

平成21年4月6日現在

研究種目：基盤研究（S）

研究期間：2006～2010

課題番号：18104011

研究課題名（和文）革新的プラズマ理工学応用による炭素起源ナノバイオ研究未踏領域の開拓

研究課題名（英文）Exploitation of Untrodden Field of Carbon-Based Nano-Bio Research Using Innovative Plasma Technology

研究代表者

畠山 カ三（HATAKEYAMA RIKIZO）

東北大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00108474

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：炭素ナノバイオ、内包チューブ、ナノ pn 接合、内包 C60、DNA・コロイド

1. 研究計画の概要

ナノスコピックプラズマプロセス制御の第一段階として、拡散プラズマ化学気相堆積（CVD）法により単独・孤立垂直配向単層カーボンナノチューブ（SWNT）を生成する。次に、アルカリ—ハロゲン、原子内包 C₆₀ を含む準ペアフラーレンイオン等の斬新な異種イオン気体プラズマ、及び DNA、イオン液体、コロイド溶液中電解質プラズマを発生し、この元になる空の SWNT に対して、超分子イオンをも含むプラズマイオン照射法を駆使することにより、電子ドナー・アクセプターの pn 接合構造内包 SWNT、強磁性金属内包 SWNT、及び DNA 内包 SWNT、イオン液体内包 SWNT、コロイド内包 SWNT を創製する。また、当初計画には無かった二層カーボンナノチューブ（DWNT）を新たに対象とすることを発想して同様のプロセスを実践し、各種内包 DWNT を創製する。最後に、それらの電気・磁気・光学特性の測定を通して、1次元伝導性、半導体・ダイオード特性、スピン・磁性、超伝導特性、発光及び光応答性、分子認識性等の炭素起源ナノバイオチューブ特有の新しい物性が発現することを明らかにする。

2. 研究の進捗状況

(1) 空の高品質SWNTの成長・合成：拡散プラズマCVDにより合成される単独・孤立垂直配向SWNTの成長機構を、エッチングの入射イオンエネルギー依存とその因子の特定（原子状水素）の観点から解明できたと共に、SWNTからの発光増強現象を発見した。更に、SWNTの構造制御に向けて広範囲気圧下プラズマCVDにおいてその直径の変化を

観測できたと共に、非磁性金属触媒によるSWNTの成長に道を拓いた。

(2) 新規プラズマの生成とイオン照射実験：

アルカリ—ハロゲン、準ペアフラーレンイオン、Ca、Feプラズマ、更にDNA電解質プラズマの生成に成功し、基板バイアス法を駆使して原子・分子を内包(@)する実験を徹底し、Cs@SWNT、I@SWNT、C₆₀@SWNT、(Cs/C₆₀)@SWNT、(Cs/I)@SWNTに加え、Cs@DWNT、Ca@SWNT、Fe@SWNT、C₆₀@DWNT、C₇₀@DWNT、C₈₄@DWNT、C₅₉N@SWNT、DNA@SWNT、DNA@DWNT創製を実現すると共に、(Li@C₆₀)@SWNT創製を達成した。また、内包原子とSWNT間の局所電荷移動がSTM測定により実証された。

(3) 内包SWNT/DWNTの評価・新物性発現：上記内包SWNT/DWNTを電界効果トランジスタ（FET）配位で電気特性を測定した結果、I@SWNTはp型半導体伝導を著しく増強する一方、Ca@SWNT及びC₅₉N@SWNTにおいては強固なn型伝導が観測され、シトシンとグアニン内包のC₃₀DNA@SWNTとG₃₀DNA@SWNTは各々増強されたp型とn型伝導を示した。(Li@C₆₀)@SWNTでは両極性伝導の傾向が見られ、C₆₀@DWNTでは室温動作の高性能負性微分抵抗特性が発見された。Fe@SWNTはn型伝導を示したと共に、強磁性・超常磁性を併せ持つ可能性があることが判明した。大気安定ナノpn接合ダイオードの(Cs/I)@SWNTと(Cs/C₆₀)@SWNTの特性は、トンネル電流等の量子効果の点で異なることが判明

し、 C_{60} @SWNTでは紫外可視域の光照射に反応する光誘起電子輸送現象が発見された。

(4) 新概念電解質プラズマの導入： ナノバイオ融合に有用な正と負の分子イオンのみから成るイオン液体中で基板バイアス法を適用し、負イオン液体内包SWNTは増強されたp型、正イオン液体内包SWNTはn型半導体特性を有することを実証した。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 先ず、DWNTも本計画に新たに選取し成果を得た。次に、初(平成18)年度の新アルカリ-ハロゲンプラズマ源開発とイオン照射実験が予想以上に早く進行したので、そのプラズマ源にフェロセン導入等の改良をし鉄プラズマを生成してイオン照射実験を行った結果、当初平成21年度に予定されていたコロイド溶液電解質プラズマ中のイオン照射による強磁性原子内包SWNTの創製と磁気特性測定を先取り実施できることになり、上記のようにFe@SWNTの磁性半導体としての可能性をいち早く示すことができた。これにより、空のSWNT合成の触媒として現在使用している磁性金属(Fe)はFe@SWNTの物性評価を不正確にするので、Au等の非磁性金属触媒による高品質SWNTの成長・合成の実験課題を新たに掲げ、既に有望な成果が得られている。

一方、新アルカリ-ハロゲンと新アルカリ-フラーレンプラズマに対して相補性を有する準ペアフラーレンイオンプラズマ [$C_{59}N^+$ 、 $(Li@C_{60})^+$ 、 C_{60}^- 、 C_{70}^- 、 C_{84}^- の組み合わせ] 源を新たに開拓し、これを用いて $C_{59}N$ @SWNT 及び $(Li@C_{60})$ @SWNT 等の新物質を創製することができた。また、予想を超えた内包SWNT/DWNTの新物性に関しては、ドーパントコンビネーションによる大気安定ナノpn接合ダイオード特性の差異、磁性半導体的輸送特性、光誘起電子輸送現象を発見した点が挙げられる。

更に、新たなコロイド溶液電解質プラズマとして、超コロイドとも言える新奇な電気・磁気・光学特性を発揮し得るイオン液体を新概念完全電離電解質プラズマとして導入し、気体プラズマ中と同様の基板バイアス法を実践し、イオン液体内包による半導体SWNT伝導特性の制御に成功した。

4. 今後の研究の推進方策

(1) 広気圧領域拡散プラズマCVDにより、SWNTの螺旋度に関わる直径制御と非磁性触媒使用の高品質SWNT多量合成を目指す。

(2) 各プラズマ中基板バイアス精密制御実験を行い、高次接合構造内包($C_{59}N/C_{60}$)@SWNT、 $(Li@C_{60}/C_{60})$ @SWNT、 $(Cs/Li@C_{60})$ @SWNT、(正イオン/負イオン液体)@SWNT、高品質Fe@SWNT、更に上記関連各種内包DWNTを創製する。

(3) 各種ナノpn接合ダイオード特性の量子構造的差異を一層明確にする。光スイッチデ

バイス応用の観点から、 C_{60} @SWNT、 C_{60} @DWNT、 $C_{59}N$ @SWNT、DNA@SWNT、イオン液体@SWNTを用いる光照射応答FETの各特性を解明する。また、Fe@SWNTの極低温下での強磁場中電子・スピン輸送に関する新しい物性を探求する。(4) ネットワーク状Ca@SWNT(DWNT)を用いるFETにより、超伝導転移現象を探索する。

5. 代表的な研究成果

[雑誌論文] (計80件)

① T. Kato and R. Hatakeyama, "Exciton Energy Transfer-Assisted Photoluminescence Brightening from Freestanding Single-Walled Carbon Nanotube Bundles", Journal of the American Chemical Society, 査読有, Vol. 130, No. 25, pp.8101-8107, 2008.

② S. H. Kim, W. I. Choi, G. Kim, Y. J. Song, G. -H. Jeong, R. Hatakeyama, J. Ihm, and Y. Kuk, "Cesium-Filled Single Wall Carbon Nanotubes as Conducting Nanowires: Scanning Tunneling Spectroscopy Study", Physical Review Letters, 査読有, Vol. 99, No. 25, pp. 256407-1-4, 2007.

③ Y. F. Li, R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and T. Okada, "Negative Differential Resistance in Tunneling Transport Through C_{60} Encapsulated Double-Walled Carbon Nanotubes", Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 90, No. 7, pp. 073106-1-3, 2007.

[学会発表] (計270件)

① R. Hatakeyama, "Novel-Structured Carbon Nanotubes Creation by Nanoscopic Plasma Control", 28th International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Prague, Czech Republic, 2007年7月16日.

[図書] (計5件)

① R. Hatakeyama, CRC Press, Taylor & Francis Group, "Carbon Derivatives", 「Nano and Molecular Electronics Handbook」, edited by S. E. Lyshevski, pp. 4-1-4-36, 2007.

② 島山力三, 泉田健, シーエムシー出版, "アルカリ金属を内包したカーボンナノチューブ", 「カーボンナノチューブの機能・複合化の最新技術」, pp. 101-114, 2006.

[産業財産権]

○出願状況 (計6件)

○取得状況 (計2件)

[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/>