C_{60} , $\text{Ce}_2\text{@C}_{80}$ and $\text{Lu}_2\text{@C}_{76}$ ”, *NANO* 4, 281-287 (2009). 査読有
- ③ Y. Asada, T. Sugai, R. Kitaura and H. Shinohara, “Chromatographic Length-Separation and Photoluminescence Study on DNA-Wrapped Single-Wall and Double-Wall Carbon Nanotubes”, *J. Nanomater.* vol. 2009, Article ID 257892, 8 pages (2009). 査読有
- ④ R. Kitaura, R. Nakanishi, T. Saito, H. Yoshikawa, K. Awaga and H. Shinohara, “High Yield Synthesis of Ultrathin Metal Nanowires in Carbon Nanotubes”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 48, 8298-8302 (2009). 査読有
- ⑤ S. Chen, K. Kobayashi, Y. Miyata, N. Imazu, T. Saito, R. Kitaura and H. Shinohara, “Morphology and Melting Behavior of Ionic Liquids inside Single-Walled Carbon Nanotubes”, *J. Am. Chem. Soc.* 131, 14850-14856 (2009). 査読有
- ⑥ N. Fukui, Y. Suwa, H. Yoshida, T. Sugai, S. Heike, M. Fujimori, Y. Terada, T. Hashizume and H. Shinohara, “Moiré Image Patterns on Double-Walled Carbon Nanotubes Observed by Scanning Tunneling Microscopy”, *Phys. Rev. B*, 79, 125402-1-5 (2009). 査読有
- ⑦ S. Kuwahara, T. Sugai and H. Shinohara, “A New AFM-HRTEM Combined Technique for Probing Isolated Carbon Nanotubes”, *Nanotechnology*, 20, 225702-1-6 (2009). 査読有
- ⑧ S. Kuwahara, T. Sugai and H. Shinohara, “Determining Exact Molar Absorbance Coefficient of Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 11, 1091-1097 (2009). 査読有
- ⑨ R. Kitaura, D. Ogawa, K. Kobayashi, T. Saito, S. Ohshima, T. Nakamura, H. Yoshikawa, K. Awaga and H. Shinohara, “High Yield Synthesis, Structural and Magnetic Properties of Er-metal Complex Crystalline Nanowires Using Single-Wall Carbon Nanotubes Template”, *Nano Research*, 1, 152-157 (2008). 査読有
- ⑩ K. Kobayashi, R. Kitaura, Y. Kumai, Y. Goto, S. Inagaki and H. Shinohara, “Synthesis of Single-Wall Carbon Nanotubes Grown from Size-Controlled Rh/Pd Nanoparticles by Catalyst-Supported Chemical Vapor Deposition”, *Chem. Phys. Lett.* 458, 346-350 (2008). 査読有

[学会発表] (計 119 件)

- ① Yuki Asada, Yasumitsu Miyata, Kazunari Shiozawa, Yutaka Ohno, Ryo Kitaura, Toshiki Sugai, Takashi Mizutani and Hisanori Shinohara, “Characterization of lengthsorted DNA-wrapped carbon nanotube thin film transistors”, 第 38 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2010/3/2、愛知
- ② Chen Zhao, Ryo Kitaura, Hironori Hara, Stephan Irle and Hisanori Shinohara “Evolution of Linear-Polyyenes Inside Thin Double-Wall Carbon Nanotubes” The 6th Korea-Japan Symposium on Carbon Nanotube, 2009/10/26, 沖縄
- ③ Kazunari Shiozawa, Noriko Izumi, Hisashi Umemoto, Ryo Kitaura, Hisanori Shinohara “Isolation and structure determination of (Lu2C2)@C88: Experimental and theoretical analyses” 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2009/9/2、茨城
- ④ Noriko Izumi, Hiroaki Iijima, Toshiya Okazaki, Masayoshi Tange, Yasumitsu Miyata, Hisanori Shinohara “Valence States-Dependent Photoluminescence from Thulium Atoms Encapsulated in Fullerenes” 第 37 回フラーレン・ナノチューブ総合シンポジウム、2009/9/2、茨城
- ⑤ Chen Zhao, Daisuke Nishide, Ryo Kitaura and Hisanori Shinohara “Spectroscopic characterization of Linear-Polyyenes encapsulated in Carbon Nanotubes” The IUMRS International Conference in Asia 2008, 2008/12/11, 愛知

[図書] (計 6 件)

- ① 篠原久典、『ナノカーボンの材料開発と応用』普及版、シーエムシー出版、2008 年 Recent Advances in the Research and Development of Nanocarbon Materials 監修 p.300
- ② 篠原久典、講談社ブルーバックス、2007 年、『ナノカーボンの科学』—セレンディピティーから始まった大発見の物語— pp. 1-234

- ③ 篠原久典、エヌ・ティー・エス、2007 年、『ナノカーボン ハンドブック』、1 編 第 2 章 4 節「二層 CNT の選択的な合成法」pp.39-48、第 2 章 14 節「超高速機能 CNT の創製に向けて—ピーポッド、低温合成」pp. 110-116、2 編 第 3 章 2 節「金属内包フラーレンの合成、構造と物性」pp. 599-607
- ④ 篠原久典・伊藤靖浩、朝倉書店、2007 年、『炭素の事典』炭素の科学 2.5 節 金属内包フラーレン pp.180-19
- ⑤ 篠原久典・吉田宏道、フロンティア出版、2007 年、『自己組織化ナノマテリアル—フロントランナー 85 人が語るナノテクノロジーに新潮流—』第 3 章「フラーレン・ナノチューブ・ピーポット」pp.88-92
- ⑥ 沖本治哉・篠原久典、丸善株式会社、『表面物性工学ハンドブック』第 2 版 第 17 章 ナノ構造の作成 17.4 節、2007 年、フラーレンの合成 pp.717-721

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://nano.chem.nagoya-u.ac.jp/japanese/photo/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

篠原 久典 (SHINOHARA HISANORI)
名古屋大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号：50132725

(2) 研究分担者

北浦 良 (KITAURA RYO)
名古屋大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号：50394903

(3) 連携研究者

なし