

研究課題別評価書

1. 研究課題名

SWNT 量産用自動直径制御合成システムの構築と SWNT 加工プロセス基礎技術の開発

2. 氏名

斎藤 毅

3. 研究のねらい

単層カーボンナノチューブ(SWNT)は優れた力学的・電氣的・光学的特性と化学的安定性を併せ持つことから、ナノテクノロジーにおける中核素材として、エレクトロニクスやバイオをはじめとした幅広い分野での産業応用が期待される。そのため、1991 年に飯島らによって発見されて以来、実験室レベルの研究は極めて活発に行われてきた。しかし、一方で現在でも SWNT の高効率・低コストな大量合成法の基盤は構築されておらず、さらに SWNT の応用には不可欠と思えるチューブ直径の広範囲で精密な制御が可能な合成技術も確立していない。加えて、SWNT の実用化研究において極めて重要な成膜や紡糸といった材料加工技術に関して、これまで検討が進められてきた SWNT 分散液を用いたウエットプロセスでは、SWNT の高い自己凝集性や用いられる溶媒や界面活性剤等の影響がはしばしば深刻な問題となっていた。これらの理由によって、SWNT の産業応用を加速することができないのが現状であるといえる。

そこで本研究では SWNT の応用開発に必要な研究要素として次の3要素を提案した。すなわち、①量産技術、②直径制御合成法、③加工プロセス技術である。本研究のねらいは、これら3つの要素に関して研究開発を行うことによって有効な解決策を見出し、SWNT の産業応用展開へと繋がるようなシーズを導き出すことにある。それぞれの項目における具体的な研究のねらいを下記に示す。

①量産技術： SWNT の量産化技術に関して、化学気相成長(CVD)法は量産に最も適した方法であり、実験室レベルの研究で現在用いられている SWNT のほとんどが CVD 法でつくられているといっても過言ではないだろう。CVD 法には大きく分けて、基板(または担体)に担持した触媒から成長させる基板法と、基板を用いずに流動する気相中の超微粒子触媒から成長させる流動気相法がある。スーパーグロース法やアルコール CVD 法に代表される基板法は、生成物純度が高いという長所があり、実験室レベルで用いる程度の量の合成では優れているが、スケールアップが困難であり、触媒や基板を含めたコストも一般的に高いという欠点がある。一方、HiPco 法に代表される流動気相法は、連続プロセスを構築しやすいため量産性が高く低コストであるが、生成物に不純物として触媒が多く含まれてしまうという欠点があった。これらの欠点は従来の流動気相法における反応効率が低いことに起因する。そこで本研究では流動気相法 CVD の一種である直噴熱分解合成(DIPS)法(Direct Injection Pyrolytic Synthesis method)における**反応メカニズム**解明を目指した。このような検討は反応効率の向上と生成物 SWNT の高純度化のために極めて重要な情報となる。

②直径制御合成法： SWNT の材料としての特徴は直径によって適する応用分野が異なっているという点である。特に、半導体性 SWNT では直径が小さいほどバンドギャップは広がり、そのため SWNT の光学物性や半導体特性を利用した応用では少なくとも直径 2nm 以下で、且つある程度直径分布の狭い SWNT を使用する必要がある。このように一般に SWNT の応用研究において直径が及ぼす影響は大きいため、SWNT の合成技術においても量産性だけでなく直径や直径分布の均一な精密合成が求められている。これまでの研究では基板法 CVD において触媒となる超微粒子の直径を制御することによる SWNT 直径のコントロールが報告されているものの、流動気相法 CVD においては直径の制御が実現されていなかった。そこで本研究では DIPS 法における全く新しい直径分布を含む精密な**直径制御合成技術**の

開発を目指した。

③加工プロセス技術：本研究では、DIPS 法によって得られる SWNT を高品質の超薄膜やシート等に加工する技術を開発するとともに、産業応用への実現性が高いと考えられる用途開発のための基盤研究を行うことを目指した。シート状 SWNT に関しては SWNT を電子メディアータとして利用した長距離電子伝達系の研究開発を行い、光学的な手法を用いて反応速度論的な考察から電子移動反応の詳細な検討などを試みた。また SWNT 超薄膜に関しては従来のウェットプロセスではない全く新規なドライプロセスによる SWNT 成膜法および成膜装置の開発を行い、得られた SWNT 超薄膜に関して②の直径制御合成技術を組み合わせながらモホロジー・電気特性・光学特性の基礎的評価を行い、透明電極や薄膜トランジスタなどフレキシブルエレクトロニクスへ応用の可能性を探索した。

4. 研究成果

(1) SWNT の CVD 合成における反応メカニズム解析

SWNT の CVD 合成における成長(反応)メカニズムは、無機半導体ナノワイヤの成長機構として提案されている「気相－液相－固相(vapor-liquid-solid: VLS)成長モデル」を用いてよく議論されているが、しかしながら一方でこれを化学反応としてとらえたメカニズム解析、つまり気相での熱分解反応等の化学反応そのものやその反応速度論に関しては全く議論されておらず、その意味で CVD 合成の化学的な側面は明らかにされていない。本研究では様々な官能基を有する芳香族系炭化水素を炭素源として用いて SWNT の CVD 合成を行い、得られた SWNT の反応収率や光学物性に関して考察を行った。具体的に用いた原料分子としては、sp³ 性の官能基を有するトルエン、*p*-キシレン、エチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、sp² 性の官能基を有するスチレン、アリールベンゼン、1,4-ジビニルベンゼン、sp 性の官能基を有するフェニルアセチレン、3-フェニル-1-プロパインをそれぞれ用いた。化学反応が複雑になるのをできるだけ避けるために極めて炭素濃度の希薄な反応条件を用いた。得られた SWNT 収率を図1に示す。

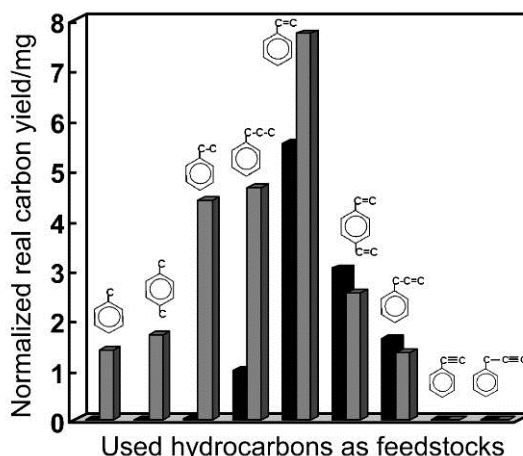
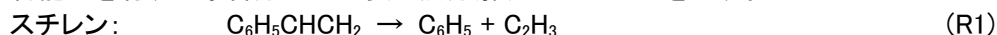
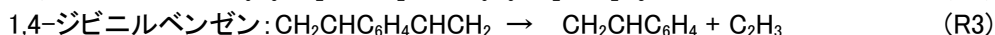
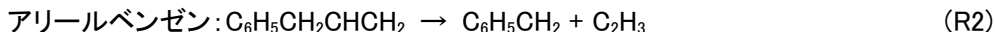


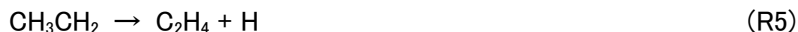
図1. 生成収量と熱重量分析結果から見積もられた炭素収率。黒及びグレーの棒グラフはそれぞれ第2炭素源であるエチレン導入前後の結果を示す。

驚くべきことに極めて高い反応温度(1200℃)にもかかわらず、わずかな分子構造の違いによって収率は著しく異なることが明らかとなった。この原因について解明するために、SWNT が得られた *n*-プロピルベンゼン、スチレン、アリールベンゼン、1,4-ジビニルベンゼンの4種の原料分子それぞれに関する熱分解反応について考察を進めた。下記にまず sp² 性の官能基を有する原料分子の主要な熱分解反応スキームを示す。





こうして主な熱分解反応を見てみると、全ての熱分解反応においてビニルラジカルが共通に発生することが示唆される。一方、sp³ 性の官能基を有する原料分子の中で唯一 SWNT が得られたプロピルベンゼンの熱分解反応スキームは以下ようになる。



プロピルベンゼンでは R4 においてエチルラジカルを生じた後、R5 によってより安定なエチレンへと分解すると考えられる。これらの分解反応と図1を見比べてみると、sp² 性の官能基を有する原料を用いた場合や、sp² 性の官能基を有していなくても *n*-プロピルベンゼンのように分解反応の過程で sp² 性の C₂ 種、すなわちエチレンもしくはビニルラジカルが発生する場合には SWNT が効率的に生成していることが明らかとなった。従ってこのことから sp² 性の C₂ 種が SWNT を生成する炭素前駆体として最も有効に働いていることが示唆される。

このようにして予測されたエチレンもしくはビニルラジカル炭素前駆体としての著しい有効性に関してさらに確かめるために、上記の反応条件に追加する形で極めて少量のエチレン(5ccm)を導入することによって反応収率がどのように変化するかを検討した。結果を図1にあわせて示した。全く収量が得られなかった sp³ 性の官能基を有する原料分子において大幅に収率の向上が見られたのに対して、スチレン以外の sp² 性官能基を有する原料分子に関しては収率の減少が見られた。また、全く収量が得られていなかった sp 性官能基を有する原料分子に関してはエチレン導入後も収量は得られなかった。sp³ 性の官能基を有する原料分子の結果はエチレンもしくはビニルラジカル炭素前駆体としての有効性を強く裏付けている。また一方で、sp² 性官能基を有する原料分子の結果からは、上記の化学種や sp 性の官能基から発生すると予想されるエチニルラジカル等が過剰に発生することが効率的な SWNT 成長を阻害する原因となることを示している。この成長阻害のメカニズムとしてはこれらの炭素前駆体が過剰に触媒に取り込まれると、触媒表面を被毒するような形で不活性化してしまうことが考えられる。

以上の実験や熱分解反応解析の結果から、SWNT の CVD 合成においてはこれまで詳しく検討されてこなかった炭素源の化学反応や原料分子の構造そのものが強い影響を与えることが明らかとなり、エチレンやビニルラジカルなどの sp²-C₂ 種が最も効率的な炭素前駆体であることが示された。このことは、これまで重視されてきた触媒微粒子だけでなく、sp²-C₂ 種の反応領域での濃度を制御することが SWNT の反応収率の向上や量産化において鍵を握ることを示唆している。

(2) 超精密直径制御合成技術開発

SWNT を各分子ごとに詳しく見てみると多様な分子構造をしており、その構造ごとに特性が異なる。とりわけ直径は SWNT の材料特性への影響も深刻となるため、合成段階での精密制御が強く求められている。そこで我々は結晶性の高い SWNT を直径制御合成できる新規な画期的技術として改良直噴熱分解合成(enhanced Direct Injection Pyrolytic Synthesis: eDIPS)法を開発した(下図)。まず本研究で考えた直径制御の方法に関して以下に示す。

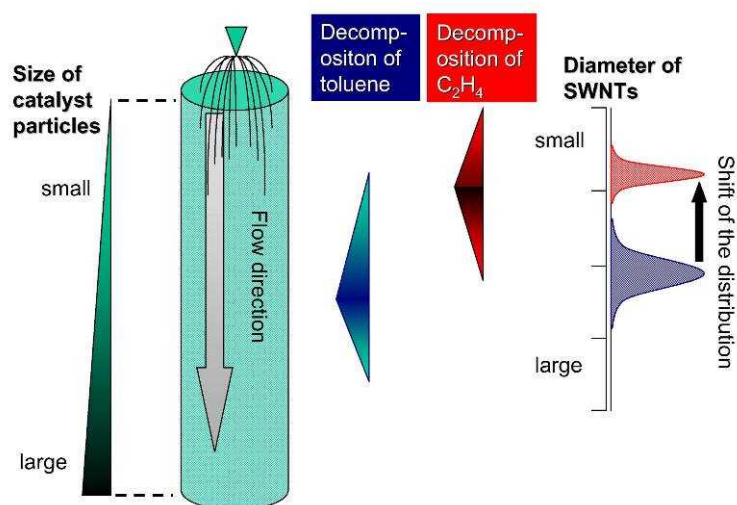


図2. eDIPS 法における直径制御のメカニズム概略図

我々が従来行ってきた直噴熱分解合成(DIPS)法では触媒を含む原料液をスプレーし反応器内で触媒微粒子が形成され、それと同時に原料液の溶媒であるトルエンなどの炭化水素が分解して触媒と化学反応し SWNT が成長する。同じ CVD でも基板成長法では SWNT の直径制御は触媒微粒子の粒子径で制御できることが知られているが、我々はさきがけ研究を始める前に流動気相法においては原料段階で触媒微粒子径を制御しても SWNT 直径を制御できないことを報告していた。この原因については未だ不明であるが、小さい触媒から大きいものまでどの粒子径でもほぼ同じような直径の SWNT が成長していた結果から考えると、触媒は急速な温度変化で微細化し最凝集している、つまり反応器内部で触媒の粒子径が図 2 に示すように動的に変化していることが示唆された。そこで、本研究では DIPS 法などの流動気相法における SWNT 直径制御に関する以下の仮説を立てた。すなわち、より分解の容易なエチレンのような炭化水素を第 2 の炭素源として同時に導入すれば触媒粒径のまだ小さい段階である反応器上方において SWNT が成長を開始し、結果として直径の細い SWNT が生成するのではないかということである。我々はこの仮説の元に熱分解特性の異なる 2 種類の炭素源をそれぞれ独立に制御して反応器に導入することが可能な eDIPS 法というシステムを開発した。このシステムの模式図と実際の反応器の概観を図 3 に示す。

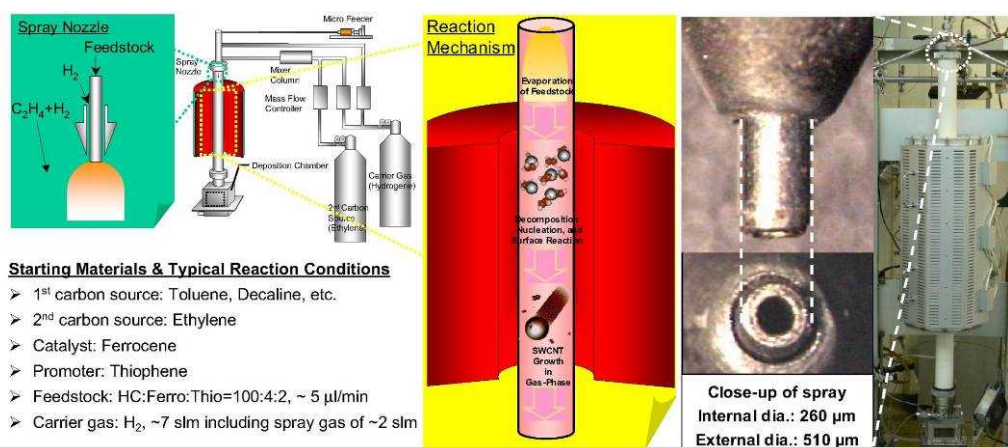


図3. eDIPS 法のシステム概略図および反応器概観

eDIPS 法を用いてエチレンの流量を変化させたときに生成する SWNT の直径を検討するため透過電子顕微鏡観察およびコール酸ナトリウム 1 wt% 重水溶液に分散させた分散液の光

吸収特性を検討した(図 4)。その結果、上記の仮説で予想した通りエチレン流量を増加させることによって容易に SWNT 直径を減少させる方向に徐々にシフトできることが確認された。

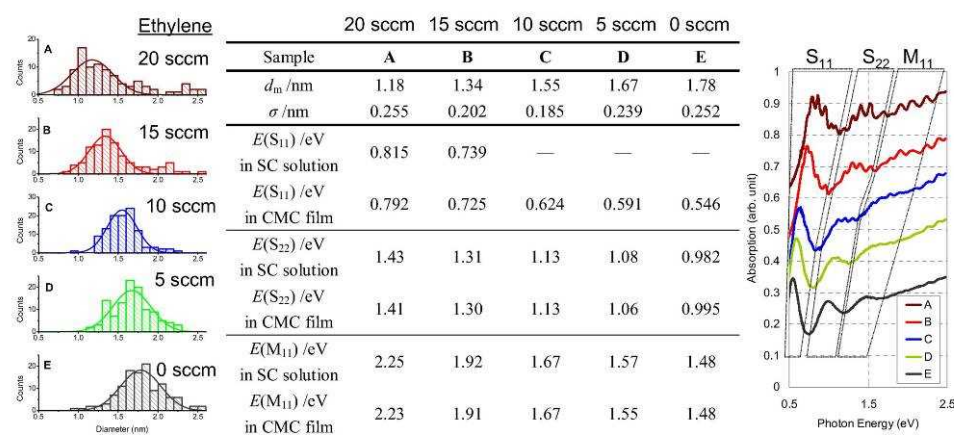


図4. 透過電子顕微鏡観察(左)および光吸収特性(右)による SWNT 直径のエチレン流量依存性。それぞれの結果をまとめた表を中央に示す。

この SWNT の光吸収特性による評価に関連して、本さきがけ研究では反応器の稼働中にその場で簡易的に SWNT 直径をモニタするための装置や反応器内部の光吸収を利用したモニタリングシステム、生成した SWNT を直接基板上に成膜する装置等の下図 5 に示す各種装置を開発し、簡易直径モニタ装置と SWNT 直接成膜装置に関してはその動作を確認した。直接成膜された SWNT の特性等に関しては下記(3)に後述する。

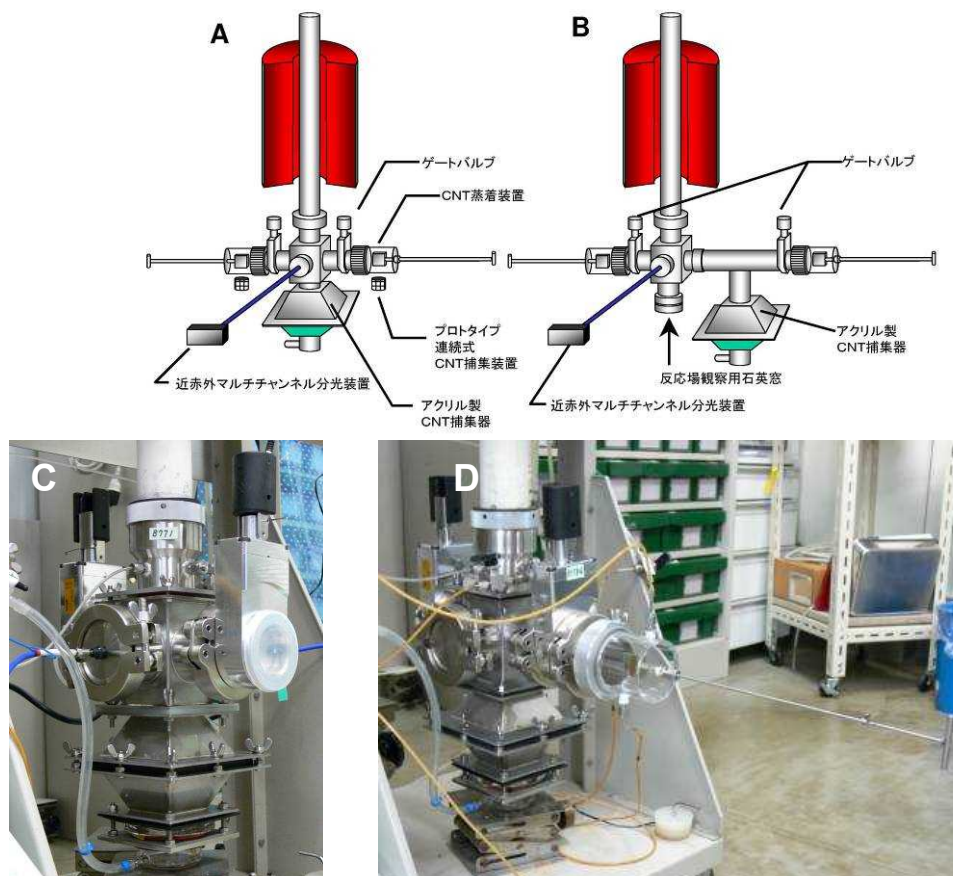


図5. 簡易直径モニタ装置(A)、反応器内部モニタリングシステム(B)、SWNT 直接成膜装置(A および B)の構想図と実際に作製した装置概観(C および D)

図4で示したよりもさらにエチレン流量を増加させた場合に得られるSWNTの直径やカイラリティに関する検討を行うため、近赤外領域での蛍光分光法マッピング測定を行った結果を図6に示す。エチレン流量を増加させるに従い、直径の減少を示す結果が観測されたとともに、エチレン流量を200ccmまで増加させることによってカイラリティの分布も大幅に狭まり、最終的に主に(7,5)のSWNTが優位的に合成されることが示唆された。このような結果はSWNTの実用化に向けて今後さらに求められてくるであろうカイラリティ制御合成などの精密な合成技術を開発するために、極めて重要な知見であると考えられる。

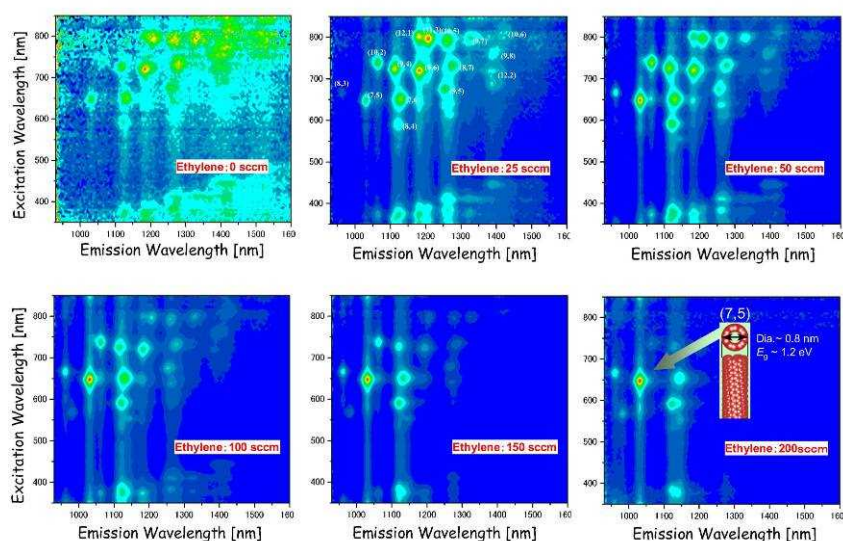


図6. 近赤外蛍光分光法マッピング測定によって得られた、エチレン流量の増加が及ぼすカイラリティ分布の変化。

上記のようにして得られた比較的細いSWNTに関して紫外可視近赤外光吸収スペクトルを測定した結果を図7ABに示す。図7Aで半導体SWNTの S_{11} バンドの吸収ピークが主に1eV以上に観測されることから、蛍光マッピング測定結果と同様にSWNTの直径が1nm以下であることを示している。一方高エネルギー側の光吸収を示す図7Bにはブロードな吸収の中に比較的シャープな吸収ピークが重なって観測されており、おそらくこの鋭いピークは副生成物である多環芳香族炭化水素(PAH)由来であると考えられる。そこでこの極細SWNT合成において顕著である副反応を抑制するために、触媒液濃度や反応温度など様々なパラメータについてそれぞれ最適化を行った。

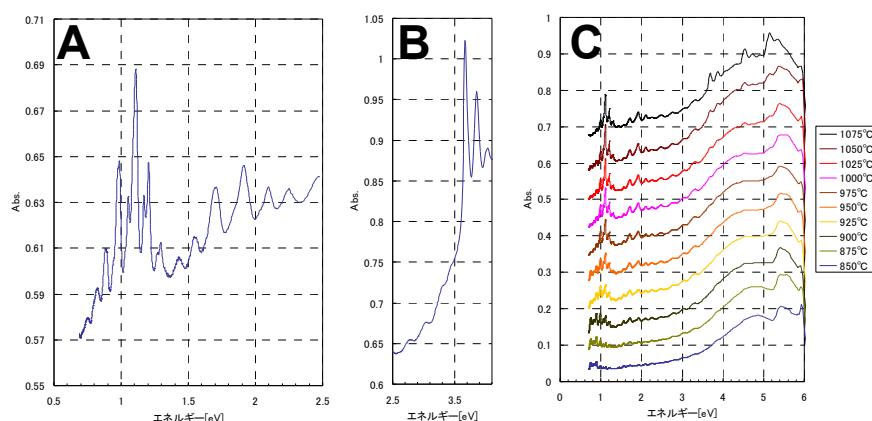


図7. 従来の eDIPS 法で合成した細い SWNT の光吸収スペクトル(低エネルギー側 A と高エネルギー側 B)、および光吸収スペクトルの反応温度依存性 C。

極細 SWNT 合成のための反応条件最適化の一例として反応温度の最適化の結果を図7Cに示す。反応温度が1075°Cの時に光吸収スペクトルで観測されるPAH由来の鋭い一連のピークが、1000°C前後においては観測されなくなり、さらに900°C以下に下げると半導体 SWNT の S_{11} バンドの吸収ピークの形状が変化しはじめ、やや太い SWNT が合成されはじめるとともに収量が減少することが観測された。このことは現在の eDIPS システムでは900°C以上で効果的に SWNT の合成が可能であり、極細 SWNT 合成時の副反応を抑制するために適した反応温度は1000°C程度であることが示された。最適条件で得られた SWNT の光吸収特性とその解析によって得られた半導体型・金属型両方のカイラリティ分布を図8に示す。おおむね直径は1nm以下に分布しており、 S_{11} と S_{22} の比(1.15)はこれまで報告されている値(1.2)とほぼ一致した。また、光吸収強度からみた半導体型と金属型の比はランダムな成長を仮定した場合 ($M/S = 0.5$) と比較して半導体型の方が多いことが示された。

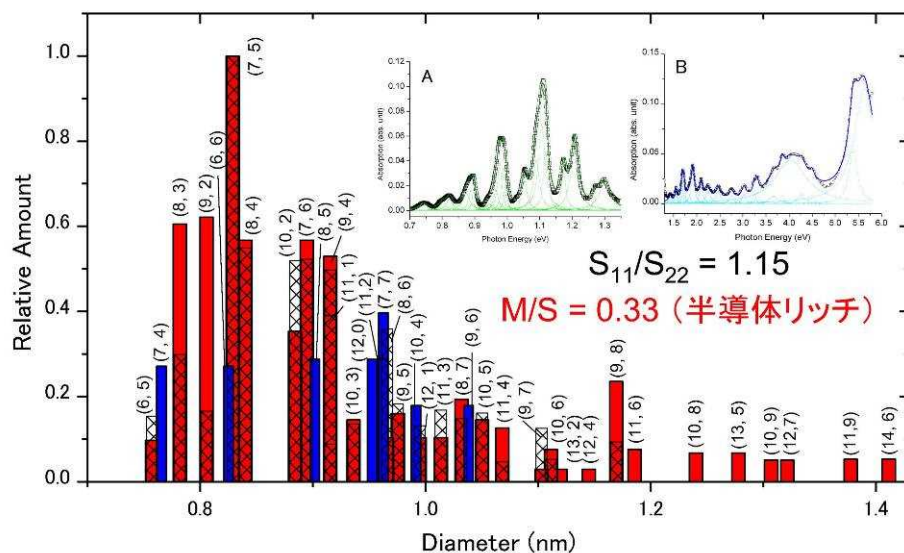


図8. 極細 SWNT の光吸収特性(A、B)およびそれらの解析によって得られた半導体型(赤)および金属型(青)のカイラリティ分布と蛍光分光法マッピング測定結果から得られた半導体型のカイラリティ分布(格子模様)。

(3) SWNT 直接成膜技術開発

(3)－1 SWNT 超薄膜の透明電極への応用

SWNT 薄膜は従来技術では界面活性剤等により SWNT を分散させた分散液を塗布することで作製されてきたが、分散液の塗布膜は界面活性剤の残留等の影響により膜の導電性が低下することが問題であった。そこで本さきがけ研究では SWNT 加工プロセスの基礎技術として、上記 eDIPS 法で合成される SWNT を合成後直接に薄膜化するために図5Dに示すような溶媒や界面活性剤による分散プロセスの不要な直接成膜装置を開発した。

この装置を用いて、石英基板上に SWNT 薄膜を成膜し、それらについて光学的特性および電気的特性の評価を行った。結果を図 9 に示す。

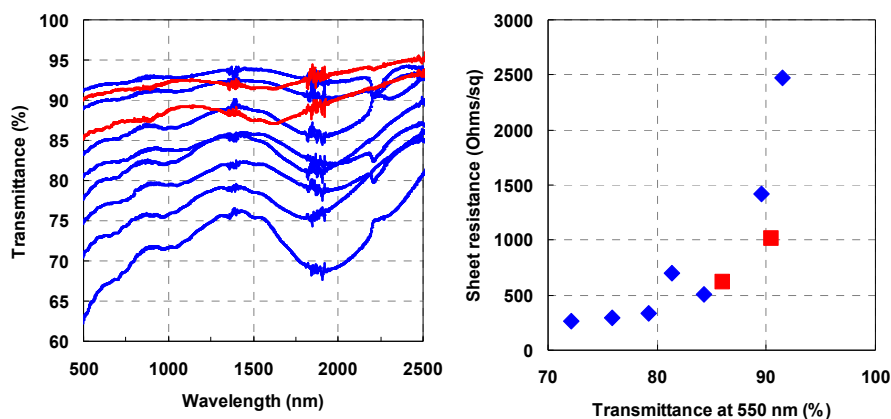


図9. SWNT 薄膜の透過スペクトルおよびシート抵抗(平均直径は青:1.4nm、赤:1.3nm)

図9の透過スペクトルには SWNT に特徴的な 1 次元 van Hove 特異点に起因する電子状態密度の発散間に生じる光学遷移(S_{11} 、 S_{22} 、 M_{11})が明瞭に観測された。また、微細構造も観測されたことから分散性も良好であることが示唆された。この光吸収スペクトルの結果から透過率を得ることができ、成膜時間などの条件を制御することによって様々な透過率の SWNT 薄膜を作製した。シート抵抗を 4 探針法で測定した結果を 550nm における透過率に対してプロットしたものを同じく図9に示した。なお、ここに導出した透過率は石英基板を含まない SWNT 薄膜のみのものである。この結果から、透過率 90%以下で約 1k Ω /sq 以下、透過率 85%程度で 500 Ω /sq 程度の薄膜が得られていることが示された。また、SWNT の直径をわずかに 0.1nm ほど小さくしただけでもシート抵抗が下がる傾向も観測された。

さらにこの直接成膜装置を用いてフレキシブル基板であるポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム上に上に SWNT を直接成膜することに成功した。得られた PET 上の SWNT 薄膜に関して、電子顕微鏡観察、可視光透過率とシート抵抗測定を行った結果を図 10 に示す。

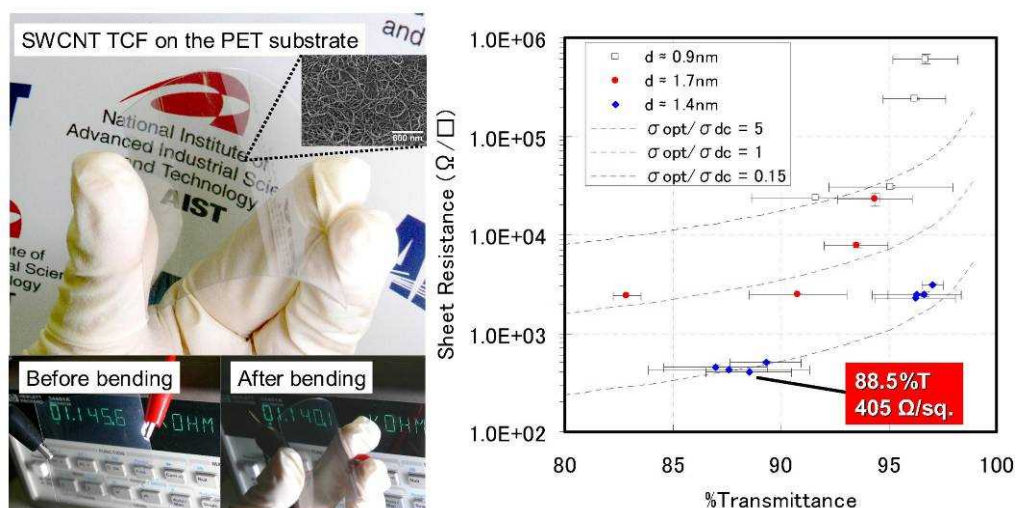


図10. PET 上に成膜した SWCNT(左)と可視光透過率およびシート抵抗測定結果(右)。

SWCNT は石英基板上と同様に均一に PET 上に成膜され、85～95%程度の高い透過率を示した。さらに、eDIPS 法によって直径の異なる 3 種類の SWCNT を成膜したところ、直径 1.4 nm において最も導電性が高いことが示された。また、膜を曲げる前後で導電性が変わらないことも示され、成膜された SWCNT がフレキシブルタッチパネル用途に十分な特性を有することが示された。透過率とシート抵抗の相関についてパーコレーション理論から導出される式で解析したところ透過率 90%程度がパーコレーション閾値であることが示唆された。

(3)－2 SWCNT 薄膜の長距離電子伝達系への応用

本さがけ研究で開発した eDIPS 法で合成した SWCNT は as-prepared の状態でスポンジ状であり、これをテフロン等に挟んだ状態で有機溶媒を含浸させることによって極めて容易に高純度の SWCNT シート(膜厚～10 μm)を作製することができる。本研究ではこの SWCNT シートの用途として高エネルギー原子ビームにおけるストリッピングフォイルなど様々な探索を行った結果、シートを電子メディエータとして用いた長距離電子伝達系が構築可能であることを見出した。本研究で作製した長距離電子伝達系の具体的なシステムの図と写真を図11に示す。シート状にした SWCNT を、図11に示すようなフローセルを含む反応システムに組み込み、ドナーとしてジチオナイト、アクセプターとしてシトクロム *c* を用いた。それぞれの酸化還元電位を併せて図11に示す。ジチオナイトから SWCNT シートに供与された電子はシート内の様々な SWCNT の電子状態を伝達し、最終的にシトクロム *c* の還元反応を引き起こすことを目指した。

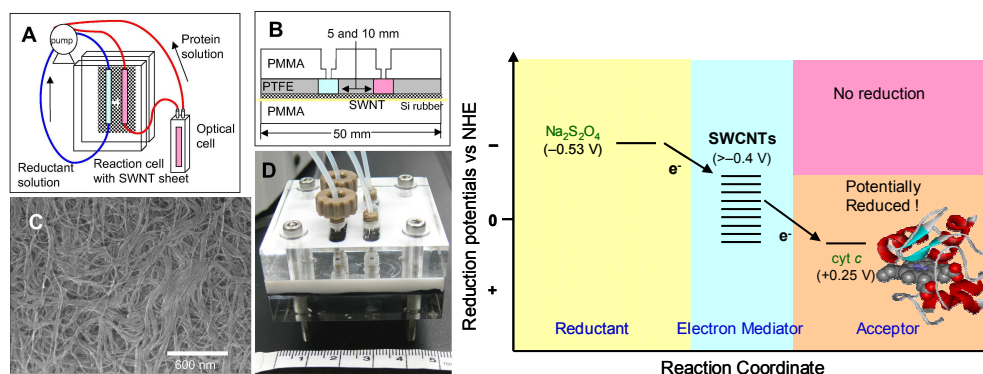


図11. SWCNT シートを用いた長距離電子伝達系のフローリアクションセル(A、B、C、D)。

右はそれぞれの酸化還元電位。

それぞれの濃度を变化させ、シトクロム *c* の光吸収スペクトルにおける特徴的なピークをモニターすることによって電子移動反応の速度論的な検討を行った結果、SWNT シートを介したこれまでにないほど長距離の電子移動反応が確認された。結果を図12および図13に示す。電子移動反応の見かけ上の反応速度はジチオナイトの濃度に著しく影響を受けるのに対して、シトクロム *c* 濃度についてはほとんど影響を受けないことが明らかになった。また、チャンネルの長さが長くなるに従って著しく反応速度が遅くなることもわかった。

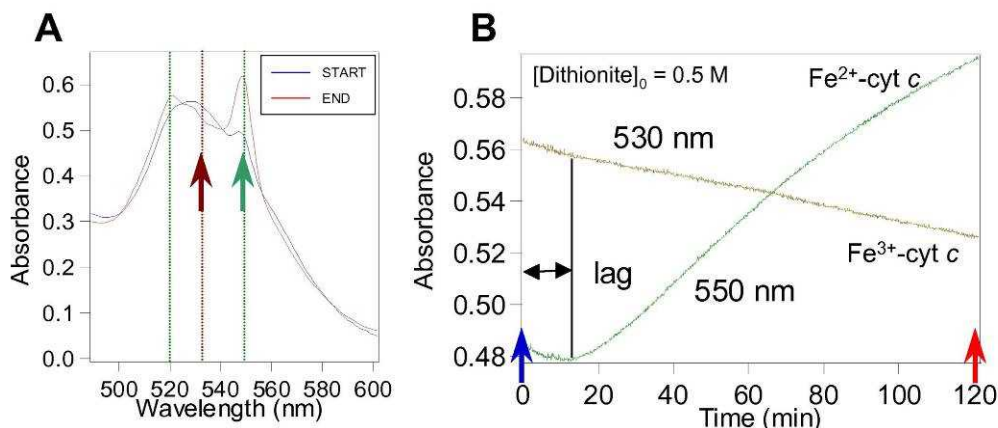


図12. フローセル実験前(青)後(赤)におけるシトクロム *c* の光吸収スペクトル(A)と、 Fe^{2+} -および Fe^{3+} -cyt *c* の特性吸収強度の時間依存性(B)。

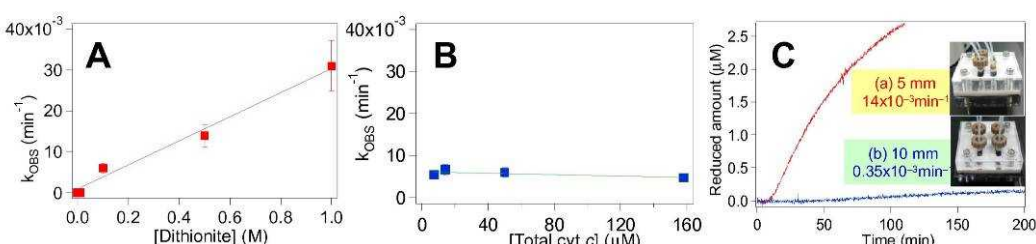


図13. 反応速度のジチオナイト濃度(A)、シトクロム *c* 濃度(B)、チャンネル長(C)に関する依存性。

5. 自己評価

当初の目標としては、極めて解決困難な様々な技術的理由からなかなか実用化の進んでいない SWNT に関して、本研究で掲げた①量産技術、②直径制御合成法、③加工プロセス技術という3つの要素技術開発を行うことによってそれらの問題に対して有効な解決策を見出し、SWNT の産業応用展開へと繋がるようなシーズを導き出すことであり、その意味では本研究においてそれぞれの課題で極めて著しい進展があり、SWNT 産業応用のためのいくつかのシーズを得られたと考えている。

特に本研究によって開発された直径が制御された高結晶性の SWNT を量産的に製造できるプロセスである eDIPS 法は、SWNT が発見され注目を集めた当時からこれまでに予言されてきた数々の極限的な特性を有する SWNT でしか成し得ないであろう応用分野に研究を発展させられる、今後の SWNT 研究開発の基盤となる画期的な技術として位置づけられる。さらにこれまでにない全く新規な発想の SWNT 加工プロセス技術である直接成膜技術は上記応用分野におけるアプリケーション開発を切り開く突破口となることが十分に期待される。

6. 研究総括の見解

CNT 合成法の長所を併せ持つ改良直噴熱分解合成法(eDIPS 法)において、量産化技術の鍵となる反応効率や高純度化に結びつく反応メカニズムの解明を進め、SP2-C2 種が最も効率的な炭素前駆体であることを見出した。また直径制御技術として、分解が容易なエチレンを第 2 炭素源として利用することで、1nm 以下の直径をもつカイラリティーがほぼ揃った半導体 SWNT を精密に合成可能とするなど、半導体性 SWNT の応用展開に極めて有益な合成技術を確認できたことは大いに評価できる。さらに産業界へのインパクトも大きく、SWNT でしか成し得ない応用分野へ貢献できうる画期的な技術として位置づけられる。

7. 主な論文等

A. さきがけ個人研究者主導で得られた成果で主なもの

①論文

1. T. Saito, S. Ohshima, T. Okazaki, S. Ohmori, M. Yumura, and S. Iijima, "Selective diameter control of single-walled carbon nanotubes in the gas-phase synthesis", J. Nanosci. Nanotech., 8 (2008) 6153-6157.
2. T. Saito, K. Matsuura, S. Ohshima, M. Yumura, and S. Iijima, "Long-range electron transfer through a single-wall carbon nanotube sheet", Adv. Mat., 20(2008)2475-2479.
3. T. Saito, S. Ohmori, B. Shukla, M. Yumura, and S. Iijima, "A novel method for characterizing the diameter of single-wall carbon nanotubes by optical absorption spectroscopy", Appl. Phys. Express, 2 (2009) 095006.
4. B. Shukla, T. Saito, M. Yumura, and S. Iijima, "An efficient carbon precursor for gas phase growth of SWCNTs", Chem. Commun., (2009) 3422-3424.
5. I. Yamane, M. Hagiwara, and T. Saito, "Effective thickness distribution of carbon nanotube foils", KEK Report, 2007-5 (2008).

②特許

研究期間累積件数: 7 件(国内 5 件、PCT2 件)

1. 発明者: 山根 功、高木 昭、菅井 勲、入江 吉郎、斎藤 毅、大嶋 哲、湯村 守雄、飯島 澄男

発明の名称: 荷電変換薄膜および粒子加速器

出願人: 高エネルギー加速器研究機構、産業技術総合研究所

出願日: 2007/09/27(国内出願)

2. 発明者: 斎藤 毅、大嶋 哲、湯村 守雄

発明の名称: 単層カーボンナノチューブ、該単層カーボンナノチューブを含む炭素繊維集合体並びにそれらの製造方法

出願人: 産業技術総合研究所

出願日: 2007/04/24(PCT 出願)

③受賞

1. フラーレン・ナノチューブ学会 第3回飯島賞, 「e-DIPS 法で合成した単層カーボンナノチューブを用いた高強度繊維の紡糸」, 斎藤 毅, 2007.2.14.

④学会発表

[招待(依頼)講演]

1. "Technology to Produce Ultra-high Quality Single Walled Carbon Nanotubes - Direct Injection Pyrolytic Synthesis (DIPS) Method -", 斎藤 毅, 大嶋 哲, 湯村 守雄, 飯島 澄男, The 5th International Symposium on Nanotechnology, Tokyo (Japan), 2007.2.20.(依頼講演)
2. Selective Diameter Control of Single-Walled Carbon Nanotubes in the Gas-Phase Synthesis, 斎藤 毅、大嶋 哲、岡崎 俊也、湯村 守雄、飯島 澄男, The Third NASA-Rice University Workshop on Nucleation and Growth Mechanism of Single Wall Carbon Nanotubes, アメリカ(テキサス州)、2007/04/16.(招待講演)

3. 直噴熱分解法による単層カーボンナノチューブの直径制御合成, 斎藤毅, 化学工学会反応工学部会 CVD 反応分科会カーボンナノチューブミニシンポジウム, 京都、2007/12/17. (招待講演)
4. 単層カーボンナノチューブの選択的直径制御合成, 斎藤毅, 筆頭・登壇, 第 68 回応用物理学会秋季学術講演会, 北海道、2007/9/4. (依頼講演)
5. Selective Diameter-Control of Single-Walled Carbon Nanotubes by the Gas-Phase Synthesis, 斎藤 毅, 筆頭・登壇, The Second international symposium for young organic chemists, 茨城県、2009/03/05(招待講演)

B. 本研究課題に関連した成果で主なもの

①論文

1. K. Matsuura, T. Saito, T. Okazaki, S. Ohshima, M. Yumura and S. Iijima, "Selectivity of water-soluble proteins in single-walled carbon nanotube dispersions", Chemical Physics Letters, 429 (2006) 497-502.