

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

Exploitation of Untrodden Field of Carbon-Based
Nano-Bio Research Using Innovative Plasma Technology

畠山 力三 (HATAKEYAMA RIKIZO)
東北大学・大学院工学研究科・教授



研究の概要

炭素起源ナノバイオ研究未踏領域の開拓を意識して、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液相にも拡張し、様々な電子状態の電荷・スピン活用の原子、原子内包 C₆₀ 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により、この超構造のナノチューブに新物性を発現させる。

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、pn 接合、内包 C₆₀、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 C₆₀ 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な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 C₆₀ 等の新種フラーレン、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性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 C₆₀ 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。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

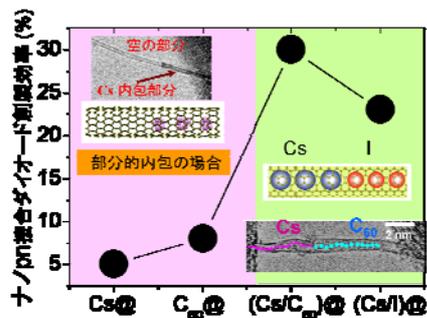
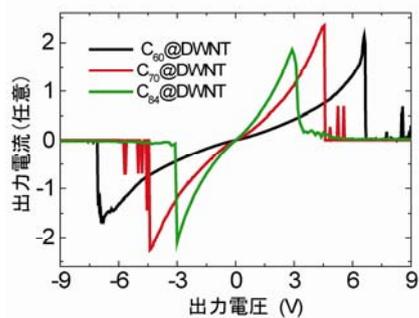
機系、分光系使用)、新物性の発現を実証する。

4. これまでの成果

(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/D)@SWNT に加え、Cs@DWNT、Ca@SWNT、Fe@SWNT、C₆₀@DWNT、C₇₀@DWNT、C₈₄@DWNT、C₅₉N@SWNT、DNA@SWNT、DNA@DWNT 創製を実現し、また (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 $C_{30}DNA@SWNT$ と $G_{30}DNA@SWNT$ は各々増強された p 型と n 型伝導を示した。 $(Li@C_{60})@SWNT$ では両極性伝導の傾向が見られ、 $C_{60}@DWNT$ 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 $(Cs/C_{60})@SWNT$ は部分内包に比べ高効率で動作し、その特性はトンネル電流等の量子効果の点で両者異なることが判明した。 $C_{60}@SWNT$ 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。



5. 今後の計画

の計画

- (1) 広気圧領域拡散プラズマ CVD により、SWNT の螺旋度関連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) 各種プラズマ中の基板バイアス精密制御実験を行い、高次接合構造内包の $(C_{59}N/C_{60})@SWNT$ 、 $(Li@C_{60}/C_{60})@SWNT$ 、 $(Cs/Li@C_{60})@SWNT$ 、(正イオン/負イオン液体) $@SWNT$ 、及び高品質 $Fe@SWNT$ 、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物性を探求する。

(4) ネットワーク状 $Ca@SWNT(DWNT)$ の FET により、超伝導転移現象を探索する。

6. これまでの発表論文等 (受賞等も含む) [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 **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.
- ③ **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.
- ④ **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.

[受賞]

- ① **島山力三**, **金子俊郎**, **李永峰**, **加藤俊顕**, **馬場和彦**, **岡田健**, 第 7 回プラズマエレクトロニクス賞「応用物理学会プラズマエレクトロニクス分科会」, 2009 年 3 月 30 日, “Novel-Structured Carbon Nanotubes Creation by Nanoscopic Plasma Control”, *Plasma Sources Science and Technology*, Vol. 17, No. 2, pp. 024009-1-11, 2008.

[図書]

- 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.

ホームページ

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