

平成 23 年 4 月 20 日現在

研究種目：基盤研究（S）  
 研究期間：2006～2009  
 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 力三（HATAKEYAMA RIKIZO）  
 東北大学・大学院工学研究科・教授  
 研究者番号：00108474

研究成果の概要（和文）：炭素起源ナノバイオ研究未踏領域を開拓するために、独自に開発したナノ領域への原子・分子注入に関する気相中のプラズマ理工学的手法をバイオ物質が安定に存在できる液相にも拡張した。その結果、様々な電子状態の電荷・スピン活用の原子、原子内包 C<sub>60</sub> 等の新種フラーレン、生体高分子 DNA、イオン液体、コロイド等を単層(SWNT)及び二層カーボンナノチューブ(DWNT)の内部ナノスペースに配列制御することを実現し、この超構造のナノチューブに新電子・光学物性を発現させることに成功した。

研究成果の概要（英文）：In order to pioneer an untrodden field of carbon-based nano-bio research, an originally developed experimental-method of injecting atoms and/or molecules into nanospaces in gas-phase plasmas was extended to the case of liquid-phase plasmas, where biomaterials can stably exist. As a result, we have realized the disposition control of various kinds of electronic states charge- and/or spin-exploited atoms, a novel class of fullerenes such as atom encapsulated C<sub>60</sub>, biomolecules DNA, ionic liquids, colloids, and so on inside the nanospaces of single-walled and double-walled carbon nanotubes, succeeding in making these super-structured nanotubes display new electronic and optical properties.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	31,600,000	9,480,000	41,080,000
2007年度	20,800,000	6,240,000	27,040,000
2008年度	13,500,000	4,050,000	17,550,000
2009年度	9,800,000	2,940,000	12,740,000
年度			
総計	75,700,000	22,710,000	98,410,000

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：炭素ナノバイオ、内包ナノチューブ、pn接合、内包 C<sub>60</sub>、DNA・コロイド

## 1. 研究開始当初の背景

ナノカーボンの中の0次元の対称な球状分子 C<sub>60</sub> と、1枚面のグラファイトシートを円筒状に丸めて形成される1次元の SWNT は、特異な物性発現が期待され学術的に極めて

興味深い物質であり、現在これらの表面を修飾する等の方法で多様でより高度の特性・機能を創出すべく研究が国際的に凌ぎを削って展開されている。

## 2. 研究の目的

独自開発のプラズマ理工学的ナノスペース制御法をナノカーボンネットワークに適用し、様々な電子状態の原子、原子内包 C<sub>60</sub>等の新種フラレン、DNA、イオン液体、コロイド等を SWNT と DWNT の内部ナノスペースに配列制御することにより、この超構造のナノバイオチューブに新機能的ナノデバイスに直結する新物性を発現させる。

## 3. 研究の方法

まず、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 SWNT を合成する (分光系使用)。次に、原子内包 C<sub>60</sub>イオン等を含む斬新な異種イオン性気体プラズマ、及び DNA 等を含む各種電解質プラズマを発生し (マイクロ波発信器、マグネトロン装置系使用) プラズマイオン照射法を駆使することにより、各種新規内包 SWNT と DWNT を創製する (顕微鏡系使用)。最後に、それらの電気・磁気・光学特性を測定し (半導体アナライザ系、冷凍機系、分光系使用)、新物性の発現を実証する。

## 4. 研究成果

### (1) 空の高品質カーボンナノチューブの成長・合成:

独自に開発した拡散プラズマ CVD 法による単独・孤立垂直配向単層カーボンナノチューブ (SWNT) の世界で初めての合成に続いて、その成長機構解明を目的に損傷効果を含む成長時間発展拡張方程式の導出に成功し、これを用いて実験結果を解析した結果、プラズマからの成長基板への入射イオンエネルギーが炭素間の結合エネルギーに関連する 10 eV 程度の低エネルギー領域で極端に SWNT のエッチングが進行すること、及びそれが原子状水素に起因することが初めて明らかになった。また、単独・孤立垂直配向単層 SWNT の発光現象に関して、成長した基板上から明確な蛍光特性を観測することに成功し、このフォトルミネッセンスにおいて、SWNT の形状が完全孤立状態から小規模束状構造に変化するに伴い励起子エネルギー

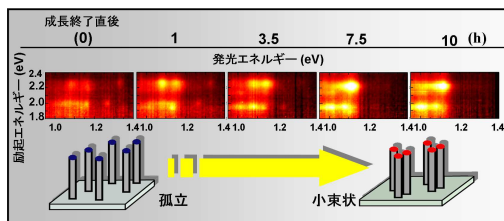


図 1: SWNT の形状変化に伴う発光強度の変化。

ギー移送機構に基づいて発光強度が増大することを初めて見出した。更に、SWNT の構造制御を目指して広い範囲のガス気圧下での拡散プラズマ CVD による成長実験を行い、その増加 (20~800 Pa) と合成温度上昇 (600~800°C) に伴い、SWNT の直径が太くなる (1.0~1.6 nm) 傾向を見出した。並行して、高品質の強磁性金属内包 (@)SWNT 創製を目的に Au 等の非磁性金属触媒を用いた拡散プラズマ CVD による SWNT 成長実験を行い、熱 CVD に比べてより低温、高速、高結晶性成長を初めて実現し、これを磁性金属@SWNT 創製のためのプラズマイオン照射実験に供給した。

### (2) 新規イオン性プラズマ源等の開発:

本計画の支援研究の成果として新規フラレン類の原子内包 C<sub>60</sub> (Li@C<sub>60</sub>) 及びヘテロフラレン C<sub>59</sub>N の多量供給が可能となり、それらを用いてイオン化実験を行った結果、新アルカリフラレンプラズマに加えて質量がほぼ等しい正イオン-負イオンプラズマである準ペアフラレンイオンプラズマ [(Li@C<sub>60</sub>)<sup>+</sup>, C<sub>59</sub>N<sup>+</sup>, C<sub>60</sub><sup>-</sup>, C<sub>70</sub><sup>-</sup>, C<sub>84</sub><sup>-</sup> 間の正-負イオンの対] の生成も新たに実現することができた。新アルカリハロゲンプラズマ (Cs<sup>+</sup>-I<sup>-</sup> 等) も順調に安定生成されたので、以上のドーパント組み合わせによる多種多様な pn 接合構造内包 (pn 接合内蔵) ナノチューブを創製する基盤が整い、学術的インパクトが大きい究極のナノ pn 接合ナノチューブといえるその未踏領域のダイオード物理の解明に資することができるようになった。また、ダブルマグネトロン放電を原理とするアルカリフラレンプラズマ源において、アルカリ土類金属と強磁性金属を含むメタロセンの昇華オープン及び ECR 効果付加による電離効率の改善等を図り、Ca, Ba, Fe, Co, Ni 等の正イオンから成るプラズマも生成

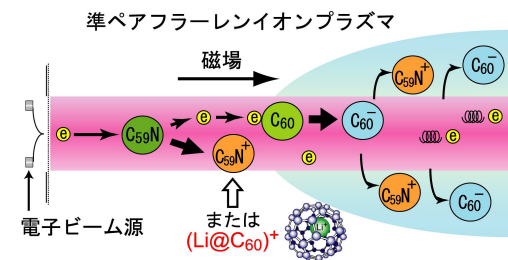


図 2: 準ペアフラレンイオンプラズマ装置模式図。

することができた。更には、DNA 負イオン、対正イオン、中性分子（水）から成る DNA 電解質プラズマに加えて、新たなコロイド溶液電解質プラズマと考えられる、正と負の分子イオンのみから成るイオン液体を新概念完全電離電解質プラズマとして新たに導入した。このイオン液体は超コロイドとも言え、新奇な電気・磁気・光学特性を発揮し得る正・負分子イオンから構成されているので、ナノバイオ融合未踏領域研究に有用である。

(3) イオン照射による内包 SWNT/DWNT の創製： 初年度は別途にアーク放電法等で作製された空の元になる SWNT と、当初計画には無かったが新展開が期待される二層カーボンナノチューブ (DWNT) を新たに使用し、その後は適宜状況に応じて (1) で合成された高品質のものも使い、それらが固定された基板電極を (2) で独自に開発した各種プラズマ中に挿入した。先ず、以前からの原子・分子を内包する実験の再現性や精密制御性を検討しつつ、時間的に一定の正または負の直流電圧を印加する基板バイアス法により正イオンと負イオンを選択的に加速してプラズマイオンを SWNT に照射し、A@SWNT (A=Cs, K, Na, Li)、I@SWNT、C<sub>60</sub>@SWNT の創製を確実にした。次に、原子、分子が有する電荷とスピンをより多様に活用するために、

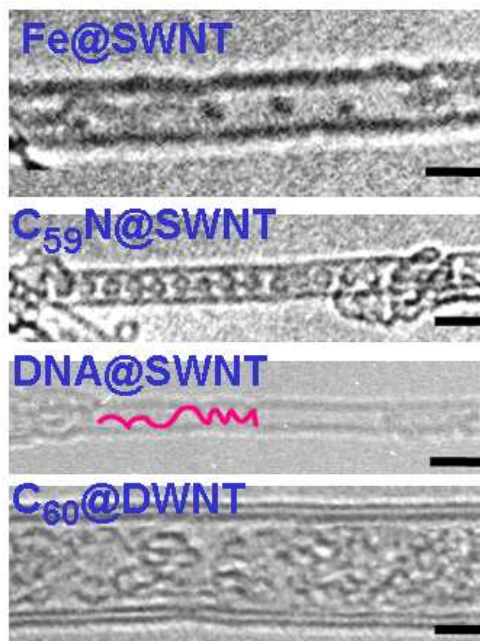


図 3: 各種内包ナノチューブの TEM 像。

新プラズマ源と新導入 DWNT をもとにして、Cs@DWNT、Ca@SWNT、Fe@SWNT、C<sub>60</sub>@DWNT、C<sub>70</sub>@DWNT、C<sub>84</sub>@DWNT、C<sub>59</sub>N@SWNT、DNA@SWNT、DNA@DWNT、正イオン液体@SWNT、負イオン液体@SWNT を初めて創製すると共に (DNA: 各塩基の 1 重螺旋、2 重螺旋)、(Li@C<sub>60</sub>)@SWNT の創製の確かな兆候も得た。更に、正イオン（電子ドナー）と負イオン（電子アクセプタ）の照射時間比を詳細に変えてそれらが 1 本のナノチューブに半分ずつ対向して内包されるように工夫をした独創的な極性反転基板バイアス法により、pn 接合内蔵ナノチューブの (Cs/C<sub>60</sub>)@SWNT、(Cs/C<sub>60</sub>)@DWNT、(Cs/I)@SWNT、(Cs/I)@DWNT の創製法を確立すると共に、それらの創製を実証した。なお、物性評価の比較のために、1 本のナノチューブの片側半分だけが代表的に Cs、Fe、C<sub>60</sub> で部分的に内包された pn 接合型 SWNT と DWNT も創製した。

(4) 内包 SWNT/DWNT の評価・新物性発現： 上記内包ナノチューブの最も基礎となる物性としては内包された原子とナノチューブ間の電子的相互作用であり、先ずこの存否をミクロに確認するために、ごく部分的に Cs が内包された SWNT 1 本の局所的電子状態（特性）を走査型トンネル顕微鏡 (STM) の SR-STIS 法により測定した。SWNT 軸方向・エネルギー・電子密度の 3 次元プロットでは、伝導帯と価電子帯間に新しい局所的ギャップ状態が際立って現れ、内包 Cs と SWNT 間での電荷移動が初めて実証された。そこで、内包 SWNT/DWNT を電流チャネルとして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、元々は p 型半導体である空の SWNT の伝導性を各種内包により p-n 型間で大気安定に自在に制御できることを初めて示し、学際的に大きな学術的インパクトを与えた。すなわち、電子アクセプタ性の原子、分子を内包した I@SWNT、C<sub>60</sub>@SWNT、C<sub>70</sub>@SWNT は p 型半導体伝導を著しく増強する一方、電子ドナー性内包の Cs@SWNT、Ca@SWNT、C<sub>59</sub>N@SWNT においては逆に強固な n 型伝導が観測され、(Li@C<sub>60</sub>)@SWNT では p 型と n 型を併せ持つ両極性伝導が支配的であり、Li@C<sub>60</sub> によるバンド構造変調の可能性が示唆された。

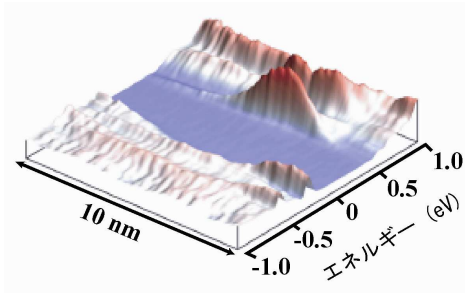


図 4: Cs@SWNT の局所的電子状態。

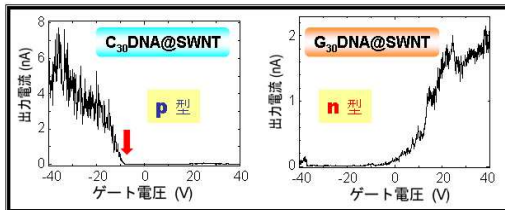


図 5: DNA@SWNT の FET 電気特性。

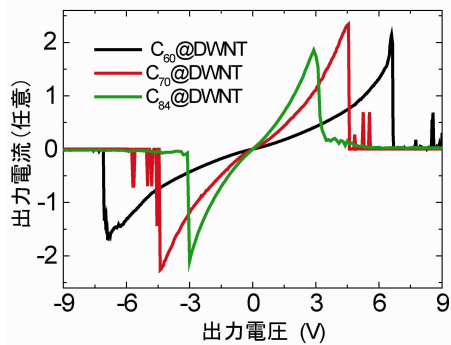


図 6: フラーレン@DWNT の負性微分抵抗特性。

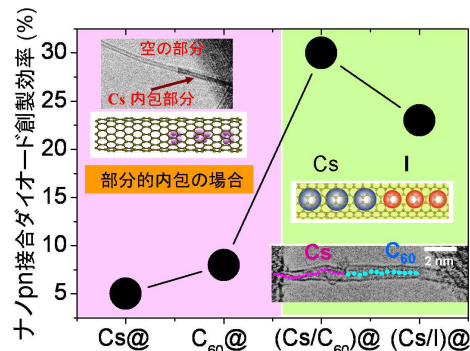


図 7: pn 接合内臓 SWNT のドーパント依存性。

また、ナノバイオ融合関連では、シトシン 30 塩基内包の  $C_{30}DNA@SWNT/DWNT$  と負イオン液体@SWNT、及びグアニン 30 塩基内包の  $G_{30}DNA@SWNT/DWNT$  と正イオン液体@SWNT は、各々増強された p 型及び n 型伝導を示した。なお、2 重螺旋 DNA@DWNT の伝導特性は塩基の組み合

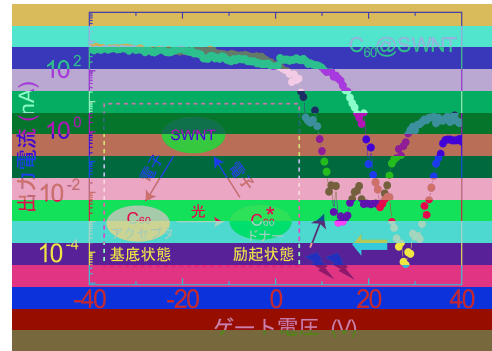


図 8: 光照射下における  $C_{60}@SWNT$  の電気特性。

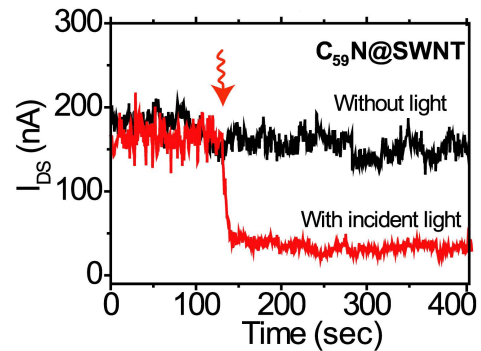


図 9:  $C_{59}N@SWNT$  の光応答電流遮断特性。

わせに強く依存した。一方、金属性のフラーレン内包 DWNT ( $C_{60}@DWNT$ 、 $C_{70}@DWNT$ 、 $C_{84}@DWNT$ ) では極めて高い山/谷比を持つ負性微分抵抗特性の発現が発見され、室温動作の高性能共鳴トンネルナノ素子への応用新展開が期待される。強磁性金属内包の  $Fe@SWNT$  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。pn 接合内臓の  $(Cs/C_{60})@SWNT$ 、 $(Cs/C_{60})@DWNT$ 、 $(Cs/I)@SWNT$ 、 $(Cs/I)@DWNT$  は大気安定整流特性を持つ空極のナノダイオードとして部分内包に比べ高効率で動作することが明らかになった。この場合、pn 接合内臓 SWNT ではドーパントの組み合わせによって量子構造的非対称性が現れ、すなわちトンネル電流の有無や量子ドットの多重性等の違いが観測された。しかし、DWNT の場合にはこのような量子構造的非対称性が見られず、大気安定性にはより優れていることが判明した。最後に、 $C_{60}@SWNT$  と DNA@SWNT、及び  $C_{59}N@SWNT$  は紫外可視域の光照射に反応して、各々 FET の電圧シフト及び電流遮断を生じる光誘起電子輸送現象が発見された。また、 $C_{59}N@SWNT$  においては、低

温でキャリア増倍機構の存在を示唆する大きな光誘起電流が初めて観測された。これらの成果は、光スイッチングナノバイオデバイスへの応用新展開が期待される。

(5) 超伝導発現の探索：カーボンナノチューブの超伝導現象の解明にはその薄膜としての物性を調べる必要があるため、電極間に Ca@SWNT をネットワーク状に配置して薄膜トランジスタの電流-電圧特性を温度昇降に対して測定し、高性能 n 型半導体特性を得ている。しかし、この場合元になる空の SWNT として、超伝導発現には半導体ではなく金属 SWNT が必須であるため、成長制御に加えて化学的方法等によるその半導体-金属分離技術の確立の実験を並行して行ってきた。

以上のように、ナノスコピックプラズマプロセス創製ナノバイオチューブ特有の電子・光学物性発現に関して(1)-(4)に亘り、新知見/学術的インパクト/独創性・新規性による格段の発展可能性の観点の何れにおいても、極めて優れた研究成果が得られている。これらは過去 4 年間で、物理学、化学、応用物理、ナノテクノロジーの代表的国際学術論文誌において、各々に Phys. Rev. Lett./Phys. Rev. E 1/2 件、J. Am. Chem. Soc./Chem. Commun. 3/2 件、Appl. Phys. Lett./Appl. Phys. Express 15/3 件、Nanotechnol. 3 件を含む全 97 編の査読付き論文、及び招待講演 66 件（国際会議：38、国内会議：28）として公表された。

#### 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 97 件）

- ① Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Tailoring the 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 Z. Ghorannevis, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes from Nonmagnetic Catalysts by Plasma Chemical Vapor Deposition”, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 49, No. 2, pp. 02BA01-1-4, 2010.
- ③ 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.
- ④ T. Kato, R. Hatakeyama, J. Shishido, W. Oohara, and K. Tohji, “P-N Junction with Donor and Acceptor Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 95, No. 8, pp.083109-1-3, 2009.
- ⑤ Y. F. Li, R. Hatakeyama, W. Oohara, and T. Kaneko, “Formation of p-n Junction in Double-Walled Carbon Nanotubes Based on Heteromaterial Encapsulation”, Applied Physics Express, 査読有, Vol. 2, No. 9, pp. 095005-1-3, 2009.
- ⑥ Y. F. Li, T. Kaneko, J. Kong, and R. Hatakeyama, “Photoswitching in Azafullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotube FET Devices”, Journal of the American Chemical Society, 査読有, Vol. 131, No. 10, pp. 3412-3413, 2009.
- ⑦ Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “High-Performance Negative Differential Resistance Behavior in Fullerenes Encapsulated Double-Walled Carbon Nanotubes”, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 116, No. 12, pp. 124316-1-6, 2009.
- ⑧ 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.
- ⑨ Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Electrical Transport Properties of Fullerene Peapods Interacting with Light”, Nanotechnology, 査読有, Vol. 19, No. 41, pp. 415201-1-7, 2008.
- ⑩ T. Kaneko, Y. F. Li, S.Nishigaki, and R. Hatakeyama, “Axafullerene Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes with n-Type Electrical Transport Property”, Journal of the American Chemical Society, 査読有, Vol. 130, No. 9, pp. 2714-2715, 2008.
- ⑪ Y. F. Li, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Photoinduced Electron Transfer in C<sub>60</sub> Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotube”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 92, No. 18, pp. 183115-1-3, 2008.
- ⑫ T. Kato and R. Hatakeyama, “Kinetics of Reactive Ion Etching upon Single-Walled Carbon Nanotubes”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 92, No. 3, pp. 031502-1-3, 2008.
- ⑬ 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.
- ⑭ Y. F. Li, R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and T. Okada, “Negative Differential Resistance in Tunneling Transport Through C<sub>60</sub>

Encapsulated Double-Walled Carbon Nanotubes”, Applied Physics Letters, 査読有, Vol. 90, No. 7, pp. 073106-1-3, 2007.

- ⑮ T. Kaneko, T. Okada, and R. Hatakeyama, “DNA Encapsulation inside Carbon Nanotubes Using Micro Electrolyte Plasmas”, Contributions to Plasma Physics, 査読有, Vol. 47, No. 1-2, pp. 57-63, 2007.
- ⑯ Y. F. Li, T. Kaneko, T. Ogawa, M. Takahashi, and R. Hatakeyama, “Magnetic Characterization of Fe-Nanoparticles Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, Chemical Communications, 査読有, No. 3, pp. 254-256, 2007.
- ⑰ T. Izumida, R. Hatakeyama, Y. Neo, H. Mimura, K. Omote, and Y. Kasama, “Electronic Transport Properties of Cs-Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes Created by Plasma Ion Irradiation”, Applied Physics letters, 査読有, Vol. 89, No. 9, pp. 093121-1-3, 2006.
- ⑱ T. Kato, R. Hatakeyama, and K. Tohji, “Diffusion Plasma Chemical Vapor Deposition Yielding Freestanding Individual Single-Walled Carbon Nanotubes on a Silicon-Based Flat Substrate”, Nanotechnology, 査読有, Vol. 17, No. 16, pp.2223-2226, 2006.

[学会発表] (計 66 件)

- ① R. Hatakeyama, T. Kaneko, T. Kato, and Y. F. Li, “Nanoelectronically Functional Carbon Nanotubes Created by Plasma Processing”, The 5th International Conference on Materials for Advanced Technologies, Singapore, 2009 年 6 月 29 日.
- ② R. Hatakeyama, T. Kaneko, and Y. F. Li, “Electrical and Photoinduced Transport Properties of Atom and Molecule Encapsulated Carbon Nanotubes Created by Plasma Process”, The 8th IEEE Conference on Nanotechnology, Arlington, USA, 2008 年 8 月 20 日.
- ③ 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 4 件)

- ① R. Hatakeyama, and T. Kaneko, American Institute of Physics, “Q-Machine Plasmas Yielding New Experimental Methodologies of Sheared-Flow and Nano-Quantum Physics”, 「Frontiers in Modern Plasma Physics」, edited by P. K. Shukla, B. Eliason, L. Stenflo, pp. 152-167, 2008.
- ② 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.

- ③ 畠山力三, 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.
- ④ 畠山力三, 岡田健, 金子俊郎, シーエムシー出版, “DNA 超分子システム創製への応用”, 「マイクロ・ナノプラズマ技術とその産業応用」, pp. 205-220, 2006.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称: ヘテロフラレン内包カーボンナノチューブを用いた電子デバイス

発明者: 金子俊郎, 畠山力三, 李永峰, 笠間泰彦, 表研次

権利者: 同上

種類: 特許権

番号: 特願 2007-181340

出願年月日: 2007 年 7 月 10 日

国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0 件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

[その他]

ホームページ、機関リポジトリ

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

<http://ir.library.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・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・准教授

研究者番号: 30312599

平田 孝道 (HIRATA TAKAMICHI)

東京都市大学・工学部・准教授

研究者番号: 80260420

(3) 連携研究者

なし