

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2013

課題番号：23654199

研究課題名(和文)液滴ジェットプラズマによる熱脆弱フラーレン配列制御への挑戦

研究課題名(英文)Challenge to arrangement control of heat-fragile fullerene by droplet jet plasma

研究代表者

金子 俊郎 (KANEKO, TOSHIRO)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30312599

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円、(間接経費) 840,000円

研究成果の概要(和文)：熱脆弱性の窒素原子内包フラーレン(N@C60)の配列制御を目的として、液滴ジェットプラズマを用いてカーボンナノチューブ(CNT)に挿入する実験を行った。まず、空のC60をトルエンに溶解させ、プラズマ化してCNTに照射することによって、C60イオンをCNTへ挿入することに成功した。そこで同様に、高濃度のN@C60をCNTへ照射したが、CNT中でN@C60の存在は確認できなかった。N@C60に対する紫外線の効果を調べたところ、紫外線の照射時間に比例してN@C60が分解されることが明らかとなり、プラズマからの紫外線によるN@C60の不安定化がCNT内にN@C60が存在しない原因であることを特定した。

研究成果の概要(英文)：For the purpose of arrangement control of heat-fragile nitrogen-atom endohedral fullerene (N@C60), we have performed the encapsulation of N@C60 into carbon nanotube (CNT) using a droplet jet plasma. First, we dissolved empty C60 in toluene and irradiated the C60 to CNT using the plasma. As a result, we have been successful in encapsulating the C60 ions into CNT. Second, highly-concentrated N@C60 was irradiated to CNT in the same way as C60, however, N@C60 cannot be detected in CNT. By investigating the effect of ultraviolet light (UV) on N@C60, it is found that the N@C60 was decomposed by the UV in proportion to the UV irradiation time, and therefore, we have identified the causation of absence of N@C60 in CNT as the instability of N@C60 by the irradiation of UV emitted from the plasma.

研究分野：数物系科学

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：ジェットプラズマ 内包フラーレン ナノチューブ イオン照射 量子コンピュータ 配列制御

### 1. 研究開始当初の背景

現在、電子デバイスの超高集積化に伴う消費電力の爆発的増大が問題となっており、その解決策として、演算中に本質的に電力を消費しない「量子コンピュータ」が注目を集め、様々な方式が提案されている。その中でも特に、フラーレン  $C_{60}$  の内部中空領域に窒素原子を内包した“窒素原子内包フラーレン ( $N@C_{60}$ )”は、他の方式と異なり集積化が可能であることから、量子コンピュータ素子(量子ビット)として最も有力な物質であるといわれている。

この  $N@C_{60}$  を用いて量子演算させるためには、 $N@C_{60}$  を直線状にナノメートルオーダーの間隔で、精密かつ自在に配列制御する必要がある。その一つの方法として、フラーレン直径と同程度の内径を有する“カーボンナノチューブ (CNT)”を活用し、 $N@C_{60}$  を CNT に挿入することで配列制御が実現できると考えられる。しかしながら、 $N@C_{60}$  は熱的に脆弱であり、 $200^{\circ}\text{C}$  以上で内部の窒素が脱離してしまうことが報告されているため、フラーレンを  $400^{\circ}\text{C}$  以上で昇華させて熱拡散により CNT に挿入する“熱拡散法”が使用できない。従って、 $N@C_{60}$  を CNT に挿入する手法として、“熱拡散”とは異なる、 $N@C_{60}$  を破壊せずに CNT に挿入できる手法が求められている。

### 2. 研究の目的

以上の研究背景のもとに、本研究では、量子コンピュータ素子として注目を集めている窒素原子内包フラーレン ( $N@C_{60}$ ) のナノメートルオーダーの配列制御を実現することを目的として、 $N@C_{60}$  をカーボンナノチューブ (CNT) に内包させる手法を開発する。

このとき、 $N@C_{60}$  の熱的脆弱性の問題から使用不可能な従来の熱拡散法に代わり、プラズマ中でイオン化させた  $N@C_{60}$  を電場で加速して CNT に照射する“プラズマイオン照射法”を採用し、さらに、プラズマ中での温度上昇を抑制するため、 $N@C_{60}$  のまわりを液滴で保護することで低温を保ちながら CNT 内部に挿入するという全く新しい手法を開発することを目的としている。

### 3. 研究の方法

本研究では、まず窒素内包フラーレン  $N@C_{60}$  を高効率で合成するために、フラーレンを変成させる紫外線を放射する窒素分子ラジカルを生成せずに、 $C_{60}$  への窒素内包に寄与する窒素分子イオンを効率よく生成できるエネルギー制御型電子ビーム発生装置を開発し、高純度の  $N@C_{60}$  の合成を行う。

その合成した  $N@C_{60}$  を高速液体クロマトグラフィ法によって純度(空の  $C_{60}$  濃度に対する  $N@C_{60}$  濃度の比)を 20% 以上に濃縮し、液滴ジェットプラズマ中に導入する。

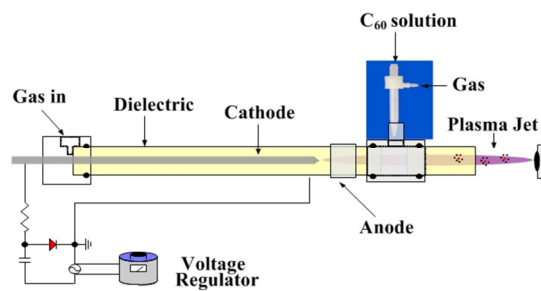


図 1: 液滴ジェットプラズマ装置図。

高濃度の  $N@C_{60}$  を CNT に挿入する「液滴ジェットプラズマ装置」を図 1 示す。大気圧プラズマジェットを生成し、そこにトルエンに溶解させた  $C_{60}$  および  $N@C_{60}$  を導入することによって、 $C_{60}$  および  $N@C_{60}$  イオンが生成され、CNT が塗布された基板に向かって加速・照射され、CNT 内部に挿入される。CNT に照射された  $N@C_{60}$  および  $C_{60}$  は、ラマン分光装置、電子スピン共鳴装置を用いて分析する。

### 4. 研究成果

$N@C_{60}$  の量子効果デバイスへの応用を目指した  $N@C_{60}$  のカーボンナノチューブ (CNT) 内部への挿入実験を行った。図 2(a) に CNT への  $N@C_{60}$  挿入のモデル図を示す。プラズマ中に導入された  $N@C_{60}$  は負イオンを形成するため、CNT が塗布された基板に正電位 ( $V_{\text{CNT}}$ ) を印加することによって、 $N@C_{60}$

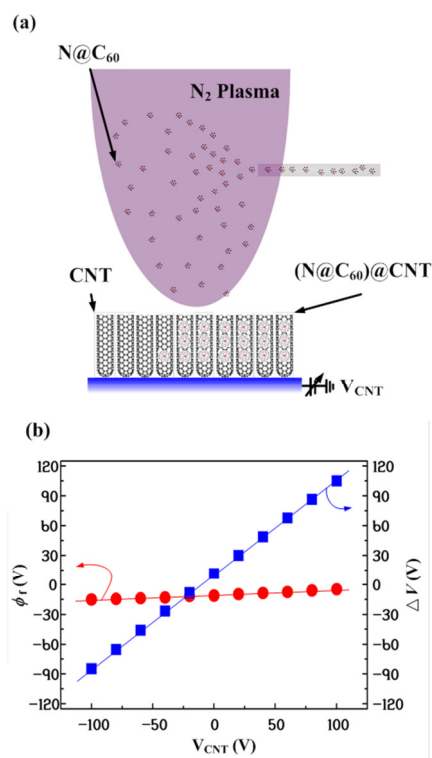


図 2: (a)  $N@C_{60}$  の CNT への挿入モデル図。(b) CNT 基板への印加電位  $V_{\text{CNT}}$  制御によるプラズマ浮遊電位  $\phi_f$  との電位差の変化。

を加速して CNT に照射することができ、その結果 CNT 内部に挿入される。図 2(b)に  $V_{CNT}$  を変化させた時のプラズマジェット中の浮遊電位  $\phi_f$  を示す。  $V_{CNT}$  により浮遊電位は若干変化するが、  $V_{CNT}$  の変化が大きいため、浮遊電位と  $V_{CNT}$  との電位差が生じ、その電位差で  $N@C_{60}$  が加速され、 CNT に照射されることが分かる。

図 3(a) は、液滴ジェットプラズマ装置を用いて  $N@C_{60}$  の代わりに  $C_{60}$  を照射した CNT のラマンスペクトルを測定した結果である。なお、  $C_{60}$  を照射した CNT は表面を十分に洗浄している。正の  $V_{CNT}$  を印加することによって、  $C_{60}$  由来の  $A_g(2)$  mode のピークが観測された。 CNT 表面の  $C_{60}$  は全て除去されているため、このピークは CNT 内部に挿入された  $C_{60}$  によるものである。従って、液滴ジェットプラズマを用いることによって、  $C_{60}$  を CNT 内部に挿入することに成功したといえる。このときの  $A_g(2)$  mode のピークの  $V_{CNT}$  依存性を測定した結果を図 3(b) に示す。  $V_{CNT} = +20V$  で最大値を示し、  $V_{CNT}$  をさらに増加させると次第に減少していくことが分かった。これは、高エネルギーで  $C_{60}$  を照射することで、  $C_{60}$  および CNT が破壊されていくことに起因していると考えられる。

次に、  $N@C_{60}$  を同様にトルエンに溶解させて、液滴ジェットプラズマを用いて、 CNT に照射した。照射した CNT のラマンスペクトルを測定したところ、  $C_{60}$  を示す  $A_g(2)$  mode のピークは観測されたが、電子スピン

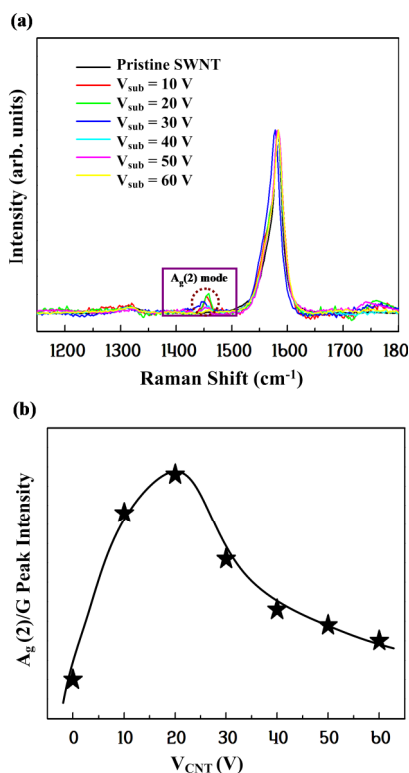


図 3: (a) フラール照射したカーボンナノチューブのラマンスペクトルの基板電位  $V_{CNT}$  依存性. (b)  $A_g(2)$  ピーク強度の基板電位  $V_{CNT}$  依存性

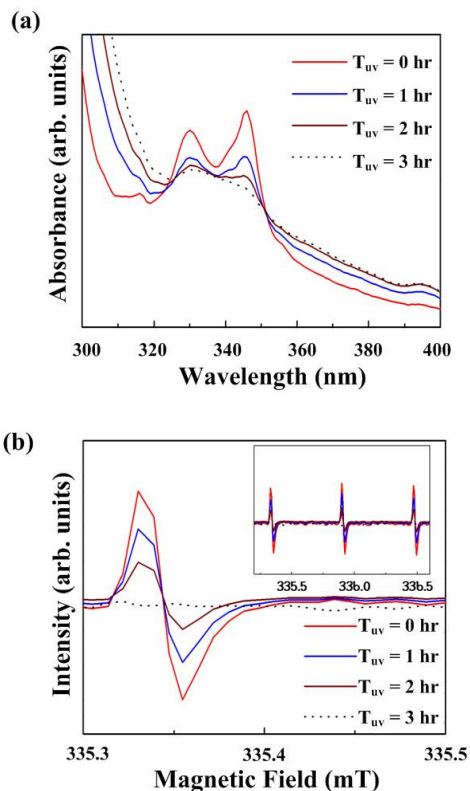


図 4: (a) 紫外・可視光吸収スペクトルおよび (b) 電子スピン共鳴スペクトルの紫外線照射時間  $T_{uv}$  依存性.

共鳴装置 (ESR) で調べたところ、  $N@C_{60}$  に相当する信号は極めて小さかった。

この原因を解明するために、合成した  $N@C_{60}$  の安定性に関して調べた。純度を 20% 以上に濃縮した  $N@C_{60}$  の紫外・可視光吸収 (UV-Vis) スペクトルを測定した。その結果を図 4 に示す。濃縮されて  $N@C_{60}$  の純度が高まるに従って、図 4(a) のように空のフラールとは異なる二つの新たなピークが観測された。さらに、これらの二つのピークは短波長の紫外線照射 (照射時間:  $T_{uv}$ ) により、次第に減少することが分かった。このとき、電子スピン共鳴装置 (ESR) により  $N@C_{60}$  の密度を測定したところ、図 4(b) に示すように、紫外線照射によって ESR ピーク強度が減少し、  $N@C_{60}$  が破壊されていることが明らかになっており、この結果と比較することで UV-Vis スペクトルの二つのピークは  $N@C_{60}$  に関係した新たな物性を示しているといえる。すなわち、紫外・可視吸収分光装置で  $N@C_{60}$  の物性評価が可能となるとともに、紫外線による  $N@C_{60}$  の不安定化 (破壊) を容易に測定できることが分かった。

今後、  $N@C_{60}$  を破壊させずに CNT に挿入するためには、プラズマジェットのガスを変化させて紫外線を生じにくくすることや、  $N@C_{60}$  の導入位置をプラズマ生成部から離すことによって紫外線の影響を少なくする必要がある。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 9 件)

- ① 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
- ② 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
- ③ Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama: “C<sub>59</sub>N Peapods Sensing the Temperature”, *Sensors*, 査読有, Vol. 13, No. 1, 966-974, 2013. DOI: 10.3390/s130100966
- ④ 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@C<sub>60</sub>) and Isolation as Pure Hexafluorophosphate Salt ([Li+@C<sub>60</sub>][PF<sub>6</sub>-])”, *RSC Advances*, 査読有, Vol. 2, No. 28, pp. 10624-10631, 2012. DOI: 10.1039/C2RA21244G
- ⑤ S. C. Cho, T. Kaneko, H. Ishida, and R. Hatakeyama: “Control of C<sub>60</sub> Behavior for High Yield Synthesis of N@C<sub>60</sub> in RF-Plasma”, *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, 査読有, Vol. 37, No. 2, pp.169-172, 2012. DOI: 10.14723/tmrj.37.169
- ⑥ S. C. Cho, T. Kaneko, H. Ishida, and R. Hatakeyama: “Highly Efficient Synthesis of Nitrogen-Atom Endohedral Fullerene by Controlling Plasma Ion Behaviors”, *Applied Physics Express*, 査読有, Vol. 5, No. 2, pp. 026202-1-3, 2012. DOI: 10.1143/APEX.5.026202
- ⑦ Q. Chen, T. Kaneko, and R. Hatakeyama: “Characterization of Pulse-Driven Gas-Liquid Interfacial Discharge Plasmas and Application to Synthesis of Gold Nanoparticle-DNA Encapsulated Carbon Nanotubes”, *Current Applied Physics*, 査読有, Vol. 11, No. 5, pp. S63-S66, 2011. DOI: 10.1016/j.cap.2011.05.022

- ⑧ N. T. Cuong, M. Otani, Y. Iizumi, T. Okazaki, G. Rotas, N. Tagmatarchis, Y. F. Li, T. Kaneko, R. Hatakeyama, and S. Okada: “Origin of the n-Type Transport Behavior of Azafullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Applied Physics Letters*, 査読有, Vol. 99, No. 5, pp. 053105-1-3, 2011. DOI: 10.1063/1.3619828
- ⑨ Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama: “Electrical Transport Properties of C<sub>59</sub>N Azafullerene Encapsulated Double-Walled Carbon Nanotube”, *Open Journal of Microphysics*, 査読有, Vol. 1, No. 2, pp. 23-27, 2011. DOI: 10.4236/ojm.2011.12004

[学会発表] (計 20 件)

- ① 金子 俊郎, 加藤 俊顕: “非平衡プラズマプロセスによる新機能性ナノカーボンバイオ複合物質創製”, *グリーンプロセスインキュベーションコンソーシアム特別講演*, 宮城県, 仙台市, 2014.2.25.
- ② T. Kaneko, S. Takahashi, and T. Kato: “Structure Controlled Nanoparticle Conjugates Synthesized by Gas-Liquid Interfacial Plasmas”, *The 8th International Conference on Advanced Materials (THERMEC 2013)*, Las Vegas, USA, 2013.12.4.
- ③ R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko: “Plasma Applied Nanocarbon Nano-Science and -Technology”, *International Conference on Plasma Science and Applications (ICPSA 2013)*, Singapore, Singapore, 2013.12.4.
- ④ T. Kaneko: “Gas-Liquid Interfacial Non-Equilibrium Plasmas for Structure Controlled Nanoparticles”, *55th Annual Meeting, APS Division of Plasma Physics*, Denver, Colorado, USA, 2013.11.14.
- ⑤ T. Kaneko, S. C. Cho and R. Hatakeyama: “UV Absorption of High-Purity Nitrogen Endohedral Fullerene Synthesized by Electron-Beam Plasma”, *応用物理学会・MRS 合同シンポジウム*, 京都府, 京田辺市, 2013.9.17.
- ⑥ R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko: “Plasma Processing Based Nanoscience and Nanocarbon Applications”, *International Symposium on Plasma Chemistry (ISPC)*, Cairns, Australia, 2013.8.9.
- ⑦ R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko: “Nanocarbon-Nanoscience Oriented Non-Equilibrium Plasma Control”, *The 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12)*, Chiba, Japan, 2013.7.18.
- ⑧ T. Kaneko: “Plasma Structure Control

- and New-Concept Plasma Process for Novel Nano-Bio Materials”, The 12th Asia Pacific Physics Conference (APPC12), Chiba, Japan, 2013.7.15.
- ⑨ 金子 俊郎: “ナノバイオ融合プラズマプロセスにみる非平衡性と新機能材料創成”, 第1回自然科学研究機構 コロキウム, 神奈川県, 箱根町, 2013.2.6.
- ⑩ S. C. Cho, R. Hatakeyama, T. Kaneko: “Control of Plasma Potential and Fullerene Clustering for High Yield Synthesis of Nitrogen Endohedral Fullerene”, 5th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials (ISPlasma2013), Nagoya, Aichi, 2013.1.28.
- ⑪ R. Hatakeyama, T. Kato, and T. Kaneko: “Structure-Controlled Synthesis of Fullerenes and Carbon Nanotubes Using Plasma Technology”, 2013 Workshop on Plasma & Nano Technology, Chuncheon, Korea, 2013.1.28.
- ⑫ S. C. Cho, R. Hatakeyama, T. Kaneko: “High Purity Nitrogen Atom Endohedral Fullerenes Synthesized by High Power RF Plasma under the Control of Plasma Potential”, 第73回応用物理学会学術講演会, 愛媛県, 松山市, 2012.9.11.
- ⑬ S. C. Cho, R. Hatakeyama, T. Kaneko: “Enhancement of nitrogen encapsulation into fullerene under control of plasma potential”, 第43回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 宮城県, 仙台市, 2012.9.5.
- ⑭ S. C. Cho, T. Kaneko, H. Ishida, R. Hatakeyama: “Control of Plasma Potential for High Yield Synthesis of N@C<sub>60</sub> in RF Plasma and Properties of N@C<sub>60</sub> Under the UV-irradiation”, International Union of Materials Research Societies - International Conference on Electronic Materials 2012, Yokohama, Kanagawa, 2012.9.23.
- ⑮ 金子 俊郎, 梶山 力三: “イオン液体を用いたプラズマプロセス”, 平成24年イオン液体研究会「新しいイオン液体研究の潮流」, 東京都, 小金井市, 2012.5.25.
- ⑯ S. C. Cho, T. Kaneko, and R. Hatakeyama: “Control of C<sub>60</sub> Behavior for High Yield Synthesis of N@C<sub>60</sub> in RF Plasma”, 21st Academic Symposium of MRS-Japan 2011, 神奈川県, 横浜市, 2011.12.19.
- ⑰ 趙 順天, 金子 俊郎, 梶山 力三: “プラズマイオン制御照射により合成された高純度窒素内包フラーレンの光学的特性”, Plasma Conference 2011 (プラズマ・核融合学会第28回年会/応用物理学会第29回プラズマプロセッシング研究会/日本物理学会(領域2)2011年秋季大会), 石川県, 金沢市, 2011.11.22.
- ⑱ S. C. Cho, T. Kaneko, and R. Hatakeyama: “Properties of Nitrogen-Atom Endohedral Fullerene Efficiently Synthesized Using Controlled Radio-Frequency Discharge Plasma” 24th International Microprocesses and Nanotechnology Conference, 京都市, 京都府, 2011.10.24.
- ⑲ S. C. Cho, T. Kaneko, and R. Hatakeyama: “Effects of Ion Irradiation Energy on the Synthesis of High Yield Nitrogen Atom Endohedral Fullerene with Controlling Pressures”, 平成23年秋季第72回応用物理学会学術講演会, 山形県, 山形市, 2011.8.29.
- ⑳ T. Nagai, T. Kaneko, H. Ishida, and R. Hatakeyama: “Measurement of Ionization Cross Section of Lithium Endohedral Fullerene for Plasma Separation Method”, 平成23年度電気関係学会東北支部連合大会, 宮城県, 仙台市, 2011.8.25.

[図書] (計1件)

- ① 金子 俊郎, 梶山 力三, 他, シーエムシー出版, 「フラーレン誘導体・内包技術の最前線」, 2014年, 143-150 ページ

[産業財産権]

○出願状況 (計2件)

名称: 窒素内包フラーレンの製造装置、及び、製造方法

発明者: 梶山 力三, 金子 俊郎, 趙 順天, 笠間 泰彦

権利者: 国立大学法人東北大学, 笠間 泰彦

種類: 特許

番号: 特願 2011-111890

出願年月日: 2011.5.18

国内外の別: 国内

名称: ニッケル内包フラーレンの製造方法、及び、製造装置

発明者: 金子 俊郎, 梶山 力三, 笠間 泰彦

権利者: 国立大学法人東北大学, 笠間 泰彦

種類: 特許

番号: 特願 2011-174235

出願年月日: 2011.8.9

国内外の別: 国内

[その他]

ホームページ

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

機関リポジトリ

<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・教授

研究者番号：30312599

(2) 研究分担者

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

李 永峰 (LI YONGFENG)

東北大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：40400296

(3) 連携研究者

なし