

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654186

研究課題名(和文) 極限ナノ非平衡プラズマの生成と応用への挑戦

研究課題名(英文) Formation and application of non-equilibrium nanoscale plasma

研究代表者

畠山 力三 (Hatakeyama, Rikizo)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・名誉教授

研究者番号：00108474

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：サブマイクロスケールでの放電及び電気・光学特性の同時計測可能な溶液中針 平板放電実験系を確立した。また本装置により、金属針先端にナノカーボン物質であるカーボンナノチューブを塗布することで、ナノチューブ周辺にナノスケールの局所放電が生じることを明らかとした。また、溶液内でのナノスケールプラズマ初期生成機構に関して、放電初期の時間発展を精密に計測したところ、溶液内で気泡領域が生じる前に電子雪崩に伴う放電現象が生じている可能性を見出した。これはすなわちナノスケールプラズマの進展が、溶媒分子のイオン化に由来する新たな放電モデルにより説明できる可能性があることを示唆している。

研究成果の概要(英文)：Nanoscale plasma generation and measurement system has been developed based on a nanoscale metallic tip and planer discharge in liquid. It is revealed that the localized discharge can be observed on the surface of micrometer scale metallic tip where carbon nanotubes (diameter: 1 nm) are coated, indicating the nanoscale plasma generation may be realized around the nanotubes. The time evolution of initial nanoscale discharge is also systematically investigated, which reveals that the direct ionization model is found to be reasonable in the primary streamer propagation.

研究分野：プラズマ科学

キーワード：ナノスケールプラズマ ナノバイオ融合 新概念プラズマ 放電機構

1. 研究開始当初の背景

ナノ物質に関する研究は、ここ十年で爆発的に発展し、電子、材料、光学等あらゆる分野において活発な研究が展開されている。“物質”が10ナノメートル以下になることにより、構成している原子・分子の体積に対する表面積の割合(比表面積)が著しく増大するため、バルクの材料と比べ基礎物性に大きな違いが生じ、このことがナノ物質に共通する大きな特徴の一つとなっている。このような“物質”に対する研究展開に倣い我々は、荷電粒子の集合状態であるプラズマ“場”をナノスケール化することで、バルクのプラズマでは観測されない新たな非平衡物理・化学現象が発現する可能性があるという着想に至った。プラズマ場における表面は、プラズマ生成と消滅を司るプラズマシースに対応するため、コアプラズマに対するシース領域の比が増大するナノスケールプラズマでは、粒子及びエネルギー輸送等においてバルクプラズマとは異なる振る舞いが期待される。

この様に大きな可能性を秘めている、ナノスケールプラズマではあるが、プラズマをナノスケール化するという着眼は極めて独創的であり、世界中でも全く実現されていない。そこで我々は、現在がナノスケールプラズマ学理に関する基礎研究を開始する最適な時期と判断し、本研究課題に取り組んだ。

2. 研究の目的

本研究では、ナノスケールプラズマの実現と精密プラズマ計測を通じ、ナノスケールプラズマ学理の基盤構築を目指す。さらにナノスケールプラズマを利用した新規バイオ応用の開拓もその目的とする。プラズマをナノスケール化することで、体積に対する表面積の割合が著しく増加し、これに伴い通常のバルクプラズマで観測できない、新たな非平衡物理・化学現象の発現が期待される。さらに、ナノスケールプラズマを生体細胞に対して照射することで、ナノスケール局所細胞破壊を実証し、新たなバイオ・医療応用を開拓することを目的とする。

3. 研究の方法

本計画は3年間に亘って行うものである。まず最初に、ナノスケールプラズマ生成装置を製作し、ナノスケールプラズマの生成を実現する。次に、精密プラズマ計測を通じ、ナノスケールプラズマ特有の新規物理・化学現象を明らかにする。

4. 研究成果

(1) ナノスケールプラズマ生成手法の開発

極限ナノ非平衡プラズマ生成を実現するためには、プラズマ状態をナノスケール空間中に局在させる必要がある。つまり、ナノ空間中に十分な数の原子・分子を確保することが重要である。そこで、通常の気体中放電ではなく、より原子・分子密度の高い溶液中で

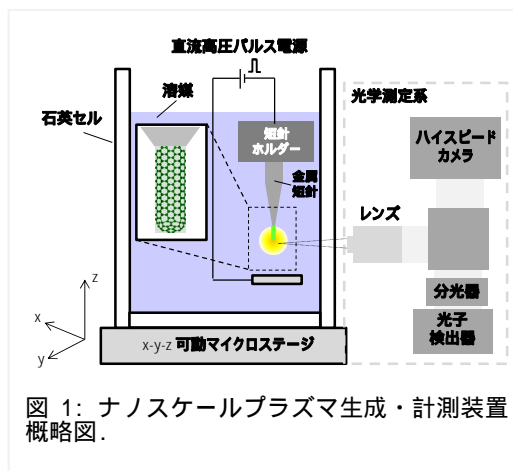


図1: ナノスケールプラズマ生成・計測装置概略図。

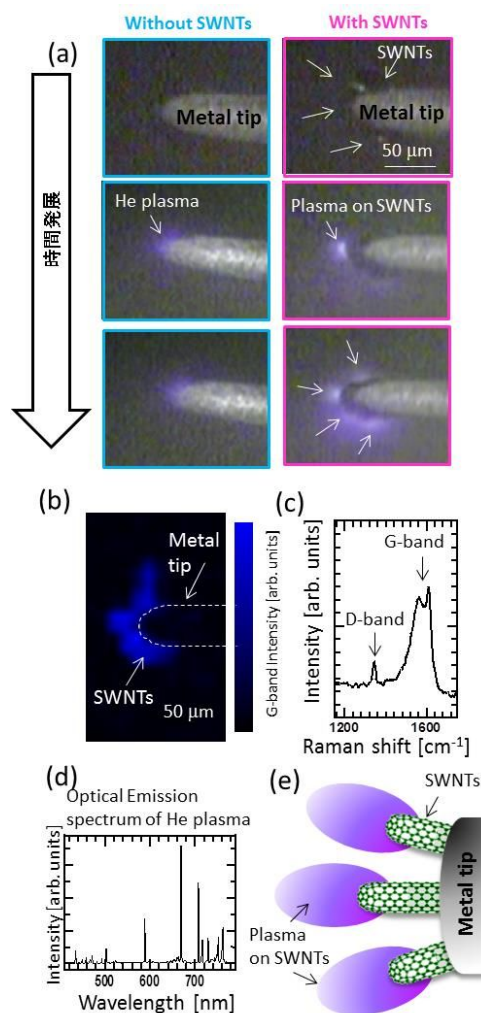


図2: (a)金属針先端でのHeプラズマの光学顕微鏡像に関するSWNTsの有無の比較。(b),(c)金属針先端に塗布したSWNTsの(b)ラマンマッピング像と(c)典型的なラマンスペクトル。(d)金属針先端での放電に関する発光スペクトル。(e)SWNTs塗布金属針先端での放電モデル図。

反応場とし、溶液中におけるプラズマ生成装置の製作、及び放電システムの確立を行った。その結果、針状の電極を使用し、高電圧パルスを加えることで、溶液中においてもプラ

ズマ生成が可能であることを確認した。また、放電波形、発光及びシャドウグラフ像をナノ秒分解能で時間発展計測可能なシステムを確立した (図 1)。

本研究では、ナノスケールでのプラズマ生成を実現するために、ナノ物質が放電触媒として作用することを期待している。そこで、この効果を実証するための実験を行った。なお今回の実験は、ナノ物質の放電触媒作用の有無評価が目的であるため、計測が容易である大気中において行った。針状電極の表面に炭素ナノ物質であるカーボンナノチューブを塗布し、カーボンナノチューブの有無に対する放電形態の変化を光学顕微鏡により観測した。その結果、カーボンナノチューブを針状電極に塗布することで微弱ストリーマ放電がカーボンナノチューブの周辺で頻繁に発生することを明らかとした (図 2)。この現象はカーボンナノチューブを塗布しない場合には観測されないことから、ナノ物質がプラズマ生成に対して放電触媒として効果的に作用することを示しているものである。今回の実験は大気中で行ったため、ナノチューブ周辺の微弱ストリーマ放電がミリメートルスケールに拡散していたが、上述の通り作製した溶液中での放電システムにカーボンナノチューブ触媒を利用することで、ナノスケールでの放電実現が期待できる。

(2) ナノスケールプラズマ計測

(1)で製作した液中放電装置を利用し、プラズマのナノスケール化を試みた。ナノスケールプラズマが発生した際の放電特性に関しては、これまで全く報告がなされておらず未知の領域と言える。従って、ナノスケールプラズマの放電信号が本装置で検知可能かを予測することが必要である。そこで、まずは放電特性のプラズマスケール依存性を測定した。放電スケールの制御は、針-平板電極における針先端の形状をミリメートルからマイクロメートルの範囲で制御することで実現した。その結果、放電スケールが減少するにつれて、放電開始電圧が線形的に低下していくことが判明した。さらに放電電流自体も減少していく傾向が明らかとなった。これらの特性からプラズマがナノスケール化した際の放電特性を予測すると、ナノスケール領域においても測定限界以上の放電電流が得られることが見込まれ、本システムにおいてナノスケールプラズマが生成された場合に、十分信号として取り出せることが明らかとなった。

次にプラズマのナノスケール化を実現するために、針-平板電極における針形状をナノスケール化することを試みた。具体的には(1)で原理実証したカーボンナノチューブ触媒を利用した方法である。針電極表面に直径数ナノメートルのカーボンナノチューブを誘電泳動塗布法により配向固着させ、先端にナノスケールの曲率をもつ針電極を実現し

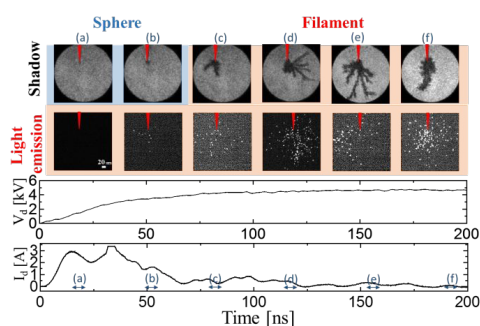


図 3: 一次ストリーマの典型的時間発展 (V_d : 放電電圧, I_d : 放電電流)。

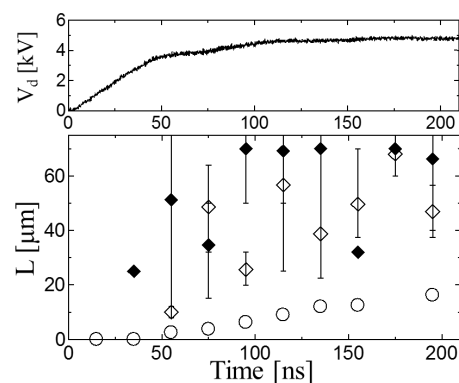


図 4: 放電領域の時間発展 (●: シャドウグラフ像中の球状領域, ○: シャドウグラフ像中のフィラメント領域, ◆: 発光像中のフィラメント領域, L: 放電長)。

た。この電極を用いて放電特性を測定したところ、カーボンナノチューブが無い場合に比べ、僅かではあるが放電開始電圧が低下する傾向にあることが判明した。

(3) ナノスケールプラズマの生成機構

上記の手法により確立した、ナノスケール針状電極を用いた純水中での放電に関して、詳細な放電機構解明に関する実験を行った。具体的には、ストリーマ放電が開始する低印加電圧条件下において、電子雪崩由来の発光像と液中内気泡生成由来のシャドウグラフ像の時間発展比較から、ナノスケールプラズマの進展機構解明を目指した (図 3)。その結果、シャドウグラフ像の広がり比べ、発光領域の拡大が明らかに早期に開始することが判明した (図 4)。このことは液中内において、気泡領域が生じる前に電子雪崩に伴う放電現象が生じている可能性を示唆している。すなわちナノスケールプラズマの進展が、溶媒分子のイオン化に由来する新たな放電モデルにより説明できる可能性があると言える。

上記の純水中での放電モデルをより一般化させるため、異なる溶媒下での同様の放電機構解明を行った。溶媒としては、生体応用を見据えて生理食塩水を用いた。その結果、

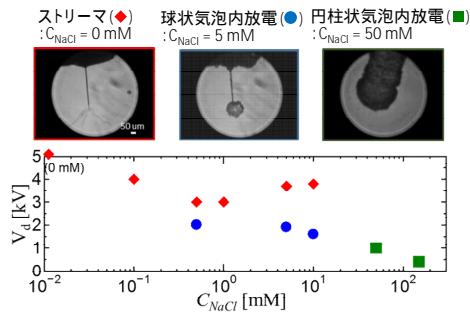


図 5: 食塩濃度に対する各放電形態の放電電圧 (生成確率 > 50 %). (ストリーマ, 球状気泡内放電, 円柱状気泡内放電).

純水の場合とは大きく異なり, ストリーマ放電が生じる電圧よりさらに低電圧下で電極全体が気泡領域で覆われ, 円柱状気泡内放電が生じることが分かった (図 5). また, 電極構造を針ワイヤー型構造から同軸型構造に変更し, 上記と同様の実験を行った結果, 同様の傾向が得られた. この結果は液中放電が針電極周辺に発生する局所的な電界にのみ支配されることを示唆している.

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 26 件)

R. Hatakeyama, T. Kato, Y. Li, and T. Kaneko, “Plasma Processing Based Synthesis of Functional Nanocarbons”, Plasma Chemistry and Plasma Processing, 査読有, Vol. 34, No. 3, pp. 377-402, 2014, DOI: 10.1007/s11090-014-9547-z.

Y. Abiko, T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, “Fabrication of Stable PN Junction Single-Walled Carbon Nanotube Thin Films by Position Selective Cs Plasma Irradiation Method”, Journal of Physics: Conference Series, 査読有, Vol. 518, pp. 012013-1-5, 2014, DOI: 10.1088/1742-6596/518/1/012013.

Y. F. Li, Q. Chen, K. Xu, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Synthesis of Graphene Nanosheets from Petroleum Asphalt by Pulsed Arc Discharge in Water”, Chemical Engineering Journal, 査読有, Vol. 215-216, pp. 45-49, 2013, DOI: 10.1016/j.cej.2012.09.123.

Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “C₅₉N Peapods Sensing the Temperature”, Sensors, 査読有, Vol. 13, No. 1, pp. 966-974, 2013, DOI: 10.3390/s130100966.

Y. F. Li, Y. Wang, S. M. Chen, H. F. Wang, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Electrical Transport Properties of Boron-Doped Single-Walled Carbon

Nanotubes”, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 113, No. 5, pp.054313-1-6, 2013, DOI: 10.1063/1.4790505.

T. Kaneko, S. Takahashi, and R. Hatakeyama, “Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes with Nanoparticles Using Gas-Liquid Interfacial Discharge Plasmas”, ECS Transactions, 査読有, Vol. 45, No. 31, pp. 21-26, 2013, DOI: 10.1149/04531.0021ecst.

Q. Chen, T. Kaneko, N. Matsuda, and R. Hatakeyama, “Potential Structure of Discharge Plasma inside Liquid Directly Measured by an Electrostatic Probe”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 102, No. 24, pp. 244105-1-4, 2013, DOI: 10.1063/1.4812199.

C. Moon, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Dynamics of Nonlinear Coupling between electron-Temperature-Gradient Mode and Drift-Wave Mode in Linear Magnetized”, Plasmas Physical Review Letters, 査読有, Vol. 111, No. 11, pp. 115001-1-4, 2013, DOI: 10.1103/PhysRevLett.111.115001.

T. Kato, M. Morikawa, H. Suzuki, B. Xu, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, “Catalyst-Free Growth of High-Quality Graphene by High-Temperature Plasma Reaction”, Nanoscience & Technology, 査読有, Vol. 1, No. 1, pp. 01-1-4, 2013.

K. Xu, Y. Li, F. Yang, W. Yang, L. Zhang, C. Xu, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Controllable Synthesis of Single and Double-Walled Carbon Nanotubes from Petroleum Coke and Their Application to Solar Cells”, Carbon, 査読有, Vol. 68, pp. 511-519, 2013.

S. C. Cho, T. Kaneko, H. Ishida, and R. Hatakeyama, “Control of C₆₀ Behavior for High Yield Synthesis of N@C₆₀ in RF-Plasma”, Transactions of the Materials Research Society of Japan, 査読有, Vol. 37, No. 2, pp. 169-172, 2012, J-GLOBAL ID : 201202207011418784.

Q. Chen, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Reductants in Gold Nanoparticle Synthesis Using Gas-Liquid Interfacial Discharge Plasmas”, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 5, No. 8, pp. 086201-1-3, 2012, DOI: 10.1143/APEX.5.086201.

Y. F. Li, S. Kodama, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, Performance Enhancement of Solar Cells Based on Single-Walled Carbon Nanotubes by Au Nanoparticles Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 101, No. 8, pp. 083901-1-3, 2012, DOI: 10.1063/1.4739427.

Q. Chen, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Synthesis of Superfine Ethanol-Soluble CoO Nanoparticles via Discharge Plasma in Liquid", Applied Physics Express, 査読有, Vol. 5, No. 9, pp. 096201-1-3, 2012, DOI: 10.1143/APEX.5.096201.

T. Kato and R. Hatakeyama, "Site- and Alignment-Controlled Growth of Graphene Nanoribbons from Nickel Nanobars", Nature Nanotechnology, 査読有, Vol. 7, No. 10, pp. 651-656, 2012, DOI:10.1038/nnano.2012.145.

T. Kato and R. Hatakeyama, "Direct Growth of Doping-Density-Controlled Hexagonal Graphene on SiO₂ Substrate by Rapid-Heating Plasma CVD", ACS Nano, 査読有, Vol.6, No.10, pp.8508-8515, 2012, DOI:10.1021/nn302290z.

H. Okada, T. Komuro, T. Sakai, Y. Matsuo, Y. Ono, K. Omote, K. Yokoo, K. Kawachi, Y. Kasama, S. Ono, R. Hatakeyama, T. Kaneko, and H. Tobita, "Preparation of Endohedral Fullerene Containing Lithium (Li@C₆₀) and Isolation as Pure Hexafluorophosphate Salt ([Li+@C₆₀][PF₆]⁻)", RSC Advances, 査読有, Vol. 2, No. 28, pp. 10624-10631, 2012, DOI: 10.1039/C2RA21244G.

T. Kaneko and R. Hatakeyama, "Creation of Nanoparticle-Nanotube Conjugates for Life-Science Application Using Gas-Liquid Interfacial Plasmas", Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 51, No. 11, pp.11PJ03-1-6, 2012, DOI:10.1143/JJAP.51.11PJ03.

T. Kaneko, S. Takahashi, and R. Hatakeyama, "Control of Nanoparticle Synthesis Using Physical and Chemical Dynamics of Gas-Liquid Interfacial Non-Equilibrium Plasmas", Plasma Physics and Controlled Fusion, 査読有, Vol. 54, No. 12, pp. 124027-1-6, 2012, DOI: 10.1088/0741-3335/54/12/124027.

[学会発表](計 112 件)

R. Hatakeyama, T. Akama, T. Kato, and T. Kaneko, "Novel-Concept Solar Cells Using Plasma-Functionalized SWNTs Thin Films", The 5th International Symposium on Plasma Nanoscience (iPlasmaNano-V), 2014. 10.01, Málaga (Spain).

T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Plasma-Assisted Non-Equilibrium Reaction for Growth of High Quality Graphene and Graphene Nanoribbon", 8th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-8), 31st

Symposium on Plasma Processing (SPP-31), 2014.02.04, Fukuoka International Congress Center (Fukuoka).

R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko, "Plasma-Processed Control of Graphene Nanostructures and Transport Properties", The 9th EU-Japan Joint Symposium on Plasma Processing (JSPP2014), 2014.01.20, Bohinj Park ECO Hotel (Slovenia).

R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko, "Plasma Applied Nanocarbon Nano-Science and Technology", International Conference on Plasma Science and Applications (ICPSA 2013), 2013.12.04, Nanyang Technological University (Singapore).

T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Bottom-Up Growth of Graphene Nanoribbon by Advanced Plasma Processing", International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013), 2013.11.18, Busan (Korea).

T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Novel Plasma Catalytic Reaction for Structural-Controlled Growth of Graphene and Graphene Nanoribbon", 66th Annual Gaseous Electronics Conference, 2013.10.04, Princeton (USA).

R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko, "Powerful Plasma Processing in Growth and Functionalization of Graphene and CNTs", The 4th International Symposium on Plasma Nanoscience (iPlasma Nano-IV), 2013.08.26, Asilomar (USA).

T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Advanced Plasma Processing for Controlled Growth of Graphene Nanoribbon", The 4th International Symposium on Plasma Nanoscience (iPlasma Nano-IV), 2013.08.26, Asilomar (USA).

R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko, "Plasma Processing Based Nanoscience and Nanocarbon Applications", International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC), 2013.08.09, (Australia).

R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko, "Nanocarbon-Nanoscience Oriented Non-Equilibrium Plasma Control", The 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), 2013.07.18, Makuhari Messe (Chiba).

T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Direct Fabrication and Integration of Graphene Nanoribbon Transistors",

2013 Korean-Japan Joint Workshop on Semiconductor Physics and Technology - Graphene and Related Materials, 2013.04.24, Daejeon (Korea).

T. Kaneko, S. Takahashi, and T. Kato, "Synthesis of Nanocarbon-Nanoparticle Conjugate using Gas-Liquid Interfacial Non-Equilibrium Plasmas", First International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-1), 2013.03.07, Shibaura Institute of Technology (Tokyo).

T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Growth and Functionalization of Graphene and Graphene Nanoribbon by Advanced Plasma Technology", 2013 Workshop on Plasma & Nano Technology, 2013.01.29, Chuncheon (Korea).

R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko, "Structure-Controlled Synthesis of Fullerenes and Carbon Nanotubes Using Plasma Technology", 2013 Workshop on Plasma & Nano Technology, 2013.01.28, Chuncheon (Korea).

T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Growth and Integration of Graphene Nanoribbon by Rapid-Heating Plasma Chemical Vapor Deposition", The Second International Conference on Small Science (ICSS 2012), 2012.12.18, Orlando (USA).

T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Controllable Growth of Graphene Nanoribbon by Advanced Plasma Chemical Vapor Deposition", 2nd International Conference on Nanotek and Expo, 2012.12.03, Philadelphia (USA).

T. Kaneko, Q. Chen, R. Hatakeyama, "Biocompatible Nanocomposites Synthesized by Gas-Liquid Phases Plasmas", AVS 59th International Symposium & Exhibition, Tampa Convention Center, 2012.10.29, Florida (USA).

T. Kaneko, Q. Chen, S. Takahashi, and R. Hatakeyama, "Control of Nanoparticle Synthesis Using Physical and Chemical Dynamics of Gas-Liquid Interfacial Non-Equilibrium Plasmas", 39th European Physical Society Conference on Plasma Physics and 16th International Congress on Plasma Physics, 2012.07.04, Stockholm (Sweden).

T. Kaneko, Q. Chen, and R. Hatakeyama, "Controlled Functionalization of Carbon Nanotubes with Nanoparticles Using Gas-Liquid Interfacial Discharge Plasmas", The Spring 221st ECS

(Electrochemical Society) Meeting, 2012.05.08, Seattle (USA).

T. Kaneko and R. Hatakeyama, "Creation of Novel Nano-Bio Conjugate Using Gas-Liquid Phases Plasmas", 2012 MRS (Material Research Society) Spring Meeting & Exhibit, 2012.04.12, San Francisco (USA).

〔図書〕(計7件)

T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Direct growth of Graphene and Graphene Nanoribbon on an Insulating Substrate by Rapid-Heating Plasma CVD", 『Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes』, Springer, pp. 37-52, 2015.

R. Hatakeyama, T. Kato, Y. F. Li, and T. Kaneko, "Plasma Doping Processes for CNT Devices", 『Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes』, Springer, pp. 143-164, 2015.

〔産業財産権〕

○出願状況(計2件)

名称：グラフェン構造体及びそれを用いた半導体装置並びにそれらの製造方法

発明者：畠山 力三, 加藤 俊顕

権利者：同上

種類：特許権

番号：特願 2011 - 264157

出願年月日：2012.12.28(優先権出願日)

国内外の別：国内

〔その他〕

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

畠山 力三 (HATAKEYAMA, Rikizo)

東北大学・大学院工学研究科・名誉教授

研究者番号：00108474

(2)研究分担者

金子 俊郎 (KANEKO, Toshiro)

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：30312599

加藤 俊顕 (KATO, Toshiaki)

東北大学・大学院工学研究科・講師

研究者番号：20502082