

平成 22 年 5 月 31 日現在

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2008～2009

課題番号：20710105

研究課題名（和文）カーボンナノファイバーシートを応用した電子デバイスの開発

研究課題名（英文）Development of electronic devices based on carbon nanofiber sheet

研究代表者

松本 英俊（MATSUMOTO HIDETOSHI）

東京工業大学・大学院理工学研究科・特別講座教員

研究者番号：40345393

研究成果の概要（和文）：

エレクトロスピンニングによって、2次元ネットワーク構造を持つカーボンナノファイバー（CNF）積層シートを作製し、さらに、化学的気相成長法を用いて、カーボンナノチューブの高密度成長によるファイバー表面の機能化を行った。この表面機能化 CNF シートはフィールドエミッタ電極として優れた性能を示した。本研究で作製された直径 100nm の CNF が積層した柔軟で表面積が大きなシートは、フレキシブル電子デバイスへの応用が期待される。

研究成果の概要（英文）：

Carbon nanofiber (CNF) sheets with a diameter of 100 nm were prepared by electrospinning from phenolic resin, followed by successive carbonization. In addition, carbon nanotubes (CNTs) were grown on the surface of CNFs by chemical vapor deposition. The emitter based on hierarchy structured carbon, CNTs on CNFs, showed excellent field-emission properties. The prepared flexible CNF sheets with a high surface area are promising materials for flexible electronic devices.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,700,000	810,000	3,510,000
2009 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・マイクロ・ナノデバイス

キーワード：ナノ構造作製、カーボンナノファイバー、エレクトロスピンニング、フェノール樹脂、化学的気相成長、カーボンナノチューブ、エミッタ

## 1. 研究開始当初の背景

カーボンナノチューブ（CNT）はその優れた電気伝導性から、エレクトロニクス分野において幅広い応用が期待されている。近年、“ナ

ノネット”と呼ばれる CNT の 2 次元ネットワーク構造がシリコンや金属酸化物薄膜に替わる電子デバイス材料として注目を集めている。通常 CNT は、化学的気相成長などボト

ムアップ型のアプローチにより合成されている。

エレクトロスピンニング法は、電場を利用したトップダウン型の高分子微細加工技術であり、数千～数万ボルトという高電圧（電場強度は数キロボルト/センチメートル）を利用して、直径が数ナノメートル～数十マイクロメートルの繊維を連続的に形成できる。また、この方法では、平板コレクター上に繊維を捕集することによって、ワンステップで2次元ネットワーク構造を持つナノファイバー積層シートの作製が可能である。

エレクトロスピンニングを用いたカーボンナノファイバー（CNF）の作製では、これまでにポリアクリロニトリル等を出発物質とした研究が報告されているが、炭化後の繊維強度が十分でないためシート材料への応用は難しかった。一方、我々はエレクトロスピンニング法を用いて熱安定性に優れたフェノール樹脂を出発物質として直径数ミクロンのカーボンファイバーシートの作製に成功した。このシートは、十分な強度と可撓性を持ち、さらに良好な電気伝導性と、フェノール樹脂由来カーボンに特徴的な高い比表面積を示すことを報告している。しかしながら、直径数ミクロンの繊維を積層して得られるシートでは薄膜化に限界があるため、さらなるカーボンファイバーの細径化が求められている。

## 2. 研究の目的

本研究では、熱安定性に優れたフェノール樹脂ナノファイバーシートを架橋・炭化することによって可撓性のあるカーボンナノファイバーシートを作製し、さらに表面を機能化することによって、電極一体型素子としてのデバイス応用を目指した基礎研究を実施する。

## 3. 研究の方法

### (1) カーボンナノファイバーシートの作製

最大で16万ボルトの直流電圧を印加できるスピニング装置を製作し（既存装置では2万ボルト）、エレクトロスピンニング時の電場強度と溶液物性の検討によってカーボンファイバーの細径化を検討した。

### (2) カーボンナノファイバーシートの機能化

フェノール樹脂ナノファイバーシートの炭化処理温度の検討によってカーボンナノファイバーシートの電気伝導性の制御を試みた。

また、カーボンナノファイバーの表面にカーボンナノチューブを導入することによってシートの機能化を検討した。

### (3) 電子デバイスの作製・評価

カーボンナノファイバーシートを応用した電子デバイス（フィールド・エミッタ）の作製を行い、その性能を評価した。

## 4. 研究成果

### (1) カーボンナノファイバーシートの作製

エレクトロスピンニング時の電場強度と溶液物性の検討によって直径100nmのカーボンナノファイバーが積層した可撓性に優れたシートの作製に成功した。図1に作製したシートの写真を示す。

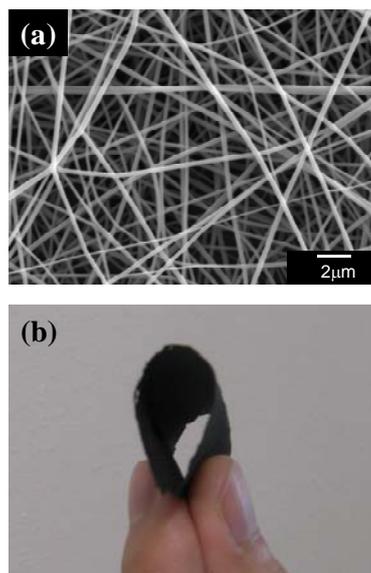


図1. 作製したカーボンナノファイバーシート：(a) 走査型電子顕微鏡写真、(b) シートの可撓性

### (2) カーボンナノファイバーシートの機能化

エレクトロスピンニングにより作製したフェノール樹脂ナノファイバーシートの炭化処理温度を検討することによって、シートの電気抵抗を $10 \sim 1.0 \times 10^6 \Omega$ の範囲で制御できることを見出した。

化学的気相成長（CVD）法を用いてカーボンナノファイバーの表面にカーボンナノチューブを成長させた。カーボンナノファイバーへの触媒固定条件とCVD反応条件の検討によってカーボンナノチューブを繊維表面に高密度で垂直に成長させることが可能な条件を見出した。

図2にカーボンナノファイバー表面に高密度に成長したカーボンナノチューブの透過型電子顕微鏡写真を示す。図2より1本のカーボンナノファイバーの表面に直径約80nm

のCNTが垂直かつ高密度に成長していることが確認できる。CNTの先端部分にある黒い部分は触媒である。

さらに、高分解能透過型電子顕微鏡観察によってカーボンナノファイバーとカーボンナノチューブの界面には欠陥が存在しないことを確認した。

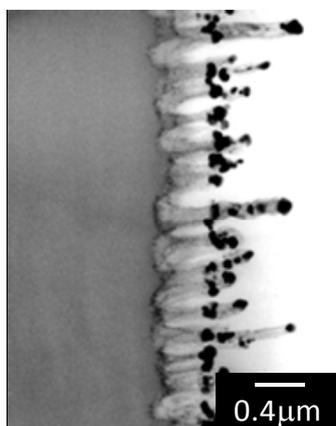


図 2. カーボンナノファイバー表面に高密度に成長したカーボンナノチューブ

### (3) フィールドエミッタデバイスの作製・評価

(2) で作製したシートの電子デバイス（フィールドエミッタ）への応用を目指して、電界電子放出特性を評価した。図 3a に印加電場に対する放出電流密度を示す。カーボンナノファイバーシートを基板とするカーボンナノチューブエミッタは既存のシリコンを基板とするカーボンナノチューブエミッタと比較して低い電場強度で電子を放出した。また、電界増幅効果を評価するため、図 3b に示す Flower-Nordheim プロットの傾きから増幅係数 ( $\beta$ ) を求めた。カーボンナノファイバーシートを基板とするエミッタはシリコンを基板とするエミッタと比較して増幅係数においても約 2 倍大きな値を示した。これは CNF シートの持つ比表面積の大きさが見かけの電子放出効率の向上に寄与したためと考えられる。このように優れた電子放出特性を示す表面機能化カーボンナノファイバーシートはフィールド・エミッション・ディスプレイや照明など各種電子デバイスへの応用が期待される。

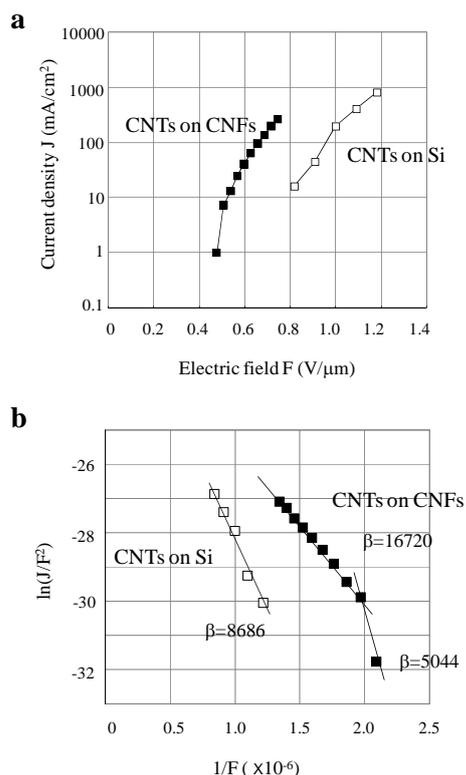


図 3. フィールドエミッタデバイスの特性：(a) 印加電場に対する放出電流密度、(b) Flower-Nordheim プロット

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 3 件)

① S. Imaizumi, H. Matsumoto, K. Suzuki, M. Minagawa, M. Kimura, A. Tanioka, Phenolic resin-based carbon nanofibers prepared by electrospinning: additive effects of poly(vinyl butyral) and electrolytes, *Polymer Journal*, 41, 1124-1128 (2009), 査読有

② 松本英俊, ナノファイバー膜-エレクトロスピンニングによる膜の作製とその応用、膜、35, in press (2010)、査読無

③ 松本英俊, 今泉伸治, カーボンナノファイバー表面へのナノ構造体の階層的ハイブリッド化とフレキシブル電極への応用、ナノファイバー学会誌、1, in press (2010)、査読無

〔学会発表〕（計 5 件）

①S. Imaizumi, H. Matsumoto, K. Tsuboi, K. Suzuki, M. Minagawa, A. Tanioka, Flexible and highly porous carbon nanofibrous networks produced by electrospinning, 3rd Symposium on Electrosurface Phenomena in Advanced Materials Science, Dresden, Germany, September 25, 2009.

②S. Imaizumi, H. Matsumoto, K. Tsuboi, K. Suzuki, M. Minagawa, A. Tanioka, Flexible and highly porous carbon nanofabrics produced by electrospinning, International Nanofiber Symposium 2009, Tokyo Institute of Technology, Tokyo, Japan, June 18, 2009.

③松本英俊、今泉伸治、坪井一真、皆川美江、谷岡明彦、電界紡糸法によるカーボンナノファイバーの作製と応用、第 20 回プラスチック成形加工学会年次大会、平成 21 年 6 月 3 日、タワーホール船堀

④H. Matsumoto, K. Suzuki, K. Tsuboi, M. Minagawa, A. Tanioka, Y. Hayashi, K. Fukuzono, G. A. J. Amaratunga, Efficient carbon nanotube field emitter using electrospun carbon nanofibers as a flexible electrode, 2009 Materials Research Society Spring Meeting, April 15, 2009, San Francisco, CA, USA.

⑤今泉伸治、鈴木賢一、松本英俊、皆川美江、谷岡明彦、電界紡糸法によるカーボンナノファイバーファブリックの作製、第 46 回高分子と水に関する研究会、平成 20 年 12 月 5 日、東京工業大学百年記念館

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松本 英俊 (MATSUMOTO HIDETOSHI)

東京工業大学・大学院理工学研究科・特別講座教員

研究者番号：40345393

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし