研究報告 2020 (KISTEC Annual Research Report, 2020)

【研究開発部】

# 戦略的研究シーズ育成事業

# 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といったナノカーボン材料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、従来のマクロな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の原理実証を行うとともに、分析装置に最適化し たナノカーボン光源の開発も行う。また、これらの技術を融合して、新規分析装置のプロトタイプ開発ま で進めて、ナノカーボン光源の優れた特性を生かした新しい分析装置の基盤技術を構築する。これにより、 現在の分析装置では達成できない高い空間分解能や時間分解能を有する新たな分析装置システムの実現を 目指すとともに、本技術を広い分野で応用することを目指す。プロジェクト2年目となる令和元年度は、 高空間分解能分析に向けた超小型グラフェン発光素子の開発と、従来に比べて少ない工程で安価に量産可 能なグラフェン作製法として、多結晶グラフェンを固体炭素源からシリコン基板上に直接パターニング成 長させる方法の開発の開発とその黒体放射発光素子応用に成功した。

#### 1. 研究目的

カーボンナノチューブやグラフェンといったナノカー ボン材料を用いたナノカーボン光源は、シリコン基板上に 集積可能な、超小型で超高速な光源として期待されている。 これまでに我々は、カーボンナノチューブやグラフェンを 用いた超小型黒体放射発光素子の作製や、これらの超高速 変調メカニズムの起因の解明に成功した。本戦略シーズ育 成事業においては、研究代表者が開発してきたナノカーボ ン発光素子を用いて、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。さらに、 実用化も視野に、ナノカーボン発光素子の量産技術の構築 やさらにオリジナリティの高い新たなナノカーボン光源 の開発も平行して進める。プロジェクト2年目となる令和 元年度は、高空間分解能分析に向けた超小型グラフェン発 光素子の開発と、従来に比べて少ない工程で安価に量産可 能なグラフェン作製法として、多結晶グラフェンを固体炭 素源からシリコン基板上に直接パターニング成長させる 方法の開発の開発とその黒体放射発光素子応用に成功し た。

#### 2. 研究成果

(1) 高空間分解能分析に向けた超小型グラフェン発光素 子の開発

グラフェンへの通電加熱による発光デバイスであるグ ラフェン発光素子は、(i) 黒体放射によるブロードな赤外 発光が得られる、(ii) 微細加工技術による超小型化・高集 積化などの加工が可能、(iii) シリコン基板上に安価に作製 が可能、(iv) 100 ps 未満の応答速度(周波数 10 GHz)で直 接変調可能なことから、赤外領域における新規光源として 期待されている(戦略的研究シーズ育成事業開始前に Nature Communications 誌に掲載)。

本研究では、従来の分析装置の空間分解能を大きく上回 る高分解能な分析装置を開発することから、超小型のグラ フェン発光素子の開発に着手した。そこで、従来のグラフ エン発光素子の約10分の1のサイズとなる1µm角の超 小型グラフェン発光素子の作製を試みた。作製した超小型 グラフェン発光素子の光学顕微鏡像と赤外カメラ像をそ れぞれ、図1に示す。



図 1 1 µm 角の超小型グラフェン発光素子の光学顕微鏡像(a) と赤外カメラ像(b)。

図1(a) に示すように、従来と同等な方法で、1µm 角の超小型グラフェン発光素子の作製が可能なことが明らかとなった。また、図1(b) に示すように、2つの電極間のグラフェン領域に高く局在した高輝度発光の観察に成功した。これから、従来の分析装置を上回る高空間分解分析装置に必要な光源が、作製可能なことが明らかとなった。

(2) 多結晶グラフェンを固体炭素源からシリコン基板上 に直接成長させる方法の開発

一般に、グラフェンは、機械的剥離法または化学気相成 長(CVD)法により得られる。機械的剥離法では、グラフ ェンを高配向性熱分解グラファイトから機械的に剥離し、 シリコン基板に転写する。この簡単な方法で得られたグラ フェンは、高い結晶性を示すが、グラフェンの転写位置、 サイズ、形状、および層数を制御することは不可能であり、 実際の応用および集積化には不適である。一方、CVD法 では、CH4などの炭化水素ガスとCu単結晶などの金属触 媒基板を高温で化学反応させてグラフェンを合成する。こ の方法で得られたグラフェンは、大面積かつ均一であるが、 グラフェンを導電性金属触媒基板からシリコン基板に転 写するために、追加の処理ステップが必要となる。上記い ずれの方法にもシリコン基板への転写のプロセスが必要 であるが、これこそがグラフェン発光素子の量産化を阻む 大きな原因となっている。本研究で開発する分析装置の実 用化では、分析装置自体の開発に加えて、量産化可能な発 光素子開発が研究成功のキーテクノロジーの一つである。

そこで、多結晶グラフェンを固体炭素源からシリコン基 板上に直接させる方法 (図 2) を開発した。



図2 多結晶グラフェンを固体炭素源からシリコン基板上に直接 成長させる方法。リソグラフィーによりNiとa-Cをあらかじめ パターニングしておくことにより、グラフェンを任意のサイズ・ 大きさで、任意の位置に直接パターニング成長させることができ る。本図は著作権者である Royal Society of Chemistry の許可 のもとに掲載した。

本手法は、(a) 真空蒸着、(b) 急速熱アニール、(c) 金属 触媒エッチングの3つのステップから構成される。(a) 真 空蒸着では、金属触媒及び固体炭素源として用いる Ni と a-C を真空蒸着により成膜する。ここで、a-C に比べ Ni の方がシリコン基板との接着が強いため、薄い Ni (5 nm) をシリコン基板上に堆積させた。(b) 急速熱アニールでは、 原材料を成膜した基板を急速熱アニール炉に導入し、250 PaのAr雰囲気下で急速昇温(+15℃/s)・急速降温(-1℃/s)、 及び高温での熱処理(1100℃、2分間)を行う。急速熱 アニール炉は、CVD 法で一般的に用いられる電気炉に比 べ温度の高速かつ正確な制御が可能なため、短時間でグラ フェンの合成が再現性高く可能である。(c) 金属触媒エッ チングでは、急速熱アニールによりグラフェンが合成され た基板を酸溶液(FeCl<sub>3</sub>(aq.))に浸漬させることにより、金 属触媒である Ni を溶解させ除去した。

本手法により成長させたグラフェンの光学顕微鏡像、ラ マンスペクトル、ラマンマッピングをそれぞれ、図3に示 す。



図 3 成長したグラフェンの光学顕微鏡像 (a)、ラマンスペクト ル (b)、ラマンマッピング (c)。本図は著作権者である Royal Society of Chemistryの許可のもとに掲載した。

図3(a) に示すように、基板全面を覆う大面積なグラフェ ンが明らかな欠陥やシワなしに成長したことが分かる。ま た、図3(b) に示すように、グラフェンのDバンド、Gバ ンド及び2Dバンドに起因するラマンピークがそれぞれ、 1346 cm<sup>-1</sup>、1584 cm<sup>-1</sup>、2691 cm<sup>-1</sup>に観測され、2Dバンドと Gバンドの強度比(*I*<sub>2D</sub>/*I*<sub>G</sub>=0.757)及びDバンドの存在から、 成長したグラフェンは数層の多結晶グラフェンであるこ とが明らかとなった。また、図3(c) に示すラマンマッピ ングにおいて、それぞれのラマンバンドの強度がグラフェ ン領域内でほぼ同じであることから、成長したグラフェン が均一であることが明らかとなった。

金属触媒エッチング前後の SEM 像、EDX 結果、XRD 結果をそれぞれ、図4に示す。



図 4 金属触媒エッチング前後の成長したグラフェンの SEM 像 (a, c)、EDX 結果 (b, d)、XRD 結果 (e)。EDX 結果から、金属触 媒エッチング前 (後)の C、O、Si、及び Ni 原子数の割合(%)は、 それぞれ、3.43 (1.93)、28.44 (28.22)、65.98 (69.81)、及び 1.28 (0.04) であった。本図は著作権者である Royal Society of Chemistry の許可のもとに掲載した。

図4(a) に示すように、金属触媒エッチング前のグラフ エン表面に多数の球形の粒子が観察された。図4(b) から 分かるように、これらの粒子は、Ni や Ne 不純物を含むこ とが明らかとなった。一方、図 4 (c)、(d) から、金属触媒 エッチングにより、これら粒子の除去に成功し、残留 Ni がほとんど存在しないことが明らかとなった。(これは、 図 4 (e) において、Ni (111) に起因する 2*θ*=44.6 deg のピー クが金属触媒エッチングにより完全に消失したことから も分かる。)一方、図 4 (e) において、ニッケルカーバイ ド Ni<sub>3</sub>C の (110) 及び (202) に起因する 2*θ*=40.1 deg、48.0 deg のピークが金属触媒エッチングにより不変であること から、副生成物として同時に生成する Ni<sub>3</sub>C は FeCl<sub>3</sub> (aq.) により除去不能であることが明らかとなった。しかし、 EDX 結果から、Ni 原子の割合は少ないと考えられ、後述 の (4) に示すように、表面に Ni<sub>3</sub>C が残留していても、黒 体放射発光素子応用は可能であるため、大きな問題はない と考えた。

(3) 多結晶グラフェンを固体炭素源からシリコン基板上 に任意のサイズ・大きさで、任意の位置に直接パターニン グ成長させる方法の開発

(2) で述べたように、多結晶グラフェンを固体炭素源か らシリコン基板上に直接成長させる方法の開発に成功し た。さらに、本研究では、従来必須なプロセスであったグ ラフェン成形のためのドライエッチングが不要で、任意の サイズ・大きさで、任意の位置に直接パターニング成長さ せる方法の開発も進めた。ここでは、図2に示すように、 リソグラフィーにより Ni と a-C をあらかじめパターニン グしておくことにより、任意のサイズ・大きさで、任意の 位置に直接パターニング成長させることを目指した。

本手法により成長させたグラフェンの光学顕微鏡像、ラ マンスペクトル、ラマンマッピング、金属触媒エッチング 後の SEM 像、EDX 結果をそれぞれ、図5に示す。

図5(a) に示すように、任意のサイズ・形状を有するグ ラフェンを、シリコン上に直接パターニング成長すること に成功した。非常に大きなパターンにおいても、明確な欠 陥やシワなしに成長していることや、正方形・長方形とい った単純な形状のみならず、渦巻き状などの複雑な形状も 再現性高く成長できることが分かる。さらに、作製できる グラフェンの最小線幅は少なくとも5 µm 以下であること が明らかとなった。また、図5(b)に示すように、グラフ ェンの D バンド、G バンド及び 2D バンドに起因するラマ ンピークがそれぞれ、1348 cm<sup>-1</sup>、1588 cm<sup>-1</sup>、2695 cm<sup>-1</sup>に 観測され、2DバンドとGバンドの強度比 (I2D/IG=0.953) 及 び D バンドの存在から、成長したグラフェンは二層の多 結晶グラフェンであることが明らかとなった。また、図4 (c) に示すラマンマッピングにおいて、それぞれのラマン バンドの強度がグラフェン領域内でほぼ同じであること から、成長したグラフェンが均一であることが明らかとな った。また、図5(d)及び5(e)から、球形のNi粒子は、 酸処理により除去されており、残留 Ni がほとんど存在し ないことが明らかとなった。



図5 成長した直接パターニンググラフェンの光学顕微鏡像 (a)、 ラマンスペクトル (b)、ラマンマッピング (c)、金属触媒エッチン グ後の SEM 像 (d)、EDX 結果 (e)。EDX 結果から、C、O、Si、及 び Ni 原子数の割合 (%) は、それぞれ、2.44、28.69、68.86、及 び 0.02 であった。本図は著作権者である Royal Society of Chemistry の許可のもとに掲載した。

本手法により、急速熱アニールの前にあらかじめ、リソ グラフィーによる原材料のパターニングを行うだけで、基 板上に直接成長させるグラフェンのサイズ・形状、及び位 置を制御できる。そのため、本手法は、従来必須なプロセ スであったグラフェン成形のためのドライエッチングが 不要な点や、プロセスの複雑さ・ステップ数、及びコスト の削減の点で有利である。そのため、従来に比べて少ない 工程で安価に量産可能なグラフェン作製法として、(3) に 後述する黒体放射発光素子応用のみならず、検出素子など の他の光電子デバイスや、トランジスタ・センサ・回路と いった電子デバイスへの応用も期待される。

(4) 多結晶直接パターニンググラフェンの黒体放射発光 素子応用

(2) 及び(3) で開発した直接パターニンググラフェン の発光素子応用可能性を評価するため、ソース及びドレイ ン電極として Pd (145 nm)/Cr (5 nm)を真空蒸着によりグ ラフェン上に堆積することにより、発光素子化した。その 発光素子の光学顕微鏡像、電流の DC バイアス依存性 (*I-V*<sub>ds</sub>曲線)、赤外発光像、発光スペクトルをそれぞれ、図 6 に示す。



図6 直接パターニンググラフェン発光素子の光学顕微鏡像 (a)、 *I-V*<sub>ds</sub> 曲線(b)、赤外発光像 (*V*<sub>ds</sub>=9V) (c)、発光スペクトル (d)。本 図は著作権者である Royal Society of Chemistry の許可のもと に掲載した。

図 6(a) に示すように、5 × 5 µm<sup>2</sup>のサイズの正方形の 発光部を持つ発光素子を作製した。図6(b)に示すように、 I-V<sub>ds</sub>曲線は、測定した V<sub>ds</sub>範囲内においてほぼオーミック な挙動を示すことが明らかとなり、Vds=9 Vにおける抵抗 値は8914Ωであった。また、図6(c)に示すように、2つ の電極間の直接パターニンググラフェン領域に高く局在 した高輝度発光の観察に成功した。また、図6(d) に示す ように、近赤外領域のブロードな発光スペクトルは、 Planck の法則でフィッティングすることが可能なことか ら、直接パターニンググラフェンからの発光は、ジュール 加熱による黒体放射であることが明らかとなった。Planck の法則でフィッティングすることにより推定されたグラ フェンの温度は、Vds=8 V、8.5 V、9 V において、それぞ れ、748 K, 819 K、920 K であった。以上の結果は、直接 パターニンググラフェンのような多結晶グラフェンであ っても、機械的剥離法や CVD 法によって得られる高結晶 性グラフェンに基づく発光デバイスと同様に動作するこ とを示している。

以上に示すように、本研究事業で最も重要となる発光素 子の量産化でブレイクスルーとなる技術を獲得したこと から、計画以上のペースで量産化技術の確立に成功し、本 事業の分析装置開発を産業的に実用化する目途をつける ことに成功した。なお、これらの研究に関する成果を元に 特許申請を行った。また、本研究成果は RSC Advances 誌 に掲載された (業績の【原著論文】の 1.)。

#### 3. まとめと今後の展望

以上に示すように、令和元年度は、高空間分解能分析に 向けた超小型グラフェン発光素子の開発と、従来に比べて 少ない工程で安価に量産可能なグラフェン作製法として、 多結晶グラフェンを固体炭素源からシリコン基板上に直 接パターニング成長させる方法の開発とその黒体放射発 光素子応用に成功した。

今後は、新規分析装置に最適なナノカーボン光源の開発

を更に進め、ナノカーボン光源による超高分解分析技術の 原理実証を世界に先駆けて達成する。とくに、これまで研 究代表者が開発してきたナノカーボン光源を用いた分析 技術を、光学系や測定プログラムなどの測定系構築を進め ることにより更に発展させ、局所分析および超高分解分析 を実証する。

一方、開発した新規分析装置の実用化を可能とする量産型のナノカーボン光源も開発する。既に、多結晶グラフェンを固体炭素源からシリコン基板上に直接パターニング成長させる方法の開発とその黒体放射発光素子応用に成功したことから、これを更に発展させ、分析に適した構造を持つ量産型のナノカーボン光源の開発も進める。

## 【原著論文】

- K. Nakagawa, H. Takahashi, Y. Shimura, H. Maki, A light emitter based on practicable and mass-producible polycrystalline graphene patterned directly on silicon substrates from a solid-state carbon source, RSC Advances, 9, 37906-37910 (2019).
- R. Kawabe, H. Takaki, T. Ibi, Y. Maeda, K. Nakagawa, H. Maki, Pure and Efficient Single-Photon Sources by Shortening and Functionalizing Air-Suspended Carbon Nanotubes, ACS Appl. Nano Mater., 3, 682 (2020).

#### 【総説】

 牧英之、中川鉄馬、髙橋英統、ナノカーボン発光素 子の開発とその応用展開、固体物理、54,315 (2019).

## 【口頭発表】

(口頭発表・国内)

- 《招待有り》牧英之,"ナノカーボン光電子デバイス 開発",二次元材料に関する第3回 KOINE ミーティ ング,2019年7月12日,九州大.
- 牧英之,高橋英統,志村惟,深澤佑介,三好勇輔, 河原憲治,吾郷浩樹,中川鉄馬,"ナノカーボン材料 を用いたシリコンチップ上高集積光源開発",第46 回炭素材料学会年会,2019年11月28日,岡山大.
- 牧英之, "低次元材料成長を用いた量子デバイス開発", スピントロニクス学術基盤と連携ネットワーク 拠点 Spin Research Network of Japan 【Spin-RNJ】2019 年度(令和元年度)年次報告会, 2019年12月9日, 大阪大.
- 《招待有り》牧英之,"ナノカーボン材料を用いた光 電子デバイス開発",東北大学電気通信研究所共同プ ロジェクト研究会,2020年2月19日,東北大.
- 5. 《招待有り、シンポジウム》牧英之,"ナノカーボン 材料を用いたチップ上光電子デバイス開発",第67 回応用物理学会春季学術講演会,2020年3月13日, 上智大.

(口頭発表・国際)

 H. Takahashi, Y. Suzuki, N. Yoshida, K. Nakagawa and H. Maki, "Trion-Based High-Speed Electroluminescence Emitters with Carbon Nanotube Films", 32nd International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2019), October 31, 2019, International Conference Center Hiroshima (Japan).

 《招待有り》H. Maki, "Nanocarbon-based optoelectronic devices on silicon chips", The 4th Graphene Flagship EU-Japan Workshop on Graphene and related 2D materials, November 19, 2019, Palazzo della Carovana, Scuola Normale Superiore, Pisa (Italy).

(ポスター発表・国際)

業

績

 H. Takahashi, Y. Suzuki, N. Yoshida, K. Nakagawa and H. Maki, "Trion-based High-speed Carbon Nanotube Films Electroluminescence Emitters", Materials Research Meeting 2019 (MRM 2019), December 11, 2019, Yokohama Symposia.

(ポスター発表・国内)

- 高橋英統,鈴木祐司,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 57 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9月5日,名古屋大学.
- 中川鉄馬,高橋英統,志村惟,牧英之,"シリコン上 グラフェン黒体放射発光素子の発光特性",2019年第 80回応用物理学会秋季学術講演会,2019年9月21 日,北海道大学.
- 河部倫太郎,加藤浩太,中川鉄馬,牧英之,"ナノカ ーボン材料による量子デバイス開発",スピントロニ クス学術基盤と連携ネットワーク拠点 Spin Research Network of Japan [Spin-RNJ] 2019 年度(令和元年度) 年次報告会,2019 年 12 月 9 日,大阪大.
- 4. 志村惟,高橋英統,中川鉄馬,牧英之,"量子熱輸送 を用いたナノカーボン発光素子開発",スピントロニ クス学術基盤と連携ネットワーク拠点 Spin Research Network of Japan 【Spin-RNJ】2019 年度(令和元年度) 年次報告会,2019 年 12 月 9 日,大阪大.

#### 【特許】

(1) 国内特許出願 2件

(2) 国外特許出願 2件