

研究報告 2019 (KISTEC Annual Research Report, 2019)

【研究開発部】

戦略的研究シーズ育成事業

研究テーマ：ナノカーボン光源分析装置開発

◆総括・業績..... 235

研究代表者 慶應義塾大学 牧 英之

ナノカーボン光源分析装置開発

研究代表者：慶應義塾大学 牧 英之

【基本構想】

本研究では、カーボンナノチューブやグラフェンを用いたチップ上の超小型・超高速ナノカーボン光源を用いて、従来の光源では実現できない全く新しい原理の分析装置開発を行う。ここでは、ナノカーボン光源を用いた分析技術開発を実現するため、新たなナノカーボン光源の開発を進める。また、実際に分析技術にも応用して、ナノカーボン光源の優れた特性を生かした新しい分析技術の基盤を構築する。プロジェクト1年目となる平成30年度は、申請者が開発してきたナノカーボン発光素子に関して、発光メカニズムやナノカーボン材料、素子構造に着目した発光素子開発を中心に進めた。

1. 研究目的

本研究では、代表者が独自に開発してきたシリコンチップ上の超小型・超高速ナノカーボン光源を用いて、従来のマクロな光源では実現できない全く新しい原理に基づく分析装置の開発を行う。プロジェクト1年目となる平成30年度は、我々が開発してきたグラフェンを用いた黒体放射発光素子の最適デバイス構造の検討と半導体カーボンナノチューブ (CNT) 薄膜を用いた新規発光素子の探索及び検討を実施した。

2. 研究成果

本研究では、カーボンナノチューブやグラフェンといったナノカーボン材料を用いたシリコンチップ上での小型で高速な光源開発を進めた。ナノカーボン材料を用いた発光素子としては、現在、2つのメカニズムの発光素子が知られている。一つは、通電に伴うジュール加熱に伴い発光する黒体放射発光素子であり、これは、現在の電球に相当する光源であるが、後述する通り、ナノカーボン材料を用いた場合は、通常の電球と比べて桁違いの性能を示す。もう一つが、半導体のバンドギャップに起因して、電子と正孔の再結合により発光するエレクトロルミネッセンス (EL) 発光素子があり、これは、現在の発光ダイオード (LED) に相当する光源となる。これらの光源は、従来の電球や LED と比較して、シリコン上にダイレクトに集積できることが特徴である。特に、現代の光源技術は、主に化合物半導体で発展してきたが、この化合物半導体は、シリコンウェハー上に直接成長できないため、シリコン上に高集積化することができない。一方、ナノカーボン材料は、シリコンウェハー上に形成して集積化が可能のため、従来の光源では実現できなかった様々な応用を新たに切り開くことが期待される。本研究では、この新しいナノカーボン光源を分析技術に応用することを目指し、新たな光源開発を進めてきた。そこで、今年度は、ナノカーボン材料を用いた黒体放射発光素子と EL 発光素子の2つの光源に関して、発光素子作製プロセスの開拓から発光特性の評価とメカニズム解明、その高輝度化や高速応答性といった高性能

化について研究を進めた。以下に、それぞれの成果について報告する。

(1) グラフェン黒体放射光源

あらゆる物質は、絶対零度を超える温度において熱放射による光を発しており、黒体放射として知られている。この黒体放射は、量子力学の先駆けでも知られているプランク則に従った発光スペクトルを有しており、可視~赤外でのブロードで連続な発光スペクトルが得られる。現代において、この黒体放射を利用した光源としては、白熱電球やハロゲンランプが有名であり、タングステンなどの金属フィラメントに通電することで熱放射による発光が得られ、照明や赤外光源として用いられている。この黒体放射光源は、LED やレーザーダイオード等と比べた場合、数 mm 以上の大きなマクロな光源であることに加えて、点滅に必要な応答速度が 10Hz オーダーと非常に低速であることから、高集積化や高速化は極めて困難であり、大型で低速な用途に利用が限られている。それに対して、我々は、カーボンナノチューブやグラフェンといったナノカーボン材料を用いることで、従来の金属フィラメントでは全く実現できない、高集積で高速な黒体放射発光素子の開発を目指して研究をスタートした。これらの黒体放射発光素子の研究成果について報告する。

開発したナノカーボン黒体放射発光素子の構造の模式

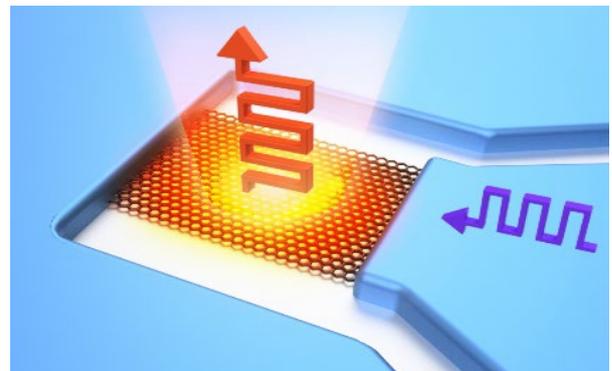


図1 グラフェン黒体放射発光素子の模式図

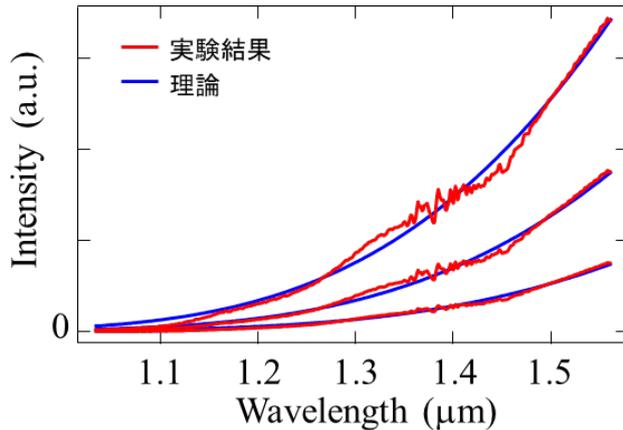


図2 グラフェン黒体放射発光素子から得られた発光スペクトル

図を図1に示す。黒体放射光源は、カーボンナノチューブでもグラフェンでも作製可能であるが、今年度は、主にグラフェンに関する黒体放射光源に関する研究を進めた。グラフェン黒体放射光源は、シリコン上に形成したグラフェンに対して、ドライエッチングでグラフェンを成形した後に、リソグラフィプロセスで電極を形成するという、非常に簡単なプロセスで発光素子が作製された。黒体放射発光素子では、単純な通電加熱による発光であるため、この素子で用いるグラフェンは、通電さえできればよいことから、グラフェンの層数に対して特性は鈍感であり、それらを精密に制御する必要がない。そのため、本研究で用いるグラフェンは、様々な製法によるグラフェンを用いることが可能であり、本研究では、スコッチテープを用いた機械剥離によるグラフェンおよび化学気相成長法（CVD法）によって成長されたグラフェンの両方で発光素子を開発した。特に、CVD法でのグラフェンは、大面積に成長可能であることから、実用化した場合にも安価で大量に作製できることが特徴である。また、図1に示した発光素子の電極構造は、高速変調発光を実現するために、高周波印加を可能にしたコプレーナ導波路構造を有しており、特性インピーダンスが50Ωに設計された素子となっている。高速変調が不要な場合は、構造が単純な2端子電極も用いることが可能であり、変調速度とプロセスに応じて最適なデバイス構造を用いた。

本素子から得られた発光スペクトルの例を図2に示す。このスペクトルは、InGaAs検出器を用いて近赤外領域で測定した結果であるが、黒体放射特有のブロードな連続スペクトルを有する発光が得られた。また、このスペクトルを黒体放射の理論式であるプランク則を用いてフィッティングしたところ、実験結果を説明することが可能であり、得られた発光が黒体放射由来であることが明らかとなった。これらの結果より、本発光素子は、赤外領域全般での発光スペクトルを有する赤外光源として利用可能であることが示された。

本素子からの発光をカメラで観測した結果を図3に示

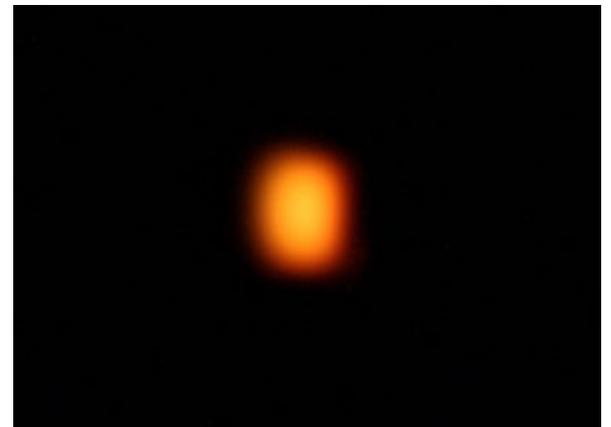
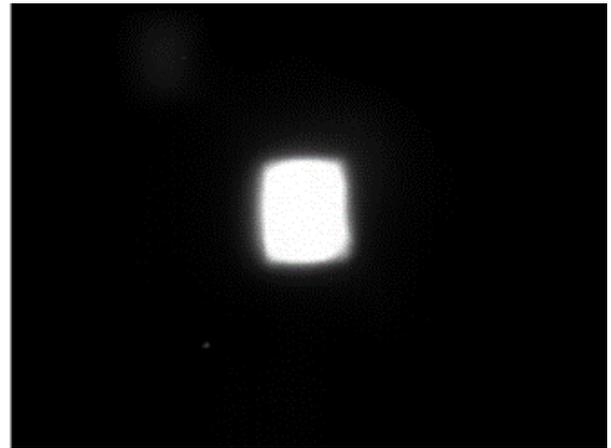


図3 上図:グラフェン黒体放射発光素子から得られた発光の赤外カメラ像。下図:同様の素子から得られた発光の可視カメラ像。

す。図3上図は、InGaAs近赤外カメラで観測した結果であるが、図2の発光スペクトルと同様に、近赤外領域で高輝度な発光を得ることに成功した。さらに、この発光素子を可視光領域で測定可能なSi検出器による可視カメラで観測した結果を図3下図に示す。可視カメラ像でも、明瞭な発光を観測することに成功し、本素子では、グラフェンから直接、可視～赤外領域にかけた発光が得られていることを観測した。

また、本素子の高輝度化についても検討した。これまでの我々の研究で、グラフェンを用いた黒体放射発光素子に関する研究を報告するとともに、その発光メカニズムについて、詳細に検討してきた。この研究では、シリコン上に形成されたグラフェンを用いることで、通常の金属フィラメントによる黒体放射と比べて6~7桁以上も早い1~10GHzの高速変調性が得られることを実験的・理論的に初めて明らかにし、Nature Communications誌に掲載された。ここでは、その高速変調発光のメカニズムを詳細に調べた結果、グラフェンと基板間でダイレクトに遠隔で作用する量子的な新しい熱輸送が発光特性を支配していることを

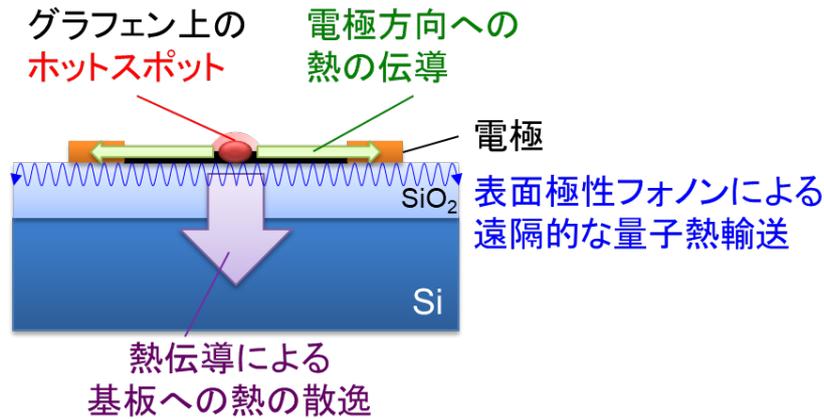


図4 グラフェン黒体放射発光素子で発現する熱輸送モデル

明らかにした。図4にその熱輸送モデルの模式図を示すが、通常の古典的な熱輸送として電極方向や基板方向への熱輸送があるが、それに加えて、シリコンウェハー上でのナノカーボン材料では、極性基板である SiO₂ の表面に発生する表面極性フォノンによる量子的な熱輸送が重要な役割を果たすことが明らかになった。この量子的な熱輸送は、グラフェン-基板間での遠隔でダイレクトな熱輸送であることから、基板が重要な役割を果たすことが示された。このことは、グラフェン-基板間の熱輸送をコントロールすることで、発光素子の性能を制御可能であることを示しており、これを用いた発光素子の高性能化が可能であることを示した。

また、発光素子の高輝度化に関しては、グラフェン1層あたり 2.3%の光を吸収することが明らかとなっていることから、層数を増やすことで発光素子の発光強度を増加させることが可能であることが示された。また、吸収係数と放射率は、相関を持つ物理量であるが、グラフェンの放射率は、非常に広い波長領域で一定であることが知られており、広波長範囲での光源となることも明らかなることから、可視~赤外での光源として期待される。

(2) 半導体 CNT 薄膜を用いた EL 発光素子開発

本研究では、グラフェンの黒体放射発光素子に加えて、半導体型 CNT のエレクトロルミネッセンス (EL) を利用した光源の開発も行った。CNT には金属と半導体が存在しており、作り分けはできないが、近年の技術の進展により半導体 CNT と金属 CNT の分離技術が確立し、半導体 CNT を生成分離したものを購入できるようになってきた。ここでは、半導体リッチな単層 CNT の分散液をシリコン基板上に滴下し、スピコートすることで、シリコンチップ上に CNT 薄膜を形成した。図5に示すように、CNT 薄膜の両側にチャンネル長 500 nm で Pd 電極を形成し、電圧を印加させることにより、半導体型 CNT 特有の EL 発光が得られた。発光波長は、1~2 μm 帯を中心とする近赤外領域で得られたことから、得られた発光素子は、シリコンチップ上に集積化可能な近赤外光源として利用可能であることが明らかとなった。

この発光素子からの発光は、過去に報告されてきた CNT 一本による EL と比べると、本研究では薄膜状にすることによって大幅な高輝度化に成功した。電流-電圧特性からは、低電圧下ではほとんどオーミックな特性が得られ、高電圧下では抵抗がやや減少する非線形な $I-V_{ds}$ カーブが見られた。ゲート電圧特性では電流が完全にはゼロにならないが、 $I-V_g$ カーブの形状から、この発光素子は p 型半導体の特性を持つことが明らかになった。さらに、この発光素子からの発光スペクトルは、薄膜に含まれる CNT のカイラリティに依存したピーク形状を有しており、このことから、この発光が黒体放射ではなく EL 発光であることが分かった。

また、フォトルミネッセンス (PL) 及び吸収スペクトルと比較すると、EL スペクトルは約 0.2 eV のレッドシフトが観測された。このレッドシフトより、今回得られた発

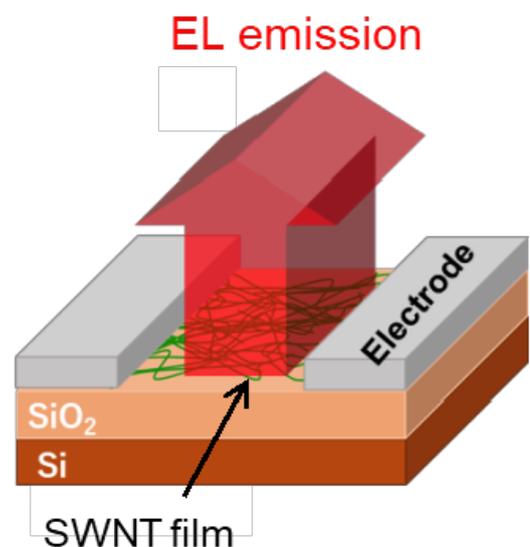


図5 半導体 CNT 薄膜による EL 発光素子の概念図。

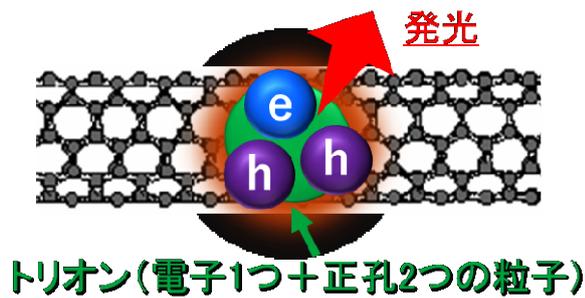


図6 トリオンからの EL 発光の模式図。

光は、通常の CNT からの発光で知られている励起子からの発光ではなく、図6に示すように、電子と正孔が結合した励起子にさらにもう一つ正孔が結合してより安定化したトリオンからの発光であることが明らかとなった。発光強度の電圧依存性からは、印加電圧の増加に伴って、発光強度も指数関数的に増加することが明らかとなった。

さらに、作製した EL 発光素子に対して ns オーダーの矩形パルス電圧を印加し、時間分解測定により発光の応答速度を調べたところ、図7に示すような高速な発光が確認された。得られた発光の時間応答波形に対して、理論的なフィッティングを施すことにより、この発光の応答時間が 140ps 程度であることが明らかとなった。この値は、測定器のジッター100ps 程度と同じオーダーのため、発光応答が 140ps よりも短いことを示した。EL によるトリオンの時間分解測定は世界でも初の試みであり、この結果から、理論的に数 GHz オーダーの高速変調が可能であることを世界に先駆けて明らかにした。実際、本研究では、120ps のパルス発光と、1GHz の高速直接変調を実現し、グラフェンや CNT の黒体放射発光素子と同等の高速応答性を有することが明らかとなった。得られた EL 素子は、波長 1~2 μm 帯での近赤外領域で発光することから、近赤外領域における赤外光源として利用可能である。また、EL 発光素子は、黒体放射光源よりも量子効率が高いことが期待されることから、低消費電力の光源として期待され、小型チップへの応用も期待される。

3. まとめと今後の展望

以上に示すように、グラフェンを用いた発光素子の特性や高性能化に関する検討と半導体 CNT 薄膜を用いた EL 発光素子の開発や評価を中心に進めた。グラフェン発光素子では、その作製プロセス、発光メカニズム、高輝度化の手法を構築した。CNT による EL 発光素子では、発光素子開発に加えて、その発光メカニズム解明や高速発光について明らかにした。

戦略的シーズ育成事業開始直前には、我々が開発したグラフェンを用いた発光素子に関する研究成果が「Nature Communications」に掲載されたが、その後も発光素子関連

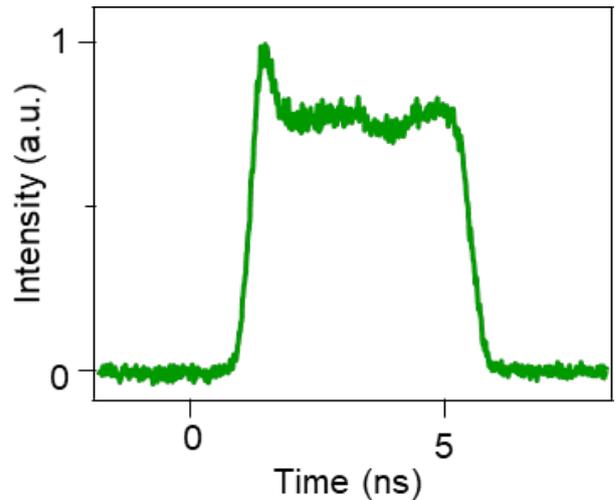


図7 EL 発光の時間分解測定結果。

で論文を投稿中であるとともに、国内で最も有名な「応用物理学会」からは、グラフェン光源で受賞1件、CNT 光源で受賞1件の計2件の受賞を受け、専門家からも高い評価を得てきた。今後は、引き続きオリジナリティーの高い独自のナノカーボン光源開発を進めるとともに、その高性能化や実用化技術を構築していく。

業 績

【原著論文】

1. H. Takahashi, Y. Suzuki, N. Yoshida, K. Nakagawa and H. Maki, Trion-based High-speed Electroluminescence from Semiconducting Carbon Nanotube Films, ACS Applied Electronic Materials, Submitted.

【口頭発表】

1. Yusuke Fukazawa, Yusuke Miyoshi, Yuya Amasaka, Robin Reckmann, Tomoya Yokoi, Kazuki Ishida, Kenji Kawahara, Hiroki Ago and Hideyuki Maki
High-Speed and integrated graphene blackbody emitters
7th Workshop on Nanotube Optics and Nanospectroscopy (WONTON 2018), 2019年7月, 神奈川
2. Hideyuki Maki and Yusuke Fukazawa
High-Speed and on-Chip Blackbody Emitters based on nanocarbon materials
19th International Conference on Science and Application of Nanotube and Low-dimensional Materials (NT18), 2019年7月, 中国
3. 中川鉄馬, 深澤佑介, 三好勇輔, 天坂裕也, ロビンレックマン, 横井智哉, 河原憲治, 吾郷 浩樹, 牧英之
超高速 Si チップ上のグラフェン黒体放射発光”, 第 56 回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 2019年3月, 東京
4. 深澤佑介, 三好勇輔, 中川鉄馬, 天坂裕也, ロビンレックマン, 横井智哉, 河原憲治, 吾郷 浩樹, 牧英之
Si チップ上での高速・高集積グラフェン黒体放射発光素子 (第 45 回応用物理学会講演奨励賞)
2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月, 東京
5. 高橋英統, 鈴木裕司, 吉田識人, 中川鉄馬, 牧英之
トリオン発光によるカーボンナノチューブ薄膜高速 EL 素子 (第 66 回応用物理学会春季学術講演会 Poster Award)
2019 年第 66 回応用物理学会春季学術講演会, 2019 年 3 月, 東京

【特許】

- (1) 国内特許出願 2 件 (出願準備中)
- (2) 国外特許出願 2 件 (出願準備中)