

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 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：2013～2015

課題番号：25600119

研究課題名(和文) プラズマ成長ハイブリットナノカーボンによる新概念分子モーターの創製

研究課題名(英文) Fabrication of novel molecular motor device with hybrid nanocarbon materials grown by plasma processing

研究代表者

加藤 俊顕 (Kato, Toshiaki)

東北大学・工学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：20502082

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、基板入射イオンエネルギーを精密に制御することで、単層カーボンナノチューブ(SWNTs)からの選択的垂直配向グラフェン合成に成功した。また、詳細な物性評価により、垂直配向グラフェンがSWNTsの伝導に対する室温安定な量子ドットとして振る舞うことを明らかとした。さらに、分子モーター機能発現に向けた機能化に関して、垂直配向グラフェン表面へのナノ粒子担持に成功し、ナノ粒子由来のプラズモン共鳴応答を観測した。このナノ粒子担持垂直配向グラフェン/SWNTsは、外部光との応答可能かつ室温安定な量子構造を有していることから、分子モーターを含む様々なデバイス応用が期待できる。

研究成果の概要(英文)：Synthesis of vertically standing graphene from single-walled carbon nanotube (SWNTs) is realized through the adjustment of ion energy coming to the substrate during plasma CVD. The detailed electrical measurements reveal that the vertically standing graphene on SWNTs acts as a quantum dot for the carrier transport of SWNTs with high thermal stability. Decoration of nanoparticles on the vertically standing graphene is also realized aiming for the molecular motor application. Clear plasmonic response can also be observed from the nanoparticles decorated on the vertically standing graphene. Since the novel hybrid nanomaterial, nanoparticle decorated-vertically standing graphene/SWNTs, includes optically responsible and room temperature stable quantum dot structure, this novel material can be useful for wide variety of optoelectrical applications.

研究分野：プラズマエレクトロニクス

キーワード：ハイブリットナノカーボン 垂直配向グラフェン カーボンナノチューブ プラズマCVD 量子デバイス

1. 研究開始当初の背景

0次元のフラーレン、1次元のカーボンナノチューブ、2次元のグラフェンに代表される低次元ナノカーボン物質は、1980年代の前半から現在に至るまで30年もの長きに渡り世界中で非常に活発な研究展開がなされている。我々はこれまで、プラズマ理工学的学術基盤を最大限活用した拡散プラズマ化学気層堆積法を用いた低次元ナノカーボン物質の構造制御合成に関して、カーボンナノチューブ、及びグラフェンの分野で特筆すべき成果を挙げている。一方で興味深いことに、各低次元ナノカーボン物質単体での研究は広く行われているのに対し、これらを融合したハイブリットナノカーボンの研究は、カーボンナノチューブの中にフラーレンを内包させた“ピーポッド”以外は、国内外を問わず全く行われていないのが現状である。このような背景のもと、本研究ではこれまでの我々が確立した低次元ナノカーボン物質の構造制御合成手法を応用することで、各低次元ナノカーボン物質の長所を併せ持つ新機能低次元ナノカーボン物質の創生を目指す。

2. 研究の目的

低次元ナノカーボン物質の融合に関して、本研究では1次元物質の単層カーボンナノチューブ(SWNTs)と2次元物質のグラフェンに着目して研究を行う。具体的には、第一に、プラズマ理工学に基づく学術基盤を活用したプラズマプロセスにより、SWNTsの表面に垂直配向グラフェンを合成した新奇ハイブリットナノカーボン物質の創製を行う。第二に、合成したハイブリットナノカーボン物質に各種ナノ粒子の高密度担持を実現し機能化を図る。第三に、高密度ナノ粒子担持ハイブリットナノカーボン物質を利用した新概念分子モーターの創製・動作実証を行うことを本課題の最終目的とする。

3. 研究の方法

ハイブリットナノカーボンの合成は、入射イオンエネルギーを自在に制御可能な基板バイアス可変低電子温度拡散プラズマ CVD装置により行った。合成した試料の構造評価は、ラマン分光分析、及び走査型電子顕微鏡で、また電気伝導特性評価はフォトリソグラフィによる電極形成後、真空プローバーと半導体パラメータアナライザを用いてそれぞれ行った。

4. 研究成果

(1)ハイブリットナノカーボン物質の合成
本研究目的を遂行するにあたり、最重要課題であるハイブリットナノカーボン物質の合成に関する研究を行った。具体的には、SWNTs 上への垂直配向グラフェン合成に特化して研究を行った。

SWNTs 及びグラフェンへの構造欠陥を抑

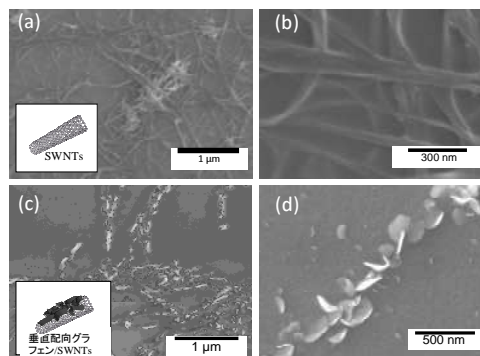


図1: (a,b)SWNTs と(c,d)垂直配向グラフェン/SWNTs の(a,b)低倍率、及び(c,d)高倍率のSEM像。

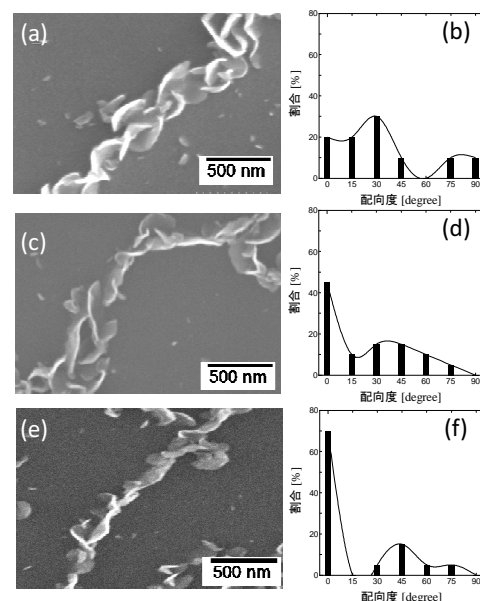


図2: 異なる入射イオンエネルギー(a,b: 60 eV, c,d: 110 eV, e,f: 130 eV)下において合成された垂直配向グラフェン/SWNTs の(a,c,e) SEM像、及び(b,d,f)配向度ヒストグラム。

制するため、入射イオンエネルギーが基板バイアスにより制御可能な低電子温度拡散プラズマ CVD 装置を製作し、さらに本装置において、垂直配向グラフェン合成条件の最適化を行った。その結果、触媒を用いない基板上に数層の厚みを有するグラフェンを基板垂直方向に高成長することに成功した。さらに、SWNTs 塗布基板に対して同様の合成実験を行った。合成時間依存性を測定した結果、十分時間が経過した合成においては、カーボンナノチューブの有無にかかわらず基板一面に垂直配向グラフェンが合成されたのに対し、合成時間が極めて短い場合においては、カーボンナノチューブの表面のみに選択的に垂直配向グラフェンが合成することを見出した(図1)。これは、カーボンナノチューブが核成長点となり垂直配向グラフェンの成長が促進された結果と考えている。さらに、異なる入射イオンエネルギー条件下において垂直配向グラフェン合成を行った。その結

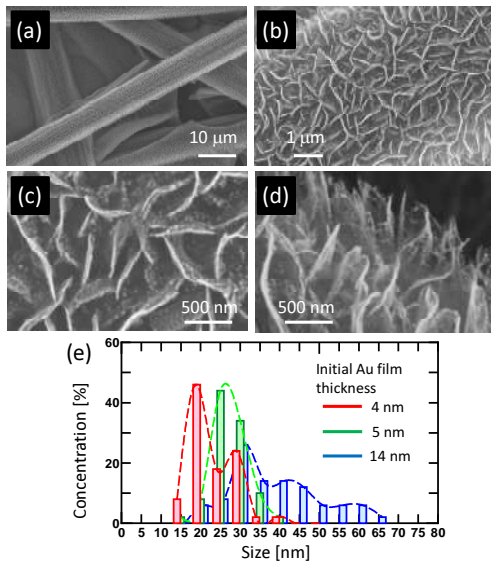


図 3: (a-d)金ナノ粒子を担持した垂直配向グラフェンへのSEM像と(e)異なるAu薄膜初期膜厚から合成された垂直配向グラフェン上Auナノ粒子のサイズ分布。

果、グラフェンのカーボンナノチューブに対する配向度が入射イオンエネルギーに強い相関を示すことが明らかとなった(図 2)。これは、グラフェン配向の駆動力となるプラズマシース内の電界強度が変化した結果と考えている。このように、条件を最適化することにより、カーボンナノチューブ表面に選択的に垂直配向グラフェンが合成されたカーボンナノチューブ/グラフェンハイブリット物質の合成、及び配向度制御に成功した。

(2)ハイブリットナノカーボン上へのナノ粒子担持法の開発

本研究課題の最終目的である分子モーターとしての駆動力を得るために、レーザー光に反応可能なナノ粒子をハイブリットナノカーボン物質の表面に付加させることは、非常に重要な課題である。そこで、ハイブリットナノカーボン物質表面へのナノ粒子担持を試みた。真空蒸着法により数ナノメートル厚さの金、及び白金をハイブリットナノカーボン物質に蒸着し、その後真空加熱で薄膜を微粒化した。その結果、垂直配向グラフェン表面に高密度で金、及び白金ナノ粒子を形成することに成功した(図 3(a-d))。さらに、初期の蒸着膜厚を制御した結果、最終的にグラフェン表面に形成されるナノ粒子の粒径制御が可能であることを見出した(図 3(e))。ナノ粒子の粒径は、反応可能なレーザー照射光の波長と密接に関連しているため、ハイブリットナノカーボン表面に担持したナノ粒子のサイズ制御を実現した本成果は重要な成果と言える。

(3)ハイブリットナノカーボン物質の物性評価

合成に成功したカーボンナノチューブとグラフェンから成る新奇ハイブリットナノ

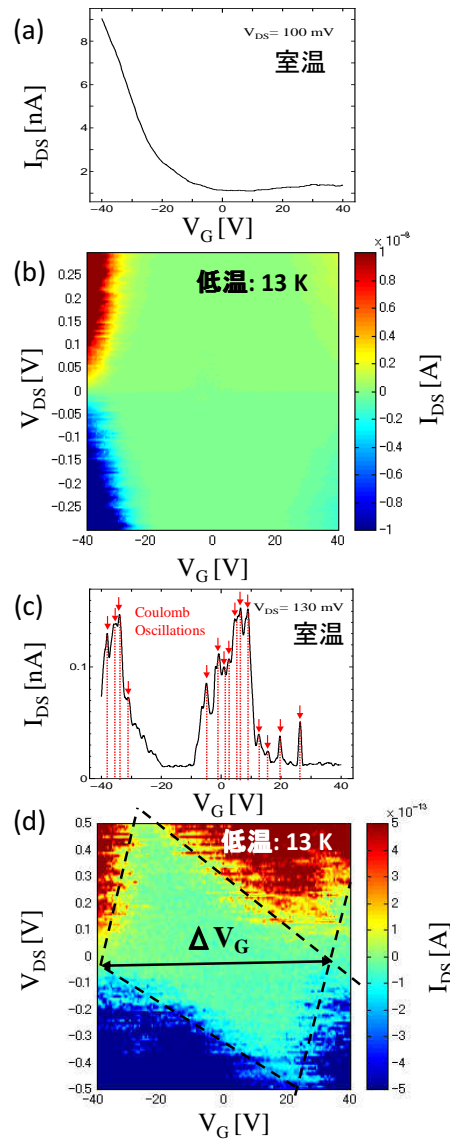


図 4: (a,b) SWNTs と(c,d)垂直配向グラフェン/SWNTs の(a,c)室温下での I_{DS} - V_G 曲線と(b,d)低温(13K)下での V_{DS} , V_G に依存した I_{DS} マッピング。

カーボン物質に関して、その電気伝導特性評価と光学特性評価に関する実験を行った。

①電気伝導特性評価

本研究の最終目的である、ハイブリットナノカーボン物質を用いた分子モーターの創製に向け、ハイブリットナノカーボン物質の基礎物性を明らかにすることは重要である。そこで、上記の手法で合成に成功した垂直配向グラフェン/SWNTs から成るハイブリットナノカーボン物質に対して、詳細な電気伝導特性評価を行った。電極測定は、酸化膜付シリコン基板上に塗布したハイブリットナノカーボンの両端にソース、ドレイン電極を配置し、下部のシリコン基板をゲート電極として利用する、電界効果トランジスタ配位のもとで行った。その結果、ソースドレイン電流(I_{DS})のゲート電圧(V_G)、及びソースドレイン電圧(V_{DS})依存性から、垂直配向グラフェン合成前には、室温(図 4(a))及び低温

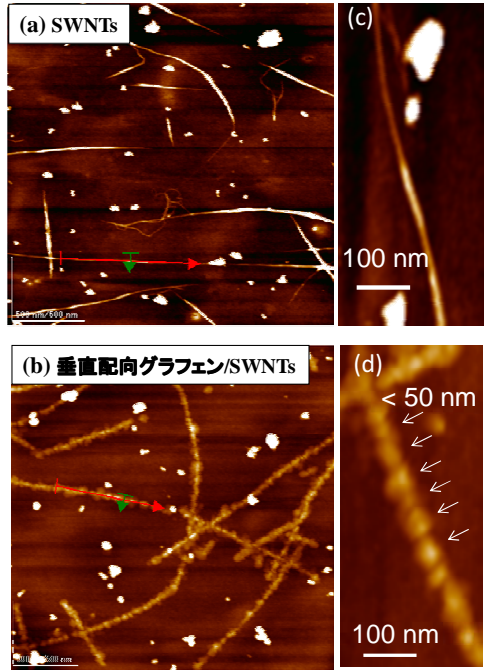


図 5: (a,b)SWNTs と(c,d)垂直配向グラフェン/SWNTs の(a,c)低倍率、及び(b,d)高倍率のAFM像。

(13K)(図 4(b))いずれにおいても p 型半導体特性を示していたのに対し、同一デバイスに対して垂直配向グラフェン合成を行った結果、室温下における I_{DS} - V_{GS} 特性において、 I_{DS} の周期的な振動が観測された(図 4(c))。さらに低温化においては、より顕著に振動が観測され、量子伝導特性の一種であるクーロンダイヤモンド特性が観測された(図 4(d))。これ等の結果は、SWNTs 表面に合成された垂直配向グラフェンが量子ドットとして機能している可能性を示している。そこで、クーロンダイヤモンド特性のゲート電圧周期(ΔV_G)から量子ドットのサイズを見積った結果、量子ドットのサイズが数十ナノメートル程度であることが判明した。そこで、より直接的にグラフェンの形状と量子ドットのサイズを比較するため、原子間力顕微鏡(AFM)により垂直配向グラフェン合成前後の SWNTs の様子を測定した。その結果、垂直配向グラフェン合成前は、平坦な表面構造をとっていた SWNTs(図 5(a,b))が、垂直配向グラフェンが合成されることで、垂直配向グラフェンの初期構造である周期的な凹凸形状が発現することが明らかとなった(図 5(c,d))。さらにこの構造の大きさが 50 nm 程度であり、電気伝導特性から見積もった量子ドットサイズと比較的良好一致を示すことが判明した。この結果から、SWNTs 表面に合成した垂直配向グラフェンが SWNTs を介した伝導における量子ドットとして作用することが判明した。

②光学物性評価

上記の通り、カーボンナノチューブ表面に垂直配向グラフェンを合成し、さらにグラフ

エン表面に金及び白金粒子を担持することに成功している。最終的に分子モーターとしての動作を実現するためには、外部光信号により本ハイブリットナノカーボン物質の並進運動制御を実現する必要がある、そのためには本研究で合成した物質の光学特性を明らかにすることが極めて重要である。そこで、垂直配向グラフェン/SWNTs ハイブリット物質の特微的な光学特性の一つであるラマンスペクトルに関して詳細な測定を行った。その結果、ナノ粒子担持前の垂直配向グラフェン/SWNTs ではグラファイト構造由来の G バンドと欠陥由来の D バンドの比が 1 対 1 程度であったのに対し、ナノ粒子を担持することで D バンドの強度が明確に増大する現象が観測された。この結果はナノ粒子表面に生成された表面プラズモンにより、照射レーザー光の電界強度が局所的に増大するプラズモン共鳴によって得られた結果と考えている。D バンドのみが特異的に強く表れた理由に関しては、ナノ粒子担持プロセスにおいてナノ粒子とグラフェンとの間で反応が進行し、グラフェン構造中に欠陥が導入され、結果としてナノ粒子が担持されている周辺領域がアモルファス化したためと考えている。

本研究で得られたナノ粒子担持垂直配向グラフェン/SWNTs の特異な D バンド増強効果は、本ハイブリットナノカーボン物質が外部光に対して特異な応答を示すことを実証し、さらにプラズモン共鳴を伴った局所応答の可能性をも示した重要な成果である。従って、本成果は分子モーターはもちろん、それ以外のバイオ応用全般においても、今後重要な貢献が期待できるものと考えている。

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 7 件)

1. T. Kato, E. Neyts, Y. Abiko, T. Akama, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, "Kinetics of Energy Selective Cs Encapsulation in Single-walled Carbon Nanotubes for Damage-free and Position-selective Doping", *The Journal of Physical Chemistry C*, 査読有, 119, 2015, 11903. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00300.
2. T. Kato and T. Kaneko, "Optical Detection of a Highly Localized Impurity State in Monolayer Tungsten Disulfide", *ACS Nano*, 査読有, 8, 2014, 12777. DOI: 10.1021/nn5059858.
3. 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, 518, 2014, 012013. DOI: 10.1088/1742-6596/518/1/012013.

4. H. Suzuki, T. Kato, and T. Kaneko, "Improvement of Electrical Device Performances for Graphene Directly Grown on a SiO₂ Substrate by Plasma Chemical Vapor Deposition", *Plasma and Fusion Research: Rapid Communications*, 査読有 9, 2014, 1206079. DOI: 10.1585/pfr.9.1206079.
 5. B. Xu, T. Kato, K. Murakoshi, and T. Kaneko, "Effect of Ion Impact on Incubation Time of Single-Walled Carbon Nanotubes Grown by Plasma Chemical Vapor Deposition", *Plasma and Fusion Research: Rapid Communications*, 査読有, 9, 2014, 1206075. DOI: 10.1585/pfr.9.1206075.
 6. 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, 1, 2013, 01. <http://www.symbiosisonlinepublishing.com/nanoscience-technology/nanoscience-technology01.php>
 7. T. Kato, B. Xu, H. Suzuki, and T. Kaneko, "Fabrication of Au Nanoparticle-Decorated Standing Graphene/Carbon Paper Composite", *JSM Nanotechnology & Nanomedicine*, 査読有, 1, 2013, 1018. <http://www.jscimedcentral.com/Nanotechnology/nanotechnology-2-1018.php>
- [学会発表] (計 113 件)
1. T. Kato and T. Kaneko, Plasma nanoscience toward atomic structure control of nanocarbon materials (keynote), The 9th Asia-Pacific International Symposium on the Basics and Applications of Plasma Technology, 28th Symposium on Plasma Science for Materials (9th APSPT / 28th SPSM), 2015/12/13, Nagasaki University (Nagasaki, Japan)
 2. T. Kato and T. Kaneko, Synthesis and Optoelectrical Applications of Atomically-Thin Semiconductor Nanomaterials (invited), 6th RIEC-RLE Meeting on Research Collaboration in Photonics, 2015/10/26, 東北大学 (宮城県)
 3. T. Kato and T. Kaneko, Growth mechanism of graphene nanoribbon under plasma CVD (invited), Workshop of carbon nanotubes and graphene at Uotkyo, 2015/5/13, 東京大学 (東京都)
 4. T. Kato and T. Kaneko, Advanced Plasma Processing for Controlled Synthesis of Atomically-Thin Semiconductor Nanomaterials (invited), 7th International Symposium on Advanced Plasma Science and its Applications for Nitrides and Nanomaterials/ 8th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma 2015/IC-PLANTS2015), 2015/3/28, Nagoya University (Nagoya, Japan)
 5. 加藤俊顕, 金子俊郎, 2次元半導体薄膜の構造制御合成と光物性 (招待講演), 「東北大学電気通信研究所 平成26年度共同プロジェクト研究発表会」, 2015/2/23, 東北大学 (宮城県)
 6. 加藤俊顕, 金子俊郎, 単層二硫化タンゲステンにおける強局在不純物準位の光学的観測 (招待講演), 第3回ナノカーボン研究会, 2015/2/9, 高湯温泉旅館玉子湯 (福島県)
 7. T. Kato and T. Kaneko, Plasma Synthesis and Functionalization of Semiconductor Graphene (invited), プラズマ材料科学第153委員会 第119回研究会「機能化ナノカーボンの実用化プラズマ技術戦略」, 2015/1/30, 秋保リゾート・ホテルクレスセント(宮城県)
 8. T. Kato and T. Kaneko, Advanced plasma processing for atomic scale layered-semiconductor materials (invited), 第24回日本MRS年次大会, 2014/12/11, 横浜市開港記念会館 (神奈川県)
 9. 加藤俊顕, 金子俊郎, 非平衡マイルドプラズマプロセスによるグラフェンの構造制御合成とデバイス応用 (招待講演), PLASMA CONFERENCE 2014, 2014/11/20, 朱鷺メッセ (新潟県)
 10. 加藤俊顕, 金子俊郎, 半導体原子層物質のプラズマ合成 (招待講演), 平成26年度 東北大学電気通信研究所共同プロジェクト研究会「微粒子プラズマ物理に基づいた新規ナノ材料創成」, 2014/9/25, 東北大学 (宮城県)
 11. 加藤俊顕, 鈴木弘朗, 畠山力三, 金子俊郎, プラズマ CVD 中グラフェンナノリボンの合成機構 (招待講演), 第75回応用物理学会秋季学術講演会, 2014/9/18, 北海道大学 (北海道)
 12. 加藤俊顕, 畠山力三, 金子俊郎, グラフェンナノリボンのプラズマ CVD 合成と応用 (招待講演), 第61回応用物理学会春季学術講演会, 2014/03/18, 青山学院大学 (東京都)
 13. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Plasma-Assisted Non-Equilibrium Reaction for Growth of High Quality Graphene and Graphene Nanoribbon (invited), 8th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-8), 31st Symposium on Plasma Processing (SPP-31), 2014/02/04, Fukuoka International Congress Center (Fukuoka)
 14. 加藤俊顕, 畠山力三, 金子俊郎, プラズマプロセスによるグラフェンナノリボ

ンの位置選択形成と集積化 (招待講演), 応用電子物性分科会研究例会 「グラフェンの基礎物性とデバイス応用の新展開」, 2013/12/09, 東京工業大学 (東京都)

15. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Bottom-Up Growth of Graphene Nanoribbon by Advanced Plasma Processing (invited), International Conference on Surface Engineering (ICSE 2013), 2013/11/18, Busan (Korea)
16. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Novel Plasma Catalytic Reaction for Structural-Controlled Growth of Graphene and Graphene Nanoribbon (invited), 66th Annual Gaseous Electronics Conference, 2013/10/04, Princeton (New Jersey, USA)
17. T. Kato, T. Kaneko and R. Hatakeyama, Plasma-Processed Growth of Structure-Controlled Functional Graphene, The Japan Society of Applied Physics (JSAP) and the Materials Research Society (MRS) Joint Symposia, 2013/09/18, 同志社大学 (京都府)
18. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Advanced Plasma Processing for Controlled Growth of Graphene Nanoribbon (invited), The 4th International Symposium on Plasma Nanoscience (iPlasma Nano-IV), 2013/8/26, Asilomar (California, USA)
19. T. Kato, R. Hatakeyama, and T. Kaneko, Growth of Highly-Integrated Graphene Nanoribbon Toward High Performance Device Applications (invited), The 45th Fullerenes-Nanotube-Graphene General symposium, 2013/08/07, Osaka University (Osaka)

〔図書〕 (計 2 件)

1. Toshiaki Kato, Rikizo Hatakeyama, and Toshiro Kaneko, “Direct growth of Graphene and Graphene Nanoribbon on an Insulating Substrate by Rapid-Heating Plasma CVD”, Springer, 「Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes」, 2015, 全 289 頁, pp. 37-52.
2. Rikizo Hatakeyama, Toshiaki Kato, Yongfeng Li, and Toshiro Kaneko, “Plasma Doping Processes for CNT Devices”, Springer, 「Frontiers of Graphene and Carbon Nanotubes」, 2015, 全 289 頁, pp. 143-164.

〔産業財産権〕

なし

〔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

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

(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