カーボンマイクロコイル(CMC)の開発とその応用

Development of carbon microcoils (CMCs) and their future prospect

陳 秀琴, 元島 栖二*

Xiugin Chen and Seiji Motojima*

Carbon micro-coils (CMCs) with 3D-helical/spiral structures and coil diameters of μm orders were obtained by the metal-catalyzed pyrolysis of acetylene at $700 \sim 800^\circ\text{C}$. In this review, the preparation process, morphology, microstructure, properties, and some applications of CMCs are introduced and their future prospect is discussed. The as-grown CMCs have almost amorphous structure, but were graphitized by high temperature heat treatment with full preservation of the coiling morphology. The CMCs could effectively generate inductive electromotive force, inductive current and thus Joule's heat under the application of microwaves. The CMCs/elastic polymer composite elements showed high tactile/proximity sensing properties which are comparable to that of human skin. The CMCs are a possible candidate for electromagnetic wave absorbers, remote heating materials, visualization elements of microwaves, tactile/proximity sensor elements, micro-antenna, chiral catalysts, bio-activators or bio-deactivators, energy converters, etc.

KEYWORDS : Carbon microcoils, Vapor grown carbon fiber, Electromagnetic wave absorber, Tactile sensor, Bio-activator

1. はじめに

ナノテクノロジーを支えるナノ材料の中で、最近フラーレン、ナノチューブ、ナノホーンなどの新炭素系材料が非常に注目され、多くの研究者により精力的な研究が行われている。著者らは、1989年に世界で初めて3D-ヘリカル／らせん状に巻いた窒化ケイ素ファイバーの合成に成功した¹⁾。さらに1990年にはカーボンマイクロコイル (CMC) を再現性良く気相合成することにも成功した²⁾。CMCは、コイル径が $\mu\text{m} \sim \text{nm}$ オーダーの3D-ヘリカル／らせん形態で非晶質という既存素材・材料には見られない特異的構造をもち、マイクロ波領域の電磁波吸収材、マイクロ波発熱材、触覚・近接センサ素子、マイクロアンテナ、電子線エミッター、ガンやケロイドの治療薬など、幅広い応用が期待されている革新的新素材である。

本稿では、CMCの合成法、モルフォロジー、微細構造、特性および応用の現状を簡単に紹介し、その将来展望を行う。なお、CMCに関する総説は、本誌の1992 [No.151]³⁾および1996 [No.174]⁴⁾にも掲載されたので、1996年以降の発展を紹介する。なお、特集「ヘリカル／らせん構造物質・材料とその応用」⁵⁾および最近のレビュー⁶⁾⁻⁹⁾も参照されたい。

2. CMCの合成法・モルフォロジー・微細構造

2.1 合成法

CMCは、微量のイオウ不純物を含むアセチレンを、Ni微粉末などの金属触媒存在下、 $700 \sim 800^\circ\text{C}$ で熱分解することにより合成できる。CMCは原料ガス導入方向に向かって基板上にはほぼ垂直に、約60 rpmの速度で回転してコイル形状を作りながら成長する。高温反応では、一般に交流電気ヒーター加熱を用いるが、この場合反応場には強力な変動電磁場が発生する。反応場に変動電磁場、静磁場、バイアス電場、プラズマ場、あるいは超音波場などの協奏増幅反応場エネルギーを照射すると、アセチレンの分解反応、 CH_3^+ イオンの生成、触媒粒子の活性化、CMCの成長パターンやコイル成長速度などが大きな影響を受け、したがってコイル形態やコイル収量が変化する。例えば、通常のACヒーター加熱で得られる汎用CMCは、コイルを形成しているカーボンファイバーの断面が長方形～リボン状の“扁平コイル”であるが、成長初期や電磁波を発生しないバーナー加熱を用いるとファイバー断面が円形～楕円形の“円形コイル”が得られる。CMCは応用面ではその伸縮性が重要であり、その点では後者のほうが有利である。しかし、コイル収量の点ではACヒーターを用いたほうが高く、この場合原料アセチレンに対するコイル収率は15～20%である。

2.2 モルフォロジー

Fig.1に、代表的なCMCのSEM写真を示す。CMCは、一般に

* Corresponding Author, E-mail: motojima@apchem.gifu-u.ac.jp
岐阜大学工学部：〒501-1193 岐阜市柳戸1-1
Faculty of Engineering, Gifu University : Gifu 501-1193, Japan

(平成19年7月31日受理, 平成19年8月28日採択)

Fig.1 Representative double-helix CMCs.

Fig.2 Representative single-helix CMCs.

2本のカーボンファイバーが一定のコイル径とコイルピッチで規則的に同じ方向に巻いており、DNAと同様な二重らせん構造をしている。1本のコイル中では、ファイバー径、コイル径およびコイルピッチはほぼ一定であり、また巻き方向は途中で変化せず一定(右巻きあるいは左巻き)である。右巻きCMCと左巻きCMCの本数は、触媒の種類や反応条件に依存せずほぼ同数である。一般に、CMCのコイル径は1～10 μm、コイルを形成しているカーボンファイバーの径は0.1～1 μm、コイル長さは反応時間に依存して0.1～10 mmである。反応条件を制御することにより、コイル径が大きな(20～50 μmΦ)コイルやファイバー径が非常に小さなコイル(50～200 nm)が得られる。このようなコイルは、非常に弾力性に富んでいる(超弾力性コイル)。コイルの伸び率は通常のCMCでは1.5～3倍であるが、超弾力性CMCでは10～15倍に達し、また完全弾力的な伸縮が可能である。さらにmgオーダーの微小荷重でも容易に伸長し、荷重と伸びとの間にはほぼ直線関係が認められる。触媒の種類(Fe-Ni, Pd/Ptなど)と反応条件の制御により、タンパク質と同様な一重らせん状(シングル)コイルのみを大量に合成することもできる。Fig.2に、Fe-Ni系触媒を用いて得られたシングルコイルとその拡大写真を示す。シングルコイルの含有率はほぼ100%である。多くのシングルコイルの表面には、ひれ状の析出物や筋状の凹みがファイバー軸方向に沿って観察される。

平均粒径がnmオーダーの触媒あるいはセラミック粉末担持微細触媒を用いると、コイル径が数百～数十nmのナノコイル(CNC)が得られる。CNCは、一般にファイバーが一方向に連続してねじ

Fig.3 High-resolution TEM image of as-grown CMCs.

Fig.4 Neutron diffraction analysis. A side-(a) and surface-on view (b) of the graphite sheets for the as-grown CMC and the heat-treated CMC at 1500 and 3000 °C.

れた形のシングルツイスト状コイルである。CMCでは巻き方向は途中で変化しないが、CNCではしばしば巻き方向が変化する場

2.3 微細構造

As-grown CMCは、ほとんど非晶質の活性炭と類似のXRDパターンを示す。Fig.3にas-grown CMCのTEM像を示す。グラフアイト層の短距離秩序は認められるが、その積層数はせいぜい10層、層間距離は約5 nmで、三次元的に完全にランダムな方向に向いている。さらに、電子線回折、中性子線回折およびラマンスペクトルの解析結果からも、as-grown CMCはほとんど非晶質である

Fig.5 Coiled TiO_2 microtube obtained by a CVD coating of TiO_2 layers on CMC-template.

と考えられる。しかし、高温（特に 2500°C 以上）で熱処理すると次第にグラファイト化し、これがヘリングボーン（ニシンの骨状）構造状に発達する。コイル形態は、熱処理・グラファイト化してもほとんど変化しないが、多少もろくなる傾向が認められる。As-grown および熱処理CMC の中性子線回折スペクトル解析結果を Fig.4 に示す。グラファイト面は、触媒結晶粒の結晶面に並行に発達している。触媒粒子（単結晶）からの炭素粒の析出速度は一定ではなく、周期的に速い～遅いを繰り返す。析出速度が遅いときに析出した結晶粒は結晶面に並行にゆるく配列した乱層構造のグラファイト層が形成され、これが熱処理により発達して全体としてグラファイト構造が結晶面に平行に発達するものと考えられる。すなわち、CMC は熱処理条件を制御することにより、非結晶質から結晶質まで任意の微細構造をもつコイルが得られることがわかる。これはCMC の大きな特徴の1つである。

2.4 セラミックスマイクロコイル・マイクロチューブの合成

CMC は高温で気相拡散処理すると、種々のセラミックスマイクロコイル／マイクロチューブが得られる。その際、CMC のコイル形態は完全に保持されている。例えば、CMC を $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2$ 雰囲気中 $800 \sim 1200^\circ\text{C}$ で処理すると、CMC の表面から次第に TiC 化され、最終的にすべての炭素が TiC に変化して TiC マイクロコイル／チューブが得られる。CMC を $\text{TiCl}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$ （あるいは NH_3 ）雰囲気中で処理すると TiN コイルが得られる。また $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 + \text{H}_2\text{O}$ 中で処理すると、その表面に TiO_2 膜が析出して TiO_2 コイルが得られる（Fig.5）。

3. 物性・特性

CMC の特長は、その特異的な3D-ヘリカル／らせん構造はもちろんであるが、ファイバーの中心部にはナノチューブのような空洞は存在せず、中心部まで微細な炭素粒で完全に詰まっている。また、非晶質で比表面積が大きい（ $100 \sim 140 \text{ m}^2/\text{g}$ ）点も大きな特徴である。また、3D-ヘリカル／らせん構造をもっているので、弾力性が非常に優れており、微小な加重下でも元のコイル長さの10～15倍まで伸長し、元の長さ完全に戻る。As-grown CMC のスプリング定数は $2.6 \times 10^{-2} \text{ N/mm}^2$ 、 1500°C で熱処理したCMC では $3.4 \times 10^{-2} \text{ N/mm}^2$ である。

Fig.6 Bulk electrical resistivity obtained at room temperature in air. (Δ) graphite coils (coil length $> 1 \text{ mm}$), ($\blacktriangle$) graphite coils (coil length $< 1 \text{ mm}$), ($\circ$) as-grown carbon coils (coil length $> 1 \text{ mm}$), ($\bullet$) as-grown carbon coils (coil length $< 1 \text{ mm}$), ($\diamond$) VFGCF (1), and ($\blacklozenge$) VGCF (2).

Fig.6 にバルク（粉末）状の as-grown および熱処理CMC の電気抵抗値を示す。As-grown CMC のバルク（粉末）電気抵抗値は、かさ密度に依存し、かさ密度が 0.2 g/cm^3 では $10 \text{ } \Omega\text{cm}$ 、 1 g/cm^3 では $0.1 \text{ } \Omega\text{cm}$ 以下である。これらの値は気相成長炭素繊維（VGCF）およびグラファイトコイルなどの値とほぼ同じオーダーである。熱処理しても電気抵抗値はそれほど低くはならない。これはグラファイト層がヘリングボーン構造をとるためと考えられる。単線コイルの電気抵抗は $0.01 \sim 0.001 \text{ } \Omega\text{cm}$ である。単線コイルには $40 \sim 80 \text{ V}$ で $0.4 \sim 0.5 \text{ mA}$ 程度電流を流すことができるが、それ以上では発熱して断線する。As-grown CMC は、電気抵抗が温度上昇とともに単調に低下する半導体的性質を示す^{10), 11)}。例えば、長さ 2.0 mm のコイルでは、 100 K で $13.3 \text{ k}\Omega$ 、 270 K では $11.6 \text{ k}\Omega$ 、 400 K では $11.2 \text{ k}\Omega$ であり、弱い温度依存性を示す。熱活性型やホッピング伝導などに基づく電導度のいろいろな温度 (T) 依存性をプロットすると、 $\ln T^{1/2} \sigma$ 対 $T^{-1/4}$ のプロットが最もよく合い、三次元のバリアブルレンジホッピングであると考えられる。200～300 K における電導度の温度依存性から活性化エネルギーを求めると約 4 mV である。この活性化エネルギーはキャリアの生成ではなく、ホッピング移動に起因すると考えられる。As-grown CMC は半導体的性質を示すが、熱処理すると電気抵抗の温度依存性は小さくなり、 3000°C で熱処理すると $0 \sim 300^\circ\text{C}$ の間では電気抵抗はほとんど変化しなくなる。

CMC は荷重を印加すると伸び、荷重を除去すると収縮するが、両者の間には良い相関関係が認められる。コイルの伸縮に伴い CMC の電気パラメータは敏感に変化する。例えば、Fig.7 に as-

Fig.7 Effect of an extended length on an electrical resistivity.

Fig.8 Holograms taken at a cross section of CMC. a) Experimental, (b) theoretical.

grown CMC を伸縮させた際の電気抵抗変化を示す。電気抵抗は伸縮させると大きくなり、逆に収縮させると小さくなる。ほかの電気パラメータも伸縮させると再現性良く変化する。これは伸縮に伴うファイバーの内部応力変化、コイル径やピッチの変化、一定のコイル長さでのコイルの巻き数変化などが影響しているものと考えられる。

高温で熱処理したコイルを、強磁場 (最大 12 T) 中で磁束方向に並行または垂直にセットし、室温下でコイルに $1 \mu\text{A}$ の DC 電流を流しながら磁気抵抗変化を検討した⁷⁾。熱処理していないコイルはほとんど磁気抵抗変化を示さないが、 $1500 \sim 2000^\circ\text{C}$ で熱処理して得られたコイルは負の抵抗変化 (すなわち抵抗値の減少) を示し、 2500°C 以上では逆に大きな正の抵抗変化を示す。特に 3000°C 以上で、コイル軸を磁束方向に平行にセットした場合は、12 T で 40 % の著しい磁気抵抗変化を示す。

CMC はソレノイド状構造をしているので、ファラデーの電磁誘導の法則に従い効率良く電磁波を吸収し、誘導起電力を発生する。誘導起電力は、周波数が高いほど、またコイルが長いほど、大きくなる¹²⁾。この誘導起電力の発生に伴うヘリカル状誘導電流よりコイル端には微弱な磁場が発生する。山本ら¹³⁾ は、FIB を用

Fig.9 Schematic illustration of the expansion and contraction motions of chiral CMC.

いて単線コイル (コイル径: $4.4 \mu\text{m}$, ピッチ: $2.1 \mu\text{m}$) の両端に電極を付け、これに $3 \sim 13 \text{ mA}$ の電流を流しながら得た走査イオン顕微鏡像と、電子線ホログラフィーで計測した電子波の位相像を比較検討した。その結果、両者は非常によく一致しており、ホログラフィーを用いると CMC の端面に発生する微弱磁場の可視化が可能であることを見出した (Fig.8)。津田ら¹⁴⁾ は、コイルに交番電流を流すとコイルが伸縮し、その伸縮挙動は右巻きコイルと左巻きコイルでは逆であることを見出した。Fig.9 に交番電流に伴うコイルの伸縮挙動を示す。

4. 応用

As-grown CMC のコイル長さは $0.1 \sim 10 \text{ mm}$ くらいであり、凝集している。応用に際しては高速粉碎機で粉碎後分級し、コイル長さ $50 \sim 1000 \mu\text{m}$ の粉末状として用いるが、そのままでは取り扱いが不便であるので一般に樹脂中に複合化させて用いる。樹脂としてはポリウレタン (PU)、ポリメチルメタクリレート (PMMA)、シリコン樹脂などが用いられる。

4.1 強化材

PAN 系炭素繊維や VGCF のような直線状ファイバーを樹脂複合材の強化繊維として用いた場合、しばしばマトリックス樹脂からファイバーの引き抜け現象が起こり、有効に強化されない。特に変形量の大きな弾力性樹脂に対する有効な強化材はない。CMC はコイル状をしているので弾力性があり、弾力性樹脂中に複合化させると、樹脂と一緒に伸縮して引き抜けが起こりにくく繊維強化材として有効と考えられる。そこで、ヤング率の小さなエポキシ樹脂に対する CMC の強化効果を検討した¹⁵⁾。ヤング率が 1.2 MPa のエポキシ樹脂中に CMC を 3 wt % 添加した複合材の s-s 曲線を Fig.10 に示す。ヤング率はマトリックス樹脂の約 1.8 倍 (PAN ファイバーでは約 1.2 倍) に、また引っ張り強度は約 2.3 倍 (PAN ファイバーでは約 1.6 倍) 向上した。

4.2 電磁波吸収

種々のコイル長さの CMC を、種々の割合 (添加量) で PU、PMMA、およびシリコン樹脂中に分散・複合化させて得られた

Fig.10 Stress-strain curves of CMC (3 wt %) /epoxy composite sheet. Young modulus of epoxy matrix : 1.2 MPa.

Fig.11 Reflection loss of CMC (1 wt %) /PMMA foam.

ビーズ (直径: 0.2 ~ 1 mm) および発泡板 (厚さ: 13 ~ 26 mm) の2種類のサンプルについて, 10 ~ 110 GHz 帯域での電磁波吸収率を自由空間法で測定した^{5), 16)}。CMC/PMMA ビーズでは, CMCを1 ~ 2 wt %添加したサンプルにおいて, 実用的目標値である-20 dB (吸収率99 %) 以上の値が特定周波数領域で達成できることがわかった。吸収率は, 添加量がこれより少なくても多すぎても低下する。Fig.11にCMC/PMMA発泡体の電磁波吸収特性を示す。単層サンプル (厚さ: 26 mm) ではあまり電磁波を吸収しないが, 300 ~ 500 μm (1 %) / 150 ~ 300 μm (1 %) の二層サンプル (全厚: 26 mm) では, 50 ~ 110 GHzの幅広い周波数領域にわたって, -20 dB以上のきわめて優れた吸収特性を示すことがわかる。

4.3 マイクロ波発熱¹⁷⁾

CMCにより吸収された電磁波のエネルギーは, 誘導電流となり, CMCには電気抵抗があるのでジュール熱を発生して最終的に熱エネルギーとして消費される。例えば, CMCを電子レンジ (2.45 GHz) 中に入れると, 電磁波を吸収して短時間で赤熱・酸

Fig.12 CMC-Crucible heated in microwave oven. Heating time : 10 min.

Fig.13 IR thermograph of the visualization element after heating by microwave oven.

化・燃焼・消失する。シリコンオイル中に1 wt %添加したサンプルの温度上昇率は, CMCの場合, 水, 炭素粉末, 炭素繊維などの場合より3 ~ 5倍高く, 15秒加熱では120 ~ 150℃となり, エネルギー変換効率も60 ~ 70%に達する。また, CMCをセラミックス中に添加した電子レンジ用は, 電子レンジで10分間加熱すると800 ~ 1000℃まで温度上昇する (Fig.12)。

4.4 電波の可視化材

電波は目に見えないため, どこから発生しそれがどの程度の強度であるのかわからないので, 電波の可視化技術の開発が求められている。CMCはマイクロ波を効率良く吸収しこれを熱に変換するので, この熱を赤外線サーモグラフで読み取れば, 電波を可視化できる。Fig.13は, CMCビーズを充填した可視化板を電子レンジ中央部に垂直に入れて5秒間加熱した後の赤外線サーモグラフである。6 cmおきに昇温部分が認められ, 電子レンジ中のマイクロ波の様子が容易に目視できる。可視化板を移動すれば三次元的なマイクロ波の空間分布が簡単に短時間で求められる。

4.5 細胞増殖・抑制

自然界には微弱な交番電磁波が飛び交っており, CMCはこれらを吸収して微弱な誘導電流を発生し, これに伴い微弱な静磁場を発生していると考えられる。この微弱静磁場は, 生体細胞の増殖や代謝活性化作用などに影響を及ぼすことが考えられる。小川¹⁸⁾は, 皮膚の表皮にある繊維芽細胞 (タイプIコラーゲンmRNA)

Fig.14 Breeding effect of CMC on the skin cell (Pam 212).

Fig.15 Effect of culture days on the number of cancer cell (Hela cells).

にCMCを加えて培養すると、その発現量は約10%増加することを見出した。さらに、表皮細胞(マウスケラチノサイト由来Pam212細胞)にCMCを加えて培養すると細胞数が60%増加し、表皮の新陳代謝が活性化されることも見出した(Fig.14)。これらの活性化効果を利用して、CMCの実用化第1号として、CMCを添加した化粧品が実用化されている¹⁸⁾。一方、ケロイドの原因となる繊維芽細胞やガン細胞に対しては著しい抑制効果を示す。例えば、繊維芽細胞であるマウス結合組織由来のL細胞にCMCを添加して培養すると、10日後の細胞数は添加しない場合の1/20、CMCを完全に粉砕したCMC粉末の場合は1/2であった。Fig.15にヒト子宮頸部ガン由来のHela細胞の増殖に及ぼすCMC添加効果(CMC: 0.04 wt%)を示す。7日間培養後のがん細胞数は、CMCを添加すると添加しない場合の19%、CMCを完全に粉砕してコイル形状をなくしたものでは76%であった。一方、活性炭では逆に増加した。すなわち、CMCはがん細胞由来株の増殖を著しく抑制する効果があることがわかる。CMCのこのような細胞の種類に依存した特異効果の理由は、現在のところ明らかではない。粉末状CMCでは抑止効果が小さいので、CMCのがん細胞増殖抑制効果は、CMCの炭素質そのもののもたらす効果というより、CMCのマイクロコイル状という特異形態のもたらす効果であると考えられる。

Fig.16 Photo-catalytic effect of TiO₂ microcoils measured by Methyl Orange process. A: Absorptance of visible rays under irradiation of UV ray (365 nm), A₀: absorptance of visible rays without irradiation of UV ray.

Fig.17 Change in L (inductance) parameter of CMC (1 wt%) / polysilicone thin sensor tactile element under applied loads. Thickness of element: 0.1 mm.

4.6 光触媒効果

Fig.16に、TiO₂マイクロコイル(Fig.5)とこれを完全に粉末にしたTiO₂粉末の紫外線(365 nm, 4 W)照射下でのメチルオレンジの光分解率を比較した。明らかにTiO₂コイルのほうが高い光触媒活性を示すことがわかる。コイル形状のもたらす効果である。

4.7 触覚・近接センサ素子

CMCを弾力性樹脂中に添加・複合化させた素子(以下、CMCセンサ素子と略す)は、種々の刺激を高感度で識別・検出できる優れた触覚センサ特性があることが見出された^{5), 19)}。CMCはすでに述べたように、微小の応力により伸縮しその際電気抵抗(R)などのさまざまな電気パラメータが変化する。Fig.17に、CMCを弾力性シリコン樹脂中に1 wt%添加したセンサ素子(厚さ: 1 mm)に、微小荷重を印加した際のL(インダクタンス)成分の変化を示す。1 mgfの荷重でも明らかな変化が認められる。この値は圧力換算で1 Paに相当し人間の皮膚よりも高感度である。Fig.18に、CMCセンサ素子に手を近づけた際のL成分の変化を

Fig.18 Change in L (inductance) parameter of CMC/polysilicone tactile sensor element without coming a hand directly into contact with it.

示す。CMCに手を30 cm以下に近づけるとL成分の変化が観察され始め、近づくにつれて急激に大きくなり（近接信号）、手がセンサ素子に接触するときわめて大きな変化（触覚信号）が観察される。すなわち、CMCセンサ素子は、高感度の触覚センサとしてばかりでなく近接センサとしても応用できる。

4.8 電子線エミッター

中山ら²⁰⁾は、CMCの電子線エミッター特性を検討した。電極間の間隔が130 μm では、150 Vの非常に低い電圧で電子線の放出が始まり、300 Vでは1 μA の電流発生が観察された。これはナノチューブ製エミッターに匹敵し、寿命も非常に長いので、エミッターとしての応用が期待できる。

4.9 水素吸蔵材

CMCは、液体窒素温度で、比表面積が2000 m^2/g の活性炭やナノチューブの4～5倍水素を吸蔵する。また構造制御したCMCでは、室温・高圧下では約2 wt %の水素を吸蔵する^{21), 22)}。CMCは非晶質から結晶質まで任意の構造が制御できるので、水素吸蔵材としての応用が期待できる。

4.10 その他

CMCはその他、高度指向性・高感度微小アンテナ、弾力性樹脂強化特性など、多くの優れた特性があり、非常に幅広い分野での実用化が期待されている。

5. むすび

カーボンマイクロコイル (CMC) は、コイル径がミクロン～ナ

ノオーダーで、森羅万象の基本構造とも言える3D-ヘリカル／らせん構造をしており、さらに非結晶～結晶質の微細構造をもち、既存材料には得られないような多くの優れた特性を有している。したがって、新規高度機能性材料として、電磁波吸収材（特にGHz領域）、触覚センサ、生物活性化触媒、エミッター、キャパシターなど、幅広い応用が期待できる。

6. 謝辞

本研究の一部は、文部科学省知的クラスター創成事業「ロボティック先端医療クラスター」として行われた。

文 献

- 1) S. Motojima, S. Ueno, T. Hattori and H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.* **54** (1989) 1001-1003.
- 2) S. Motojima, M. Kawaguchi, K. Nozaki and H. Iwanaga, *Appl. Phys. Lett.* **56** (4) (1990) 321-323.
- 3) 元島栖二, 川口雅之, 岩永 浩, *TANSO* **1992** [No.151] 41-50.
- 4) 元島栖二, 岩永 浩, *TANSO* **1996** [No.174] 215-224.
- 5) 特集「ナノヘリカル・らせん構造物質・材料」, マテリアルインテグレーション **17** (7) (2004), **18** (8) (2004).
- 6) 元島栖二, 応用物理, **73** (10) (2004) 1324-1327.
- 7) S. Motojima, Y. Hishikawa and H. Iwanaga, *Recent Develop. Mater. Sci.* **3** (2002) 633-662.
- 8) S. Motojima and X. Chen, *Encyclopedia for Nanosci. & Nanotech.* **6** (2004) 775-794.
- 9) 陳 秀琴, 元島栖二, 化学工業1月号 (2007) pp.27-32.
- 10) 金藤敬一, 鶴田 信, 元島栖二, 電学論 **A 118** (12) (1998) 1425-1428.
- 11) M. Fujii, M. Matsui, S. Motojima and Y. Hishikawa, *Thin Solid Films* **409** (2002) 78-81.
- 12) Y. Kato, N. Adati, T. Okuyama, T. Yoshida, S. Motojima and T. Tsuda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 5035-5037.
- 13) K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Kusunoki, S. Yang and S. Motojima, *Ultramicroscopy* **106** (4-5) (2006) 314-319.
- 14) T. Kojima, T. Tsuda, Y. Kato and S. Motojima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** (4A) (2006) 2695-2698.
- 15) K. Yoshimura, K. Nakano, T. Miyake, Y. Hishikawa and S. Motojima, *Carbon* **44** (2006) 2833-2838.
- 16) 元島栖二, “次世代電磁波吸収体の技術と応用展開” (2003) pp.166-188, シーエムシー出版.
- 17) 窪寺俊也, 河辺憲次, 元島栖二, 検査技術 **11** (10) (2006) 55-58.
- 18) 小川雅久, *Fragrance J.* **1** (2004) 58.
- 19) 元島栖二, 河辺憲次, セラミックス **40** (2) (2005) 111-114.
- 20) L. Pan, T. Hayashida, M. Zhang and Y. Nakayama, *Jpn. J. Appl. Phys.* **40** (2001) 235.
- 21) Y. Furuya, T. Hashishin, H. Iwanaga, S. Motojima and Y. Hishikawa, *Carbon* **42** (2004) 331-335.
- 22) 古谷吉男, 元島栖二, ケミカルエンジニアリング **48** (12) (2003) 49-55.