

---

プラズマイオン照射による  
新機能性進化ナノチューブ創製法の開発

---

13852016

平成 13 年度～平成 17 年度 科学研究費補助金  
( 基盤研究(S) ) 研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 畠山 力三  
東北大学大学院工学研究科 教授

---

プラズマイオン照射による  
新機能性進化ナノチューブ創製法の開発

---

13852016

平成 13 年度～平成 17 年度 科学研究費補助金  
( 基盤研究(S) ) 研究成果報告書

平成 18 年 3 月

研究代表者 畠山 力三  
東北大学大学院工学研究科 教授

## 目 次

1. 研究組織	2
2. 交付決定額（配分額）	2
3. 研究発表	
(1) 学術論文	3
(2) プロシーディング	7
(3) 招待講演	13
(4) 特許	15
4. 研究成果概要	17
5. 研究成果の平易な解説	42
6. 発表論文抄録	
(1) 学術論文	86
(2) プロシーディング	289
7. その他の解説論文等	398

## 1. 研究組織

研究代表者 : 畠山 力三 (東北大学大学院工学研究科・教授)  
研究分担者 : 大原 渡 (東北大学大学院工学研究科・助手)  
研究分担者 : 金子 俊郎 (東北大学大学院工学研究科・助教授)  
研究分担者 : 平田 孝道 (武蔵工業大学工学部・助教授)  
研究分担者 : 田路 和幸 (東北大学大学院環境科学研究科・教授)  
研究分担者 : 川添 良幸 (東北大学金属材料研究科・教授)

## 2. 交付決定額 (配分額)

(金額単位 : 円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 13 年度	31,900,000	9,570,000	41,470,000
平成 14 年度	25,700,000	7,710,000	33,410,000
平成 15 年度	14,300,000	4,290,000	18,590,000
平成 16 年度	11,400,000	3,420,000	14,820,000
平成 17 年度	9,300,000	2,790,000	12,090,000
総計	92,600,000	27,780,000	120,380,000

### 3. 研究発表

#### (1) 学術論文

- [1] G.-H. Jeong, R. Hatakeyama, T. Hirata, K. Tohji, K. Motomiya, N. Sato, and Y. Kawazoe, “Structural Deformation of Single-Walled Carbon Nanotubes and Fullerene Encapsulation due to Magnetized-Plasma Ion Irradiation”, *Applied Physics Letters*, vol. 79, No. 25, pp. 4213-4215, 2001.
- [2] H. Ishida, N. Satake, G.-H. Jeong, Y. Abe, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, and K. Motomiya, “Experimental Study of Fullerene-Family Formation using Radio-Frequency-Discharge Reactive Plasmas”, *Thin Solid Films*, vol. 407, pp. 26-31, 2002.
- [3] G.-H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, and K. Motomiya, “C<sub>60</sub> Encapsulation Inside Single-Walled Carbon Nanotubes using Alkali-Fullerene Plasma Method”, *Carbon*, vol. 40, No. 12, pp. 2247-2253, 2002.
- [4] T. Oku, R. Hatakeyama, T. Hirata, and N. Sato, “Formation and Atomic Structure of Carbon Mini-Nanotube”, *Physica B*, vol. 323, pp. 284-286, 2002.
- [5] N. Satake, G.-H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, H. Ishida, K. Tohji, K. Motomiya, “Production of Carbon Nanotubes by Controlling Radio-Frequency Glow Discharge with Reactive Gases”, *Physica B*, vol. 323, pp. 290-292, 2002.
- [6] 平田 孝道, 畠山 力三, 鄭 求桓, 「プラズマ制御による超分子構造ナノチューブの創製」, 応用物理 技術ノート, vol. 71, No. 4, pp. 446-448, 2002.
- [7] 畠山 力三, 「プラズマを活用して新規ナノ構造を創る」, 日本物理学会誌, vol. 57, No. 11, pp. 804-812, 2002.
- [8] G.-H. Jeong, R. Hatakeyama, T. Hirata, K. Tohji, K. Motomiya, T. Yaguchi, and Y. Kawazoe, “Formation and Structural Observation of Cesium Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, *Chemical Communications*, No. 1, pp.152-153, 2003.
- [9] G.-H. Jeong, A. A. Farajian, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, T. M. Briere, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, “Encapsulation of Cesium inside Single-Walled Carbon Nanotubes by Plasma-Ion Irradiation Method”, *Thin Solid Films*, vol. 435, No. 1-2, pp. 307-311, 2003.
- [10] T. Hirata, N. Satake, G.-H. Jeong, T. Kato, R. Hatakeyama, K. Motomiya, and K. Tohji, “Magnetron-Type Radio-Frequency Plasma Control Yielding Vertically Well-Aligned Carbon Nanotube Growth”, *Applied Physics Letters*, vol.83, No. 6, pp. 1119-1121, 2003.
- [11] G.-H. Jeong, A. A. Farajian, R. Hatakeyama, T. Hirata, T. Yaguchi, K. Tohji, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, “Cesium Encapsulation in Single-Walled Carbon Nanotubes via Plasma Ion Irradiation: Application to Junction Formation and *Ab Initio* Investigation”, *Physical Review B*, vol.68, No. 7, pp.075410-1-6, 2003.

- [12] G.-H. Jeong, N. Satake, T. Kato, T. Hirata, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Time Evolution of Nucleation and Vertical Growth of Carbon Nanotubes during Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 42, No. 11A, pp. L1340-L1342, 2003.
- [13] T. Kato, G.-H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, K. Tohji, and K. Motomiya, "Single-Walled Carbon Nanotubes Produced by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", Chemical Physics Letters, vol. 381, pp. 422-426, 2003.
- [14] M. Khazaei, A. A. Farajian, G.-H. Jeong, H. Mizuseki, T. Hirata, R. Hatakeyama, and Y. Kawazoe, "Dynamical Criteria for Cs Ion Insertion and Adsorption at Cap and Stem of Carbon Nanotubes, Ab Initio Study and Comparison with Experiment", Journal of Physical Chemistry B, vol. 108, No. 40, pp. 15529-15535, 2004.
- [15] T. Kato, G.-H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Freestanding Individual Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis Based on Plasma Sheath Effects", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 43, No. 10A, pp. L1278-L1280, 2004.
- [16] G.-H. Jeong, N. Satake, T. Kato, T. Hirata, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Simple Methods for Site-Controlled Carbon Nanotube Growth using Radio-Frequency Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", Applied Physics A, vol. 79, pp. 85-87, 2004.
- [17] T. Kato, G.-H. Jeong, T. Hirata, and R. Hatakeyama, "Structure Control of Carbon Nanotubes using Radio-Frequency Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition", Thin Solid Films, vol. 457, pp. 2-6, 2004.
- [18] G.-H. Jeong, T. Okada, T. Hirata, R. Hatakeyama, and T. Tohji, "Fullerene Negative Ion Irradiation toward Double-Walled Carbon Nanotubes using Low Energy Magnetized Plasma", Thin Solid Films, vol. 464-465, pp. 299-303, 2004.
- [19] R. Hatakeyama, G.-H. Jeong, and T. Hirata, "Material Incorporation Inside Single-Walled Carbon Nanotubes Using Plasma-Ion Irradiation Method", IEEE Transactions on Nanotechnology, vol. 3, No. 3, pp. 333-342, 2004
- [20] R. Hatakeyama, G.-H. Jeong, T. Kato, and T. Hirata, "Effects of Micro- and Macro-Plasma-Sheath Electric Fields on Carbon Nanotube Growth in a Cross-Field Radio-Frequency Discharge", Journal of Applied Physics, vol. 96, No. 11, pp. 6053-6060, 2004.
- [21] Y. Sato, B. Jeyadevan, R. Hatakeyama, A. Kasuya, K. Tohji, "Electronic Properties of Radial Single-Walled Carbon Nanotubes", Chemical Physics Letters, vol. 385, pp. 323-328, 2004.
- [22] R. Hatakeyama, T. Hirata, and G.-H. Jeong, "Creation of Novel Structured Carbon Nanotubes Using Different-Polarity Ion Plasmas", Plasma Sources Science and Technology, vol. 13, pp. 108-115, 2004.
- [23] T. Kaneko, H. Matsuoka, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Effects of Ion Bombardment on Carbon Nanotube Formation in Strongly Magnetized Glow-Discharge Plasmas", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 44, No. 4A, pp. 1543-1548, 2005.

- [24] T. Izumida, G.-H. Jeong, Y. Neo, T. Hirata, R. Hatakeyama, H. Mimura, K. Omote and Y. Kasama, "Measurements of Electronic Transport Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Encapsulating Alkali-Metals and C<sub>60</sub> Fullerenes via Plasma Ion Irradiation", Japanese Journal of Applied Physics, vol. 44, No. 4A, pp. 1606-1610, 2005.
- [25] R. Hatakeyama, T. Hirata, W. Oohara, T. Kato, and T. Izumida, "Creation of Novel Structured Nanotubes Based on Plasma Technology", Journal of the Vacuum Society of Japan, vol. 48, No. 3, pp. 238-240, 2005.
- [26] H. Yoshiki and R. Hatakeyama, "Study on Localized Growth of Carbon Nanotubes by an Atmospheric Microdischarge", Journal of the Vacuum Society of Japan, vol. 48, No. 3, pp. 190-192, 2005.
- [27] Y. Sato, K. Shibata, H. Kataoka, S. Ogino, F. Bunshi, A. Yokoyama, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, R. Hatakeyama, F. Wataru, and K. Tohji, "Strict Preparation and Evaluation of Water-Soluble Hat-Stacked Carbon Nanofibers for Biomedical Application and Their High Biocompatibility, Influence of Nanofiber-Surface Functional Groups on Cytotoxicity", Molecular BioSystems, vol. 1, pp. 142-145, 2005.
- [28] Y. Sato, A. Yokoyama, K. Shibata, Y. Akimoto, S. Ogino, Y. Nodasaka, T. Kohgo, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, K. Motomiya, B. Jeyadevan, M. Ishiguro, R. Hatakeyama, F. Watari, and K. Tohji, "Influence of Length on Cytotoxicity of Multi-Walled Carbon Nanotubes Against Human Acute Monocytic Leukemia Cell Line THP-1 *in vitro* and Subcutaneous Tissue of Rats *in vivo*", Molecular BioSystems, vol. 1, pp. 176-182, 2005.
- [29] 畠山 力三, "プラズマ科学視点のフラーレン・ナノチューブ", 月刊 化学工業, vol. 56, No. 6, pp. 458-467, 2005.
- [30] R. Hatakeyama, T. Hirata, T. Okada, T. Kato, T. Izumida, W. Oohara, and T. Kaneko, "Creation of Carbon Nanomaterials Based on Plasma Science and Future Prospects", Journal of the Institute of Engineers on Electrical Discharges in Japan, vol. 48, No. 2, pp. 14-20, 2005.
- [31] R. Hatakeyama and T. Kato, "Aligned Carbon Nanotube Formation via Radio-Frequency Magnetron Plasma Chemical Vapor Deposition", Journal of Plasma and Fusion Research, vol. 81, No. 9, pp. 653-659, 2005.
- [32] 畠山 力三, "プラズマ応用としてのカーボンナノチューブのナノスペース制御", NEW DIAMOND, vol. 21, No. 4, pp. 16-22, 2005.
- [33] Y. Sato, K. Motomiya, B. Jeyadevan, K. Tohji, G. Sato, H. Ishida, T. Hirata, and R. Hatakeyama, "Effect of Cerium Ions in an Arc Peripheral Plasma on the Growth of Radial Single-Walled Carbon Nanotubes", Journal of Applied Physics, vol. 98, No. 9, pp. 094313-1-10, 2005.
- [34] T. Okada, T. Kaneko, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Electrically Triggered Insertion of Single-Stranded DNA into Single-Walled Carbon Nanotubes", Chemical Physics Letters, vol. 417, Issues 4-6, pp. 288-292, 2006.

- [35] T. Kato, R. Hatakeyama, and K. Tohji, “Diffusion Plasma Chemical Vapour Deposition Yielding Freestanding Individual Single-Walled Carbon Nanotubes on a Silicon-Based Flat Substrate”, *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 2223–2226, 2006.
- [36] 島山 力三, “プラズマを用いたカーボン系ナノ構造の創成”, *応用物理*, vol. 75, No. 4, pp. 441–446, 2006.
- [37] 島山 力三, 泉田 健, “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* (シーエムシー出版), pp. 101–114, 2006.
- [38] G. Sato, T. Kato, W. Oohara, and R. Hatakeyama, “Production and Application of Reactive Plasmas Using Helicon-Wave Discharge in Very Low Magnetic Fields”, *Thin Solid Films*, vol. 506–507, pp. 550–554, 2006.
- [39] T. Oku, I. Narita, A. Nishiwaki, N. Koi, K. Suganuma, R. Hatakeyama, T. Hirata, H. Tokoro, and S. Fuji, “Formation, Atomic Structures and Properties of Carbon Nanocage Materials”, *Topics of Applied Physics*, vol. 100, pp. 187–216, 2006.
- [40] T. Kato and R. Hatakeyama, “Formation of Freestanding Single-Walled Carbon Nanotubes by Plasma-Enhanced CVD”, *Chemical Vapor Deposition*, vol. 12, 2006, in press.
- [41] W. Oohara, M. Nakahata, and R. Hatakeyama, “Alkali-Halogen Plasma Generation by DC Magnetron Discharge”, *Applied Physics Letters*, vol. 88, 2006, in press.



## (2) プロシーディング

- [1] G.-H. Jeong, R. Hatakeyama, T. Hirata, K. Tohji, K. Motomiya, Y. Kawazoe, and N. Sato, "Effect of Bias-Voltage Application on Single-Walled Carbon-Nanotube Bundles in Magnetized Plasmas", Proceedings of Plasma Science Symposium 2001/The 18<sup>th</sup> Symposium on Plasma Processing, pp. 731-732, 2001.
- [2] G.-H. Jeong, R. Hatakeyama, T. Hirata, K. Tohji, K. Motomiya, Y. Kawazoe, and N. Sato, "Structural Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Alkali-Fullerene Plasma Irradiation", Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Conference on Phenomena in Ionized Gases, pp. 155-156, 2001.
- [3] R. Hatakeyama, Y. Abe, H. Ishida, T. Hirata, N. Satake, G.-H. Jeong, K. Tohji, and K. Motomiya, "Formation Regime of Fullerenes and Carbon Nanotubes in Glow-Discharge Reactive Plasmas", Proceedings of the 25<sup>th</sup> International Conference on Phenomena in Ionized Gases, pp. 159-160, 2001.
- [4] B. Jeyadevan, Y. Sato, K. Tohji, K. Motomiya, A. Kasuya, R. Hatakeyama, H. Ishida, K. Ueno, and T. Takagi, "The Effect of Strong and Weak Magnetic Fields on the Synthesis of SWNTs", Proceedings of International Symposium on Cluster Assembled Material, pp. 93-96, 2001.
- [5] R. Hatakeyama, G. -H. Jeong, T. Hirata, and K. Tohji, "Encapsulation of Fullerenes and Alkali Metals Inside Carbon Nanotubes Using Plasma Technology", Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters, (The Electrochemical Society, USA), vol. 12, pp. 331-343, 2002.
- [6] R. Hatakeyama, T. Hirata, and G.-H. Jeong, "Fullerene-Based Nanomaterials and Novel Plasma Technology", The Bulletin of the Cluster Science and Technology, vol. 5, No. 2, pp. 13-22, 2002.
- [7] T. Hirata, N. Satake, G. -H. Jeong, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Growth Control and Production of Carbon Nanotubes Using an RF Glow-Discharge Plasma with Reactive Gases", Proceedings of the 16th Europhysics Conference on Atomic & Molecular Physics of Ionized Gases (ESCAMPIG) and 5th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP) Joint Conference, vol. 2, pp. 335-336, 2002.
- [8] H. Matsuoka, N. Satake, T. Kaneko, T. Hirata, and R. Hatakeyama, "Formation of Carbon Nanotubes Using Glow-Discharge Plasmas with Reactive Gases in Strong Magnetic Field", Journal of The Institute of Engineers on Electrical Discharges in Japan, vol. 45, No. 2, pp. 95-96, 2002.
- [9] G. -H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Effects of Plasma Ion Irradiation on Carbon Nanotubes Structure Using Different-Polarity Ion Plasmas", Proceedings of the 20th Symposium on Plasma Processing, pp.223-224, 2003.

- [10] N. Satake, G. -H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Growth Mechanism and Structural Control of Carbon Nanotubes Produced by Using Radio-Frequency Glow-Discharge Reactive Plasma", Proceedings of the 20th Symposium on Plasma Processing, pp.225-226, 2003.
- [11] G. -H Jeong, T. Hirata, and R. Hatakeyama, "Creation of Novel-Structured Carbon Nanotubes Using Different-Polarity Ion Plasmas", The Papers of Technical Meeting on Plasma Science and Technology, IEE Japan, PST-03-3, pp.13-18, 2003
- [12] R. Hatakeyama, G. -H. Jeong, and T. Hirata, "Creation of 1-D Novel Structure inside Single-Walled Carbon Nanotubes Using Plasma Ion Irradiation Method", Proceedings of 2003 Third IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2003), pp. 623-626, 2003.
- [13] R. Hatakeyama, G. -H. Jeong, T. Hirata, and K. Tohji, "Controllable Fullerene-Encapsulation Inside Various Kinds of Carbon Nanotubes using Different-Polarity Ion Plasmas", Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters, vol. 13, pp. 289-296, 2003.
- [14] G. -H. Jeong, T. Hirata, and R. Hatakeyama, "One-Dimensional Novel-Structured Carbon Nanotubes Produced by Plasma Ion Irradiation Method", Proceedings of the 1<sup>st</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System (SOIM-COE03), pp. 63-67, 2003.
- [15] Y. Sato, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Characterization of Radial Single-Walled Carbon Nanotubes", Proceedings of the 1<sup>st</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System (SOIM-COE03), pp. 68-72, 2003.
- [16] T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Formation of DNA Encapsulated Nanocarbons by using Novel Plasmas", Proceedings of the 1<sup>st</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System (SOIM-COE03), pp. 73-77, 2003.
- [17] T. Kato, G. -H. Jeong, T. Hirata, and R. Hatakeyama, "Single-Walled Carbon Nanotubes Produced by Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", Proceedings of the 1<sup>st</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System (SOIM-COE03), pp. 78-82, 2003.
- [18] Y. Sato, Y. Akimoto, M. Ohtsubo, R. Hatakeyama, K. Tohji, "Development of Carbon Nanofibers for Biomedical Uses", Proceedings of the 15<sup>th</sup> Symposium on Functionally Graded Materials (FGM2003), pp. 34-39, 2003.
- [19] T. Kato, G. -H. Jeong, T. Hirata, and R. Hatakeyama, "Plasma Effects on Single-Walled Carbon Nanotube Formation", Proceedings of the 21<sup>st</sup> Symposium on Plasma Processing, pp.234-235, 2004.
- [20] G. -H. Jeong, T. Izumida, T. Hirata, R. Hatakeyama, Y. Neo, H. Miura, K. Omote, and Y. Kasama, "Transport Properties of Cs Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes Synthesized by Plasma Ion Irradiation Method", Proceedings of the 21<sup>st</sup> Symposium on Plasma Processing, pp.236-237, 2004.

- [21] T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “The Formation of DNA Encapsulated Nanocarbons by Using Arc Discharge Plasmas in Organic Solvents”, Proceedings of the 21<sup>st</sup> Symposium on Plasma Processing, pp.246–247, 2004.
- [22] R. Hatakeyama, T. Kato, G. -H. Jeong, and T. Hirata, “Single-Walled Carbon Nanotube Formation using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition”, Proceedings of International Workshop on Plasma Nano-Technology and Its Future Vision, pp. P3.1–3.2, 2004.
- [23] G. -H. Jeong, T. Hirata, and R. Hatakeyama, “Inner-Space Control of Carbon Nanotubes using Novel Plasma Technology”, Proceedings of International Workshop on Plasma Nano-Technology and Its Future Vision, pp. P4.1–4.2, 2004.
- [24] R. Hatakeyama, W. Oohara, and T. Hirata, “Structural Control of Nanocarbon Materials by Novel Plasma Processing”, Proceedings of the International Symposium on Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources (MAPEES’04), Osaka/Japan, pp. 21–27, 2004.
- [25] T. Kaneko, H. Matsuoka, T. Hirata, R. Hatakeyama, and K. Tohji, “Process Control of Carbon Nanotube Formation using RF Glow-Discharge Plasma in Strong Magnetic Field”, Proceedings of the International Symposium on Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources (MAPEES’04), Osaka/Japan, pp. 67–70, 2004.
- [26] T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Development of Arc Discharge Method in Organic Solvents for the Formation of DNA Encapsulated Carbon Nanotubes”, Proceedings of the International Symposium on Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources (MAPEES’04), Osaka/Japan, pp. 71–74, 2004.
- [27] Y. Sato, Y. Akimoto, B. Jeyadevan, K. Motomiya, R. Hatakeyama, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, A. Yokoyama, K. Shibata, F. Watari, K. Tohji, “Size Separation of Carbon Nanotubes for Biomedical Applications”, Proceedings of SPIE –The International Society for Optical Engineering Nanosensing: Materials and Devices, vol. 5593, pp. 13–17, 2004.
- [28] Y. Sato, M. Ohtsubo, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Motomiya, R. Hatakeyama, G. Yamamoto, M. Omori, T. Hashida, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, A. Yokoyama, F. Watari, “Biocompatibility of Carbon Nanotube Disk”, Proceedings of SPIE –The International Society for Optical Engineering Nanosensing: Materials and Devices, vol. 5593, pp. 623–627, 2004.
- [29] R. Hatakeyama, “Creation of Novel Structured Carbon Nanotubes Using Plasma Technology”, Proceedings of International COE Forum on Plasma Science and Technology, Nagoya/Japan, pp. 39–40, 2004.
- [30] H. Yoshiki and R. Hatakeyama, “Carbon Nanotubes Synthesized by Atmospheric-Pressure Microdischarge”, Proceedings of International COE Forum on Plasma Science and Technology, Nagoya/Japan, pp. 225–226, 2004.
- [31] T. Kato, G. -H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, and K. Tohji, “Individual Single-Walled Carbon Nanotubes with Vertical Alignment”, Proceedings of 2004 Fourth IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2004), Munich/Germany, p. WE-P15, 2004.

- [32] G. -H. Jeong, T. Izumida, T. Hirata, R. Hatakeyama, T. Neo, H. Mimura, K. Omote, Y. Kasama, S. -H. Jhang, and Y. -W. Park, "Electric Transport Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes Functionalized by Plasma Ion Irradiation Method", Proceedings of 2004 Fourth IEEE Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2004), Munich/Germany, p. WE-P16, 2004.
- [33] T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Functional Nanocarbon Formation Using Arc Discharge Plasmas in Solution Phase", Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System (SOIM-COE04), Sendai/Japan, pp. 45-48, 2004.
- [34] T. Kato, T. Hirata, and R. Hatakeyama, "Formation of Individually-Freestanding Single-Walled Carbon Nanotubes Based on Plasma Sheath Effects", Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System (SOIM-COE04), Sendai/Japan, pp. 53-56, 2004.
- [35] G. Sato, W. Oohara, and R. Hatakeyama, "Production and Nanotechnological Application of Reactive Plasmas Using Helicon-Wave Discharge in Very Low Magnetic Fields", Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System (SOIM-COE04), Sendai/Japan, pp. 72-75, 2004.
- [36] R. Hatakeyama, G. -H. Jeong, and T. Hirata, "The Inner Nano-Space Control of Carbon Nanotubes Using Collisionless Different-Polarity Ion Plasmas", Proceedings of 12<sup>th</sup> International Congress on Plasma Physics, Nice/France, pp. A1-1-1-12, 2004.
- [37] T. Kato, T. Hirata, G. -H. Jeong, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Formation and Structure Control of Single-Walled Carbon Nanotubes Using Plasma-Enhanced Chemical Vapor Deposition", Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters, Vol. 14, pp. 10-17, 2004
- [38] T. Okada, T. Kaneko, R. Hatakeyama, and K. Tohji, "Nanocarbon Formation by Using Arc Discharge Plasmas in DNA Dispersed Organic Solvents", Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters, Vol. 14, pp. 160-167, 2004
- [39] M. Ohtsubo, Y. Sato, B. Jeyadevan, K. Tohji, R. Hatakeyama, G. Yamamoto, M. Ohmori, T. Hashida, K. Tamura, T. Akasaka, M. Uo, A. Yokoyama, and F. Watari, "Preparation and Biocompatibility of Sintered Carbon Nanotube Disk", Proceedings of the International Symposium on Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanoclusters, Vol. 14, pp. 243-248, 2004
- [40] T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, "Formation of Carbon Nanotubes Using Arc Discharge Plasmas in Organic Solvents as Carbon Sources", Proceedings of Plasma Science Symposium 2005 and the 22<sup>nd</sup> Symposium on Plasma Processing (PSS2005/SPP-22), Nagoya/Japan, pp. 365-366, 2005.
- [41] R. Hatakeyama, "Investigation of Fullerenes and Carbon Nanotubes Based on Plasma Science", Proceedings of Plasma Science Symposium 2005 and the 22<sup>nd</sup> Symposium on Plasma Processing (PSS2005/SPP-22), Nagoya/Japan, pp. 481-482, 2005.

- [42] R. Hatakeyama, “Nanoscopic Plasma Surface-Process Control Yielding Novel-Structured and -Functional Nanocarbons Formation”, Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Symposium on System Construction of Global-Network-Oriented Information Electronics (IGNOIE-COE04), Sendai/Japan, pp. 43-50, 2005.
- [43] T. Izumida, G.-H. Jeong, T. Hirata, R. Hatakeyama, Y. Neo, and H. Mimura, “Electronic Transport Modification of Single-Walled Carbon Nanotubes by Encapsulating Alkali-Metal Ions”, Proceedings of SPIE -Nanotechnology II, vol. 5838, pp. 208-215, 2005.
- [44] T. Kaneko, T. Okada, and R. Hatakeyama, “Nanocarbon Formation Using Arc Discharge Plasma in Hydrocarbon Solvents as a Carbon Source”, Proceedings of 27th International Conference on Phenomena in Ionized Gases (CD-ROM), 05-234, 2005.
- [45] Y. Li, T. Okada, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Synthesis of Magnetic-Metals Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes”, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System, pp. 59-62, 2005.
- [46] T. Izumida and R. Hatakeyama, “Electronic Transport in Alkali-Metal Encapsulated Single-Walled Carbon Nanotubes Produced by Plasma Ion Irradiation”, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System, pp. 71-74, 2005.
- [47] T. Kato and R. Hatakeyama, “Plasma-CVD-Produced Individual Single-Walled Carbon Nanotubes Standing on a Silicon-Based Flat Substrate”, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System, pp. 79-82, 2005.
- [48] T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “DNA Encapsulated Carbon Nanotube Formation by Using Ion Irradiation Method in Electrolyte Plasmas”, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> Student-Organizing International Mini-Conference on Information Electronics System, pp. 95-98, 2005.
- [49] 畠山 力三, “機能性ナノチューブ誘導体の創製”, (社)プラズマ・核融合学会 第18回 専門講習会「ナノチューブ・炭素新材料の合成と精製における最近の発展」, pp. 91-113, 2005.
- [50] T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Insertion of DNA Molecules into Carbon Nanotubes by Ion Irradiation in Electrolyte Plasmas”, The Papers of Technical Meeting on Plasma Science and Technology, IEE Japan, pp. 23-28 (PST-06-24), 2006.
- [51] W. Oohara, M. Nakahara, and R. Hatakeyama, “Alkali-Halogen Plasma Generation using alkali Salt”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 207-208, 2006.
- [52] H. Yoshiki and R. Hatakeyama, “Synthesis of Carbon Nanomaterials on the Tip of a Nickel Needle by Atmospheric-Pressure RF Microplasma”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 295-296, 2006.

- [53] T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Conversion of Hydrocarbon Solvents into Carbon-Based Nanomaterials using an Atmospheric Arc Discharge Plasma in Liquid”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 297-298, 2006.
- [54] T. Kaneko, H. Matsuoka, and R. Hatakeyama, “Carbon Nanotube Formation Using RF-Discharge Reactive Plasma in Strong Magnetic Field”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 521-522, 2006.
- [55] Y. Li, T. Okada, T. Kato, T. Izumida, R. Hatakeyama, and J. Qiu, “Synthesis of Functional Double-Walled Carbon Nanotubes using Plasma Method”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 523-524, 2006.
- [56] T. Izumida and R. Hatakeyama, “Alkali-Metals Plasma Process Endowing Single-Walled Carbon Nanotubes with Novel Electronic Transport Properties”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 525-526, 2006.
- [57] T. Okada, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Negative Ion Irradiation in Electrolyte Plasma for the Formation of DNA Encapsulated Carbon Nanotubes”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 527-528, 2006.
- [58] T. Morio, G. Sato, T. Kato, T. Kaneko, and R. Hatakeyama, “Production of Single-Walled Carbon Nanotubes Using a Helicon-Wave Plasma”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 529-530, 2006.
- [59] T. Kato and R. Hatakeyama, “Freestanding Growth of Isolated Single-Walled Carbon Nanotubes with Diffusion-Plasma CVD”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 531-532, 2006.
- [60] Y. Sato, G. Sato, K. Tohji, and R. Hatakeyama, “Control of an Arc Peripheral Reactive Plasma Growing Radial Single-Walled Carbon Nanotubes”, Proceedings of the 6<sup>th</sup> International Conference on Reactive Plasmas and 23<sup>rd</sup> Symposium on Plasma Processing (ICRP-6/SPP-23), Matsushima/Japan, pp. 533-534, 2006.
- [61] R. Hatakeyama, “Novel-Structured and -Functional Nanocarbons Created by Nanoscopic Plasma Surface-Process Control”, Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on System Construction of Global-Network-Oriented Information Electronics(IGNOIE-COE05), pp. 111-118, 2006.
- [62] R. Hatakeyama, T. Okada, and T. Kaneko, “Bio Applications of Micro Plasmas”, Proceedings of the 2006 Annual Meeting Record I.E.E. Japan, Yokohama/Japan, vol. 1, pp. 35-38 (1-S6), 2006.

### (3) 招待講演

1. “Formation of Fullerenes and Carbon Nanotubes with Novel Structures Using Plasma Technology”, 第 21 回フラーレン総合シンポジウム, 日本, つくば, 2001.7.
2. “Formation of Fullerenes and Carbon Nanotubes with Novel Structures Using Plasma Technology”, International Workshop on Collaboration between Japan and Russia in Plasma Physics, Ukraine, Kiev, 2001.8.
3. “Encapsulation of Fullerenes and Alkali Metals Inside Carbon Nanotubes Using Plasma Technology”, The 201th Meeting of the Electrochemical Society, USA, Philadelphia, 2002.5.
4. “Creation of Novel Structured Carbon Nanotubes Using Different-Polarity Ion Plasmas”, Annual Gaseous Electronics Conference, USA, Minneapolis, 2002.10.
5. “Controllable Fullerene-Encapsulation Inside Various Kinds of Carbon Nanotubes Using Different-Polarity Ion Plasmas”, The 203th Meeting of the Electrochemical Society, France, Paris, 2003.4.
6. “Structural Control of Nanocarbon Materials by Novel Plasma Processing”, International Symposium on Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources, Japan, Osaka, 2004.3.
7. “Creation of Novel Structured Carbon Nanotubes Using Plasma Technology”, International COE Forum on Plasma Science and Technology, Japan, Nagoya, 2004.4.
8. “The Inner Nano-Space Control of Carbon Nanotubes Using Collisionless Different-Polarity Ion Plasma”, 12th International Congress on Plasma Physics, France, Nice, 2004.10.
9. “プラズマ科学技術に基づく新規構造ナノカーボン創製研究”, 第 45 回真空に関する連合講演会, 日本, 吹田市, 2004.10.
10. “プラズマプロセスによるカーボンナノチューブのナノスペース制御”, 日本学術振興会 プラズマ材料科学第 153 委員会 第 69 回研究会, 日本, 東京, 2004.12.
11. “プラズマ科学視点のフラーレン・ナノチューブ研究”, プラズマ科学シンポジウム 2005/第 22 回プラズマプロセッシング研究会, 日本, 名古屋, 2005.1.
12. “Creation of Novel-Structured and -Functional Nanocarbons Using Plasma Technology”, 2005 International Workshop on Plasma Applications, China, Lunghwa University of Science and Technology, 2005.2.
13. “プラズマベースのカーボンナノ材料の創製と展望”, 放電学会 平成 17 年度春季 合同シンポジウム「未来を拓く放電技術」, 日本, 芝浦工業大学, 2005.5.
14. “プラズマ応用ナノカーボン未踏領域研究”, プラズマ科学のフロンティア 2005 研究会, 日本, 土岐市, 2005.7.

15. "Bio Application of Micro Plasmas", The 2006 Annual Meeting Record I.E.E. Japan, Yokohama, 2006.3.



#### (4) 特許

1. 平面ディスプレイ装置(イオンを照射した炭素材料による電子源)  
(国内)出願番号:特願 2003-093612, 出願日:2003.3.31.  
(国内)公開番号:特開 2004-303521, 公開日:2004.10.28  
(発明者)市村 雅彦, 橋詰 富博, 畠山 力三, 川添 良幸  
(出願人)株式会社日立製作所.
2. 単層カーボンナノチューブの製造法方法  
(国内)出願番号:特願 2003-270933, 出願日:2003.7.4  
(国内)公開番号:特開 2005-022950, 公開日:2005.1.27  
(発明者)畠山 力三, 加藤 俊顕, 鄭 求桓, 平田 孝道, 尾関 雄治  
(出願人)畠山 力三, 東レ株式会社.
3. カーボンナノチューブを用いた大容量磁性メモリ  
(国内)出願番号:特願 2002-155384, 出願日:2002.5.29  
(国内)公開番号:特開 2003-347515, 公開日:2003.12.5  
(発明者)丑田 隆史, 森 信行, 上條 芳省, 中嶋 恒, 岡崎 暁洋, 三塚 輝, 畠山 力三,  
井門 秀秋, 蛸島 武広  
(出願人)ユーエムケー・テクノロジー株式会社.
4. DNA 内包カーボンナノカプセル製造装置, DNA 内包カーボンナノカプセルの製造方法, 及び  
DNA 内包カーボンナノカプセル  
(国内)出願番号:特願 2004-042961, 出願日:2004.2.19.  
(国内)公開番号:特開 2005-230970, 公開日:2006.9.2  
(発明者)畠山 力三, 金子 俊郎, 岡田 健, 笠間 泰彦, 表 研次  
(出願人)株式会社イデアルスター.
5. DNA 内包カーボンナノカプセル製造装置, DNA 内包カーボンナノカプセルの製造方法, 及び  
DNA 内包カーボンナノカプセル  
(国内)出願番号:特願 2004-042962, 出願日:2004.2.19.  
(国内)公開番号:特開 2005-229902, 公開日:2005.9.2  
(発明者)畠山 力三, 金子 俊郎, 岡田 健, 笠間 泰彦, 表 研次  
(出願人)株式会社イデアルスター.
6. イオンを照射した炭素材料によるリチウム二次電池およびその製造方法  
(国内)出願番号:特願 2004-061897, 出願日:2004.3.5.  
(国内)公開番号:特開 2005-251610, 公開日:2005.9.15  
(発明者)橋詰 富博, 市村 雅彦, 葛西 昌弘, 畠山 力三, 川添 良幸  
(出願人)株式会社日立製作所.
7. カーボンナノカプセル製造装置, カーボンナノカプセルの製造方法, 及びカーボンナノカプセル  
(国内)出願番号:特願 2004-144425, 出願日:2004.5.14.  
(国内)公開番号:特開 2005-324988, 公開日:2005.11.24  
(発明者)畠山 力三, 金子 俊郎, 岡田 健, 笠間 泰彦, 表 研次  
(出願人)株式会社イデアルスター.

8. DNA 内包炭素クラスターの製造装置と製造方法  
(国内)出願番号:特願 2004-278816, 出願日:2004.9.27.  
(国内)公開番号:特開 2006-089346, 公開日:2006.4.6  
(発明者)畠山 力三, 金子 俊郎, 岡田 健, 笠間 泰彦, 表 研次  
(出願人)株式会社イデアルスター.
9. DNA 内包炭素クラスターとその製造装置及び製造方法  
(国内)出願番号:特願 2005-366297, 出願日:2005.12.20.  
(発明者)畠山 力三, 金子 俊郎, 岡田 健, 平井 和彦, 笠間 泰彦, 表 研次  
(出願人)株式会社イデアルスター.
10. メタロセン内包炭素クラスター及び強磁性金属内包炭素クラスター, 並びに製造方法及び製造装置  
(国内)出願番号:特願 2006-014956, 出願日:2006.1.24.  
(国際)出願番号:PCT/JP2006/301023, 出願日:2006.1.24  
(発明者)笠間 泰彦, 表 研次, 畠山 力三, 金子 俊郎, 李 永峰  
(出願人)株式会社イデアルスター, 国立大学法人東北大学.

## 4. 研究成果概要

平成 13 年度 ～ 平成 17 年度における当初の研究計画と、各年度末の実績報告書（研究実績報告書）、研究状況報告書（平成 15 年度）、及び研究終了報告書を以下に掲げる。

## (1) 研究目的

①科学研究費の交付を希望する期間内に何をどこまで明らかにしようとするのか、②当該分野における研究(計画)の学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義、③国内外の関連する研究の中での当該研究の位置づけについて焦点を絞り、具体的かつ明確に記入してください。

### 1.【明らかにする点】

新材料開発研究における最先端の課題の一つは、系をナノメートル程度に小さくすると量子サイズ効果等に起因してバルクな系とは全く異なる物性の発現が期待されることに見られるように、物質のナノメートルスケールでの構造制御法を確立することである。また、近年の物質科学上の大きなトピックスとして、炭素同素体であり60個以上の炭素原子から成る球状分子のフラーレンと、それとは形状が異なり炭素原子6個が作る六員環のネットワークが円筒状に巻かれた構造のカーボンナノチューブの多量合成法の発見がある。現在、この両物質の工学、医学等における応用を模索する研究が精力的に展開されているが、特に後者のカーボンナノチューブにおいては、一次元ナノ構造等の特異性から新材料としての実現化に大きな期待が寄せられている。

一方、プラズマ科学の分野においては、プラズマの反応性や原子・分子から始まりナノ、ミクロンスケールでの制御性を活用した、プラズマを母体とする物質・材料創製の研究に多くの興味注がれている。従って、プラズマを利用した新機能創出のナノチューブ構造制御法を開発することは、上述の異なる研究開発分野が交差する学際領域上での新展開として位置づけられる。

以上の背景と、アーク放電で多量合成される直径数ナノメートルのカーボンナノチューブの内部が通常は中空であることに鑑み、申請者らはプラズマ理工学的制御手法を用いてその中空領域に特定の原子を注入して、新機能を発現すべく進化した超分子構造ナノチューブを創製することを目的とする。そのためにはまず半導体、超伝導、光特性の電子工学的な新機能創出を目指して、注入する物質として電子ドナーである基本的元素Na, K, Cs等のアルカリ金属と、電子アクセプターであるCl, I等のハロゲン及びフラーレンC<sub>60</sub>を対象とする。

具体的には第一に、申請者らが初めて開発したアルカリ金属正イオンとC<sub>60</sub>負イオンから成るフラーレンプラズマ(K<sup>+</sup>-C<sub>60</sub><sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup>-C<sub>60</sub><sup>-</sup>等)中に、本研究分担者の田路らが開発した水熱法により精製された空のカーボンナノチューブ束を装着した基板を挿入する。それに負の直流バイアスを印加しエネルギー制御してアルカリ金属正イオンを注入し、その後に正バイアスを印加してC<sub>60</sub>を注入し両者の接合を形成し、進化ナノチューブを創製する。第二に、アルカリ金属正イオンとハロゲン元素負イオンのみから成る新しいプラズマ(K<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>等)を生成し、このアルカリ-ハロゲンプラズマ中で同様の基板バイアス制御法を適用し、電子ドナーK・アクセプターIの接合又はCs・Iの接合を包み込んだ進化ナノチューブを創製し、これらの電気的特性を測定し新機能性を明らかにする。

### 2.【学術的な特色・独創的な点及び予想される結果と意義】

現在、ナノチューブ関連固体物理・化学の分野においては、金属酸化物とナノチューブと一緒に加熱して毛管吸収効果により空のナノチューブへ金属(酸化物)を注入する方法等が用いられているが、本課題の電子的新機能創出に重要なアルカリ金属とハロゲン原子、フラーレン分子を注入しそれらの原子(分子)列接合の内包に成功した研究は無い。本研究においては、その内包ナノチューブを創製するには注入エネルギーを自由に制御することが重要と考え、正と負イオンのみから成るアルカリ-ハロゲン定常プラズマ源を開発し、それを超分子構造創製に初めて適用することに学術的な特色・独創的な点がある。結果として、本研究分担者の川添らの理論・シミュレーション予測のように、ナノサイズの非線形電子素子(ダイオード、増幅器等)及び超伝導素子となる可能性を秘めている、等間隔に並んだ異種原子(分子)列の接合を包み込んだ進化ナノチューブが初めて創製されるものと期待される。また、プラズマを高密度・大口径化するだけで多量創製が可能であるので、この新機能性進化ナノチューブを新材料として実用化する意義が大きい。

### 3.【当該研究の位置づけ】

カーボンナノチューブの中に原子等を注入しようとする研究は、上記したような化学的方法を用いて国内外の大学や民間研究所の固体物理・化学分野で盛んに行われている。しかし本申請のように、注入エネルギー制御性を有する異種イオンから成るプラズマを用いる研究は、国内外どこにも存在しない。唯一本方法のみが、原子(分子)列の接合を内包したナノチューブ創製を可能にするものと考えている。

(2) 基盤研究 (A・B) 等による研究の内容及び研究成果

研究代表者として行った基盤研究 (A・B) 等による研究 (公募要領3頁を参照。) の内容及びこの研究によって得られた新たな知見等の研究成果について具体的かつ明確に記入してください。その研究が複数の場合には、今回申請を行った研究課題と最も関連があると考えられる研究について記載してください。なお、公募要領3頁「(4) 応募資格者①のウ」に該当する研究者の場合にあつては、今回申請を行った研究課題と最も関連があると考えられる研究活動 (外国での研究活動を含む。) について具体的に記載してください。

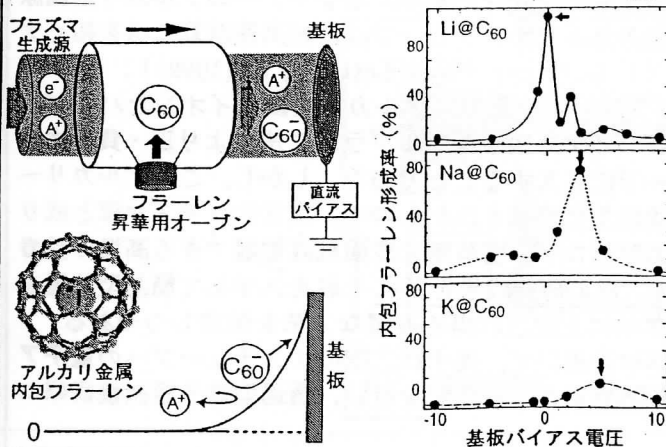
研究費名	課題番号	研究課題名	研究期間	研究費の総額 (千円)
基盤研究 (A) (2)	09358008	フラーレンプラズマによる新機能性薄膜形成法の開発	H9~H11	27,400

【研究の内容及び研究成果】

1990年に球状分子フラーレンC<sub>60</sub>の多量合成法が発見されたことを契機に、極端に重い負イオンを含むプラズマ物理現象を解明することを目的として、低電子温度アルカリ金属 (Qマシーン) プラズマ中にC<sub>60</sub>粒子を昇華導入しK<sup>+</sup>-C<sub>60</sub><sup>-</sup>なるアルカリ-フラーレンプラズマを生成することに世界に先駆けて成功した。これは、C<sub>60</sub>の電子付着性にいち早く着目したことによる成果である。ここで、磁場強度によって巨大負イオンの半径方向拡散を制御して、C<sub>60</sub><sup>-</sup>をプラズマ中央領域あるいは周辺領域に選択的に集中させることができるため、プラズマプロセスとしての活用に適していることが明らかになった。

そこで当時、KとC<sub>60</sub>から成る錯体化合物は高温超伝導を発現したことを契機に、下図のようにそのフラーレンプラズマ柱端に基板電極を設置し、プラズマ空間電位に対して印加直流電位を変化させてKとC<sub>60</sub>から構成される薄膜を形成する実験を開始し、この薄膜をレーザー脱離飛行時間型質量分析装置等により解析した。その結果、基板バイアスを負から正へ変化させ基板電極電位をプラズマ電位よりも高くすると、下図のようにK<sup>+</sup>に対してC<sub>60</sub><sup>-</sup>がプラズマシース領域で加速されて基板に入射した結果、K<sup>+</sup>がフラーレンの六員環を突き抜けそのケージ内に包み込まれた新物質の金属内包フラーレンK@C<sub>60</sub>が初めて生成されることが明らかになった。薄膜中のC<sub>60</sub>に対するK@C<sub>60</sub>の含有率 (内包フラーレン形成率) は、右下図のように基板バイアス電圧が5Vで最大となるが、しかし高々10%程度であった。

そこで、アルカリ金属内包フラーレンの高効率形成に向けて、プラズマ効果と内包化機構の関係解明を目的に、アルカリ金属種をイオン直径が順番に小さくなるNa, Liへと変えて生成したアルカリ-フラーレンプラズマ中で、同様の実験を行った。これらをM@C<sub>60</sub>(M=Li, Na, K)形成率の基板バイアス電圧依存性として、図のようにまとめた。形成率はアルカリ金属質量数の減少とともに、10%, 80%, 90%以上と増大するとともに、最大形成率におけるバイアス電圧は質量数が減少するにつれて小さくなることが分かった。このことは、アルカリ金属イオン直径とC<sub>60</sub>ケージ上六員環平均直径との比率関係 (Li<sup>+</sup> < Na<sup>+</sup> < C<sub>60</sub>六員環平均直径 < K<sup>+</sup>) が決定因子であることを示している。また、この場合の加速エネルギーは、本実験の直後にドイツのグループにより成されたC<sub>60</sub>蒸着膜にイオンビームを照射してM@C<sub>60</sub>を形成する方法に比べて、極めて低いエネルギー (1/10以下) であることが判明した。



この低エネルギーによるC<sub>60</sub>ケージ内への原子内包化には、基板バイアス電圧制御によるC<sub>60</sub><sup>-</sup>・アルカリ正イオンの加速・減速に伴うクーロン相互作用が重要である。両イオン間の接近確率の増加により、C<sub>60</sub>ケージに大きな“歪み”発生とC-C結合の一時的解離に起因する“窓”形成の重畳効果が、原子内包化を促進させていると考えている。以上のようにプラズマ理工学的手法により、高効率のアルカリ金属内包フラーレンの生成に成功し高温超伝導特性等の新機能性材料開発に向けた物性研究用に供されることになり、予定年度内で当初の目的を十分に遂行することができた。

基盤研究(S)	研究機関名	東北大学	研究代表者氏名	畠山 力三
---------	-------	------	---------	-------

### (3) 従来の研究経過・研究成果又は準備状況等

①前記(2)を除いてこの研究課題又はこれに密接に関連した研究課題で、研究代表者及び研究分担者が従来受けた研究費(科学研究費、他省庁・地方公共団体・研究助成法人・民間企業等からの研究費を含む。)の名称、期間(年度)、研究課題名、研究者氏名、研究経費を記入のうえ、それぞれの研究経過・研究成果等について、具体的かつ明確に記入してください。②さらに、前記(2)を含めてこれらの研究成果をふまえ、どのように研究を進展させていくのか、また、準備状況等について、焦点を絞り、具体的かつ明確に記入してください。

#### 1. 【従来の研究経過・研究成果】

代表者らは当初、核融合、宇宙空間・天体、産業応用プラズマに共通して重要な微粒子プラズマに関する研究の一環として、負イオンプラズマの基礎的性質を調べるためQマシンプラズマ中にSF<sub>6</sub>ガスを導入し、電子付着の結果としてK<sup>+</sup>-SF<sub>6</sub><sup>-</sup>なる負イオンプラズマを生成した。次いで、さらに重い負イオンを含むプラズマ物理現象の解明を目的としてアルカリ(K)-フラーレンプラズマを生成したが、分担者の平田は応用研究としての前記(2)の研究の前準備実験を行い、基板バイアス制御法により形成された薄膜の表面粗さが劇的に変化することや、薄膜の電気伝導度が絶縁体から半導体、金属へと10<sup>8</sup>桁の広範囲に亘り推移することを観測した〔科学研究費奨励研究(A)、平成6年度、C<sub>60</sub>プラズマの薄膜生成への応用、代表・平田孝道(900千円)〕。また代表者は、このフラーレンプラズマにおいて局所的巨大負イオン生成に伴う電気二重層と孤立波のパルス形成等の新しい非線形現象に関する研究成果を得た〔基盤研究(B)(一般)、平成9年度～10年度、巨大負イオンの局所生成に伴うプラズマ構造形成、代表・島山力三(13,700千円)〕。分担者の金子は、前記(2)で述べたような新種のフラーレンを他の不純物から純粋に取り出す方法として、従来の化学的方法に代わるプラズマ応用の電磁氣的フラーレン分離法の開発を行っている〔基盤研究(B)(一般)、平成11～12年度、超電導コイル強磁場中プラズマ利用新機能性フラーレン分離・精製法の開発、分担・金子俊郎(12,900千円)〕。

一方、分担者の川添は第一原理分子動力学シミュレーションを行い、前記(2)の実験結果を裏付ける重要な成果を得て、マイクロクラスターの研究へと発展させている〔基盤研究(C)、平成11～12年度、ハイブリッドモデルによるクラスター堆積膜の作成過程とその物性評価、代表・川添良幸(2,800千円)〕。分担者の田路は、自ら開発した水熱法という独特のナノチューブ精製法を活用して、単層ナノチューブ合成の研究を展開している〔特定領域研究A(2)、平成11～12年度、磁場制御アークプラズマ法による均質な単層ナノチューブの合成とその物性、代表・田路和幸(20,300千円)〕。分担者の大原は、生体細胞を構成するイオン種に着目し、アルカリ塩類プラズマ生成による開放系分岐機構解明の研究を行っている〔(財)笹川科学研究助成、平成12年度、アルカリ塩類プラズマと生体神経細胞系のアナロジーによる新しい開放系分岐機構の解明、代表・大原渡(500千円)〕。

#### 2. 【研究の進展させ方・準備状況】

前記(2)の研究が最終段階に達した折りに、新材料としての実用化の可能性はるかに高いナノチューブに対しても、プラズマ理工学的制御技術を適用してその新機能性を創出する方法を模索していたところ、幸運にも分担者の田路は空のナノチューブの多量精製法を確立しつつあった〔Nature 383, 679 (1996)〕。さらにごく最近になって、分担者の川添は理論・シミュレーションにより、電子ドナーのアルカリ金属原子列と電子アクセプターのハロゲン原子列の接合を包み込んだナノチューブは、超高速演算に道を拓くナノサイズの非線形電子素子と成り得ることを証明している〔Appl. Phys. Lett. 74, 79 (1999)〕。

ここで着想されたのはアルカリ-フラーレンプラズマに加えて、アルカリ金属正イオンとハロゲン元素負イオンから成る特殊なプラズマを生成し、基板バイアス法やダブルプラズマ法により正・負イオンのエネルギー制御を行って、それらを空のナノチューブに注入することである。しかし、このアルカリ-ハロゲンプラズマは過去に負イオンプラズマ物理の実験用に提唱されたものの、定常的プラズマ源と成り得なかった。一方、近年の急速な技術進歩は、アルカリハロゲン塩蒸気を表面触媒電離できる高温の長寿命セラミックスの製作を可能にしているため、上記の大原の研究成果を基にそれを入手して簡易型装置を製作し、アルカリ-ハロゲン純イオンプラズマが定常的に生成され得る有望な方法を策定しつつある。

一方、現有装置によるアルカリ-フラーレンプラズマを用いて、まずは、空のナノチューブへの電子アクセプターであるC<sub>60</sub>イオンのみの注入の可能性を探るための予備実験を行い、透過型電子顕微鏡観察による画期的成果が得られつつある

## (4) 研究計画・方法

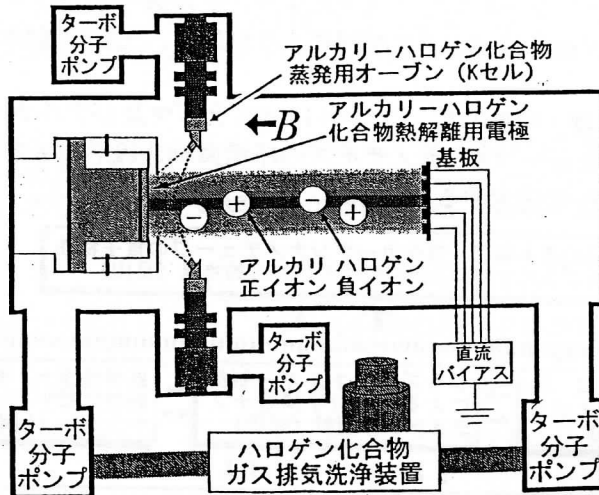
I. 研究目的を達成するための研究計画・方法を年次計画に応じて、①主要設備（現有設備を含む）との関連、②研究代表者・研究分担者の相互関係（役割分担状況）（図式化する等）も含めて具体的に記入してください。  
 また、①高額或いは全体の研究経費に比べその占める割合が高い設備備品費、消耗品費、謝金、旅費等を必要とする場合、②設備備品費が各年度の申請研究経費の90%を超える場合（公募要領5頁を参照）には、これらの費用に重点をおかなければならない理由を記入してください。さらに、海外共同研究者（公募要領6頁を参照）との共同研究を含む場合には、その必要性及びこれらの者とのようにして共同して研究を実施していくのかについて記入してください。  
 II. ①ヒトの遺伝子解析研究については、ヒト由来試料等の提供者、その家族・血縁者その他関係者の人権及び利益の保護の取扱いについて十分配慮する必要があること、②相手方の同意・協力や社会的コンセンサスを必要とする研究課題又はアンケート調査等を行う研究課題については、人権及び利益の保護の取扱いについて十分配慮する必要があること、から、このような計画を含む場合には、計画について講じる対策・措置状況について具体的に記入してください。

### 【H13年度】

- (1) 下図に示すアルカリハロゲンプラズマ発生直線型装置（AHマシーン）一式の設計・発注を行うが、納入までは、ナノスケール観察技術を確立するために注入されるべき対象物質中で最大直径のC<sub>60</sub>に注目する。そこで、現有装置を用いてNa-フラーレンプラズマによるC<sub>60</sub>負イオン注入実験を行うために、納期の早い備品を用いて空の単層カーボンナノチューブを自動精製する → 田路， 島山。
- (2) 空ナノチューブ束を装着した基板電極をプラズマ中に挿入し、イオンエネルギーを制御するためにプラズマ電位に対して正バイアスを印加して、C<sub>60</sub><sup>-</sup>をプラズマシース領域で加速して基板に照射する。既に予備実験では、基板を取り出し透過型電子顕微鏡（TEM）で観察した結果、下図のようにナノチューブが鋭く切断され、その断面からC<sub>60</sub>が極めて効率的に侵入していくという画期的事実が明らかになっているので、基板バイアス値によるナノチューブ内部の微細構造の違いをラマン分光分析も併用して詳細に調べ、C<sub>60</sub>分子列内包を実証する（半導体検出器使用） → 平田， 田路。
- (3) 一方、負バイアス印加でNa<sup>+</sup>を照射した場合にもナノチューブの切断が観測されているが、小直径のNa粒子内包はTEM観察のみでは確認できていない。そこで、アルカリ金属の中で最大直径のCsを対象とするために、Cs-フラーレンプラズマを生成しCs<sup>+</sup>注入実験を詳細に行い、高分解能電子顕微鏡（HR-TEM）と走査型トンネル顕微鏡（STM）を駆使して、電子ドナーのアルカリ金属原子列内包を実証する → 大原， 平田， 田路。

### 【H14年度】

- (1) Cs-フラーレンプラズマ中の挿入基板に、最初負バイアスでCs<sup>+</sup>を一定時間照射した直後に正バイアスしてC<sub>60</sub><sup>-</sup>を一定時間照射し、両バイアス値と時間間隔をパラメータとしてナノチューブへの注入実験を精密に行う。基板上ナノチューブ束のHR-TEM及びSTM観察を行い、CsとC<sub>60</sub>



基盤研究(S)

研究機関名

東北大学

研究代表者氏名

島山 力三

### (4) 研究計画・方法 (つづき)

の直径の大きな違いによる チューブ軸に沿った内部構造の不連続な変化に注目し、配列した原子・分子列接合内包の新規超分子構造ナノチューブ創製の注入エネルギー依存性を明らかにする → 平田, 田路, 金子.

- (2) AH マシンの高純度高耐熱  $Al_2O_3$  (又は  $ZrO_2$ ) セラミックス板を, W熱板からの輻射熱により 2500 K 以上に加熱する. それに約 1000 K のオープンから最も大きい原子直径の組み合わせである塩  $CsI$  蒸気を吹きかけ, 表面触媒電離による「 $Cs^+ + I^-$ 」の正・負イオンのみから成るアルカリ-ハロゲン磁化プラズマを生成し, 密度, 温度, 空間電位, イオン種等を測定する (イオン種検出器使用). また, 一定極性の基板バイアスにより各々 Cs 原子列内包, I 原子列内包のナノチューブを創製する → 大原, 平田, 畠山.
- (3) Cs と  $C_{60}$  の原子・分子列接合, 及び次年度に実験予定の Cs と I, K と I の原子列接合を内包した進化ナノチューブの電子物性を明らかにするために, 第一原理分子動力学計算機シミュレーションを発展的に継続する → 川添.

【H15年度】

- (1) クヌーセンセルにより塩類蒸気噴出を効率化して, アルカリ-ハロゲンプラズマ ( $Cs^+ + I^-$ ,  $K^+ + I^-$ ) 中の異極性バイアス印加による正・負イオン照射エネルギー制御と, HR-TEM/STM 観察及びラマン分光分析を行い, Cs-I 及び K-I の原子列接合を包み込んだナノチューブ創製を実証する → 平田, 大原, 田路.
- (2) Cs- $C_{60}$  を含むこれまでのプラズマ制御に応じて創製された3種類の進化ナノチューブ束の電圧-電流特性等の電気的特性を測定し, 負性抵抗, 整流等の非線形性及び電気伝導度の異常性等に注目する (マイクロプローブ使用) → 金子, 平田.

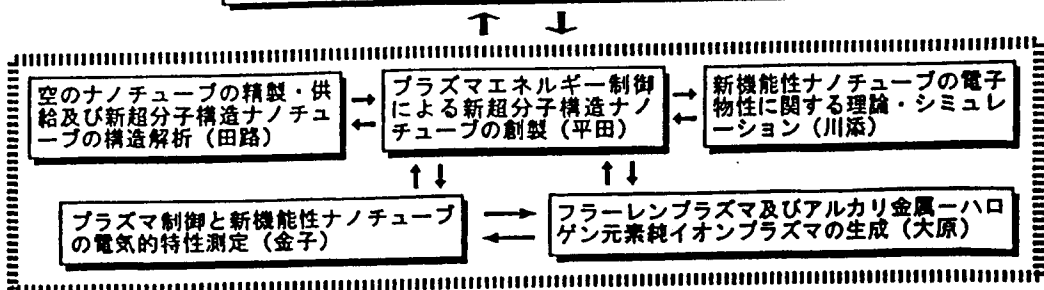
【H16年度】

- (1) 前年度の実験を継続しつつシミュレーション結果と実験結果を比較検討し, ナノチューブの新超分子構造形成と電子物性, 特にダイオード特性への プラズマエネルギー制御効果を解明する → 川添, 畠山.
- (2) 3種類の進化ナノチューブにおける電子物性, 特に超伝導特性を吟味するために, 低温まで冷却して電気抵抗を測定する (極低温冷却・加熱器使用) → 金子, 平田.

【H17年度】

- (1) 超伝導特性に関しては, イオン直径が小さくナノチューブの側壁六員環から自由に注入できる Na や Li を用いるアルカリ-フラーレンプラズマにより, アルカリ・フラーレン錯体化合物を内包した超分子構造ナノチューブを基板バイアス制御により創製し, 上記3種類のものと比較検討する → 金子, 大原.
- (2) 以上の成果を総合的に整理・吟味して, フラーレンプラズマ及びアルカリ-ハロゲンプラズマにより創製された進化ナノチューブが, ナノサイズの超超微細非線形電子素子や超伝導素子としての 新機能性を発現する可能性を追求する → 畠山, 川添, 田路.

計画の基本構想、進化カーボンナノチューブの電子物性へのプラズマ制御効果の解明及び総合的推進 (畠山)





1. 研究機関番号 1 1 3 0 1 2. 研究機関名 東北大学

3. 研究種目名 基盤研究(S) 4. 研究期間 平成13年度～平成17年度

5. 課題番号 1 3 8 5 2 0 1 6

6. 研究課題名 プラズマイオン照射による新機能性進化ナノチューブ創製法の開発

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
0 0 1 0 8 4 7 4	フリガナ ハタケヤマ リキソウ 畠山 力三	大学院工学研究科	教授

8. 研究分担者(所属機関名については、研究代表者の所属機関と異なる場合のみ記入すること。)

研究者番号	研究分担者名	所属機関名・所属部局名	職名
8 0 3 1 2 6 0 1	フリガナ オオハラ ワタル 大原 渡	大学院工学研究科	助手
3 0 3 1 2 5 9 9	フリガナ カネコ トシロウ 金子 俊郎	大学院工学研究科	助手
8 0 2 6 0 4 2 0	フリガナ ヒラタ タカミチ 平田 孝道	大学院工学研究科	助手
1 0 1 7 5 4 7 4	フリガナ トウジ カズユキ 田路 和幸	大学院工学研究科	教授
3 0 0 9 1 6 7 2	フリガナ カワノエ ヨシユキ 川添 良幸	金属材料研究所	教授

9. 研究実績の概要 (国立情報学研究所でデータベース化するため、600字～800字で記入。図、グラフ等は記載しないこと)

今年度は、超分子構造ナノチューブを創製するためのアルカリハロゲンプラズマ生成用高真空装置の建造・調整と並行に、比較的早く納入された単層カーボンナノチューブ(SWNTs)自動精製用前処理装置により、新機能性ナノチューブを目指したSWNTs中空領域にアルカリ金属原子又はフラーレン分子を注入する予備的実験を行った。実験において、現有設備であるアルカリ金属内包フラーレン形成用アルカリフラーレンプラズマ発生装置中に設置されたSWNTsを塗布した基板に、正及び負の直流バイアス電圧を印加してイオン照射を行った結果、以下のことが判明した。

- (1) 電界効果透過型電子顕微鏡による直接観察を行った。負バイアス電圧を基板に印加してアルカリイオン照射を行った場合、イオン直径の小さいアルカリ金属原子(リチウム、ナトリウム、カリウム)に関しては、観察が非常に困難であることが判明した。したがって、アルカリ金属で最もイオン直径が大きいセシウム(Cs)を用いて同様のイオン照射実験を行った。その結果、基板前面に形成されたイオンシースにより加速されたイオン衝撃に伴って、SWNTsが構造変形(湾曲及び切断)を起こすことが明らかになった。さらに、これらのSWNTs内に螺旋状構造を有する物質が観察された。
- (2) 基板に正バイアス電圧を印加し $C_{60}$ イオンを加速して照射を行った場合には、SWNTsが折れ曲がって切断されているものが多数見出され、アルカリ金属イオンの場合に比べて構造変形度が増強されることが分かった。さらに、SWNTの切断面から侵入した $C_{60}$ 分子を内包したナノチューブが観察された。

以上の結果を総合すると、プラズマ理工学的手法を用いた本方式は、イオンの入射エネルギー及びフラックス量を容易に制御できるため、ナノスケール制御の超分子構造形成に適しているといえる。現在、第一原理分子動力学シミュレーションによる原子(分子)内包SWNTsにおける電子状態の理論計算を実験と並行して行っている。

※ 成果の公開を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A4判縦長横書き1枚)を添付すること。

10. キーワード

- (1) アルカリハロゲンプラズマ (2) 超分子構造ナノチューブ (3) バイアス制御によるイオン照射  
(4) ナノスケール制御 (5) ナノチューブの構造変形 (6)  $C_{60}$ 分子内包ナノチューブ  
(7) (8) (裏面に続く)

1. 機関番号 1 1 3 0 1 2. 研究機関名 東北大学
3. 研究種目名 基盤研究(S) 4. 研究期間 平成13年度～平成17年度
5. 課題番号 1 3 8 5 2 0 1 6
6. 研究課題名 プラズマイオン照射による新機能的進化ナノチューブ創製法の開発
7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
0 0 1 0 8 4 7 4	フリガナ ハタケヤマ リキソウ 島山, 力三	大学院工学研究科	教授

8. 研究分担者(主な者を5名以内。所属機関名については、研究代表者の所属機関と異なる場合のみ記入すること。)

研究者番号	研究分担者名	所属機関名・所属部局名	職名
8 0 3 1 2 6 0 1	フリガナ オオハラ ワタル 大原, 渡	大学院工学研究科	助手
3 0 3 1 2 5 9 9	フリガナ カネコ トシロウ 金子, 俊郎	大学院工学研究科	助手
8 0 2 6 0 4 2 0	フリガナ ヒラタ タカミチ 平田, 孝道	大学院工学研究科	助手
1 0 1 7 5 4 7 4	フリガナ トウジ カズユキ 田路, 和幸	大学院工学研究科	教授
3 0 0 9 1 6 7 2	フリガナ カワノエ ヨシユキ 川添, 良幸	金属材料研究所	教授

9. 研究実績の概要(国立情報学研究所でデータベース化するため、600字～800字で記入。図、グラフ等は記載しないこと。)

今年度は、単層カーボンナノチューブ(SWNTs)中空領域にアルカリ金属原子又はフラーレン( $C_{60}$ )分子を注入する実験を行い、原子・分子内包 SWNTs 形成の最適条件を把握するための詳細な評価・分析を、各種分析装置を用いて行った。前年度と同様に、現有設備であるアルカリフラーレンプラズマ発生装置中に設置された SWNTs 塗布基板に、正及び負の直流バイアス電圧を印加してイオン照射を行った結果、以下のことが判明した。

**(1) アルカリ金属イオン照射による SWNTs の構造変形**

- SWNTs の構造変形度を定量化する目的で、ラマン分光分析を行った。その結果、基板バイアスが負に深くなる(照射イオンエネルギーが増加する)につれて、SWNTs における構造変形度が上昇する傾向が見られ、 $Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $Cs^+$  の順に質量の大きい場合の方が効果的であることが明らかになった。

**(2) Cs 内包 SWNTs の形成とその評価・分析**

- SWNTs 内部構造を詳細に調べるため、Cs プラズマ中イオン照射を行った後の SWNTs に対して、元素の空間分布測定が可能な走査型透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた2種類の方法(Bright field 及び Z-contrast モード)による観察を行った。その結果、SWNTs に Cs が吸着もしくは内包された場合の違いが明瞭に確認された。
- 電界効果透過型電子顕微鏡の直接観察と同時に、エネルギー分散型 X 線元素分析装置による組成元素の同定を行い、アルカリ金属内包 SWNTs 形成を初めて証明した。

**(3) Cs 内包 SWNTs における電子状態の理論計算**

- 第一原理分子動力学シミュレーションによる計算の結果、Cs 原子は SWNTs の内壁近くで安定に存在するという結果が得られたが、内部配列の違いについては更なる計算が必要である。さらに、Cs 原子列と  $C_{60}$  分子列の接合を内包した SWNTs の電子状態計算を行う予定である。

※ 成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A4判縦長横書き1枚)を添付すること。

10. キーワード

- |                   |                 |                         |
|-------------------|-----------------|-------------------------|
| (1) アルカリフラーレンプラズマ | (2) 超分子構造ナノチューブ | (3) バイアス制御によるイオン照射      |
| (4) ナノスケール制御      | (5) ナノチューブの構造変形 | (6) $C_{60}$ 分子内包ナノチューブ |
| (7)               | (8)             | (裏面に続く)                 |

## 平成15年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書

◆記入に当たっては、「平成15年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究状況報告書記入要領」を参照してください。

ふりがな		はたけやま りきぞう				
①研究代表者氏名		畠山 力三 印			②所属研究機関・部局・職	東北大学・大学院工学研究科・教授
③研究課題名	和文	プラズマイオン照射による新機能性進化ナノチューブ創製法の開発				
	英文	Development of the Creation Method of New Functional Evolved-Nanotubes by Using Plasma Ion Irradiation				
④研究経費	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	総合計
15年度以降の総額 金額単位：千円	31,900	25,700	14,300	11,400	9,300	92,600
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者）						
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）			
畠山力三	東北大学・大学院工学研究科・教授	プラズマ理工学	計画の基本構想，進化カーボンナノチューブの電子物性へのプラズマ制御効果の解明及び総合的推進			
大原 渡	東北大学・大学院工学研究科・助手	プラズマ理工学	Cs-フラーレンプラズマを含めた異種異極性イオンプラズマの生成			
金子俊郎	東北大学・大学院工学研究科・助手	プラズマ理工学	Cs-フラーレンプラズマの構造制御並びにプラズマの分光計測			
平田孝道	東北大学・大学院工学研究科・助手	プラズマ理工学	プラズマエネルギー制御による新超分子構造ナノチューブの創製			
田路和幸	東北大学・大学院環境科学研究科・教授	反応・分離・分析工学	空のナノチューブの精製・供給及び新超分子構造ナノチューブの構造解析			
川添良幸	東北大学・金属材料研究所・教授	無機材料・物性工学	新機能性ナノチューブの電子物性に関する理論・シミュレーション			
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）						
<p>炭素原子6個が作る六員環のネットワーク(グラファイト)が円筒状に巻かれた構造を有するカーボンナノチューブについては，工学，医学等における応用を模索する研究が精力的に展開されているが，特に一次元ナノ構造等の特異性から新材料としての実現化に大きな期待が寄せられている．一方，プラズマ科学の分野においては，プラズマの反応性や原子・分子から始まりナノ，ミクロンスケールでの制御性を活用した，プラズマを母体とする物質・材料創製の研究に多くの興味注がれている．従って，プラズマを利用した新機能創出のナノチューブ構造制御法を開発することは，上述の異なる研究開発分野が交差する境界領域上での新展開として位置づけられる．</p> <p>以上の背景と，アーク放電で多量合成される直径数ナノメートルのカーボンナノチューブの内部が通常は中空であることに鑑み，申請者らはプラズマ理工学的制御手法を用いてその中空領域に特定の原子・分子を注入して，新機能を発現すべく進化した超分子構造ナノチューブを創製することを目的とする．</p>						

⑦これまでの研究経過 (研究の進捗状況について、必要に応じて図表等を用いながら、具体的に記入してください。)

新超分子構造ナノチューブ創製を実現することを目的に、単層カーボンナノチューブ(SWNT)中空領域にアルカリ金属原子又はフラーレン( $C_{60}$ )分子を注入する実験を行い、原子・分子内包 SWNT 形成の最適条件を把握するための詳細な評価・分析を、各種分析装置を用いて行った。これらの結果より、以下のことが判明した。

### 1. 異極性イオンプラズマの生成及びイオン照射実験方法

プラズマの生成に関しては、接触電離法により生成された低電子温度( $\approx 0.2\text{eV}$ )アルカリ金属プラズマ中に $C_{60}$ 分子を昇華・導入して、アルカリ正イオンと $C_{60}$ 負イオンから成る安定な異極性イオンプラズマを生成した(図1)。そのプラズマ中に中空の SWNT を塗布した基板を挿入し、プラズマ電位に対し負・正バイアス( $\phi$ )を印加することによって、制御性に優れた安定な異極性イオンプラズマ中の正・負イオンの SWNT への選択的なイオン照射実験を行った。SWNT 内部に注入する物質は、電子ドナーであるアルカリ金属(Li, Na, K, Cs)と、電子アクセプターであるフラーレン $C_{60}$ 分子を対象とした。

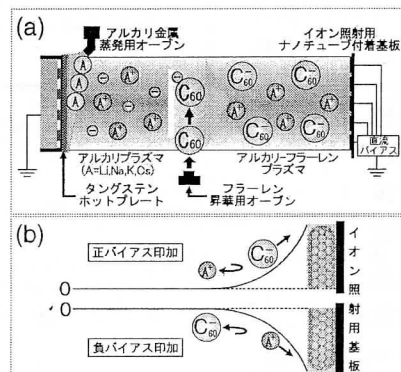


図1

### 2. プラズマイオン照射による SWNT の構造変形

異極性イオンプラズマ中での基板バイアス印加によってイオン照射された SWNT の様子は、高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM), Raman 分光分析等を用いて評価・分析された。HR-TEMによる直接観察結果を図2(a), (b)に示す。SWNT が湾曲して折れ曲がっている部分(a)や完全に切断されその端が開いている様子(b)が頻繁に観察された。また、Raman 分光測定によると、SWNT の構造変形度は照射されるイオン種の質量数、プラズマ密度、印加する基板バイアス電圧( $\phi$ ) [絶対値]に正比例することが判明した。これらの結果より、SWNT の構造変形を誘発・促進させる要因として、イオン照射衝撃による運動量移転が考えられ、構造変形を生じるバイアス電圧の閾値は、アルカリ正イオンの場合は $|\phi| > 100\text{ V}$ ,  $C_{60}$ 負イオンの場合は $\phi \sim 10\text{ V}$ であり、運動量移転の計算値とほぼ一致する結果が得られた。

### 3. フラーレン負イオン照射による $C_{60}$ 内包 SWNT の形成実験

アルカリ- $C_{60}$  プラズマ中で、基板へ1時間の正バイアス印加( $\phi = 20\text{ V}$ )による $C_{60}$ 負イオン照射を行った後の HR-TEM 観察結果を図2(c)に示す。二本の SWNT 中、上部ナノチューブ内部(直径1ナノメートル)に $C_{60}$ の列が明瞭に確認された。このような $C_{60}$ 内包 SWNT は、イオン照射によって生じた開口の断面から $C_{60}$  負イオンが侵入して形成されたものと考えている。また、その形成率はプラズマ密度に正比例することが明らかになった。以上の結果より、原子・分子をイオン化するプラズマ理工学的手法を用いると、従来の熱化学的方法における開口部形成・内包化のための酸処理や長時間加熱等の複数過程を同時に、かつ短時間で、さらに制御性の優位点を有して行うことが可能であることを実証した。

### 4. Cs 正イオン照射によるCs内包 SWNT の形成実験

一方、アルカリ金属の場合には、現有 HR-TEM における観測精度制限のため、アルカリ金属中で最も大きい $Cs^+$ (直径  $3.5\text{\AA}$ )を対象として入念な観察を行った。図2(d)は $Cs-C_{60}$ プラズマ中基板へ1時間の負バイアス印加( $\phi = -100\text{ V}$ )によるCs正イオン照射を行った後の HR-TEM 観察結果で、SWNT 内部に螺旋形のものが明瞭に観察され、同時に行ったエネルギー分散型 X線元素分析装置による組成分析からもCsであることを確認した。また、図2(e)は、ナノスケールで原子の空間分布測定が可能な走査型透過型電子顕微鏡(STEM)を用いた観察結果で、1本の SWNT においてCsが充填された領域と空の領域間の接点(矢印)も明らかに観察されている。図2(f)は、Cs内包 SWNT の詳細な電子状態を調べるために行った第一原理分子動力学シミュレーションによる理論計算結果であるが、内包されたCsから SWNT への電荷移動を示唆する結果が得られた。

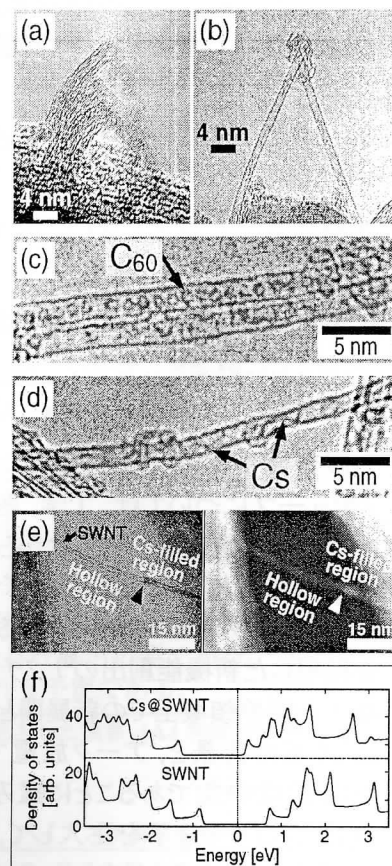


図2

**⑧特記事項** (これまでの研究において得られた、独創性・新規性を格段に発展させる結果あるいは可能性、新たな知見、学問的・学術的なインパクト等特記すべき事項があれば記入してください。)

**【独創性・新規性】**

従来の内包手段である加熱蒸気拡散法(金属酸化物もしくは  $C_{60}$  分子と SWNT を同一のガラスアンブルに封入・加熱し、毛管吸収効果により対象物質を注入する方法)では、導入量の定量的な制御が困難であり、24～48 時間に及ぶ長時間熱処理による SWNT への過剰なダメージが生じるという欠点がある。しかし、申請者らが提案した異極性イオンプラズマによる選択的な内包法を用いると、従来方法の複数過程(ナノチューブの開口処理と内包処理)を短時間で同時に行うことが可能であるのみならず、イオンの入射エネルギー及び導入対象物のフラックスを容易に制御できるため、異なる物質の接合構造を創製することが可能である。このように、新規ナノ構造を創製するには注入エネルギーの自由な制御が必須であることを着想し、異極性イオンプラズマの生成と制御というプラズマ手法を初めて適用することに学術的な独創性及び先駆性がある。

**【可能性及び新たな知見】**

また、大気中における酸化・還元反応性が強く、不安定な電子ドナーのアルカリ金属と電子アクセプターのハロゲン原子等を、空の SWNT 内部に包み込むことにより、いわばナノスケールの被膜導線として考えることができるので、常温下大気中で作動するナノサイズ(超超微細)のダイオード、増幅器、トランジスタ、太陽電池、超伝導素子等として実用化される可能性を大いに秘めている。

さらに、ナノチューブ本体が優れた熱伝導体でもあるので極小サイズによる発熱の問題が無く、電子回路の集積度が飛躍的に向上することが期待される。その結果、現在のシリコン素子ベースのコンピュータよりも桁違いの超高速演算が可能となるので、次世代の高度情報通信社会構築への社会的貢献が極めて大きいものと思われる。

**【学問的・学術的なインパクト】**

本研究で用いられているプラズマを高密度・大口径化するのみで良質の新機能性進化ナノチューブの大量創製が可能と成り得るため、様々なナノ科学及びナノ工学研究展開に対して活性化と波及効果をもたらすものと思われる。このような学際的な発想は、更なるナノテクノロジーの発展に必要な不可欠な原子・分子レベルでの構造制御を容易にするキーポイントになると考えている。更に、これらの新機能性進化ナノチューブの表面状態及び電子状態・電気伝導特性等のナノスケールでの電気・電子的特性を測定し、新機能創出を明らかにすることは、次世代ナノサイズ電子デバイスの研究・開発及び実用化に至らしめる可能性が非常に高いため、次世代高度情報通信社会構築のような社会的な貢献も極めて大きいものと考えている。

※ ⑩以降の記載内容については公表の対象外とします。

⑩研究遂行上の問題点等 (研究遂行上に生じた学術上の問題点及びその解決方法、見通し、要望等について記入してください。)

#### 【アルカリ・ハロゲンプラズマの生成・制御に関する問題】

アルカリ-C<sub>60</sub> プラズマ以外の異種異極性イオンプラズマの一つとして、アルカリ・ハロゲンプラズマを定常的に生成する実験を継続的に行っている。先ず最初に、アルカリ・ハロゲン化合物(KCl)を用いて K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>プラズマの生成実験を行った。具体的には、タングステン熱板もしくはその輻射熱により約 2000°C に加熱された高純度高耐熱 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (又は ZrO<sub>2</sub>) セラミック板に、約 1000 K のオープンからアルカリ・ハロゲン化合物の蒸気を噴霧し、表面接触電離によるアルカリ・ハロゲンプラズマの生成を試みた。しかし、KCl 蒸気の安定導入及びイオン化に問題があり、プラズマ密度を維持させることが困難であった。

#### 【解決方法】

##### KI, KCl(もしくはCsI, CsCl)の導入方法について

アルカリ・ハロゲン化合物の蒸発及び導入については、蒸発対象物質をルツボに入れ、高温クヌーセンセル(K セル)と呼ばれる抵抗加熱型の蒸発源に装着・加熱することにより、飽和蒸気圧の分子線を発生させることができる。ここで分子線とは、小面積の蒸発源から蒸発した分子が、超高真空中において進行方向を揃えて直進することで、断面積の小さな分子の流れを形成した状態をいう。

##### KI, KCl(もしくはCsI, CsCl)の解離・イオン化について

一般に、ハロゲン化合物は酸化力が強く、金属に対して腐食作用がある。したがって、熱解離された I もしくは Cl がプラズマ生成用電極表面を侵食し、時間経過とともにプラズマ生成が困難になってくる。現在、電極表面の侵食に関する対策及び工夫を検討中である。また、高効率のイオン化については、熱解離と表面接触電離を同時に行う方式の他に、アルカリ金属イオンとハロゲン元素イオンを独立に発生させた後に合体させる方法も検討中である。具体的には、高周波誘導結合プラズマを用いたイオンビーム源で発生されたハロゲン元素イオンを、接触電離で生成されたアルカリ金属プラズマ中に入射することにより、アルカリ・ハロゲンプラズマの生成を実現させるものである。この方式により、アルカリ金属及びハロゲン元素のイオン化効率を独立に向上させることが可能であるのみならず、両イオンの組成比を自由に制御できるという利点もある。

#### 【SWNT の分散化に関する問題】

プラズマイオン照射を行う前の元の空 SWNT はファンデルワールス力により凝集してバンドル(束)状の構造をとるため、1本の独立した状態で取り扱うことが非常に困難である。また、アーク放電法やレーザー蒸発法等で形成された空の SWNT は、グラファイト、アモルファスカーボン、触媒金属などの不純物が多く含まれており、高度な分散・精製技術が必要である。これらの問題点が、応用範囲を制限している大きな要因であるといえる。

#### 【解決方法】

一般的な SWNT の精製は、以下の通りである。SWNT とグラファイトやアモルファスカーボンを分離するため、エタノール中で超音波照射後に長時間静置して沈降物のみを除去する。さらに、エタノール中で極微粉砕後、分散剤を添加した水中に分散させて遠心分離処理を行う。最後に、触媒金属等の無機不純物を酸処理により除去後、酸化処理により微小粒子や分散剤を除去して精製 SWNT が得られる。しかし、これらの行程中に、SWNT の壁面に多数の欠陥が生じ、純度の高い空の SWNT を得ることが不可能である。

そこで、研究室で現在行っているプラズマ支援化学気相堆積法(プラズマ CVD 法)を用いた単独かつ高配向の空 SWNT 形成を目的とした実験が有効であると考えている。触媒金属を担持した基板上に単独・成長した空の SWNT を、アルカリ・フラーレンプラズマ中でイオン照射することにより、より制御性に優れた原子・分子内包実験並びに評価・分析を行うことが可能であるといえる。さらに、電気特性等の測定を行う場合においても、電極上への SWNT 直接成長並びに付着が容易であることも、大きな優位点である。

#### 【関連研究分野への要望】

電子デバイス等への応用を展開するためには、SWNT のカイラリティ(チューブの巻き構造)を選択的に制御することが必要である。カイラリティはアームチェアー型、ジグザグ型、カイラル型という 3 種類に大きく分けられ、電気的特性が導体や半導体的な性質を有する。ゆえに、新機能的進化ナノチューブの大量創製を行う場合、同一の性質を持った空の SWNT の適用が大きな課題である。また、SWNT のチューブ終端の形態、直径、長さを制御することも不可欠な技術であり、これらを考慮した成長機構の解明及び選択的な構造を実現するための触媒金属開発が急務であるといえる。

## ⑩平成15年度及びそれ以降の研究計画・方法 (研究目的を達成するための研究計画・方法を具体的に記入してください。)

また、当初計画との変更点があればその旨記入してください。)

当初の研究計画では、異種異極性イオンプラズマとしてアルカリ-C<sub>60</sub>プラズマに加えてアルカリ-ハロゲンプラズマの生成・制御を目標としていたが、アルカリ・ハロゲン化合物のプラズマへの安定導入及びイオン化に関する技術確立が遅れている(詳細は、⑩研究遂行上の問題点等の欄に記載)。以上の経緯から、昨年度は電子アクセプター対象物質を、ハロゲン元素からC<sub>60</sub>分子に代替して実験を行い所望の成果も得られた。従って、今年度も継続してアルカリ-フラーレンプラズマによるイオン照射実験を行うと共に、アルカリ-ハロゲンプラズマ生成に挑戦する予定である。

### 【平成15年度】

セシウム(Cs)-フラーレンプラズマ中イオン照射により創製されたCs原子及びC<sub>60</sub>分子内包SWNTの高分解能透過型電子顕微鏡(HR-TEM)による直接観察及びエネルギー分散型X線元素分析装置による組成分析に加え、表面及び内部構造の変化と電子状態を把握するためのラマン分光分析を行う。さらに、SWNTのみならず2層及び多層カーボンナノチューブへのイオン照射実験を行い、内直径の違いに対する原子・分子内包率の関係を定量化する。  
→ 田路, 平田。

単独配向かつ直径・長さが揃ったカーボンナノチューブを用いて、その内部へのイオン注入実験を継続して行う。具体的には、従来のアーク放電に補助プラズマ源を組み合わせた方法、もしくはプラズマ支援化学気相堆積法(プラズマCVD法)によって形成された空のカーボンナノチューブへのイオン照射実験を行い、その効果並びにそれぞれの違いを比較・検討する。また同時に、ナノチューブ形成用プラズマに対してプローブとマイクロ波干渉計を用いたプラズマ密度、温度、空間電位の測定と、レーザー誘起蛍光法及び発光分光法によるイオン及びラジカル種等の測定を行い、単独成長かつ高配向のナノチューブ形成・制御に関する最適条件を把握する。  
→ 金子, 平田, 大原, 田路。

単独成長・高配向した空のSWNTを塗布(直接成長)した基板をCs-フラーレンプラズマ中に挿入し、最初負バイアスでCs<sup>+</sup>を一定時間照射した直後に正バイアスしてC<sub>60</sub><sup>-</sup>を一定時間照射し、両バイアス値と時間間隔をパラメータとしてナノチューブへの注入実験を精密に行う。HR-TEM, 原子間力顕微鏡(AFM), 及び走査型トンネル顕微鏡(STM)による観察を行い、CsとC<sub>60</sub>の直径の大きな違いによるチューブ軸に沿った内部構造の不連続な変化に注目し、前年度の観察でその創製兆候が見られたCs/C<sub>60</sub>列接合内包SWNTの大量創製条件を探索すると共に、原子・分子の注入エネルギー依存性を明らかにする。  
→ 平田, 田路, 金子。

実験によって創製された新機能性進化ナノチューブの電気的特性を測定するための予備的実験を行う。プラズマCVD法によりSWNTを直接形成・成長させた基板にイオン照射を行い、Cs原子及びC<sub>60</sub>分子内包SWNTを創製した後、電極を蒸着させて電気伝導度を測定する。同時に、基板上におけるSWNTの分散状態をAFM及びSTMにより観察し、デバイス作製を念頭に置いた評価・分析を行う。  
→ 平田, 金子, 大原。

第一原理分子動力学シミュレーションによる計算の結果、Cs原子はSWNTsの内壁近くで安定に存在するという結果が得られたが、内部配列の違いについては更なる計算が必要である。従って、本年度は、Cs列、C<sub>60</sub>列、及びCs/C<sub>60</sub>列接合を内包したナノチューブの表面及び内部の電子状態を把握するために、第一原理分子動力学計算機シミュレーションによる理論解析を発展的に行う。  
→ 川添。

計算機シミュレーション結果と実験結果を比較検討し、ナノチューブの新超分子構造形成と電子物性に対するプラズマエネルギー制御効果を解明する  
→ 畠山, 川添。

### 【平成16年度】

アルカリ-ハロゲンプラズマの安定した生成・制御が可能になった場合、K<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>(もしくはK<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>, Cs<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>)プラズマ中イオン照射によるK列、Cs列、I列、Cl列、K/I(Cl)列接合、及びCs/I(Cl)列接合内包SWNTの創製実験を行い、Cs原子、C<sub>60</sub>分子、及びCs/C<sub>60</sub>列接合内包SWNTと同様に各種装置を用いた評価・分析を行い、それらの結果の比較・検討を行う。  
→ 大原, 平田, 金子。

前年度までのアルカリ-C<sub>60</sub>プラズマを用いる実験を継続しつつシミュレーション結果と実験結果を比較検討し、ナノチューブの新超分子構造形成と電子物性、特にダイオード特性へのプラズマエネルギー制御効果を解明する。  
→ 川添, 畠山。

創製された新機能性進化ナノチューブにおける電子物性、特に超伝導特性を吟味するために、低温まで冷却して電気抵抗を測定する(極低温冷却・加熱器使用)。  
→ 金子, 平田。

### 【平成17年度】

超伝導特性に関しては、イオン直径が小さくナノチューブの側壁六員環から自由に注入できるアルカリ金属(Li, Na)を用いるアルカリ-フラーレンプラズマにより、アルカリ・フラーレン錯体化合物を内包した超分子構造ナノチューブを基板バイアス制御により創製し、各種原子、分子、及び列接合内包SWNTと比較検討する。  
→ 金子, 平田, 大原。

以上の成果を総合的に整理・吟味して、アルカリ-C<sub>60</sub>プラズマ及びアルカリ-ハロゲンプラズマにより創製された進化ナノチューブが、ナノサイズの超超微細非線形電子素子や超伝導素子としての新機能性を発現する可能性を追求する。  
→ 畠山, 川添, 田路。



1. 機関番号 1 1 3 0 1      2. 研究機関名 東北大学
3. 研究種目名 基盤研究(S)      4. 研究期間 平成 13 年度 ~ 平成 17 年度
5. 課題番号 1 3 8 5 2 0 1 6
6. 研究課題名 プラズマイオン照射による新機能性進化ナノチューブ創製法の開発

## 7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
0 0 1 0 8 4 7 4	フリガナ タケヤマ リキノウ 島山, 力三	大学院工学研究科	教授

## 8. 研究分担者(主な者を5名以内。所属機関名については、研究代表者の所属機関と異なる場合のみ記入すること。)

研究者番号	研究分担者名	所属機関名・所属部局名	職名
8 0 3 1 2 6 0 1	フリガナ オオハラ ワタル 大原, 渡	大学院工学研究科	助手
3 0 3 1 2 5 9 9	フリガナ カネコ トシロウ 金子, 俊郎	大学院工学研究科	助教授
8 0 2 6 0 4 2 0	フリガナ ヒラタ タカミチ 平田, 孝道	大学院工学研究科	講師
1 0 1 7 5 4 7 4	フリガナ トウジ カズユキ 田路, 和幸	大学院環境科学研究科	教授
3 0 0 9 1 6 7 2	フリガナ カワゾエ ヨシユキ 川添, 良幸	金属材料研究所	教授

## 9. 研究実績の概要(国立情報学研究所でデータベース化するため、600字~800字で記入。図、グラフ等は記載しないこと。)

今年度は、前年度と同様に、現有設備であるアルカリーフラーレンプラズマ発生装置中単層カーボンナノチューブ(SWNTs)塗布基板への正・負の直流バイアス電圧印加によるイオン照射実験、並びに新装置によるアルカリーハロゲンプラズマの生成・制御実験を行った結果、以下のことが判明した。

原子・分子(Cs・C<sub>60</sub>)列接合内包 SWNT の形成実験

基板への正バイアス印加により C<sub>60</sub><sup>-</sup>イオンを SWNTs に照射し、次に負バイアス印加により Cs<sup>+</sup>イオンを同一の SWNTs に照射する極性反転バイアス印加法による実験を行い、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察を行った。その結果、SWNT 内部に Cs 原子(または Cs<sup>+</sup>)列、C<sub>60</sub> 分子(または C<sub>60</sub><sup>-</sup>)列が隣接して存在することが判明した。この Cs/C<sub>60</sub> 接合内包 SWNTs (Cs/C<sub>60</sub>@SWNTs) は非線形電気特性を発現する可能性がある。現在、電気的特性測定の他に、第一原理分子動力学シミュレーションによる理論計算も並行した詳細な評価・分析を行っている。 ⇒ 図 H15-1

プラズマ支援化学気相堆積(プラズマ CVD)法を用いた SWNTs の単独かつ高配向形成実験

原子・分子内包 SWNT における電気的特性の測定を行う場合、単独配向かつ直径・長さが揃った SWNT を用いたイオン照射が重要不可欠である。そこで、種々の優位性を持つプラズマ CVD 法の特徴を駆使したところ、SWNT の単独・低温成長に世界で初めて成功した。 ⇒ 図 H15-2

アルカリーハロゲンプラズマの生成・制御

アルカリ・塩化合物(KCl及びKI)を用いてアルカリーハロゲン(K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>及びK<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>)プラズマの生成実験を行った。具体的には、真空容器内にオープンからKCl(又はKI)の蒸気を噴霧し、電子による衝突電離もしくは間接的接触熱電離によるプラズマ生成実験を行った。しかし、KCl 蒸気の安定導入及びイオン化に問題があり、イオン照射実験に必要なとされるプラズマ密度を維持させることが困難であった。そこで、プラズマ密度を向上させるためには、熱解離と表面接触電離を同時に行う方式の他に、アルカリ金属イオンとハロゲン元素イオンを独立に発生させた後に合体させる方法も検討する必要があると考えている。

※ 成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A4判縦長横書き1枚)を添付すること。

## 10. キーワード

- (1) アルカリーフラーレンプラズマ (2) 超分子構造ナノチューブ (3) バイアス制御によるイオン照射  
(4) ナノスケール制御 (5) Cs・C<sub>60</sub> 列接合内包SWNT (6) アルカリーハロゲンプラズマ  
(7) プラズマCVD法 (8) (裏面に続く)



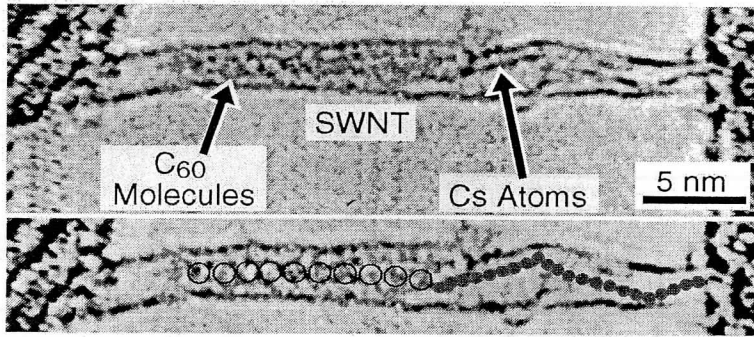


図 H15-1:Cs 原子列(右)と C<sub>60</sub> 分子列(左)が SWNT 内部に接合内包している.

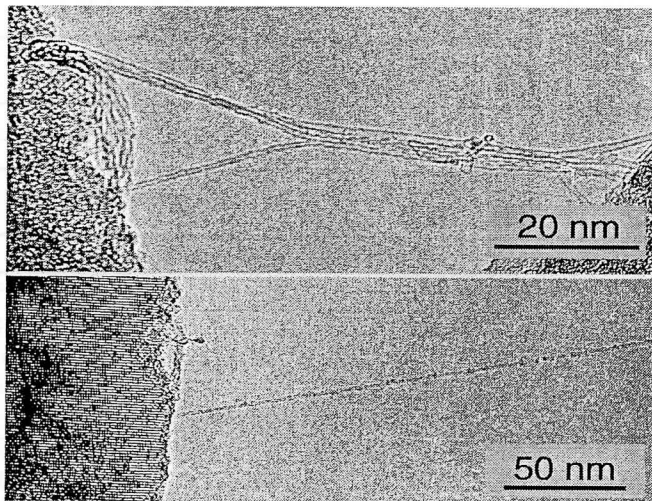


図 H15-2:SWNT (直径 約 7.5 Å)の単独・低温成長に世界で初めて成功した.

平成16年度科学研究費補助金実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号 1 1 3 0 1                      2. 研究機関名 東北大学
3. 研究種目名 基盤研究(S)                      4. 研究期間 平成13年度～平成17年度
5. 課題番号 1 3 8 5 2 0 1 6
6. 研究課題名 プラズマイオン照射による新機能性進化ナノチューブ創製法の開発
7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
0 0 1 0 8 4 7 4	リガナ タケヤマ リキノウ 畠山, 力三	大学院工学研究科	教授

8. 研究分担者(所属機関名については、研究代表者の所属機関と異なる場合のみ記入すること。)

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
8 0 3 1 2 6 0 1	リガナ オオハラ ワタル 大原, 渡	大学院工学研究科	助手
3 0 3 1 2 5 9 9	リガナ カネコ トシロウ 金子, 俊郎	大学院工学研究科	助教授
8 0 2 6 0 4 2 0	リガナ ヒラタ タカミチ 平田, 孝道	大学院工学研究科	講師
1 0 1 7 5 4 7 4	リガナ トウジ カズユキ 田路, 和幸	大学院環境科学研究科	教授
3 0 0 9 1 6 7 2	リガナ カワゾエ ヨシユキ 川添, 良幸	金属材料研究所	教授

9. 研究実績の概要(国立情報学研究所でデータベース化するため、600字～800字で記入。図、グラフ等は記載しないこと。)

今年度は、現有設備であるアルカリフラーレンプラズマ発生装置を用いたプラズマイオン照射法により形成された原子・分子内包SWNTsの電気的特性評価、並びに新方式プラズマ源の併用によるアルカリハロゲンプラズマの生成・制御実験を行った。これらの結果は、以下の通りである。

**原子・分子内包SWNTs (Cs@SWNTs 及び C<sub>60</sub>@SWNTs)の電気的特性評価**  
 プラズマイオン照射法により創製したCs内包SWNTs (Cs@SWNTs) 及びフラーレンC<sub>60</sub>内包SWNTs (C<sub>60</sub>@SWNTs) を、FET構造を形成した基板に分散・塗布した状態で電気的特性の測定を行った。FETのゲート電圧(V<sub>G</sub>) に対するソースドレイン間電流(I<sub>DS</sub>) の依存性を測定した結果、C<sub>60</sub>@SWNTsはp型の電気伝導特性を示すことに対して、Cs@SWNTsはn型の特性を示すことが今回初めて判明した。  
 ⇒ 図 H16-1

**アルカリハロゲンプラズマの生成・制御**  
 昨年度において、アルカリハロゲン(K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup>)プラズマ生成実験を行ったが、アルカリ・塩化合物(KCl) 蒸気の安定導入及びイオン化に問題があった。そこで本年度は、KCl の加熱・気化状態を向上させた改良型アルカリ塩蒸気発生用オープンに加えて、マグネトロン放電と磁気フィルター効果を利用した新型プラズマ源による生成実験を行った。K<sup>+</sup>-Cl<sup>-</sup> プラズマの生成には、直線様磁場(B)が印加された真空容器内に設置した2本の独立したタングステン(W)カソードから成るダブルカソード型プラズマ源を用いた。具体的には、オープン内でKClを加熱・気化させ、熱電子のE×Bドリフトによるマグネトロン放電によってプラズマを生成させる。その結果、電子遮蔽板-プラズマ終端板間では磁気フィルター効果により、正負イオンと電子が効率良く分離されることが判明した。プラズマ測定用プローブによる正・負飽和電流比の測定より、電子の混入が無い理想的な異極性イオンプラズマが生成されていることを実証した。また、印加磁場を増加させるとプラズマ密度が上昇し、B=0.2T では 10<sup>8</sup>cm<sup>-3</sup> 位の電子が殆ど無い異極性イオンプラズマを生成することに成功し、これを用いてSWNTsへのプラズマイオン照射実験を行っている。  
 ⇒ 図 H16-2

※ 成果の公表を見合わせる必要がある場合は、その理由及び差し控え期間等を記入した調書(A4判縦長横書1枚)を添付すること。

10. キーワード

- (1)アルカリフラーレンプラズマ (2)原子・分子内包ナノチューブ (3) バイアス制御によるイオン照射  
 (4)ナノスケール制御 (5)ナノチューブFET (6) アルカリハロゲンプラズマ  
 (7)アルカリ・塩化合物加熱・気化用オープン (8)ダブルカソード型プラズマ源 (裏面に続く)

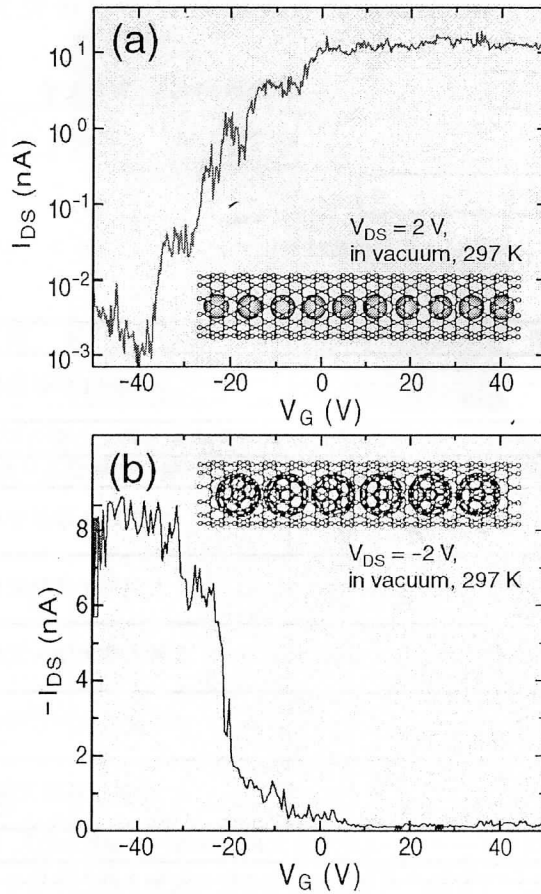


図 H16-1:(a) Cs@SWNT または (b) C<sub>60</sub>@SWNT を用いた FET チップのゲート電圧 ( $V_G$ ) に対するソース-ドレイン電極間電流 ( $I_{DS}$ ) の依存性.

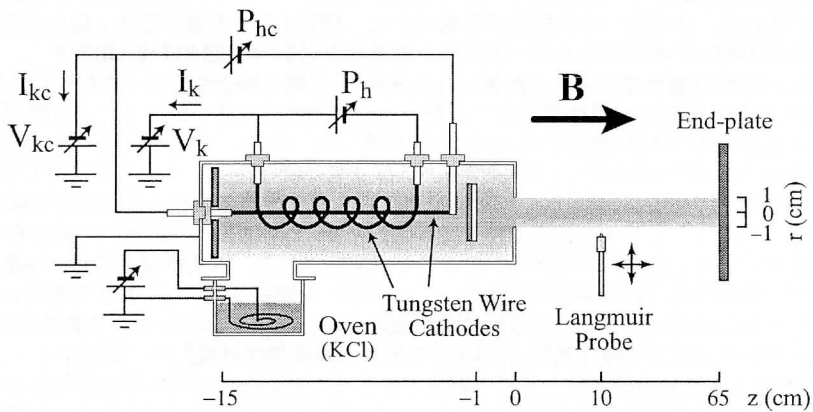


図 H16-2:ダブル熱カソード型のアルカリ-ハロゲンプラズマ源概要.

平成17年度科学研究費補助金実績報告書（研究実績報告書）

1. 機関番号 1 1 3 0 1                      2. 研究機関名 東北大学
3. 研究種目名 基盤研究(S)                      4. 研究期間 平成13年度 ~ 平成17年度
5. 課題番号 1 3 8 5 2 0 1 6
6. 研究課題名 プラズマイオン照射による新機能性進化ナノチューブ創製法の開発

7. 研究代表者

研究者番号	研究代表者名	所属部局名	職名
00108474	フリガナ ハダケヤマ リキゾウ ----- 島山, 力三	大学院工学研究科	教授

8. 研究分担者(所属研究機関名については、研究代表者の所属研究機関と異なる場合のみ記入すること。)

研究者番号	研究分担者名	所属研究機関名・部局名	職名
80312001	フリガナ オハラ ワタル ----- 大原, 渡	大学院工学研究科	助手
30312599	フリガナ カネコ トシロウ ----- 金子, 俊郎	大学院工学研究科	助教授
80260420	フリガナ ヒラタ タカミチ ----- 平田, 孝道	武蔵工業大学・工学部	助教授
10175474	フリガナ トウジ カズキ ----- 田路, 和幸	大学院環境科学研究科	教授
30091672	フリガナ カワゾエ ヨシユキ ----- 川添, 良幸	金属材料研究所	教授

9. 研究実績の概要(国立情報学研究所でデータベース化するため、600字~800字で記入。図、グラフ等は記載しないこと。)

今年度は、新機能性進化ナノチューブ創製に有用な元になる配向制御された単層カーボンナノチューブ(SWNTs)のプラズマ CVD による合成、各種アルカリフラーレンプラズマにより創製された原子・分子内包 SWNTs の超伝導性に関わる低温での測定を含む詳細な電気特性評価、及び昨年度までにほぼ完備されたアルカリハロゲンプラズマ源に更なる改良を加えて、異種原子列接合内包 SWNTs の創製とダイオード特性に関わる電気特性評価の実験を行った。

【拡散プラズマ CVD 法による平面基板上単独孤立垂直配向 SWNTs の合成】 ⇒ 図 H17-1

容量結合型高周波放電のコアプラズマから、陽極のグリッドにより仕切られた低電子温度(〜0.2 eV)の拡散プラズマを用いてイオン損傷効果を制御することにより、空の SWNTs を Si ベースの平面基板上に単独孤立垂直配向させることに初めて成功した。これは、本課題の目的成就是勿論のこと、SWNTs のその他の応用上極めて重要な成果である。

【各種アルカリ金属内包 SWNTs の電子物性解明—安定性と温度依存性】 ⇒ 図 H17-2, H17-3

Cs 正イオンの SWNTs への照射量を変化させて創製した Cs@SWNTs の電子輸送特性を FET 配位にて真空中で測定した結果、Cs 注入量が増加する共に p 型から両極性を経て n 型へと伝導特性が推移していくことを確認でき、Cs が SWNT に内包されることにより電子ドナーの働きをしていることが判明した。次に、十分な時間イオン照射されて創製された Cs 以外のアルカリ金属種から成る K@SWNTs と Na@SWNTs はほぼ n 型の特性を示しているのに対して、その直径が最も小さい Li から成る Li@SWNTs は両極性伝導を示し、内部配列状態・構造の電子物性への効果が示唆された。また、アルカリ金属が内包されることにより大気中での安定性が期待されるが、Cs@SWNTs の場合に Ti 電極を用いた FET 構造で測定した結果、大気に開放しても n 型の特性が維持されることが実証された。以上は室温における測定結果であるが、これを冷却して低温下での電子物性(超伝導発現や量子ドット形成)を解明すべく 11.5 K で測定した結果、Cs や C<sub>60</sub> の内包状態における不均一性に起因するクーロン振動現象が観測され、単電子トランジスタ動作の基礎資料が得られた。

【アルカリハロゲンプラズマによる原子列接合@SWNTs の創製と電気特性評価】 ⇒ 図 H17-4

上記 Cs@SWNTs への対応上、反対の電気特性発現が期待できるハロゲン内包 SWNTs が必要であるので、イオン源として KCl のみではなく CsI を用いて電子が殆ど存在しない Cs<sup>+</sup>-I<sup>-</sup>プラズマを生成した。I<sup>-</sup>負イオン照射を行い I@SWNTs を創製しその FET 特性を測定した結果、I 照射時間が増加すると共に p 型伝導特性を示すゲート電圧の閾値が正方向にシフトし、電子アクセプターのハロゲン内包により p 型の特性が一層増強されることが明らかになった。従って、正負反転基板バイアス法により Cs/I 列接合内包 SWNTs [(Cs/I)@SWNTs]] を創製しその電気特性を測定すると、ナノ pn 接合のダイオード特性が得られる場合もあるが、ショットキバリア等の反論的な課題を慎重に吟味・克服する必要がある。

以上のように、進化ナノチューブは原理的には超超微細非線形電子素子としての新機能性を秘めていると言える。

10. キーワード

- |                   |                   |                 |
|-------------------|-------------------|-----------------|
| (1)アルカリフラーレンプラズマ  | (2)バイアス制御によるイオン照射 | (3) ナノスケール制御    |
| (4) 原子・分子内包ナノチューブ | (5)ナノチューブ FET     | (6)アルカリハロゲンプラズマ |
| (7)異原子列接合内包ナノチューブ | (8)ナノ pn 接合       |                 |
- (裏面に続く)

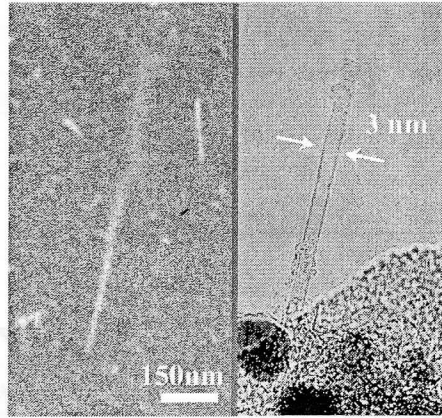


図 H17-1: 単独孤立垂直配向した SWNT の合成に成功した.

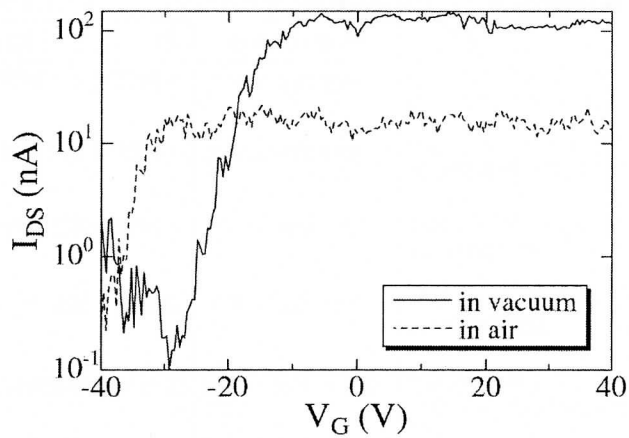


図 H17-2: 大気下における Cs@SWNT を用いた FET のドレイン電流ーゲート電圧依存性.

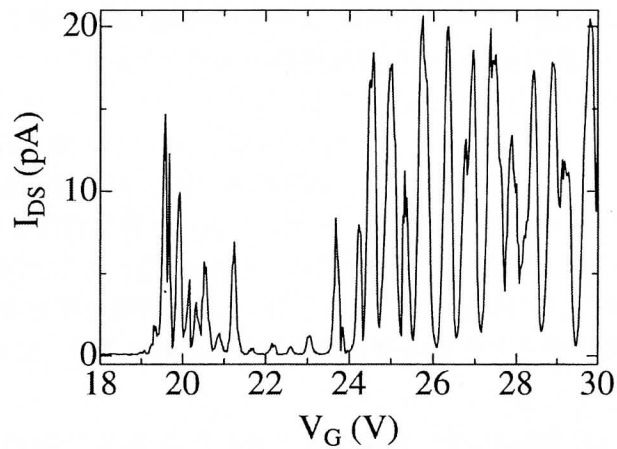


図 H17-3: 低温下 (11.5 K) に冷却された Cs@SWNT を用いた FET のドレイン電流ーゲート電圧依存性. 周期的な電流ピーク, すなわちクーロン振動特性が観測されている.

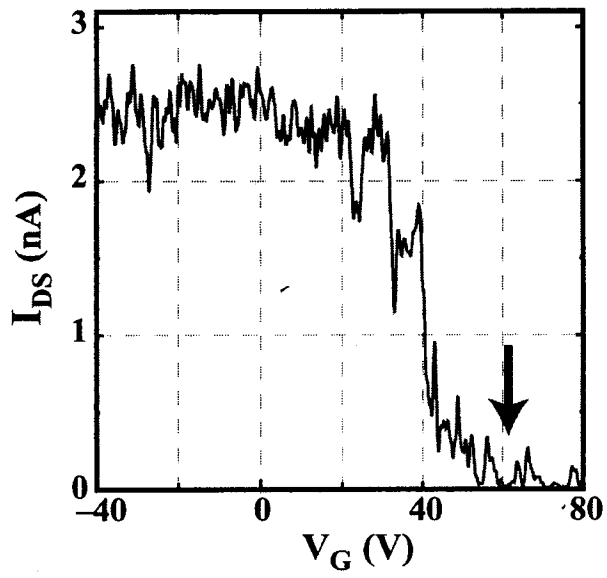


図 H17-4:ヨウ素 I 内包 SWNT (I@SWNT) を用いた FET チップの典型的なゲート電圧 ( $V_G$ ) に対するソースドレイン電極間電流 ( $I_{DS}$ ) の依存性.

## 平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書

◆記入に当たっては、「平成18年度科学研究費補助金（基盤研究（S））研究終了報告書記入要領」を参照してください。

ローマ字	Hatakeyama Rikizo					
①研究代表者氏名	畠山力三 印		②所属研究機関・部局・職		東北大学・大学院工学研究科・教授 (平成18年3月31日現在)	
③研究課題名	和文	プラズマイオン照射による新機能性進化ナノチューブ創製法の開発				
	英文	Development of the Creation Method of New Functional Evolved-Nanotubes by Using Plasma Ion Irradiation				
④研究経費 金額単位：千円	平成13年度	平成14年度	平成15年度	平成16年度	平成17年度	総合計
	31,900	25,700	14,300	11,400	9,300	92,600
⑤研究組織（研究代表者及び研究分担者） *平成18年3月31日現在						
氏名	所属研究機関・部局・職	現在の専門	役割分担（研究実施計画に対する分担事項）			
畠山力三	東北大学・大学院工学研究科・教授	プラズマ理工学	計画の基本構想, 進化カーボンナノチューブの電子物性へのプラズマ制御効果の解明及び総合的推進			
大原 渡	東北大学・大学院工学研究科・助手	プラズマ理工学	アルカリフリーラレン及びアルカリハロゲンプラズマ等各種プラズマの生成・制御			
金子俊郎	東北大学・大学院工学研究科・助教授	プラズマ理工学	各種プラズマの分光計測及び進化ナノチューブの電気的特性測定			
平田孝道	武蔵工業大学・工学部・助教授	プラズマ理工学	プラズマエネルギー制御による新超分子構造ナノチューブの創製			
田路和幸	東北大学・大学院環境科学研究科・教授	反応・分離・分析工学	空のナノチューブの精製・供給及び新超分子構造ナノチューブの構造解析			
川添良幸	東北大学・金属材料研究所・教授	無機材料・物性工学	新機能性ナノチューブの電子物性に関する理論・シミュレーション			
⑥当初の研究目的（交付申請書に記載した研究目的を簡潔に記入してください。）						
<p>新材料開発研究における最先端の課題の一つは、系をナノメートル程度に小さくすると量子サイズ効果等に起因してバルクな系とは全く異なる物性の発現が期待されることに見られるように、物質のナノメートルスケールでの構造制御法を確立することである。この観点において、炭素原子6個が作る六員環のネットワーク(グラファイト)が円筒状に巻かれた構造を有するカーボンナノチューブについては、工学、医学等における応用を模索する研究が精力的に展開されているが、特に一次元ナノ構造等の特異性から新材料としての実現化に大きな期待が寄せられている。一方、プラズマ科学の分野においては、プラズマの反応性や原子・分子から始まりナノ、ミクロンスケールでの制御性を活用した、プラズマを母体とする物質・材料創製の研究に多くの興味注がられている。従って、プラズマを利用した新機能創出のナノチューブ構造制御法を開発することは、上述の異なる研究開発分野が交差する境界領域上での新展開として位置づけられる。</p> <p>以上の背景と、アーク放電で多量合成される直径数ナノメートルのカーボンナノチューブの内部が通常は中空であることに鑑み、申請者らはプラズマ理工学的制御手法を用いてその中空領域に特定の原子・分子を注入して、新機能を発現すべく進化した超分子構造ナノチューブを創製することを目的とする。</p>						
					課題番号	13852016

⑦研究成果の概要 (研究目的に対する研究成果を必要に応じて図表等を用いながら、簡潔に記入してください。)

**第一に**, 研究代表者らが初めて開発したアルカリ金属正イオンと $C_{60}$ 負イオンから成るフラーレンプラズマ ( $Cs^+ - C_{60}^-$  等) 中に, 精製された空の単層カーボンナノチューブ (SWNT) 束を装着した基板を挿入し, それに正の直流バイアスを印加しエネルギー制御して $C_{60}^-$ を注入し, フラーレン内包SWNT ( $C_{60}@SWNT$ )を創製した〔図1(a)〕. また反対に, 負バイアスを印加してアルカリ金属正イオンを注入し,  $Cs@SWNT$ を初めて創製した〔図1(b)〕. さらに, 同一のSWNTに正イオン $Cs^+$ 及び負イオン $C_{60}^-$ を一定時間順番に照射する極性反転バイアス印加実験により, 両者の接合をSWNT内部空間に形成し, 進化ナノチューブ [( $Cs/C_{60}$ )@SWNT]を初めて創製した〔図1(c)〕.

**第二に**, アルカリ金属 (電子ドナー) とは逆の電気特性発現が期待できるハロゲン元素 (電子アクセプター) を対象とするために, イオン源として塩類の $CsI$ 等を用いたマグネトロン放電中で磁気フィルターによって電子を除去し, 正と負イオンのみから成る新しいアルカリ-ハロゲンプラズマ ( $Cs^+ - I^-$  等) を定常的に生成した. このプラズマ中で上記同様の基板バイアス制御法を実践し, ハロゲンを内包した  $I@SWNT$ を初めて創製した. さらに, 極性反転バイアス実験により電子ドナー $Cs$ ・アクセプター $I$ の接合を包み込んだ進化ナノチューブ [( $Cs/I$ )@SWNT]を創製した〔図1(c)と同様〕.

**第三に**, 創製された内包SWNTの電気特性を電界効果トランジス (FET) 配位で測定し, その電子物性・新機能性を明らかにした. すなわち,  $C_{60}@SWNT$ はp型の半導体特性を示したのに対して,  $Cs@SWNT$ においては  $Cs$ 注入量 $D$ (イオン数/ $nm^2$ )が増加する共にp型から両極性を経てn型へと伝導特性が推移していくことを確認でき (図2,  $V_{DS} = 1V$ ),  $Cs$ がSWNTに内包されることにより電子ドナーの働きをしていることが初めて判明した. また, アルカリ金属が内包されることにより大気中での安定性が期待されるが,  $Cs@SWNT$ の場合に大気に開放してもn型の特性が維持されることが初めて実証された. 一方, 低温下での電子物性 (超伝導発現や量子ドット形成) を解明すべく11.5 Kで測定した結果,  $Cs$ や $C_{60}$ の内包状態における不均一性に起因する単一電子トンネリング現象のクーロン振動が初めて観測され, 単電子トランジスタ動作の基礎資料が得られた.

**第四に**, ハロゲン内包SWNTにおいては $I$ 照射時間が増加すると共にp型伝導特性を示すゲート電圧の閾値が正方向にシフトし, 電子アクセプターの内包によりp型の特性が一層増強されることが明らかになった (図3). 最後に $Cs/I$ 列接合内包SWNT [( $Cs/I$ )@SWNT]の電気特性を測定すると, 図4に示すようにナノpn接合のダイオード特性が得られた. 今後, ショットキバリア等の課題を克服する必要があるが, 進化ナノチューブは原理的には超超微細非線形電子素子としての新機能性を秘めていると言える.



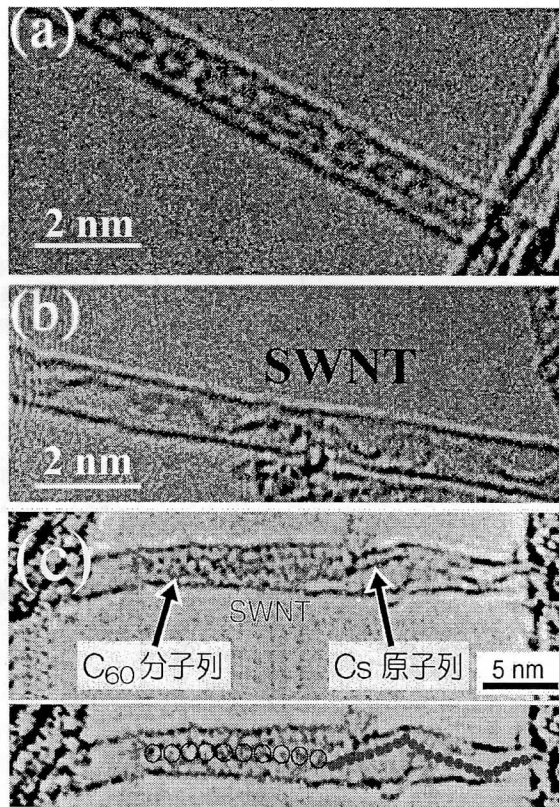


図 1 : 透過型電子顕微鏡像

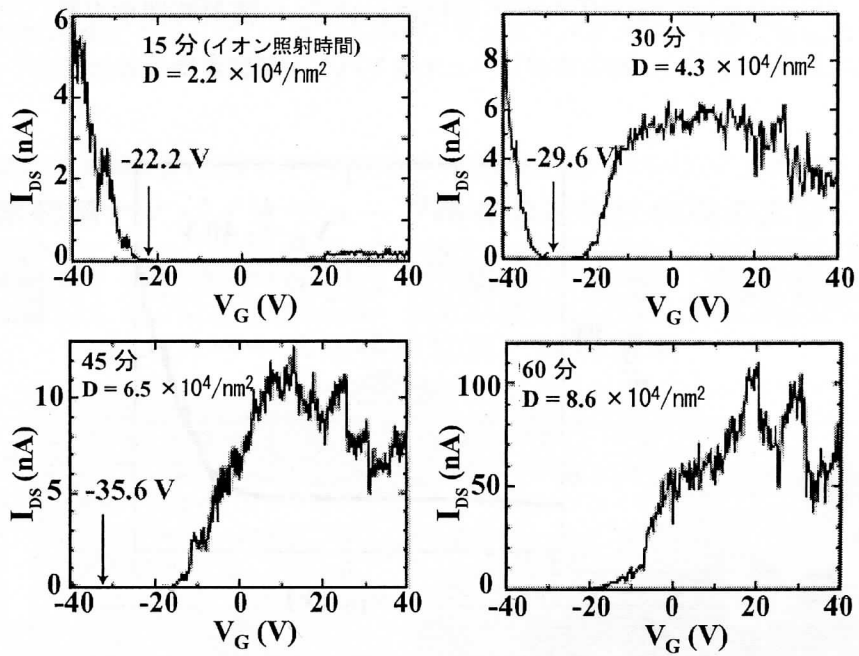
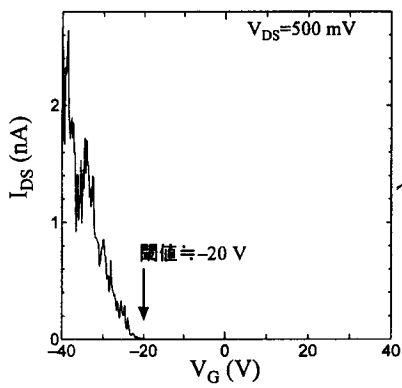
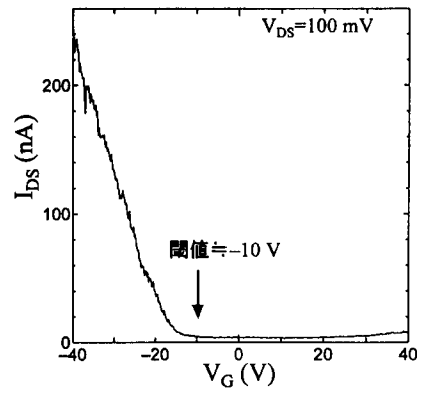


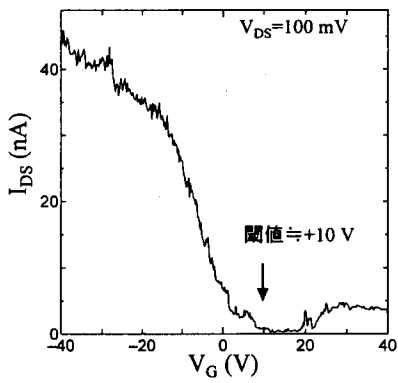
図 2 : Cs@SWNT の FET 特性 ( $V_G$ :ゲート電圧,  $I_{DS}$ :ドレーン電流,  $V_{DS}$ :ソースドレーン間電圧).



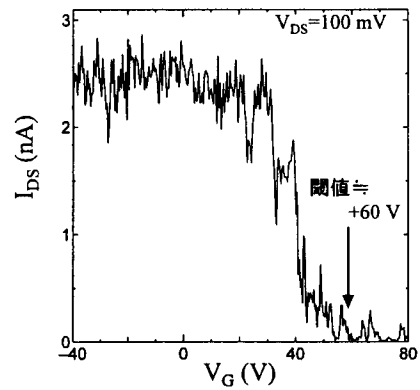
(a)30 分照射.



(b)1 時間照射.



(c)2 時間照射.



(d)4 時間照射.

図 3: の I@SWNT の FET 特性における I-照射時間依存性.

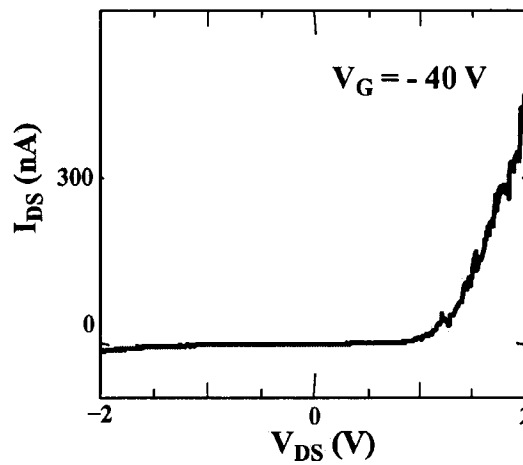


図 4: (Cs/I)@SWNT の FET 特性 (ダイオード特性).

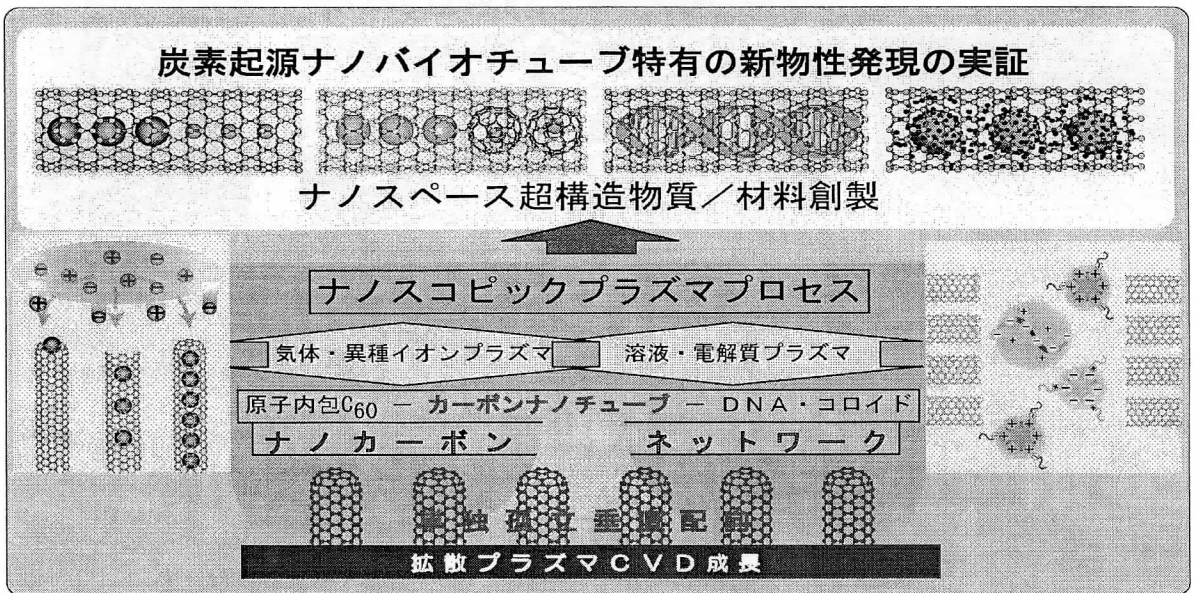
⑫今後の展望等 (今後の研究の展開、新分野の可能性等について具体的に記入してください。)

### 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

生命の元素である炭素のみから成る炭素同素体は構造と特性において多様性に富んでいることから、炭素を基本とする物質は基礎科学と実用的材料開発の観点から、一般的な材料科学研究のみならずプラズマ科学研究者から多くの興味をもたれてきている。一方、炭素同素体のフラーレンファミリー(C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, C<sub>82</sub>,...)の発見以来、カーボンナノチューブ(単層, 二層, 多層), ナノウォール, ナノホーン等様々な形態のいわゆるナノカーボン<sup>①</sup>は、近年多くの分野において学際的に爆発的な研究対象となっている。その中でも、最も単純な形態を有する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次元の単層カーボンナノチューブ(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る。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凌ぎを削って展開されている。しかし、この両物質は直径が各々0.7, 1.0 nm内外であり内部は空洞中空であることに注目すると、最も刺激的で興味深く挑戦的な研究は、その内部ナノスペースに原子・分子を注入し原子レベルでの配列制御を実践することであるといえる。この場合、異原子(分子)列・原子(分子)列の接合体を捕り込ませること、及び超分子、とりわけバイオ科学分野の代表であり、炭素を基本組成とし同じナノサイズ直径を持つ生体高分子のDNAや細胞を構成する生体超分子のコロイドを捕り込ませることは、ナノバイオを融合した科学の挑戦的な未踏領域の一つと見なされており、世界的に様々なアプローチ策が練られているものと予想されるが未だ報告が無い状況である。

そこで今後は、研究代表者らが独自に開発したナノスペースへの原子・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プラズマにも発展的に拡張し、カーボンナノチューブを中心に据えて異原子が注入された原子内包C<sub>60</sub>、及び生体分子DNAとコロイドをナノカーボンネットワークと捉え、様々な電子状態の原子、原子内包C<sub>60</sub>、及びDNAとコロイドを単層カーボンナノチューブ(SWNT)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SWNTに新物性を発現させることを目指す。

具体的には、一貫した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、コアプラズマではなく拡散プラズマを用いる化学気相堆積法(拡散プラズマCVD)により単独・孤立垂直配向SWNTを生成する。次に、アルカリ-ハロゲン、アルカリ-原子内包C<sub>60</sub>の斬新な異種イオン気体プラズマ、及びDNAとコロイド溶液中電解質プラズマを発生し、この元になる空の構造制御されたSWNTに対して、超分子イオンを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接合型内包SWNT、及びDNA内包SWNTとコロイド内包SWNT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、超伝導性、スピン・磁性、発光性、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していく。



## 5. 発表成果の平易な解説

平成 13 年度 ～ 平成 17 年度に得られた研究成果について、平易に解説した文献の抄録を以下に掲げる。

### 3. 研究発表

#### (1) 学術論文

- [7] 畠山 力三, 「プラズマを活用して新規ナノ構造を創る」, 日本物理学会誌, vol. 57, No. 11, pp. 804-812, 2002.
- [36] 畠山 力三, “プラズマを用いたカーボン系ナノ構造の創成”, 応用物理, vol. 75, No. 4, pp. 441-446, 2006.
- [37] 畠山 力三, 泉田 健, “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 (シーエムシー出版), pp. 101-114, 2006.
- [31] R. Hatakeyama and T. Kato, “Aligned Carbon Nanotube Formation via Radio-Frequency Magnetron Plasma Chemical Vapor Deposition”, Journal of Plasma and Fusion Research, vol. 81, No. 9, pp. 653-659, 2005.

本報告書収録の学術雑誌等発表論文は本ファイルに登録していません。なお、このうち東北大学在籍の研究者の論文で、かつ、出版社等から著作権の許諾が得られた論文は、個別に **TOUR** に登録しております。