

研究種目：若手研究（A）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19684020
 研究課題名（和文） 完全電離イオン液体プラズマによるナノ分子マテリアル新製法
 研究課題名（英文） Novel Synthesis Method of Nano-Molecule Materials Using Fully-Ionized Ionic-Liquid Plasma
 研究代表者
 金子 俊郎（KANEKO TOSHIRO）
 東北大学・大学院工学研究科・准教授
 研究者番号：30312599

研究成果の概要（和文）：

蒸気圧が極めて小さいという特徴を有するイオン液体を電極として用いることによって、気相と液相が接触した気液界面プラズマを低圧力条件下で安定に生成することに成功し、そのプラズマ諸特性を明らかにした。この気液界面プラズマを用いて、DNA等の生体高分子やイオン液体をカーボンナノチューブ等のナノカーボンに内包させた新機能性複合物質を形成し、それを用いた新たなナノバイオ光デバイスの創製に成功した。

研究成果の概要（英文）：

Owing to the unique properties of ionic liquids such as their extremely low vapor pressure, we successfully generated a gas-liquid interfacial plasma under a low gas pressure condition, in which the plasma parameters were clarified. Furthermore, new-functional composite materials, such as DNA or ionic-liquid encapsulated carbon nanotubes, were formed using the gas-liquid interfacial plasma, and novel nano-bio optical devices consisting of the composite materials were successfully created.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
2008年度	5,700,000	1,710,000	7,410,000
2009年度	4,000,000	1,200,000	5,200,000
年度			
年度			
総計	19,000,000	5,700,000	24,700,000

研究分野：プラズマ応用ナノ科学技術

科研費の分科・細目：プラズマ科学・プラズマ科学

キーワード：気相-液相界面，シース電場，イオン液体，カーボンナノチューブ，DNA

1. 研究開始当初の背景

従来のシリコンを中心とした「固体エレクトロニクスデバイス」に対して、有機分子一つ一つに電子素子の役割を持たせようとする

「分子エレクトロニクスデバイス」が、現在注目を集めている。その中でも特に DNA は4種類の塩基分子から構成され、それぞれが固有の電子状態を持っているため、塩基配

列によって様々なバンドギャップを持つ半導体になり得ることや、DNA をテンプレート（鋳型）として用いて金属微粒子を特定の位置に配置することで、ナノ細線や量子ドット等の量子効果を利用した新規デバイスも期待できることから、ユニークな1次元系物質からなる新機能性材料として盛んに研究が行われている。一方、カーボンナノチューブ（CNT）に代表されるナノカーボンは、多様な電氣的・物理的・化学的特性を有することに起因して、新機能性材料開発の観点から精力的に研究が進められている。これらのDNAとCNTは共にナノスケールの特異的性質を有する物質であり、これらを会合させることで、これまでにない超微細、超高速、超高感度のデバイス構築等の様々な応用が期待できる。

このDNAとCNTの複合物質創製には、DNAが安定に存在できる液相が不可欠であり、液体中もしくは液体と接触して生成されたプラズマが有効であると考えられる。この気相-液相界面マイクロプラズマを活用して、ナノバイオ分野での応用を目指した新規ナノバイオ物質を創製するためには、気相-液相界面を有する放電プラズマの電位構造、物質輸送、反応過程等のダイナミクスの理解が必須であるが、放電プラズマ中への液体導入は、液体の蒸気圧が制限となり、一般的には「高気圧・大気圧領域下のプラズマ生成」とならざるを得ず、そのダイナミクス制御が困難であった。そこで上記の問題点を踏まえて、本研究では蒸気圧が極めて小さいというユニークな特徴を有するイオン液体に着目して、これを電極として用いることで、低気圧領域での安定した気相-液相界面プラズマ生成を実現し、DNAとCNTの複合物質創製を目指す。

2. 研究の目的

本研究では、プラズマ理工学的手法を用いて、新機能性材料として高いポテンシャルを有するDNAをCNTで包み込んだ、構造的に安定なDNA内包CNTを創製し、バイオ・ナノ科学融合の革新的なナノスケール分子マテリアルの実現を目的としている。

その実現のためにまず、液相のイオン液体プラズマの上部に気相の気体プラズマを生成する。続いて、その境界である気相-液相界面に形成されるプラズマシース電場によりCNTの配向性を飛躍的に向上させ、中性粒子の存在しない完全電離イオン液体プラズマ中でのDNAイオン照射を活用した、高充填率のDNA内包CNT新製法を確立することを目指す。さらに、イオン液体は非常に強い極性を持った分子であり、イオン液体自体をCNTに内包させることによってCNTとの

間で強い相互作用を引き起こす可能性があるため、DNAのみならずイオン液体自体も内包対象物質と捉える。

このようにして創製されたDNAまたはイオン液体内包CNTの構造を透過型電子顕微鏡等で詳細に観測し、DNAやイオン液体の充填率の向上を実証するとともに、これらの電氣的、光学的、磁氣的特性を測定し、その物性を明らかにする。

3. 研究の方法

本研究では、DNAやイオン液体をカーボンナノチューブに挿入することで、カーボンナノチューブの電氣的、光学的特性を制御する。これらを実現する気相-液相界面プラズマ実験装置図を図1に示す。

ガラス容器（φ15 mm）内にイミダゾリウム系のイオン液体（ $[\text{EMI}(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2)^+][\text{BF}_4^-]$ ）を導入し（イオン液体の深さ：約10 mm）、その底部に直流電位 V_{DC} 及びパルス電位 V_{PUL} を印加できる白金（Pt）電極を配置する。また、Pt電極から距離70 mmの気相領域にステンレス製電極（SUS, φ15 mm）を配置している。ガス種はアルゴン（Ar）を用い、ガス圧力範囲は $P_{\text{gas}} = 10^1 \sim 10^3 \text{ Pa}$ である。イオン液体-プラズマ系全体のプラズマパラメータを計測するために、気相と液相の両領域にワイヤプローブを導入する。イオン液体-プラズマ間相互作用を評価するため、直流及びパルス電位を印加するカソードをイオン液体中のPt電極（A-mode）または気相中のSUS電極（B-mode）とし（図1はA-mode）、実験配位を変化させながら、電位構造やイオン液体物性等の測定を行う。なお、気相-液相全体での反応量を定めるために、各実験配位における放電電流 I_{D} は一定としている。

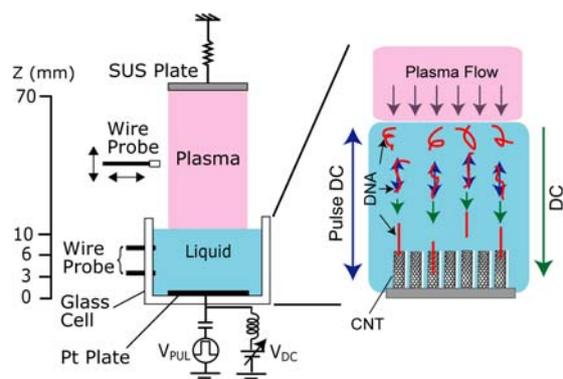


図1：気相-液相界面プラズマ実験装置図。電位印加電極が液相中にある場合をA-mode（上図）と定義し、気相プラズマ中にある場合をB-modeと定義する。

4. 研究成果

(1) プラズマ特性評価

A-mode 及び B-mode の各実験配位において、直流電位 $V_{DC} = -200 \sim -1200 \text{ V}$ を印加することで、安定した Ar プラズマ生成を実現した。図 2 に各実験配位における気相-液相界面放電プラズマの電位構造をそれぞれ示す。プラズマ生成条件は、ガス圧力 $P_{\text{gas}} = 40 \text{ Pa}$ 、放電電流 $I_D = 1 \text{ mA}$ である。図 2 (a) のイオン液体中 Pt 電極がカソードの場合 (A-mode)、イオン液体中電位が液中 Pt 電極電位 (印加電位) と同程度の値を示していることがわかる。また、図 2(b) のイオン液体中 Pt 電極がアノードの場合 (B-mode) も同様に、アノード電極の電位 (接地電位 = 0 V) とほぼ同じである。また、気相中のプローブ測定による空間電位と対応させて考えると、イオン液体中 Pt 電極がアノードの場合、イオン液体前面には急峻な電位勾配の形成は無く、電子がイオン液体に流れ込む系 (電子照射) であるが、イオン液体中 Pt 電極がカソードの場合には、イオン液体自体がカソードの役割を担い、イオン液体前面に急峻な電位勾配の形成、すなわち、陰極降下電圧が存在していることが明らかとなった。その際の気相領域のプラズマ中から液相領域のイオン液体へのイオン照射エネルギーは、約 300 eV と見積もられる。この結果から、イオン液体に対してプラズマイオンが高エネルギーを有して照射されていることが分かった。

ここで、A-mode、B-mode におけるイオン液体色の変化を UV-vis スペクトルにより、プラズマ生成時間を変化させて調べた。その結果、図 3 に示すように、A-mode の場合に明瞭な吸光度変化が観測された。気相-液相界面のシーツ電場で加速された数 100 eV の高エネルギーイオンがイオン液体構造の変化を引き起こしたためと考えられ、気相プラズマ中から電解質プラズマへ向けてプラズマイオン照射が行われていることを実証した。また、気相プラズマ中での Ar I スペクトル

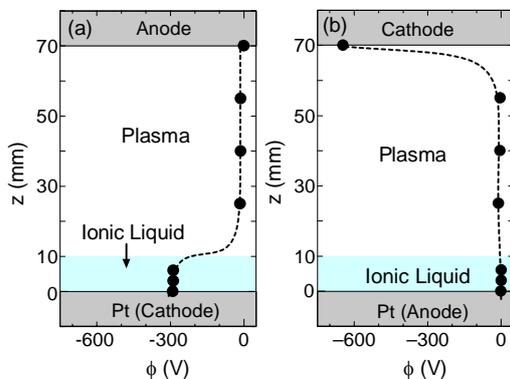


図 2: 気相中プラズマ空間電位及び液相中浮遊電位の軸方向分布。(a) A-mode (b) B-mode. ガス圧力 $P_{\text{gas}} = 40 \text{ Pa}$ 、放電電流 $I_D = 1 \text{ mA}$.

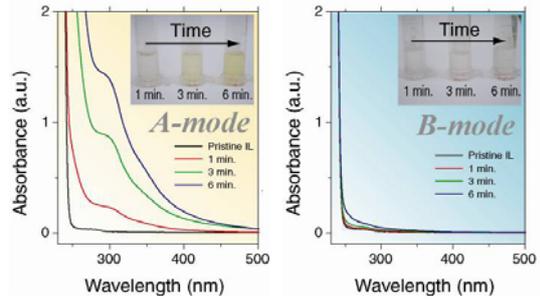


図 3: プラズマ生成後のイオン液体の UV 吸収スペクトル時間発展。(左) A-mode, (右) B-mode. (挿入図) イオン液体色時間変化の写真。

(751 nm) 強度により規格化した CH スペクトル強度 (389 nm) の時間発展を図 4 に示す。B-mode の場合と比較すると、A-mode の場合に CH スペクトルが強く観測され、放電時間とともに発光強度が強くなることが明らかとなった。この CH スペクトルは、プラズマイオン照射によるイオン液体正イオン分子の構造体変化に由来していると考えられる。

以上の結果から、気相-液相界面では、エネルギー制御されたプラズマイオンの照射により、物理的・化学的に活性な反応場を提供できることが実証された。

(2) ナノバイオデバイスへの応用

ナノバイオ分野への応用を目指して、気相-液相界面プラズマを用いた DNA 内包 CNT の合成を試みた。ここでは、一枚または二枚のカーボンシートで形成されている、単層 (SWNT) 及び二層 (DWNT) カーボンナノチューブを用いている。水またはイオン液体に DNA (シトシン C_{30} またはグアニン G_{30}) を導入し、液中電極に正電位を印加し、そこに塗布した CNT へ液相中で負に帯電した DNA イオンの照射を行った。その結果、図 5 に示すように透過型電子顕微鏡を用いた解析によって、DNA が SWNT と DWNT のどちらにも内包されていることが明らかになった。

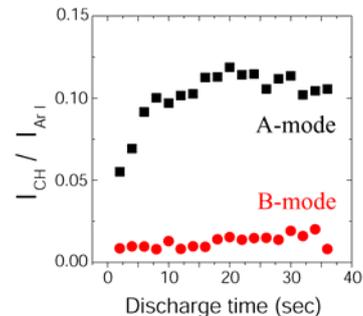


図 4: 各 mode における気相プラズマ中の CH スペクトル強度の時間発展。

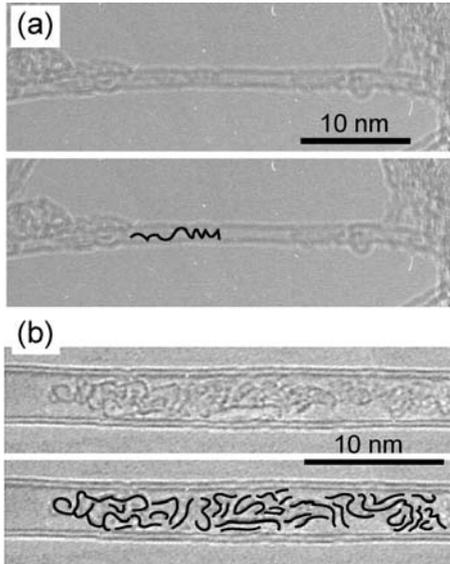


図 5 : DNA 内包 (a) SWNT と (b) DWNT. 黒線は内包物質を模式的に示している.

このような気相-液相界面プラズマ中での電位印加に伴う DNA 負イオンの動的挙動制御によって合成した DNA 内包 CNT は、その特異的な電氣的・光学的特性によりナノバイオエレクトロニクスデバイスとしての応用が期待されている。本研究では、この新規な電氣的・光学的特性が期待できる DNA を内包した CNT を、図 6 に示すような電界効果型トランジスタ (FET) のチャンネルとしてソース-ドレイン間に架橋し、ゲート電圧 V_G 及びソース-ドレイン電圧 V_{DS} を変化させ、ソース-ドレイン電流 I_{DS} を測定することで、その特性を調べた。

図 7 に DNA 内包 SWNT で作製した FET の電氣 (伝達) 特性を示す。シトシン (C_{30}) を内包した SWNT [図 7(a) : 実線] では、DNA 照射前の Pristine SWNT [図 7(a) : 点線] と比較して、p 型の半導体特性が強まっている。これらの結果に対して、グアニン (G_{30}) を内包した SWNT [図 7(b)] は全く反対の n 型の電氣特性を示すことが観測された。これらの特性は、DNA の塩基のイオン化ポテンシャル (酸化還元電位) の違いによって生じたものと考えられる。

この電氣特性の変化を理解するために、カーボンナノチューブと DNA の塩基のイオン化ポテンシャルを紫外光電子分光装置を用

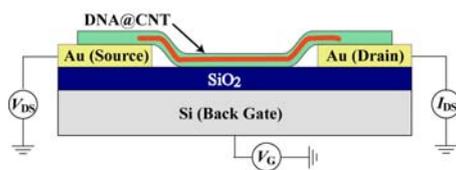


図 6 : DNA 内包 CNT を用いた電界効果型トランジスタ.

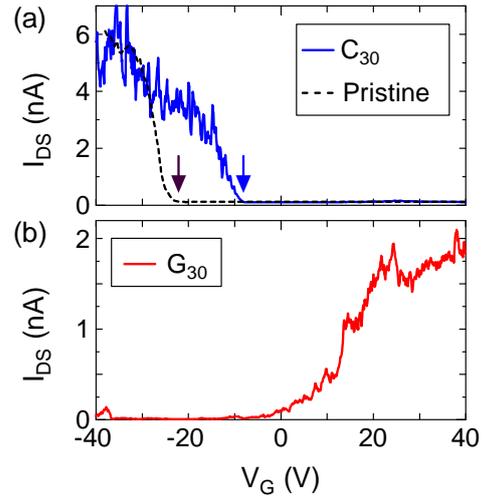


図 7 : DNA 内包 CNT の電氣特性, (a) 未照射 (点線), C_{30} 内包 (実線), (b) G_{30} 内包.

いて測定した。その結果、図 8 に示すようにグアニン G_{30} のイオン化ポテンシャルがシトシン C_{30} に比べて 0.2 eV 程度小さいことが明らかとなった。この結果は、グアニンが 4 種の塩基の中で最も低い酸化電位を示し、シトシンは比較的高い酸化電位を示すという文献結果と同様の傾向を示している。さらに興味深いことは、SWNT のイオン化ポテンシャルがグアニンとシトシンの中間に存在し、その結果、グアニンは SWNT に電子を供給し、シトシンは SWNT より電子を受け取ることで、それぞれ電子ドナー及びアクセプタとして機能し、SWNT の電氣特性における n 型発現及び p 型強化に至ったものと考えられる。このように塩基の種類によって CNT の電氣特性を制御でき、塩基の組み合わせによって pn 接合が形成できることを実証した。

これらの DNA 内包 CNT においては、DNA 及び CNT がそれぞれ光を吸収する特性を持

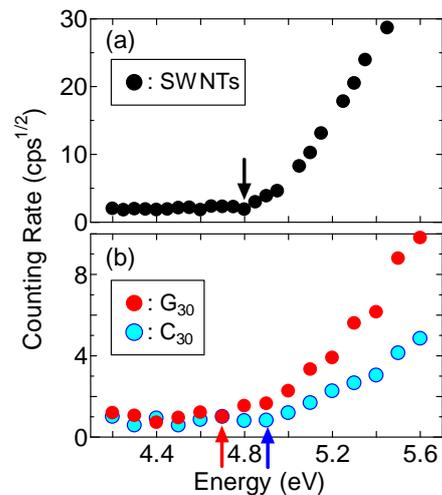


図 8 : DNA 内包 CNT の紫外光電子分光スペクトル, (a) SWNT, (b) C_{30} (青丸), G_{30} (赤丸).

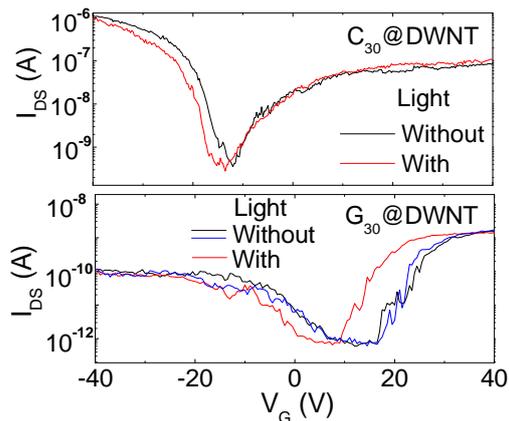


図 9: DNA 照射 CNT の電気特性に対する光照射の効果.

っており、吸収した光によって分子内の電子が励起されることで、電気特性が変化すると考えられる。DNA 内包 CNT の電気特性に対する光照射の効果調べた結果を図 9 に示す。ここでは、内径が大きく DNA の内包率が比較的大きい DWNT を使用した結果について述べる。DNA が内包された DWNT に対して 400 nm の光を照射することによって、シトシンとグアニンのどちらの場合にも、その電圧-電流特性が n 型特性を助長する方向 (V_G が負の方向) にシフトすることを世界で初めて観測した。これは、光照射により励起された DNA の電子が CNT に移動することにより引き起こされるためであり、特にグアニンは光照射に敏感に反応し、励起されて移動する電子量が多いため、そのシフト量が大きくなったと考えられる。さらに、光照射を停止すると電気特性が光照射前の状態に戻り、可逆的な特性を示すことが明らかとなっており、この結果は、有機半導体としての DNA 内包 CNT が光スイッチとして応用でき、ナノバイオ光デバイスとして有望な材料であることを示している。

これまででは DNA と CNT の複合物質の特性について調べてきたが、ここでは気相-液相界面プラズマの液体電極として用いてきたイオン液体自体を CNT に内包することで、新たな複合物質の創製を試みた。プラズマ実験装置は DNA の場合と同様であるが、ここでは液中電極に正・負バイアス印加のどちらの場合にも、電極に CNT を塗布しておく。これにより、カソード、アノードへそれぞれイオン液体の正、負イオンを照射できる。

図 10 に CNT へイオン液体照射を行う前 (Pristine) と行った後の CNT のラマンスペクトルを示す。カソード上の CNT の場合、径方向の伸縮モードである Radial Breathing Mode (RBM) 領域において、照射時間の増加とともに 164 cm^{-1} のピークが顕著に増大して

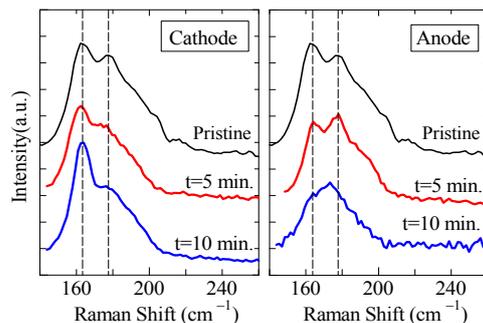


図 10: イオン液体照射 CNT のラマンスペクトル.

いることが分かる。一方、アノード上の CNT の場合には反対に、照射時間とともに 164 cm^{-1} のピークは減少していくことが明らかになった。

また、図 11 にイオン液体照射前の CNT と照射後の CNT の電気特性を示す。照射前の CNT は点線で示すように -20 V に閾値を持つ p 型の半導体特性を示す。負イオン (Anion) を照射した CNT の電気特性においては、照射前のものと比べて閾値が正方向へシフトし、p 型が増強されることが観測された。一方、正イオン (Cation) を照射した CNT は反転して n 型の特性を示すことが観測された。これらの結果は、イオン液体が強い電子アクセプタ性を持つ負イオンと電子ドナー性を持つ正イオンから構成されている、すなわち、イオン液体は非常に強い極性を持った分子であることから、イオン液体自体が CNT に内包されることによって、CNT との間で強い電子的相互作用を引き起こしたためであると考えられる。

以上のように、気相-液相界面プラズマを用いて DNA 及びイオン液体を内包させることで CNT の電氣的・光学的特性を制御することが可能となり、これらは新たなナノサイズ有機半導体として、バイオセンサ、量子効果デバイス、有機太陽電池等への応用が期待されている。

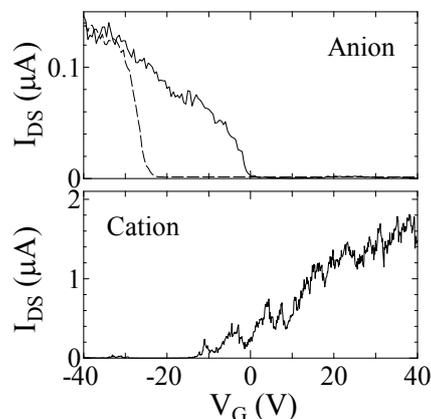


図 11: イオン液体内包 CNT の電気特性.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計46件)

1. Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Tailoring Electronic Structure of Double-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulating Single-Stranded DNA", *Small*, 査読有, Vol. 6, No. 6, pp. 729-732, 2010.
2. T. Kaneko and R. Hatakeyama, "Versatile Control of Carbon Nanotube Semiconducting Properties by DNA Encapsulation Using Electrolyte Plasmas", *Applied Physics Express*, 査読有, Vol. 2, No. 12, pp. 127001-1-3, 2009.
3. T. Kaneko, K. Baba, and R. Hatakeyama, "Static Gas-Liquid Interfacial Direct Current Discharge Plasmas Using Ionic Liquid Cathode", *Journal of Applied Physics*, 査読有, Vol. 105, No. 10, pp.103306-1-5, 2009.
4. T. Kaneko, K. Baba, T. Harada, and R. Hatakeyama, "Novel Gas-Liquid Interfacial Plasmas for Synthesis of Metal Nanoparticles", *Plasma Processes and Polymers*, 査読有, Vol. 6, No. 11, pp. 713-718, 2009.
5. T. Kaneko, K. Baba, and R. Hatakeyama, "Gas-Liquid Interfacial Plasmas: Basic Properties and Applications to Nanomaterial Synthesis", *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 査読有, Vol. 51, No. 12, pp. 124011-1-8, 2009.
6. T. Kaneko, K. Baba, and R. Hatakeyama, "Liquid-Gas Interfacial Plasmas for Formation of Novel Nanobiomaterials", *Plasma and Fusion Research*, 査読有, Vol. 4, pp. 028-1-8, 2009.
7. T. Kaneko and R. Hatakeyama, "Biomolecule Encapsulated Carbon Nanotubes Using Nano Processing in Electrolyte Plasmas", *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 査読有, Vol. 33, No. 3 pp. 673-677, 2008.
8. K. Baba, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Ion Irradiation Effects on Ionic Liquids Interfaced with RF Discharge Plasmas", *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 90, No. 20, pp. 201501-1-3, 2007.

〔学会発表〕(計127件)

1. T. Kaneko, K. Baba, and R. Hatakeyama, "Liquid Related Discharge and Electrolyte Plasmas for Creation of Bio-Nano Composite Materials" (Invited), The 7th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing, Liblice, Czech Republic, 2009年4月23日.
2. T. Kaneko, K. Baba, and R. Hatakeyama, "Novel Nano-Bio Material Formation Using Gas-Liquid Interfacial

Microplasmas" (Invited), The 5th International Symposium on Microplasmas, San Diego, USA, 2009年3月6日.

3. 金子 俊郎, 馬場 和彦, 畠山 力三, "気相-液相界面プラズマイオン照射によるナノバイオ物質創製" (招待講演), プラズマ科学シンポジウム2009/第26回プラズマプロセス研究会, 愛知県名古屋市, 2009年2月4日.

4. T. Kaneko, R. Hatakeyama, "Liquid-Gas Interfacial Plasma for Formation of Novel Nano-Bio Materials" (Invited), International Congress on Plasma Physics 2008, Fukuoka, Japan, 2008年9月8日.

5. T. Kaneko and R. Hatakeyama, "DNA Nano Processing in Electrolyte Plasmas" (Invited), 18th Symposium of the Materials Research Society of Japan (International Symposium), Tokyo, Japan, 2007年12月7日.

〔図書〕(計3件)

1. T. Kaneko and R. Hatakeyama, "A Novel Charged Medium Consisting of Gas-Liquid Interfacial Plasmas", American Institute of Physics出版, 「New Developments in Nonlinear Plasma Physics」, pp. 258-271, 2009.

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称: クラスター単離装置, クラスター単離方法, 金属内包フラーレン又はフラーレン, ピーポッド構造, ピーポッド製造装置, ピーポッド製造方法及びN型半導体素子
発明者: 金子俊郎, 畠山力三, 笠間泰彦, 表研次

権利者: 同上

種類: 特許権

番号: 特願2009-046857

出願年月日: 2009年2月27日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ, 機関リポジトリ

<http://www.plasma.ecei.tohoku.ac.jp/>

<http://ir.library.tohoku.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

金子 俊郎 (KANEKO TOSHIRO)

東北大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号: 30312599

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし