

はじめに

カーボンナノチューブ (carbon nanotube, CNT) が C_{60} フラーレンの副生成物の中に見い出されてから今年でちょうど 20 年になる。飯島澄男先生と遠藤守信先生により発見され、育まれた CNT は、人間に例えるなら成人に達することになる。これらのニューカーボンはナノテクを代表する新物質として研究者はもとより一般市民や小学生にも注目され、この分野は急速に成長してきた。成人した CNT 研究は、サイエンスとしての成熟と CNT の産業応用の土台への発展がこれからも期待される。今後の新たな発展のステップとなる学術的知見を集大成したのが本書である。

本書の企画が持ち上がったのは 2007 年であった。当初は CNT だけを扱う予定であったが、その間にグラフェン (graphene) の研究が驚異的な勢いで進展してきたので、CNT の構造と物性の基礎であるこの物質も実在物質としてこのハンドブックに採り入れることにした。本書の原稿がほぼそろった 2010 年 10 月にグラフェンの作製と革新的実験を行ったガイムとノボセロフがノーベル物理学賞を受賞したとの報には驚くとともに、カーボン研究の今後の更なる発展を予感させた。

この 20 年の間には、世界的な経済危機を招いたリーマンショックのために、民間企業の研究開発が縮小され、CNT の実用化研究も継続が困難になったことは残念であるが、大学や公的研究機関では、文部科学省の科学研究費補助金特定領域研究 (カーボンナノチューブナノエレクトロニクス) や産業技術総合研究所でのナノカーボン研究プロジェクトなどにより CNT やグラフェンの基礎研究と応用開発が着実に進められている。

本書は、これらのプロジェクトに携わる第一線の研究者はもちろん、編集協力を得ているフラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 (旧フラーレン・ナノチューブ学会) において活躍する研究者など斯界の英知が結集して執筆された集大成であり、CNT の基礎からグラフェンの最新研究までカバーする初めてのカーボンナノチューブ関連物質の専門書である。また、最近、ナノ材料のリスクアセスメントが話題になっているが、これに関する章を設けたことも本書の特徴である。物性物理、エレクトロニクス、化学、薬学、ナノバイオロジーなどの先端分野を切り開く研究者、技術者、大学院学生はもちろん、カーボンの新しい構造と特性に興味を持つ大学生、高校生にも役立っていただければ幸甚である。

本書の刊行にあたり、ご多忙の中にもかかわらず執筆していただいた多数の著者の方々、企画から出版まで忍耐強くサポートして下さったコロナ社はじめ多くの方々に感謝申し上げます。本書の校正が始まったころ、歴史上まれな大震災と原子力発電所事故が東日本を襲い、将来に対する漠とした不安が我が国を覆っているが、この霧が一日も早く晴れることを切に願って、本書を贈る。

2011 年 7 月

編集委員会委員長 齋藤 弥八

編集委員会

監修 飯島澄男 (名城大学)
(五十音順) 遠藤守信 (信州大学)
委員長 齋藤弥八 (名古屋大学)
委員 榎敏明 (東京工業大学)
(五十音順) 齋藤晋 (東京工業大学)
齋藤理一郎 (東北大学)
篠原久典 (名古屋大学)
中嶋直敏 (九州大学)
水谷孝 (名古屋大学)

執筆者一覧

(執筆順)

丸山茂夫 (東京大学) 1.1.1 [1], 8.5	齋藤弥八 (名古屋大学) 3.1, 3.2, 11.2
千足昇平 (東京大学) 1.1.1 [1], 8.5	湯田坂雅子 (産業技術総合研究所) 3.3.1, 11.9
本間芳和 (東京理科大学) 1.1.1 [2], [3]	中村真紀 (産業技術総合研究所) 3.3.1
高木大輔 (東京理科大学) 1.1.1 [3]	張民芳 (産業技術総合研究所) 3.3.1
野田優 (東京大学) 1.1.1 [4], 11.4.3	元島栖二 (豊田理化学研究所) 3.3.2
吾郷浩樹 (九州大学) 1.1.1 [5]	秋田成司 (大阪府立大学) 3.3.3, 6.1
村松寛之 (信州大学) 1.1.1 [6]	柳澤隆 (株式会社 GSI クレオス) 3.3.4
林卓哉 (信州大学) 1.1.1 [6], 3.3.4	竹内健司 (信州大学) 3.3.4, 11.3.1, 11.3.2
金隆岩 (信州大学) 1.1.1 [6], 3.3.4, 11.3.2	竹田精治 (大阪大学) 3.4
齋藤毅 (産業技術総合研究所) 1.1.1 [7]	吉田秀人 (大阪大学) 3.4
湯村守雄 (産業技術総合研究所) 1.1.1 [7]	劉崢 (産業技術総合研究所) 3.5
畠山力三 (東北大学) 1.1.2 [1]	末永和知 (産業技術総合研究所) 3.5
加藤俊顕 (東北大学) 1.1.2 [1]	安藤恒也 (東京工業大学) 4.1~4.3
川原田洋 (早稲田大学) 1.1.2 [2]	中西毅 (産業技術総合研究所) 4.1~4.3
安藤義則 (名城大学) 1.2.1	中嶋直敏 (九州大学) 5.1, 9.1, 9.2
滝川浩史 (豊橋技術科学大学) 1.2.2	平兮康彦 (九州大学) 5.1
菅井俊樹 (東邦大学) 1.2.3	石橋幸治 (理化学研究所) 5.2
阿知波洋次 (首都大学東京) 1.3	藤原明比古 (高輝度光科学研究センター) 5.3, 11.4.6
楠美智子 (名古屋大学) 1.4.1	中山喜萬 (大阪大学) 6.2, 11.6
小塩明 (三重大学) 1.4.2	山本貴博 (東京理科大学) 6.3
藤ヶ谷剛彦 (九州大学) 2.1.1, 9.1, 9.2	齋藤晋 (東京工業大学) 7.1
片浦弘道 (産業技術総合研究所) 2.1.2	河合孝純 (日本電気株式会社) 7.2
坂東俊治 (名城大学) 2.2, 5.4, 11.8	宮本良之 (産業技術総合研究所) 7.3

岡田 晋 (筑波大学) 7.4	金子 克美 (信州大学) 11.7
安食 博志 (大阪大学) 8.1	藤森 利彦 (信州大学) 11.7
齋藤 理一郎 (東北大学) 8.2~8.4	田原 善夫 (産業技術総合研究所) 11.9
中村 新男 (名古屋大学) 8.6	薄井 雄企 (信州大学) 11.10, 13.1
篠原 久典 (名古屋大学) 10.1	青木 薫 (信州大学) 11.10
松田 和之 (神奈川大学) 10.2, 10.3	羽二生 久夫 (信州大学) 11.10
真庭 豊 (首都大学東京) 10.2, 10.3	鶴岡 秀志 (信州大学) 11.10, 13.1
岡崎 俊也 (産業技術総合研究所) 10.4	齋藤 直人 (信州大学) 11.10
北浦 良 (名古屋大学) 10.5	塚越 一仁 (物質・材料研究機構) 12.1.1
小海 文夫 (三重大学) 10.6	宮崎 久生 (物質・材料研究機構) 12.1.1
藤 正督 (名古屋工業大学) 11.1.1	日浦 英文 (物質・材料研究機構) 12.1.1
喜多 隆 (神戸大学) 11.1.2	黎 松林 (物質・材料研究機構) 12.1.1
金 龍中 (信州大学) 11.3.1, 11.3.2	陽 完治 (北海道大学) 12.1.2
張 仁榮 (信州大学) 11.3.1, 11.3.2	村上 睦明 (株式会社カネカ) 12.1.3
朴 基哲 (信州大学) 11.3.1, 11.3.2	長谷川 雅考 (産業技術総合研究所) 12.1.4
遠藤 守信 (信州大学) 11.3.1, 11.3.2, 13.1	越野 幹人 (東北大学) 12.2.1
川崎 晋司 (名古屋工業大学) 11.3.3	神田 晶申 (筑波大学) 12.2.2
水谷 孝 (名古屋大学) 11.4.1	白石 誠司 (大阪大学) 12.2.3
栗野 祐二 (慶應義塾大学) 11.4.2	佐々木 健一 (日本電信電話株式会社) 12.2.4
松本 和彦 (大阪大学) 11.4.4	藤井 慎太郎 (東京工業大学) 12.3
末廣 純也 (九州大学) 11.4.5	福島 昭治 (中央労働災害防止協会) 13.1
山下 真司 (東京大学) 11.5	市原 学 (名古屋大学) 13.2

(2011年5月現在)

目 次

1. CNTの作製

1.1 熱分解法	1	1.3.1 レーザー蒸発法とナノカーボン類の生成	49
1.1.1 熱 CVD	1	1.3.2 加熱炉レーザー蒸発法装置	50
1.1.2 プラズマ CVD	28	1.3.3 レーザー蒸発法における初期過程	50
1.2 アーク放電法	40	1.3.4 チューブの成長と直径制御	51
1.2.1 不活性ガスおよび水素ガス中アーク	40	1.4 その他の作製法	52
1.2.2 大気中アーク	43	1.4.1 SiCの表面分解	52
1.2.3 高温パルスアーク	46	1.4.2 プラズマフレーム加熱	55
1.3 レーザー蒸発法	49		

2. CNTの精製

2.1 SWCNT	58	2.1.2 金属と半導体 SWCNT の分離	60
2.1.1 触媒金属の除去と SWCNT の精製	58	2.2 MWCNT	67

3. CNTの構造と成長機構

3.1 SWCNT	70	3.3.4 バンブー型 CNT とカップ積層型 CNT	82
3.1.1 SWCNT の構造	70	3.4 CNT 成長の TEM その場観察	87
3.1.2 SWCNT の成長モデル	71	3.4.1 はじめに	87
3.2 MWCNT	72	3.4.2 ETEM 観察	87
3.2.1 MWCNT の構造	73	3.4.3 CNT 成長初期過程の ETEM その場観察	87
3.2.2 DWCNT	73	3.4.4 CNT 成長中のナノ粒子触媒の構造	88
3.2.3 MWCNT の成長モデル	73	3.4.5 CNT 成長方向の変化	89
3.3 特殊な CNT と関連物質	75	3.4.6 ま と め	89
3.3.1 ナノホーン	75	3.5 ナノカーボンの原子分解能 TEM 観察	90
3.3.2 カーボンマイクロコイルの特性と応用	77	3.5.1 DWCNT の光学異性体の決定	90
3.3.3 カーボンナノコイル	80	3.5.2 グラフェンの端の観察	91

4. CNTの電子構造と輸送特性

4.1 グラフェン, CNT の電子構造	94	4.2.3 特殊時間反転対称性とその破れ	101
4.1.1 ハチの巣格子とカイラルベクトル	94	4.2.4 曲率と格子ひずみの効果	102
4.1.2 電子状態	95	4.2.5 格子振動と電子格子相互作用	103
4.1.3 ニュートリノ描像	97	4.2.6 トポロジカル欠陥	105
4.2 グラフェン, CNT の電気伝導特性	99	4.2.7 MWCNT	107
4.2.1 後方散乱の消失と理想コンダクタンス	99	4.2.8 ま と め	109
4.2.2 完全伝導チャンネル	100		

5. CNTの電気的性質

5.1 SWCNTの電子準位	111	5.2.4 半導体CNTの単電子伝導	119
5.2 CNTの電気伝導	114	5.2.5 ま と め	120
5.2.1 はじめに	114	5.3 磁 場 応 答	121
5.2.2 弱結合領域の伝導	114	5.4 ナノ炭素の磁気状態	123
5.2.3 強結合, 中間結合領域における電気伝導	118		

6. CNTの機械的性質および熱的性質

6.1 CNTの機械的性質	128	6.2.2 CNTの機械的性質	132
6.1.1 はじめに	128	6.2.3 ブラシ状CNTからの撚糸	133
6.1.2 CNTの振動による解析	128	6.2.4 合成反応領域からの直接撚糸	135
6.1.3 静的な横方向からのたわみによる解析	129	6.2.5 CNT撚糸の特性	135
6.1.4 オイラーの座屈荷重による解析	131	6.2.6 ま と め	136
6.1.5 引張破断強度	132	6.3 CNTの熱的性質	137
6.1.6 ま と め	132	6.3.1 熱 容 量	137
6.2 CNT撚糸の作製と特性	132	6.3.2 熱 伝 導	138
6.2.1 はじめに	132	6.3.3 熱 膨 張	141

7. CNTの物質設計と第一原理計算

7.1 CNT, ナノカーボンの構造安定性と物質設計	144	7.2.6 グラフィティックネットワークに形成される欠陥構造	152
7.1.1 はじめに	144	7.3 時間発展計算	153
7.1.2 第一原理電子構造計算手法によるエネルギー論	145	7.3.1 はじめに	153
7.1.3 CNTにおける詳細構造	145	7.3.2 計算手法	153
7.1.4 CNTとグラフェンを用いた物質設計	146	7.3.3 計算結果	154
7.1.5 今後の展望	147	7.3.4 CNTの光応答	155
7.2 強度設計	147	7.3.5 ま と め	156
7.2.1 はじめに	147	7.4 CNT大規模複合構造体の理論	157
7.2.2 強度を知るための計算手法	148	7.4.1 はじめに	157
7.2.3 グラフェンの劈開による端形成	148	7.4.2 ピーボットのエネルギー論	157
7.2.4 グラフェン端の反応性と融合による新奇構造形成	149	7.4.3 ピーボットの電子構造	158
7.2.5 CNTバンドルの融合	150	7.4.4 CNTへの分子挿入	159
		7.4.5 ダイヤモンドナノワイヤー	160
		7.4.6 ま と め	162

8. CNTの光学的性質

8.1 CNTの光学遷移	163	8.1.4 励起子発光の磁場による増強効果	165
8.1.1 エネルギーバンド	163	8.1.5 垂直な偏光の準暗励起子状態	166
8.1.2 バンド間許容遷移	164	8.2 CNTの光吸収と発光	167
8.1.3 励 起 子	165	8.2.1 CNTの発光の観測	167

目	次	vii	
8.2.2 CNTの光吸収の観測	167	8.4.3 G+とG-モードの分離	172
8.2.3 光吸収・発光の選択則	167	8.4.4 金属CNTのフォノンソフト化	172
8.2.4 カッティングラインの概念	167	8.4.5 CNTの二重共鳴ラマンモード	172
8.2.5 CNTの励起子	168	8.5 ラマン散乱スペクトル	172
8.2.6 CNTの励起子の分類と相互作用	168	8.5.1 ラマン散乱	172
8.2.7 エレクトロルミネセンス	169	8.5.2 SWCNTのラマン散乱スペクトル	173
8.3 グラファイトの格子振動	169	8.5.3 共鳴ラマン散乱効果と片浦プロット	174
8.3.1 結晶中の格子振動の構造	169	8.5.4 ラマンスペクトルの環境依存性	175
8.3.2 グラフェンの振動モード	169	8.6 非線形光学効果	176
8.3.3 グラフェンのフォノン分散関係	170	8.6.1 非線形分極と光学定数	176
8.3.4 グラファイトのフォノンの観測と計算	170	8.6.2 SWCNTバンドルの非線形光学応答	177
8.4 CNTの格子振動	171	8.6.3 孤立SWCNTの非線形光学効果	177
8.4.1 ツイストモード	171	8.6.4 SWCNTの光通信技術への応用	179
8.4.2 ラジアルブリージングモード	171		

9. CNTの可溶化, 機能化

9.1 物理的可溶化および化学的可溶化	181	9.2.1 バイオアプリケーション	185
9.1.1 物理修飾による可溶化	181	9.2.2 エネルギーデバイス	186
9.1.2 化学的可溶化	183	9.2.3 光熱変換デバイス	187
9.2 機能化	185		

10. 内包型CNT

10.1 ピーポッド	191	10.4.1 はじめに	202
10.1.1 内包CNT	191	10.4.2 合成法と内包の確認	202
10.1.2 ピーポッドの高収率合成法	191	10.4.3 有機分子内包によるSWCNT物性の変化	203
10.1.3 ピーポッド生成のメカニズム	192	10.4.4 SWCNTをテンプレートとした 1次元ナノ構造創製	203
10.1.4 フラーレンピーポッドの構造	192	10.5 微小径ナノワイヤー内包CNT	203
10.1.5 ピーポッドの電子物性	193	10.5.1 はじめに	203
10.1.6 ピーポッドの電子デバイス応用	194	10.5.2 ナノテンプレート反応を利用した ナノワイヤーの合成法	204
10.1.7 ピーポッド内での新しい化学反応	195	10.5.3 直接ナノフィリング法	206
10.1.8 ピーポッドとナノの反応場	195	10.6 金属ナノワイヤー内包CNT	208
10.2 水内包SWCNT	196		
10.3 酸素など気体分子内包SWCNT	199		
10.4 有機分子内包SWCNT	202		

11. CNTの応用

11.1 複合材料	212	11.2.3 光源への応用	225
11.1.1 セラミックスとナノカーボンの複合体	212	11.2.4 電界放出ディスプレイへの応用	226
11.1.2 樹脂との複合材料	216	11.2.5 電子顕微鏡用電子源	227
11.2 電界放出電子源	221	11.2.6 小型X線源用電子源	227
11.2.1 CNTエミッターの種類と作製	221	11.2.7 その他の電子源	228
11.2.2 CNTエミッターの評価	223	11.3 電池電極材料	229

11.3.1	リチウムイオン二次電池	229	11.6.2	CNT 探 針	267
11.3.2	燃 料 電 池	232	11.6.3	CNT ピンセット	267
11.3.3	電気二重層キャパシター	235	11.6.4	質量計測用 CNT 振動子	268
11.4	エレクトロニクス	240	11.6.5	ラジオ受信機	269
11.4.1	CNT 電界効果トランジスター	240	11.6.6	CNT モーター	270
11.4.2	配線応用	245	11.6.7	ま と め	271
11.4.3	透明電極	248	11.7	ガスの吸着と貯蔵	272
11.4.4	バイオセンサー	250	11.7.1	CNT の細孔構造	272
11.4.5	ガスセンサー	253	11.7.2	CNT への水素吸着	274
11.4.6	スピンドバイス	256	11.7.3	CNT のバンドル構造制御	275
11.5	フォトニクス	261	11.8	触媒の担持	276
11.5.1	はじめに	261	11.9	ドラッグデリバリーシステム	279
11.5.2	CNT の光学特性と光デバイス化	261	11.10	医療応用	282
11.5.3	CNT を用いたモード同期 光ファイバーレーザー	263	11.10.1	はじめに	282
11.5.4	CNT を用いた光非線形機能デバイス	265	11.10.2	がん治療への応用	282
11.5.5	今後の展望	266	11.10.3	再生医療への応用	283
11.6	MEMS, NEMS	267	11.10.4	生体材料	283
11.6.1	はじめに	267	11.10.5	CNT の骨組織への影響	284
			11.10.6	ま と め	288

12. グラフェンと薄層グラファイト

12.1	グラフェンの作製	290	12.2.3	スピン輸送	317
12.1.1	剥離グラフェンの作り方と判定方法	290	12.2.4	グラフェンの物理	321
12.1.2	固体上のグラフェン成長技術	297	12.3	グラフェンの化学	326
12.1.3	大面積グラファイト膜の作製と応用	304	12.3.1	はじめに	326
12.1.4	大面積グラフェンの低温成長	308	12.3.2	化学修飾の目的	327
12.2	グラフェンの物理	311	12.3.3	グラフェンの反応性	327
12.2.1	グラフェンの電子構造	311	12.3.4	グラフェンの化学修飾プロセス	329
12.2.2	電子輸送	315	12.3.5	応用と展望	330

13. CNT の生体影響とリスク

13.1	CNT の安全性	332	13.1.6	ま と め	339
13.1.1	はじめに	332	13.2	ナノカーボンの安全性	341
13.1.2	アメリカ合衆国における CNT 安全性評価	332	13.2.1	はじめに	341
13.1.3	欧州および日本における CNT 安全性評価	334	13.2.2	CNT の安全性評価	342
13.1.4	CNT 安全性評価法	335	13.2.3	フラーレンの安全性評価	345
13.1.5	CNT の安全性評価	337			

索 引	引	350
------------	----------	------------

1. CNT^{†1}の作製

1.1 熱分解法

1.1.1 熱 CVD

〔1〕担持触媒法による SWCNT 成長

(1) 熱 CVD 法による SWCNT 合成 単層カーボンナノチューブ (single-walled carbon nanotube (s), SWCNT (s), SWNT (s), 本書では SWCNT と表記) の物性・応用に関する実験的研究には高品質の SWCNT が不可欠である。1993 年に S. Iijima らによって SWCNT が発見^{1)†2}された際のサンプルはアーク放電法によって合成されたものであり、その含有量は非常に少なかった。そのため、その後のレーザー蒸発法²⁾やアーク放電法を用いた SWCNT 合成技術の向上で含有量が増加したことにより、SWCNT の実験的研究が広く行われるようになった。

レーザー蒸発法では、黒鉛と微量の金属を混ぜ固めたロッドを加熱し、さらに高出力のレーザーを照射して炭素および金属を蒸発させる。その後、アルゴンガスなどの高温ガス流中での冷却過程において、触媒となる金属のナノ微粒子が形成され、これを核とし炭素原子が 6 員環構造に再構成され SWCNT が成長する。

アーク放電法では、金属を含む黒鉛ロッドを電極としアーク放電を起こすことで、レーザー蒸発法と同様に炭素および金属を蒸発させ、冷却過程において SWCNT が成長する。

SWCNT の合成法として中心的な役割を果たしていたアーク放電法やレーザー蒸発法では、炭素を蒸発させるために数千℃という高温が必要となる。そのためには大規模な合成装置が必要であり、生成量を増加させることが原理的に難しい。そのため、化学気相蒸着 (chemical vapor deposition, CVD, 本書では CVD と表記) 法による SWCNT 合成が、より簡便で応用性の高い合成法として注目を集めている。CVD 法はこれまでカーボンファイバー (carbon fiber) や多層カーボンナノチューブ (multi-walled carbon nanotube (s), MWCNT (s), MWNT (s), 本書では MWCNT と表記) の合成に用いられていた。

CVD 法では、炭素原子を含む気体分子が分解し、炭素原子を触媒に供給することで SWCNT が合成される。この際、炭素源気体分子は触媒微粒子の表面上での分解だけでなく、気相中での熱分解やプラズマ、高温に加熱されたホットフィラメントなどさまざまな手法を用いて分解されることで、SWCNT が効率よく成長するようになる。このため、プラズマやホットフィラメントを用いる場合、それぞれプラズマ CVD、ホットフィラメント CVD と呼び、特別なことを行わない熱 CVD と区別することも多い。

1996 年にアルミナ粒子上に保持 (担持) したモリブデン微粒子を触媒とし、一酸化炭素ガスの不均化反応を利用した熱 CVD 法による SWCNT 合成³⁾が報告された。アモルファスカーボンの生成が少ないことから、一酸化炭素ガスの不均化反応は、その後、HiPco 法⁴⁾、CoMoCAT 法⁵⁾においても用いられた。HiPco 法や CoMoCAT 法は、現在市販されている SWCNT のおもな合成方法として用いられており、特に CoMoCAT サンプルは直径分布が狭いことで知られている。

熱 CVD 法においては、触媒金属微粒子の種類や微粒子化方法、さらに炭素源気体分子の選択が重要なポイントとなる。初期には炭素源としてメタン、触媒として鉄微粒子という組合せを用いた熱 CVD 合成がよく行われている^{6), 7)}。その後、炭素源をエチレン⁸⁾やアルコール⁹⁾とする特色のある CVD 法が提案され、初期から用いられていた一酸化炭素やメタンと合わせ、現在主要な SWCNT 成長炭素源になっている。特に、アルコールを炭素源とするアルコール CVD (alcohol catalytic CVD, ACCVD, 本書では ACCVD と表記) 法は取扱いが簡便なエタノールを用い、比較的低温で高純度な SWCNT が合成できる方法として広く用いられている。

図 1.1 に、ACCVD 法を用い、ゼオライト粉末に担持した鉄・コバルト触媒微粒子から合成された SWCNT の透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM, 本書では TEM と表記) 像を示す。互いに絡まり合うものは束 (バンドル) 構造を成している。レーザー蒸発法やアーク放電法より合成温度が低い熱 CVD 法で得られる SWCNT は、欠陥構造が生じやすく、その結晶性が低いと懸念されることが多い。しかし、この TEM 像からもわかるように、副生

†1 カーボンナノチューブ (carbon nanotube (s), CNT (s), 本書では CNT と表記)

†2 肩付き数字は、節末の引用・参考文献番号を表す。

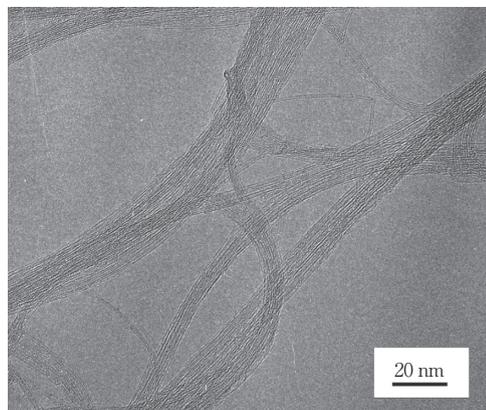


図 1.1 束（バンドル）構造を成した多数の SWCNT の TEM 像

成物をほとんど含まず結晶性も高い SWCNT を熱 CVD 法でも合成することができる。

熱 CVD 法において、炭素源気体分子は気相中でさまざまな熱分解反応を起こし、その分解速度は温度や圧力に依存する。そのため、加熱温度だけでなくガス圧力や流速（流量）が重要な実験パラメーターになる。条件によっては炭素源気体分子そのままの場合だけでなく、完全に熱分解された状態や中間生成物として触媒微粒子に供給されることも考慮する必要がある。

(2) **触媒担持法** 熱 CVD 法による SWCNT 合成においては、触媒の作製が非常に重要である。アーク放電法やレーザー蒸発法と比較し、熱 CVD 法における合成温度は 700~900℃ 前後と低温であり、一般に触媒微粒子として用いられる鉄、コバルト、ニッケルなどの金属のバルクの融点は熱 CVD 温度より十分に高い。しかし、熱 CVD 中の加熱時において、ナノ微粒子の金属原子は表面拡散や、基板表面との相互作用（合金化やバルク拡散など）を生じるため、安定して微粒子構造を保つことは容易ではない。熱 CVD 法においては、炭素源ガス種や CVD 条件の探索に合わせて、いかに金属微粒子の構造を制御し、安定して基板に担持するかに関する多くの研究が行われてきた。以下に、2 種類の担持法（粉末担体および基板への担持法）について述べる。

a) 粉末担体 直径数 μm 程度のアリミナ、ゼオライト、シリカ（またはメソポーラスシリカ）およびマグネシア粒子などが、金属触媒微粒子の担体として用いられることが多い。いずれも、熱 CVD 温度で構造が安定な物質であり、その表面で金属触媒微粒子の担持が可能である。特に、ゼオライトやメソポーラスシリカ表面の細孔構造は特定のサイズ、周期に制御

可能であり、これら担体の構造制御による触媒構造制御の実現の可能性がある。このような粒子への金属触媒担持法には、一般に蒸発含浸法が用いられることが多い。触媒として用いる金属原子を含む金属塩と担体粒子を溶液中で混合したのち、溶液を乾燥させると、担体粒子表面に金属微粒子が得られる。

図 1.2 に熱 CVD 装置の例として ACCVD 法による SWCNT 合成装置を示す⁹⁾。触媒として、ゼオライト微粒子表面に担持した鉄・コバルト微粒子を用いる。担持法は、酢酸鉄、酢酸コバルトおよびゼオライト微粒子をエタノール中に混合させ、80℃の温度で徐々に乾燥させる。この鉄・コバルト微粒子が担持されたゼオライト粒子を、アルゴン（またはアルゴン・水素混合ガス（水素濃度 3%））中で、CVD 温度（550~900℃）に加熱する。金属触媒微粒子は、ゼオライト微粒子への担持過程または熱 CVD 直前の加熱過程に形成されると考えられる。

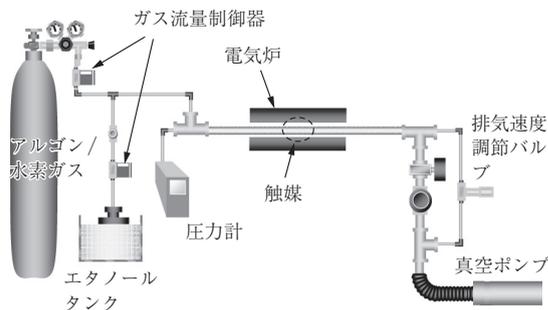


図 1.2 ACCVD 法による SWCNT 合成装置例

図 1.3 にゼオライト微粒子から成長した SWCNT の走査型電子顕微鏡（scanning electron microscope, SEM, 本書では SEM と表記）像を示す。ゼオライト微粒子表面から無数の SWCNT が成長している。

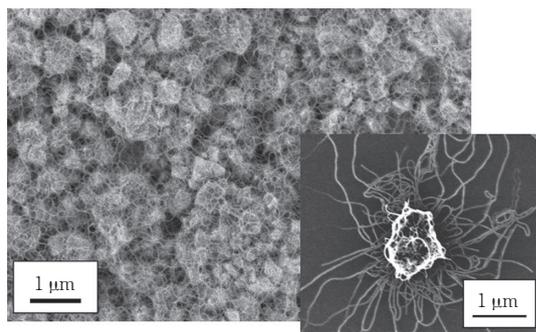


図 1.3 ゼオライト微粒子表面に担持された鉄・コバルト触媒微粒子から成長した SWCNT の SEM 像（右下の挿入図は、平滑基板上に孤立したゼオライト微粒子からの成長を示す）

b) 基板への担持法 SWCNTのデバイス応用に向けて既存のデバイス作製技術への展開を図る上で、シリコンなどの基板への直接合成法は非常に重要である。

しかし、シリコン基板表面に直接金属微粒子を形成しようとする、シリコンと金属間での合金化や拡散による凝集が起きて微粒子化せず、SWCNT合成は難しい。そのため、初期には基板上にあらかじめ触媒微粒子を担持したアルミナやマグネシア粉末を島状にパターンニングする方法¹⁰⁾や、アルミナ層などをバッファ層として覆った表面上に金属触媒を担持する方法が多く採用されている。その後、金属微粒子と基板表面についての研究が進み、金属ナノ微粒子を直接基板に配置する方法^{11), 12)}や真空蒸着法やスパッタリング法^{13), 14)}、ディップコート法¹⁵⁾などが用いられている。金属の種類や担持量を精密に制御することによって、表面に酸化層を有するシリコン基板や石英ガラス基板表面に金属微粒子を作成し、SWCNTを合成することが可能である。

基板上において、高密度に触媒金属微粒子が担持され、さらにSWCNT生成率が高い場合、**図 1.4**に示すように基板に対して垂直方向に配向したSWCNTが生成する¹⁶⁾。

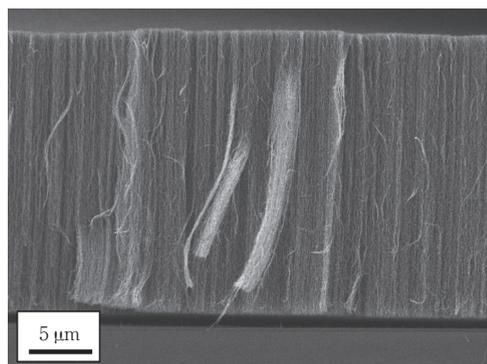


図 1.4 石英ガラス基板表面に垂直配向成長したSWCNTのSEM像

図 1.4に示した垂直配向SWCNT合成には、金属触媒微粒子として、コバルトとモリブデンを用いている。酢酸コバルトおよび酢酸モリブデンのエタノール溶液に、酸化膜付きシリコン基板や石英ガラス基板を吊り下げて浸し、ゆっくりと引き上げ（ディップコーティング法）、その後、大気中で酸化することによって表面に均一にコバルト・モリブデン微粒子が担持される。このとき、酸化したモリブデンがシリコン基板上でコバルトの微粒子化を促進させており、酸化モリ

ブデン層がサブナノスケールのバッファ層として機能していると考えられている。また、SWCNT合成中に水分子などを添加することで、成長を促進するスーパーグロース法¹⁷⁾を用いると、高さ数mmに達する垂直配向SWCNTも得ることができる。

さらに、サファイア¹⁸⁾や水晶¹⁹⁾といった単結晶基板において、SWCNTが特定の結晶方向に向いて水平配向成長することが知られている。サファイアや水晶基板上に直接触媒を担持することで、成長したSWCNTが基板表面の原子構造に従って特定の方向に成長を続ける。さらに原子構造だけでなく、ナノスケールの構造体を基板表面に形成し、SWCNTの成長方向を任意に制御することも実現し始めており、今後SWCNTを用いた電子デバイスや配線応用に向け、SWCNTの成長方向制御法は重要なSWCNT制御合成技術の一つである。

(3) SWCNT成長メカニズム これまでさまざまなSWCNT合成メカニズムが議論されてきているが、いまだにその詳細は明らかになっていない。合成メカニズムを理解し、これに基づいたSWCNT構造制御合成法の確立が急がれる現状において、SWCNTの成長過程分析は重要な研究テーマの一つである。熱CVD法は、レーザー蒸発法やアーク放電法とは異なり、生成温度が低く、触媒が基板や粉末に担持されSWCNT成長位置が特定できる。このことから担持触媒を用いたCVD合成法においてSWCNT成長過程の分析が格段に進んでいる。

SWCNT成長過程の測定として、ラマン分光法²⁰⁾や光吸収測定法²¹⁾、TEM²²⁾、SEM²³⁾などを用いた、SWCNT成長のその場計測が行われてきた。これらのSWCNT成長のその場計測結果と多くの合成実験結果から、SWCNTは成長開始直後に急激に成長すること、しだいにその成長速度が減少していくこと、その後SWCNTの成長が停止することなどが明らかとなっている。

例として**図 1.5**に、透明な石英ガラス基板上に合成した垂直配向SWCNTの成長曲線を示す。この成長曲線は、CVD成長中測定した基板の吸光度の時間変化から求めた。なお、SWCNT垂直配向膜厚さと吸光度はほぼ比例する。成長初期の成長速度やその減衰率、また成長停止までの時間（触媒寿命）などは触媒種類やその触媒担持法だけでなく、CVD条件（炭素源気体分子種やその温度、圧力、流速など）にも強く依存することが知られている。

(4) 担持触媒法の応用とその展開 熱CVD法において粒子や基板表面に担持された金属触媒微粒子を用いることで、スーパーグロース法のような大量合

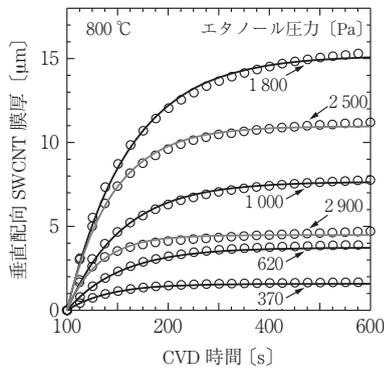


図 1.5 その場光吸収測定法によって得られた異なるエタノール圧力での SWCNT 成長曲線（流量は 500 sccm で一定とした）

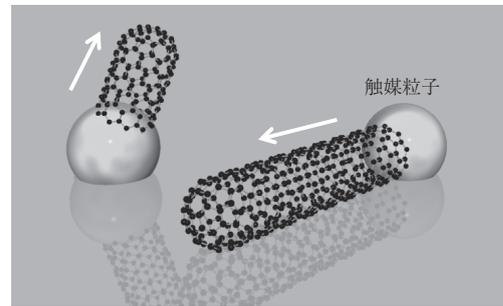
成や、垂直配向・水平配向成長といった SWCNT の方向制御合成、さらには CVD ガスの流れを利用し数 mm と長い SWCNT を 1 方向に成長²⁴⁾ させることもできる。また、これまで触媒として広く用いられてきた金属元素以外の金、銀、銅のような炭素との相互作用がまったく（あるいはほとんど）ないと思われてきた金属でも基板上にナノ微粒子を形成することで、SWCNT 合成触媒としての機能することが明らかになった²⁵⁾。さらに、金属酸化物微粒子やナノサイズのダイヤモンド微粒子のような化学的にも安定な物質も、触媒としての機能を有することが報告されている²⁶⁾。

今後、SWCNT のナノデバイスへの応用が期待される中、SWCNT の直径、長さ、方向、カイラリティなど、より高いレベルでの SWCNT 構造制御が求められる。構造を制御された SWCNT を得るには、生成後の精製・分離による選別技術も重要ではあるが、合成時における構造制御技術も不可欠である。その成長メカニズムを解明し、合成技術を向上していく上で、非常に汎用性の高い触媒担持熱 CVD 法の重要性はますます増していくと考えられる。

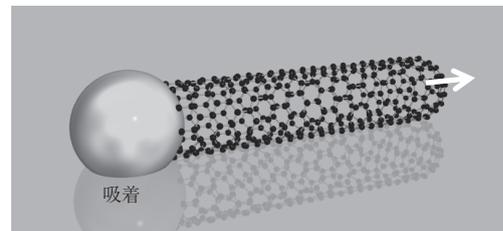
〔2〕 基板上および架橋 SWCNT 成長

(1) 基板上での SWCNT 成長 基板上での SWCNT 成長には、ナノ粒子を触媒とした CVD 法が用いられる²⁷⁾。ナノ触媒から生成した SWCNT は、数 μm～数 mm の長さに伸長する。基板上での成長では、触媒粒子が基板表面に吸着しているため、多くの場合、基板表面に固定された触媒から SWCNT が伸長することになる（図 1.6）。

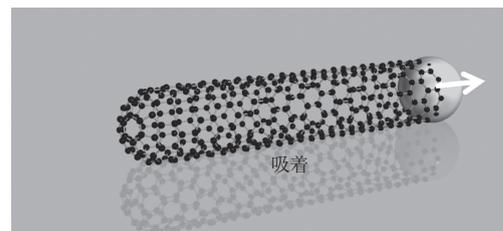
MWCNT の場合には、触媒が成長した SWCNT に持ち上げられるように先端に存在する機会が多いのに対し、SWCNT では、触媒が基板にとどまる確率が高



(a) 基板に対する方向



(b) 根元成長



(c) 先端成長

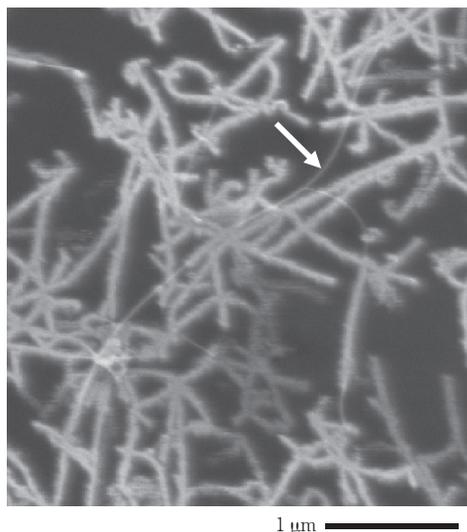
図 1.6 基板上におけるナノ粒子からの SWCNT の伸長

い。図 (b)、(c) に示すように、触媒粒子が成長の起点になる場合、触媒が固定されているか否かにかかわらず、成長機構は同じであり、根元成長 (root growth または base growth)²⁸⁾ と呼ばれる。なお、基板に対して触媒が移動するかどうかで、根元成長 (触媒が固定)、先端成長 (触媒が移動) と呼ばれることも多い。

SWCNT がナノ触媒から伸び始めた段階では、その伸長方向はランダムなはずである。図 (a) に示すように、初めから基板表面に沿って伸びるものもある。空間に向かって伸びるものもある。単独で上方に伸びたものでも、特に外的な要因 (ガス流や電場など) がなければ、1 μm 程度以上の長さに達すると、基板表面に倒れ込む²⁹⁾。これは重力の影響ではなく、アスペクト比の高い構造がナノ触媒の上に直立していることが不安定であること、また、ナノ触媒自体が液

相ないしは流動的な状態で、SWCNTの伸長中に形状が変化しているためと考えられる。基板表面に倒れ込んだSWCNTは、単結晶基板上的方向性成長の場合を除き、曲がりくねった形状を示すことが多い。これは、表面の凹凸に沿って伸長方向が変化するためと考えられる³⁰⁾。単結晶基板表面では、表面の原子列に異方性がある場合や多段の原子ステップがある場合は、これらに沿った伸長が起こる^{31)~33)}。

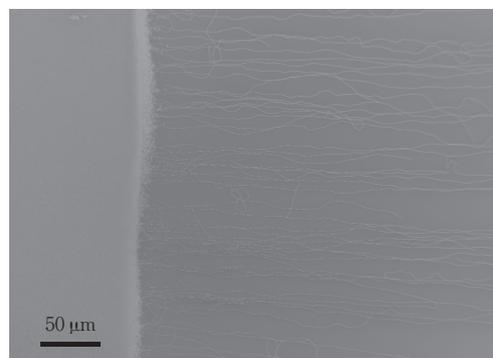
シリカやサファイアのような絶縁性基板では、SWCNTが基板表面に接触しているのか、表面から浮き上がっているかをSEM観察により容易に判定できる。これは、絶縁体の表面が2次電子放出により正に帯電した状態になると、それ以上2次電子を放出できなくなってSEM像では暗くなるのに対し、SWCNTが接触した部分では、SWCNTを導線として電子が供給されることにより2次電子収率が回復し、明るく見えるからである³⁴⁾。固体内での電子線の広がりにより、導電領域が幅を持つので、SWCNTの両側に10~20 nmの幅で明るい領域が形成される。このため、**図1.7**に示すように、SWCNTの分布を容易に観察することができる。表面から浮き上がった部分では、SWCNTは細い線として観察される。



矢印はSWCNTが基板から浮き上がった部分

図1.7 絶縁体基板におけるSWCNTのSEM像³⁴⁾

気相成長に用いるガスの流速が大きい場合、**図1.8**のように、SWCNTが基板に倒れ込まずに、ガス流の方向に**尻尾**のようにSWCNTがたなびいて方向性が生じる(ガスフロー成長)³⁵⁾。方向性は50 μmを超えた長いSWCNTで顕著になり、長さが数mmに達する



ガス流の方向 →

図1.8 ガス流によるSWCNTの方向性成長

長尺成長を示す。成長中にはSWCNTが基板から浮上しており、ガス流を止めるときに基板表面に落下するという報告もある³⁶⁾。SWCNTの密度が高くなると、互いに絡まり合うので、1 μm当り0.6本程度の密度が限界である³⁷⁾。

SWCNTの密度がさらに高くなると、SWCNTは基板に倒れ込まずに互いに支え合いながら垂直に配向して成長する³⁸⁾。この場合、SWCNTの間に空隙が多いので、1本1本のSWCNTは曲がりくねり、部分的に複数のSWCNTが束(バンドル)になりながら、全体としてはブラシ状に基板に直立する。長さは一般には数十μm~数百μmであるが、後述のスーパーグローブ法では、3 nm程度の比較的直径の大きいSWCNTが高速で成長し、数mmの長さに達することが報告されている³⁹⁾。

(2) **架橋SWCNT成長** リソグラフィーで形成した微細な凸形パターンの上にSWCNTをCVD法で成長させると、電柱の間の電線のようにパターン間を架橋するSWCNTが形成される⁴⁰⁾。架橋SWCNTは基板に接触せずに空間に保持されているため、基板との相互作用の影響を受けない。また、注意深く成長を行えば、1本のSWCNTだけから成る架橋SWCNTを得ることもできる。このため、SWCNT本来の物性を計測するのに有用である。また、架橋SWCNTは隣接する構造物間に自己組織化的に形成されるため、成長の方向制御に応用できる可能性を持つ⁴¹⁾。

架橋SWCNTは、通常の熱CVDによるSWCNT成長条件を用いて容易に形成することができる。基板として、適当な高さの間隔の凸形パターン列を用いることがポイントである。後述するように、高い収率を得るためには、パターンの大きさ自体よりも、パターン高さに対するパターン間隔の比(アスペクト比)が重要であり、アスペクト比が2より大きくなると、架橋

構造はまれにしか得られなくなる。初期の報告では、柱上部に触媒前駆物質をプリントするという方法で、柱上部からのみ SWCNT を成長させているが⁴⁰⁾、架橋 SWCNT はパターン形成基板全面に触媒があっても、同様な成長形態を示す⁴¹⁾。柱上部から飛び出した SWCNT だけが架橋構造を形成する確率が高く、柱側面から成長した SWCNT は柱に沿って成長する (図 1.9)。

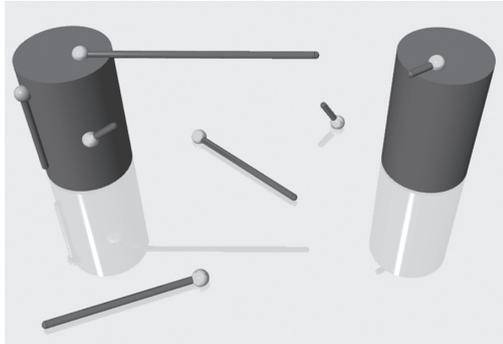


図 1.9 微細柱を有する基板上における SWCNT の伸長

これは、基板表面の SWCNT の成長と同じように、表面への倒れ込みが起るためである。基板上の SWCNT や柱側面への SWCNT の成長を避けるためには、基板表面および柱側面を薄いシリコン層 (20~30 nm 厚) で覆い、コバルトを触媒として用いる方法がある。コバルトはシリコンとシリサイドを形成し、ナノ粒子の形状を保てないので、シリコン上にあるコバルトは SWCNT を生成しない。図 1.10 はこれを利用して形成した架橋 SWCNT である。SWCNT が柱上部のみから成長していることがわかる。直接成長のほか、架橋 SWCNT の形成に、SWCNT 直下の基板表面のエッチング、パターン形成基板への SWCNT のガスフロー成長などを利用することもできる⁴¹⁾。

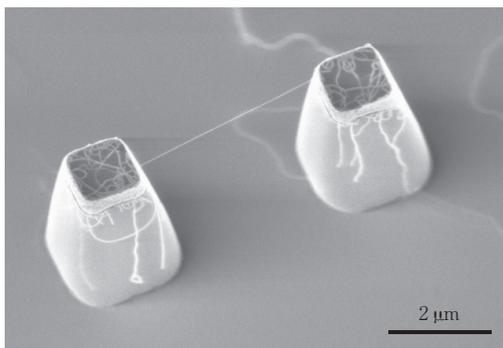


図 1.10 基板表面および微細側面の触媒のシリサイド化による架橋 SWCNT の選択成長

最近接構造に優先的に架橋構造が形成される傾向は、図 1.11 の架橋確率の微細柱間距離依存性に現れている。これは、直径 200 nm、高さ 300 nm の SiO₂ 微細柱を 2 次元の正方格子状に並べた試料について、架橋確率の微細柱間距離依存性をプロットしたものである⁴²⁾。

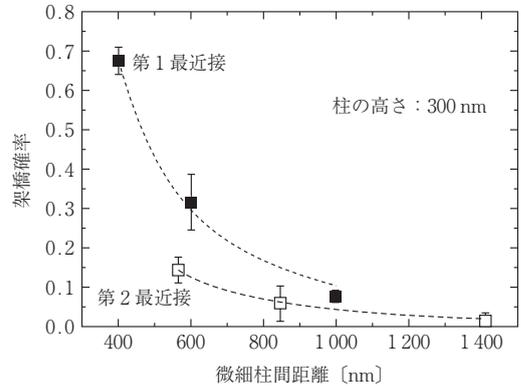


図 1.11 正方格子状に配列した微細柱列における SWCNT 架橋確率の微細柱間距離依存性⁴²⁾

ここで、架橋確率は、正方格子の第1あるいは第2最近接について、それぞれの近接サイト数に対して架橋 SWCNT が形成されているものの割合である。実験は十分な数の架橋 SWCNT が形成されるようにバンドルが形成される成長条件 (後述) を用いて行い、一つのサイトに複数の並行する架橋 SWCNT が形成された場合も 1 本の架橋 SWCNT として数えた。すなわち、架橋構造が形成されていれば、その本数にかかわらず 1、なければ 0 として、全サイト数に対して架橋構造が存在する割合を算出した。架橋確率は距離とともに減少するが、興味深いことは、第1最近接と第2最近接との間に明確な差があり、第1最近接に架橋する確率が約 2 倍ほど高いことである。これは、架橋確率が単純に微細柱間距離とともに変化するのではなく、微細柱の配列にも影響されることを示している。

同様な結果は、微細柱の材質や成長ガスの種類、圧力、ガス流の有無にかかわらず得られた。第1最近接、第2最近接それぞれのグループで見れば、距離依存性は一つの微細柱の頂上から見込む近接微細柱の立体角に比例して減少すると解釈できる⁴²⁾。しかし、第1最近接に優先的に架橋するという結果は、SWCNT が等方的に、かつ、途中で方向を変えずに伸びるといったモデルでは説明できない。また、ガス流の影響も見られなかった。これらの実験結果に対する合理的な説明は、SWCNT が微細柱の頂上から成長する過程で、伸長方向が大きく振動ないしは揺らぐため、最近接構

索引

【あ】

アイソナノチューブ	197
アガロースゲル	187
アークスート	45
アクチュエーター	187
アークブラック	45
アーク法	58
アーク放電 (法)	1, 40
足場材	283
アスベスト	337
——の毒性	332
アニーリング	49
アハラノフ-ボーム (AB) 磁束	98
アハラノフ-ボーム効果	121
アプタマー	251
網状成長	10
アームチェア型	70, 95
アームチェア端	148, 149, 150, 323
アームチェアナノチューブ	145
アモルファスカーボン	58
アモルファス層	9
アルコール CVD	1
アルミナ	3
泡状ナノ炭素	125
安全性評価	332
アンチストークス散乱光	175
アンテナ	32
アンテナ効果	167
アンドレーエフ反射	119
アンバイポーラー	169
暗励起子	165, 168

【い】

イオン化ポテンシャル	203
異常熱伝導現象	141
位相速度	170
1 次元的秩序化	197
1 次元反強磁性システム	201
移動度	316
陰極堆積物	40
陰極表面	74
インターカレーション	230
咽頭吸引法	344

【う】

ヴィーデマン・フランツの法則	139
ウニ形成長	72
運動方程式	197

【え】

エッジ構造	91
エッジコンタクトモデル	243
エッチング	12
エトナ火山の溶岩石	21
エネルギーギャップ	154, 313
エネルギースペクトル	224
エネルギー損失分光	193
エネルギー分散型 X 線分析	205
エネルギー変換効率	30
エラストマー複合体	216
エレクトロマイグレーション	245
エレクトロロミネセンス	169

【お】

オイラーの座屈	131
大型連続式反応試験装置	27
オージェ効果	169
オストワルドライプニング	13
オンオフ比	302
音響フォノン	137
音響モード	169

【か】

開端モデル	75
回転モーター	270
カイトモデル	15
外部ポテンシャル	198
界面活性剤	7, 68, 181
カイラリティ	111
カイラリティ分布制御	31
カイラル角	70, 96
カイラル型	70, 95
カイラル指数	70, 111, 202, 203
カイラルベクトル	70, 94, 201
改良直噴熱分解成法	25
化学気相成長法	204
化学修飾	317, 327, 329
化学反応ダイナミクス	195
架橋 SWCNT	5
架橋確率	6
架橋構造	6
拡散運動	196
拡散障害	273
拡散的熱伝導	140
拡散二重層	236
核磁気共鳴	196
核生成サイト	10

ガスセンサー	213, 317
ガスフロー成長	5
片浦プロット	174
活性炭	236
カップティングライン	168
カップ積層型 CNT	83
価電子帯	312
加熱処理	21
ガーネット	21
過飽和	7
可飽和吸収	261
可飽和吸収体	179
可飽和吸収特性	179
カーボンナノコイル	80
カーボンナノフォーム	125
カーボンナノホーン	45, 150
カーボンファイバー	1
カーボンブラック	233
カーボンマイクロコイル	77
可溶化剤	185
環境制御型 TEM	87
還元性ガス	254
還元電位	111
還元雰囲気下	17
がん細胞増殖抑制効果	80
換算輝度	224
完全透過のチャネル	100
がん組織	280
がん治療	280, 282

【き】

機械的共振周波数	128
機械的特性	128, 215, 217
機械的剥離	329
気管内投与方法	344
貴金属	8
擬似液体状態	74
擬スピン	317
気相成長炭素繊維	20, 25
気相法	192
輝度	224, 225
キャピティアークジェット法	44
キャリヤー密度	315
吸収係数	176
吸収スペクトル	51
吸収飽和	178
吸着サイト	272
吸着等温線	272
吸着量	201

- | | | | | | |
|-------------------|---------|--------------------|-----------|------------------|--------------------|
| 実スピン | 317 | ストカスティッククローン | | 粗大化抑制 | 13 |
| ジッパー | 24 | ブロッケード | 116 | その場観察 | 87 |
| 質量計測 | 269 | ストークス・ラマン散乱 | 172 | ソリトンモード同期 | 263 |
| 磁場誘起発光増強効果 | 166 | ストーン・ウェイルズ変形 | 151 | ゾル-ゲル法 | 213 |
| シミュレーション像 | 91 | スーパーグロース法 | 3, 11, 60 | | |
| 弱結合領域 | 114 | スパッタリング法 | 3 | 【た】 | |
| 集積回路 | 14 | スピン拡散長 | 258 | 大気中アーク | 43 |
| 自由電子の状態 | 157 | スピニコヒーレント伝導 | 258 | 体積弾性率 | 148 |
| 充放電曲線 | 230 | スピントンネル磁気抵抗 | 256 | 対物レンズ | 35 |
| 縮退4光波混合 | 177 | スピンバルブ | 256 | 大面積グラファイト膜 | 304 |
| 受動モード同期光ファイバーレーザー | 261 | スピンバルブ素子 | 319 | 大面積グラフェン | 308 |
| シュブニコフ・ド・ハース振動 | 301 | スピン分極率 | 256 | 大面積の単層グラフェン | 303 |
| 準パリストティック・フォノン熱伝導 | 140 | スピン偏極率 | 259 | ダイヤモンドナノ粒子 | 8 |
| | | スピン輸送 | 317 | ダイヤモンドナノワイヤー | 160 |
| | | スプレー塗布 | 222 | ダイヤモンド微粒子 | 4 |
| | | | | 多環芳香族基 | 181 |
| 常磁性 | 125 | 【せ】 | | 多重らせん構成 | 81 |
| 照射損傷 | 90 | 正極 | 232 | 多層カーボンナノチューブ | 1 |
| 状態密度 | 164 | 正孔 | 165 | 多値強誘電体メモリー | 199 |
| 衝突励起 | 169 | 生体影響 | 333 | 縦波 | 169 |
| 触媒活性 | 12 | 生体材料 | 283 | 谷間散乱 | 99 |
| 触媒気相成長法 | 20 | 生体内試験 | 333 | 谷内散乱 | 99 |
| 触媒寿命 | 12, 30 | 生体内滞留性 | 335 | 東 | 150 |
| 触媒前駆物質 | 6 | 成長量 | 29 | ダマシシ | 245 |
| 触媒担持 | 276 | 成長量-成長時間依存性 | 30 | 多面体ナノ粒子 | 74 |
| 触媒担持熱 CVD 法 | 4 | 静電容量 | 236 | 炭化ケイ素 | 52 |
| 触媒担体 | 233 | 性能指数 | 178 | 炭化シリコン | 8 |
| 触媒ナノ粒子 | 71, 73 | 生分解 | 338 | 担持触媒法 | 20 |
| 触媒前処理条件 | 31 | ゼオライト | 2 | 担持法 | 2 |
| 触覚センサー | 80 | 赤外吸収 | 170, 196 | 弾性率 | 128 |
| ショットキー障壁トランジスター | | 赤外線サーモグラフ | 79 | 単層カーボンナノチューブ | 1 |
| モデル | 241 | 赤外発光特性 | 23 | 単層カーボンナノホーン | 75 |
| ショットキーソース・ドレイン | 240 | 石綿 | 342 | 単層グラフェン | 291, 300, 311, 318 |
| シリコン層 | 6 | ゼクステット | 326 | 炭素クラスター | 49 |
| シリル化反応 | 329 | 接触抵抗 | 194 | 炭素収率 | 26 |
| 真空蒸着法 | 3, 8 | セパレーター | 232 | 炭素被覆ナノ粒子 | 10 |
| 人工原子 | 114 | セラミックスナノチューブ | 213 | 炭素六角網面 | 70 |
| 信号再生技術 | 179 | ゼロギャップ半導体 | 316 | 単電子トランジスター | 115 |
| 振動子強度 | 164 | 繊維毒性 | 342 | | |
| 振動子強度総和則 | 164 | 前駆体 | 11, 33 | 【ち】 | |
| シンプレクティック | 101 | 先端成長機構 | 73 | 窒化ケイ素ファイバー | 77 |
| | | 先端放電型マイクロ波プラズマ CVD | 32 | 秩序化 | 197 |
| 【す】 | | 前立腺特異抗原 | 252 | チャンネル数 | 100 |
| 水蒸気添加 | 11 | | | 中間周波数モード | 172 |
| 水素ガス中アーク放電 | 40 | 【そ】 | | 中性子線回折 | 196 |
| 水素化反応 | 328 | 層間隔 | 73 | 中皮腫 | 342 |
| 水素結合系 | 196 | 層間(の)相互作用 | 169, 314 | 稠密 CNT | 55 |
| 水素貯蔵量 | 274 | 双極子モーメント | 28 | 超高真空中原子マニピュレーション | |
| 垂直配向 CNT アレイ | 59 | 走査型電子顕微鏡 | 2 | 長尺性 | 14 |
| 垂直配向 SWCNT | 3 | 走査型トンネル分光 | 194 | 調整触媒 | 22 |
| 垂直配向成長 | 9 | 走査型プローブ顕微鏡 | 267 | 超臨界二酸化炭素 | 60 |
| 垂直配向膜 | 12 | 相転移(点) | 197 | 直噴熱分解合成 | 27 |
| 水平配向成長 | 14, 244 | 層内の相互作用 | 169 | 直流アーク放電 | 40, 67 |
| 数密度 | 11, 200 | 速度低下 | 12 | 直交普遍クラス | 101 |
| スクーターモデル | 71 | 束縛効果 | 196 | | |
| スクリーン印刷 | 222 | | | | |

<p>【つ】</p> <p>ツイストモード 171</p> <p>ツイントーチアーク 45</p> <p>【て】</p> <p>低速酸化法 76</p> <p>ディップコート法 3</p> <p>定電流クロノポテンシオメトリー 236</p> <p>ディラックコーン 312, 321, 323</p> <p>ディラック点 312, 316</p> <p>ディラックフェルミオン 315</p> <p>ディラック方程式 97, 318</p> <p>デバイス温度 137</p> <p>デバイス構造 315</p> <p>電圧電界変換係数 223</p> <p>電界効果トランジスター 47, 194, 315</p> <p>電界増強因子 223</p> <p>電荷移動 206</p> <p>電荷移動反応 203</p> <p>電界放出 221</p> <p>電界放出顕微鏡法 223</p> <p>電界放出ディスプレイ 225</p> <p>電界放出ランプ 225</p> <p>電気泳動法 64</p> <p>電気化学酸化 59</p> <p>電気双極子モーメント 196, 198</p> <p>電気的特性 215, 217</p> <p>電気伝導率 139, 315</p> <p>電気二重層キャパシター 235</p> <p>電子エネルギー欠損分光法 192</p> <p>電子間相互作用 155</p> <p>電子顕微鏡用電子源 227</p> <p>電子格子相互作用 144, 153, 155, 322</p> <p>電子親和力 203</p> <p>電子スピン共鳴 124</p> <p>電子線誘起堆積法 129</p> <p>電磁波吸収 79</p> <p>電子ビーム誘起堆積 222, 267</p> <p>電子放出材料 218</p> <p>電子輸送 315</p> <p>電着法 222</p> <p>伝導帯 312</p> <p>天然鉱物 22</p> <p>テンプレート 203</p> <p>【と】</p> <p>同位体分離 275</p> <p>透過型電子顕微鏡 1</p> <p>同軸2層構造 23</p> <p>導電補助材 232</p> <p>透明電極 14</p> <p>透明導電膜 308</p> <p>トキシコロジー 345</p> <p>特殊時間反転 101</p> <p>毒性 341</p>	<p>特性 X 線 205</p> <p>トーチアークジェット法 44</p> <p>トーチアーク法 43</p> <p>凸形パターン列 5</p> <p>トップゲート型トランジスター構造 19</p> <p>飛び移り積分 313</p> <p>トポロジカル欠陥 106</p> <p>ドラッグキャリアー 76</p> <p>ドラッグデリバリーシステム 279</p> <p>トンネル効果 221</p> <p>【な】</p> <p>内外層 22</p> <p>内層 23</p> <p>内包 CNT 191</p> <p>内包収率 202</p> <p>ナノインデンテーション 53</p> <p>ナノグラフェン 327</p> <p>ナノサイエンス 208</p> <p>ナノダイヤモンド 8</p> <p>ナノテンプレート反応 204</p> <p>ナノバルブ機構 198</p> <p>ナノピーポッド構造 205</p> <p>ナノファイバー 332</p> <p>ナノポリヘドロン 74</p> <p>ナノリアクター 195</p> <p>ナノワイヤー 206</p> <p>【に】</p> <p>ニアアームチェアチューブ 145</p> <p>2次元グラフェン 201</p> <p>二重共鳴ラマン分光 170</p> <p>二重らせん 78</p> <p>2層カーボンナノチューブ 20</p> <p>2層グラフェン 291, 313, 317</p> <p>入射光共鳴 174</p> <p>【ね】</p> <p>熱 CVD 29</p> <p>熱拡散シート 306</p> <p>熱コンダクタンス 139</p> <p>熱重量減少測定 58</p> <p>熱的性質 137</p> <p>熱的特性 217</p> <p>熱伝導 138</p> <p>熱伝導シート 306</p> <p>熱伝導率 54, 138, 305</p> <p>熱膨張 141</p> <p>熱膨張係数 141</p> <p>熱容量 137</p> <p>根元成長 4, 17, 35</p> <p>根元成長機構 73</p> <p>撚糸 132</p> <p>燃料極 232</p> <p>燃料電池 186, 232</p>	<p>【の】</p> <p>ノッチフィルター 173</p> <p>伸び縮みのモード 103</p> <p>【は】</p> <p>バイオチャネル 199</p> <p>バイオマーカー 24</p> <p>配向物理モデル 28</p> <p>ハイブリッドナノカーボン物質 191</p> <p>薄膜トランジスター 243</p> <p>パージレーション 243</p> <p>パージレーション理論 215</p> <p>ハザード評価 335, 346</p> <p>波数ベクトル 169</p> <p>ハチの巣構造の格子 147</p> <p>バーチマーマナハンの式 148</p> <p>発がん性 337</p> <p>白金 186</p> <p>バックライトユニット 225</p> <p>発光の2次元マップ 167</p> <p>発光パネル 225</p> <p>ハニカム構造 198</p> <p>——の格子 147</p> <p>ばね定数 171</p> <p>パリスティック 118, 139</p> <p>パリスティック伝導 245, 247</p> <p>反強磁性チェーン 201</p> <p>反強誘電体 199</p> <p>反磁性磁化率 123</p> <p>反射型高速電子回折法 8</p> <p>反電場効果 164</p> <p>半導体 SWCNT 61</p> <p>半導体加工技術 15</p> <p>半導体ナノワイヤー 10</p> <p>バンド間許容遷移 164</p> <p>バンドギャップ 112, 302, 316</p> <p>——の変調 194</p> <p>バンド構造 145, 146, 313</p> <p>バンドル 150, 151</p> <p>バンドル構造 273</p> <p>反応障壁 148</p> <p>バンブー型 CNT 82</p> <p>バンホーブ特異性 164, 167</p> <p>【ひ】</p> <p>ピア孔 245</p> <p>光カー効果 176</p> <p>光触媒 213</p> <p>光の偏光 164</p> <p>非共鳴励起 178</p> <p>微傾斜 17</p> <p>微細柱 6</p> <p>微細柱間距離依存性 6</p> <p>ひじ掛け椅子型 95</p> <p>非磁性触媒 31</p>
---	--	--

- | | | | | | |
|----------------------|-----------------------------|-------------------|----------|------------------|----------|
| 微小電子源 | 226 | フロンティアカーボンテクノロジー | 27 | マーカ-成長 | 34 |
| 非線形感受率 | 176 | 分解領域 | 33 | マクスウェル-ボルツマン分布 | 154 |
| 非線形分極 | 176 | 分光電気化学 | 111 | マグネシア | 3 |
| 左巻き | 90 | 分子吸着効果 | 7 | マクロ孔 | 273 |
| 引張強度 | 133 | 分子動力学 | 192 | マクロファージ | 337, 342 |
| 引張破断強度 | 132 | 分子動力学計算 | 17 | マーナハンによる固体の状態方程式 | 148 |
| ヒドロキシラジカル | 59 | 分子篩 | 76 | マルチスライス法 | 205 |
| 比熱 | 137 | 粉末 X 線回折 | 196 | | |
| 比表面積 | 236, 273 | 分離精製技術 | 27 | | |
| 皮膚暴露 | 347 | | | 【み】 | |
| ビーポッド | 22, 146, 151, 157, 158, 191 | | | 右巻き | 90 |
| ビーポッド大量合成法開発 | 202 | 【へ】 | | ミクロ孔 | 273 |
| 表面エネルギー | 207 | 平面エミッター | 221 | ミスカット | 17 |
| 表面拡散 | 10 | ペプチド | 185 | 密度勾配超遠心分離法 | 63 |
| 表面酸化処理 | 233 | ペリ環状反応 | 328 | 明励起子 | 165, 168 |
| 表面張力 | 208 | ヘリシテイ | 97 | | |
| ビレン | 182, 185 | ペリーの位相 | 100 | 【め】 | |
| | | ペリレン誘導体 | 202 | メソ孔 | 273 |
| 【ふ】 | | ヘリンボーン | 78 | メゾスコピック系 | 317 |
| ファミリーパターン | 175 | ヘリンボーン型カーボンファイバー | 83 | メソポーラスシリカ | 2 |
| ファンデルワールス相互作用 | 15, 270 | ヘルムホルツ層 | 236 | メタノール酸化触媒 | 186 |
| ファンデルワールス的な層間の弱い相互作用 | 150 | 変形ポテンシャル | 104 | 面外振動 | 170 |
| ファンデルワールス力 | 192 | 偏光特性 | 19 | 面心立方構造 | 205 |
| ファンホープ特異点 | 203 | 偏光板 | 19 | 面内振動 | 170 |
| フィッシュボーン型 CNT | 82 | | | 【も】 | |
| フェルミ準位 | 112 | 【ほ】 | | 毛管凝縮 | 273 |
| フェルミ波数 | 145, 146 | ポイントエミッター | 221 | 毛細管現象 | 191 |
| フォトルミネセンス | 7 | 芳香族性 | 326 | 文字情報ディスプレイ | 226 |
| フォノン | 137 | 紡糸 | 132 | | |
| フォノン平均自由行程 | 139 | 放電領域 | 33 | 【や】 | |
| 負極 | 232 | 保健福祉省 | 332 | 薬剤伝達系 | 282 |
| 複合材料 | 231 | ホットキャリアー | 153 | ヤング率 | 128 |
| 複合体 | 212 | ホットフィラメント | 1 | | |
| 腹腔投与 | 343 | ホットフィラメント CVD | 1 | 【ゆ】 | |
| 腹腔内投与 | 334 | ホッピング伝導 | 14 | 有機系複合材料 | 216 |
| 縁なし帽子モデル | 71 | ポリイソプロピルアクリルアミドゲル | 187 | 有限温度 | 197 |
| 不対電子 | 124 | ポリイミド | 182 | 融合現象 | 24 |
| フッ素化 | 24 | ポリエチレングリコール | 185 | 有効質量 | 313 |
| 物理吸着 | 181, 272 | ポリスチレンスルホン酸 | 186 | 有効質量近似 | 97 |
| 普遍性クラス | 101 | ポリフルオレン | 182 | 融点 | 197 |
| 普遍的コンダクタンス | 122 | ポリベンズイミダゾール | 182, 186 | 誘電泳動法 | 222 |
| 浮遊触媒法 | 20 | ポリマーラッピング法 | 213 | 誘電特性 | 199 |
| ブラウニアンラチェットモーター | 270 | ポルフィリン | 182, 186 | | |
| ブラシ状 CNT | 133 | ポンプ・プローブ分光 | 177 | 【よ】 | |
| プラズマ CVD | 29 | | | 揺動運動 | 193 |
| プラズマ拡散領域 | 28 | 【ま】 | | 溶融粒子 | 209 |
| プラズマフレーム加熱 | 55 | マイクロ波照射法 | 59 | 横波 | 169 |
| ブラッグピーク | 197 | マイクロ波電力 | 33 | 横波光学フォノン | 209 |
| フラットパネルディスプレイ | 226 | マイクロ波発熱 | 79 | 四光波混合 | 265 |
| フラーレン | 40, 49, 58, 186, 202, 345 | マイクロ波プラズマ CVD | 308 | | |
| ブリーディングモード | 104 | マイクロ波ラジエーション | 222 | 【ら】 | |
| フレキシブル | 19, 217 | マイクロリアクション | 195 | ラジアルブリーディングモード | 35 |
| ブレイクダウン法 | 62 | マイクロリアクター | 195 | ラジカル反応 | 328 |
| プロトン | 199 | マウス咽頭吸引試験 | 337 | らせん度依存性 | 168 |
| | | | | ラッピング | 23 |

ラプラス圧 208
 ラマン活性 170
 ラマン散乱 172
 ラマン分光 321
 ラマン励起プロファイル 167
 乱層構造炭素 73

【り】

リアルタイム観察 7
 リスク評価 337
 リチウムイオン電池 229
 リニア振動子 271
 リニアモーター 270
 流動触媒法 25, 26, 27
 流動層反応器 13
 両極性 169
 両極性伝導 241

両極性半導体特性 47
 量子化コンダクタンス 114
 量子化抵抗 247
 量子化熱コンダクタンス 139
 量子効率 168
 量子サイズ効果 144
 量子ドット 114
 量子分子篩効果 274
 リング状クラスター 197
 リングレーザー 265
 リン脂質 185

【れ】

冷陰極電子源 224
 励起子 165
 —の緩和 178
 —の束縛エネルギー 165

レイリー散乱 172
 レーザーアブレーション (法) 58, 209
 レーザー照射 209
 レーザー蒸発法 1, 49
 レナード・ジョーンズ型ポテンシャル 198
 連続発振レーザー照射 208
 連続反応 20

【ろ】

六方最密充填構造 205
 ローレンツ数 139

【わ】

ワイル方程式 97, 318

【A】

AAS 効果 121
 AB 効果 98, 121
 ACCVD 1
 AFM 8
 Al'tshuler-Aronov-Spivak 効果 122
 ambipolar 120
 APJ 法 43

【B】

Berry 位相 318
 BET 法 273
 Bi-Cable 構造 24
 Bucky-paper 23
 BWF ピーク 173

【C】

C₂ 分子 50
 C₆₀ 144, 145, 158
 CAJ 44
 CCVD 法 20
 CH- π 相互作用 182
 Clar 則 326
 CMC 77
 CMP 247
 CNC 80
 CNH 44
 CNT 1
 CNT 陰極 225
 CNT 振動子 269
 CNT 成長速度 12
 CNT 探針 267
 CNT 電子源 225
 CNT ピンセット 267
 CNT モーター 270

CNT ラジオ 269
 CoMoCAT 法 1
 CVD (法) 1, 58, 73, 222, 297, 308

【D】

D シェイプ光ファイバー 263
 D-band (バンド) 58, 172
 d-CNT 55
 DDS 282
 DGU 63
 DIPS 27
 DNA 182
 DNW 160
 double-sheet = DS 系 146
 DWCNT 20, 46, 73, 195
 —の内層 23

【E】

E 励起子 168
 eDIPS (法) 27, 60
 EDS 205
 EELS 193
 EPR 効果 279
 ESR 124
 ETEM 87

【F】

FCT 27
 FED 225
 FET (特性) 18, 194, 315
 FH アーク法 43
 FL モード 138
 Fowler-Nordheim (F-N) 理論 223
 FWM 265

【G】

G-band (バンド) 58
 —の分裂 172
 Gd 2×2 ナノワイヤー 205
 G/D 比 58

【H】

H₂/D₂ 選択性 275
 HIDE 60
 HiPco (法) 1, 27, 58
 HOMO 203
 HOPG 304
 HRTEM (像) 90, 193
 HRTEM 像シミュレーション 205
 HTPAD 46
 Hückel 則 326

【I】

I サイト 199
 ice NT 197
 IgE 抗体 251
in situ CVD 成長法 195
 interstitial site 25
in vitro 333
in vivo 333

【K】

K 点のフォノン 105
 Kekulé 構造 326
 Kish グラファイト 304
 KMnO₄ 59

【L】

LA モード 137
 Lennard-Jones ポテンシャル 272

LSI	14	PSA	252	TFT	243
LUMO	203	PSS	186	TGA	58
	【M】	Pt	186	TIP4P モデル	198
M バンド	172		【R】	T-junction	24
MD	192, 197	RBM	35	Troullier-Martins 型擬ポテンシャル	
MgO 単結晶	17		【S】	TV 表示用 CNT-FED	227
MINT	263	SAINT	263	TW モード	138
Mo 助触媒	13	SEM	2		【V】
MWCNT	1, 40, 44, 72, 337	SiC 上グラフェン	297, 300	vapor-liquid-solid	210
	【N】	SiC ナノワイヤー	210	VGCF	20, 25, 232
NFE 状態	157, 159	SiC 表面分解法	52	VLS	7, 210
NIOSH	332	Si 含有グラファイト	210		【X】
NMR	196	sp ² (混成軌道)	144, 147, 150, 153, 161	X 線源	227
	【O】	sp ³ (混成軌道)	147, 150, 161	X 線光電子分光法	58
O サイト	199	SPM	267	X 線散乱測定	202
	【P】	Stone-Wales 欠陥	107	X 線非弾性散乱	170
PEG	185	STS	194	X-junction	24
photoluminescence	111	SWCNH	75	XPS	58
PL	7, 18, 111	SWCNT	1, 44, 49, 70, 71, 338	XRD	196
PLE	29	SWCNT/アルミナ複合体	215	XRF	58
PL 分光電気化学	111	SWCNT 成長過程	3		【Y】
PMMA 膜	18		【T】	Y-junction	24
PMN	333	T サイト	199		【Z】
PNIPAM	187	TA モード	137	z スキャン法	177
pn 接合	169	TAJ	44	zipping-mechanism	24
Pre-Manufacturing Notice	333	TEM	1, 58		
		TEN	1		

	【β】		【π】	π-π 相互作用	182
β カロテン	159	π バンド	96		【σ】
		π* バンド	96	σ バンド	96

カーボンナノチューブ・グラフェンハンドブック
Handbook of Carbon Nanotubes and Graphene

© フラーレン・ナノチューブ・グラフェン学会 2011

2011年9月12日 初版第1刷発行

検印省略

編者 フラーレン・ナノチューブ
グラフェン学会
発行者 株式会社 コロナ社
代表者 牛来真也
印刷所 新日本印刷株式会社

112-0011 東京都文京区千石 4-46-10

発行所 株式会社 **コ ロ ナ 社**

CORONA PUBLISHING CO., LTD.

Tokyo Japan

振替 00140-8-14844・電話 (03) 3941-3131 (代)

ホームページ <http://www.coronasha.co.jp>

ISBN 978-4-339-06621-0 (横尾) (製本：牧製本印刷)

Printed in Japan



本書のコピー、スキャン、デジタル化等の無断複製・転載は著作権法上での例外を除き禁じられております。購入者以外の第三者による本書の電子データ化及び電子書籍化は、いかなる場合も認めておりません。

落丁・乱丁本はお取替えいたします