

超高空間分解を実現するナノカーボン光分析装置

研究代表者：慶應義塾大学 牧 英之

【基本構想】

カーボンナノチューブやグラフェンを用いた光源は、超小型で超高速な光源をシリコンなどのあらゆるチップ上に集積化できることから、本光源を用いることで、従来の電球や半導体光源では実現できない新たな分析装置を開発することができる。本プロジェクトでは、ナノカーボン材料のナノ構造に注目し、従来の光分析での空間分解能の壁を打ち破る、全く新しい高空間分解能の光分析装置を開発する。このような全く新しい高分解能の光分析装置を実現することにより、従来の光分析装置では困難であった微小領域の分析や高分解能のイメージング装置を開発することが可能となることから、化学、物理、材料、バイオ領域といった幅広い分野で利用可能な新しい光分析技術を構築する。令和2年度は、シリコンチップ上に集積可能な高性能なナノカーボン光源の開発を進め、カーボンナノチューブを用いた電流注入型のEL発光素子開発、カーボンナノチューブとシリコン光デバイスを融合したチップ上の狭線幅赤外光源の開発、カーボンナノチューブ配向膜と黒体放射光源開発などに関する研究を進めた。これらの光源は、従来の電球などによる光源とは異なり、チップ上の光源として分析技術をはじめとする様々な分野への応用が期待される。

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、シリコン基板の上に集積可能な、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、これらの発光メカニズムの起因の解明に成功するなど、世界に先駆けてナノカーボン材料を用いた光源の開発に成功してきた。特に、ナノカーボン光源は、従来の半導体光源や電球などとは異なり、シリコンチップ上にダイレクトに集積できることから、従来の光源では実現できない新しい原理や構造の光デバイスやその応用を展開可能である。また、ナノカーボン光源は、最高で1GHz以上の超高速変調が可能であることが示されており、これは、従来の熱光源と比べて100万倍以上も高速であることから、従来の熱光源では実現できない新たな機能や原理による光デバイス応用が実現できる。本戦略シーズ育成事業においては、研究代表者が独自に開発してきたこれらの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。ここでは、新しい分析技術に最適化した構造や性能の光源開発を進めるとともに、それらの実用化も視野に入れ、ナノカーボン発光素子の量産技術の構築を行う。さらに、これまでのナノカーボン光源とは異なる、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ことで、全く新しい原理の分析応用を実現する光源技術の開発も進める。

本研究に関連し、これまでに我々は、様々なナノカーボン光源の開発やそのメカニズム解明に加えて、最近では、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にも成功してきた。さらに、光源の量産化に向けた研究としては、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成長法として、固体炭素源による多結晶グラフ

ェン成長に成功するとともに、それらをシリコン基板の上に直接パターニング成長させる方法の開発にも成功してきた。さらに、量産可能なグラフェンを用いた発光素子のデモンストレーションにも成功するなど、基礎研究から応用研究まで幅広く光源開発を進めてきた。これらの成果を踏まえ、令和2年度は、シリコンチップ上に集積可能な高性能なナノカーボン光源の開発を進め、カーボンナノチューブを用いた電流注入型のエレクトロルミネッセンス(EL)発光素子開発、カーボンナノチューブとシリコン光デバイスを融合したチップ上の狭線幅赤外光源の開発、カーボンナノチューブ配向膜と黒体放射光源開発などに関する研究を進めた。これらの成果に関して、下記に簡単に報告する。

2. 研究成果

(1)カーボンナノチューブを用いたEL発光素子開発

シリコン上にダイレクトに形成できる次世代の光素子用材料として、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に注目し、原子オーダーの低次元構造を利用して、通常の半導体光材料などでは見られない特異な物性や性質を用いた新しい赤外光源を開発する。ナノカーボン光源は、優れた加工性によってチップ上でも集積化も容易であることから、将来的には、従来の固体半導体光源では実現できない全く新しいデバイス応用を提案することを目指す。本研究では、一次元材料である半導体カーボンナノチューブに注目し、電流駆動が可能で赤外領域で発光するカーボンナノチューブEL発光素子開発を行った。

開発したカーボンナノチューブEL発光素子を図1に示す。半導体リッチのカーボンナノチューブを溶液に分散してスピコートすることによってカーボンナノチューブ薄膜を形成し、その両端に電極を形成するという簡単なプロセスでシリコンチップ上にEL発光素子を作製すること

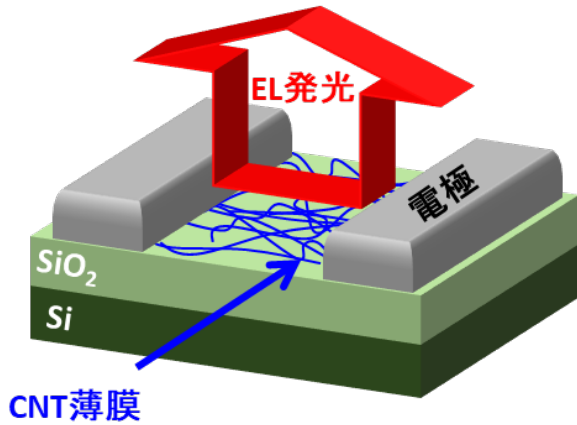


図1 半導体カーボンナノチューブを用いたEL発光素子の模式図。

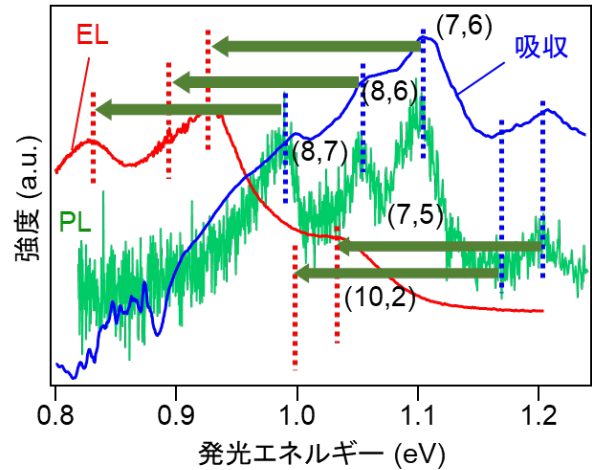


図3 EL発光・PL発光・吸収のスペクトルの比較。

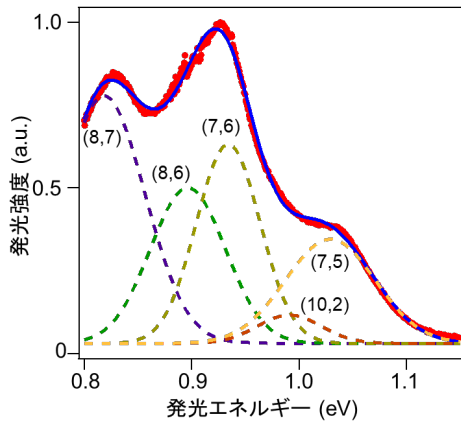


図2 得られたEL発光スペクトルと詳細なカイラリティーの同定。

ができる。このデバイスに電圧を印加することによって、カーボンナノチューブ内に電子と正孔が電気的に励起されて、発光させることができる。これまでのカーボンナノチューブEL発光素子の研究で、電子と正孔の励起機構としては、「電子・正孔注入励起」または「衝突励起」といった2つの励起機構が存在することが知られているが、我々が開発した発光素子では、得られた発光の発光スペクトル、発光強度や電流のバイアス電圧依存性、発光のカメラ像などから、「衝突励起」機構による励起であることが明らかとなった。

さらに我々は、詳細に発光スペクトルを解析したところ、一つの素子の発光から複数のピークのEL発光が得られることが明らかとなった(図2)。得られた複数のピークは、複数のカイラリティーによるものであることが予想されたが、本研究で用いたカーボンナノチューブに含有されるカイラリティーを詳細に調べるとともに、それらの情報を基にして、カイラリティーと得られる発光エネルギーを詳細に対応させて解析したところ、得られたEL発光には、主に(8,7)、(8,6)、(7,6)、(10,2)、(7,5)のカイラリティーのカーボンナノチューブからの発光が重ね合わさっていること

を明らかにし、これらの重ね合わせにより実験で得られる発光スペクトルが再現可能であることを示した。さらに、得られるEL発光スペクトルは、従来報告されていたPL発光スペクトルや吸収スペクトルとは異なっていることが分かっており、およそ0.2eV程度のシフトがあると予想されていたが、本研究では、図3に示すように、カイラリティーが詳しく同定されたELスペクトルを用いて、同じくカイラリティーが同定されたPLスペクトルや吸収スペクトルと比較することで、それぞれのカイラリティーの発光がどの程度シフトしているのかを詳細に解析した。その結果、PLと吸収のスペクトル間では、それぞれのカイラリティーに対応した発光・吸収ピークが完全に一致していることが明らかとなり、従来知られているようにこれらが「励起子」に起因した発光・吸収であることが示された一方、EL発光に関しては、全てのカイラリティーのピークが全て同程度にシフトしていることが明瞭に示された。詳細な解析の結果、それぞれのカイラリティーによってシフト量は若干異なるものの、全てにピークが約150meV程度のエネルギーシフトしていることが明らかとなった。このエネルギーシフトの観測により、我々が開発したEL発光素子では、従来知られている励起子からの発光とは異なる機構での発光が得られていることが明らかとなった。詳細な解析の結果、このEL発光は、励起子に対してさらにもう一つ正孔が結合した「トリオン」による発光であることが明らかとなった。

従来報告されたトリオンからの発光としては、PL発光やEL発光のものが報告されてきたが、いずれも、大きなゲート電界を印加して、高密度な正孔を発生させることによって、励起子よりもトリオンの生成を安定化させることによってトリオンを生成して発光を得ていた。一方、我々が開発したデバイスからのトリオン発光では、ゲート電圧を一切印加することなく、トリオンからの発光を得ることに成功しており、従来のゲート電界によらないトリオン生成メカニズムの解明が必要となる。そこで、本発光素子の電気特性や発光特性を踏まえて、トリオンの生成機構と発

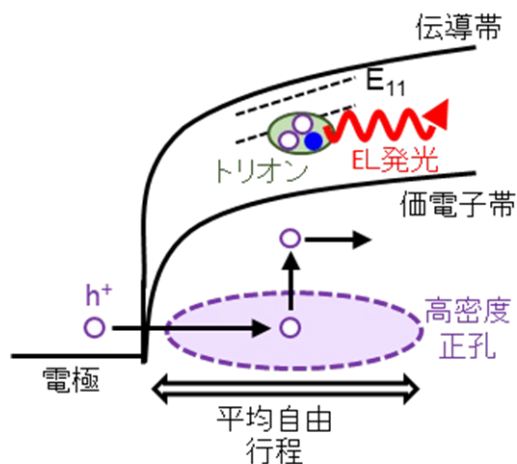


図4 トリオン発生と発光機構。

光機構について詳細に解析した。その結果、図4に示すように、電極-カーボンナノチューブ界面に生じるショットキーバリアに起因して、電極から高効率に正孔が注入されて、電極界面付近のカーボンナノチューブ内に高密度な正孔が生成されると同時に、ショットキーバリアに伴うバンドの曲がりに起因して注入された正孔は加速されることから、加速された正孔の運動エネルギーによって励起子をダイレクトに励起する衝突励起機構が関与していることが明らかとなった。その結果、衝突励起機構により高効率に励起子が生成されると同時に、その領域付近では高い正孔密度も同時に実現していることから、従来のゲート電界によるトリオン生成と同様にトリオン生成と発光が実現していることが示された。これより、本デバイスは、従来必要とされるゲート電界を必要とせずにトリオン発光が得られるため、より簡易的にトリオンを得る優れた手法となることが示され、新たなトリオン発生法と赤外領域での発光素子開発手法となることを示した。本研究内容と技術に関しては、Journal of Applied Physics 誌に掲載された。

(2) シリコンチップ上での高効率・狭線幅カーボンナノチューブ発光素子の作製

現在、半導体を用いた赤外領域での発光素子の材料としては、GaAs系、InP系やそれらの混晶などの化合物半導体を用いられているが、pn接合などの素子作製プロセスが複雑であることや素子サイズが大きいといった課題が挙げられ、さらにシリコンとの親和性が悪く基板上に直接成長が困難といった大きな欠点がある。そこで、化合物半導体になる新たな赤外領域での発光材料としてカーボンナノチューブが報告されている。

半導体カーボンナノチューブは直接遷移型のバンドギャップを有しているとともに、室温において近赤外発光が得られる。また、シリコン基板への直接成長が可能でナノスケールの材料であることから、シリコンチップ上での光デバイスとの相性が良いといった特徴がある。特に、近

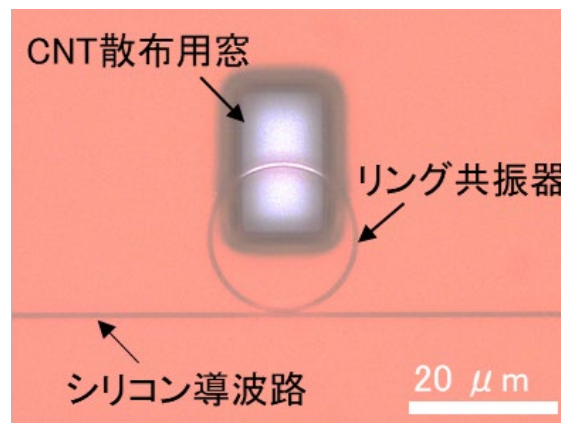


図5 実際に作製したシリコンフォトニクス素子。

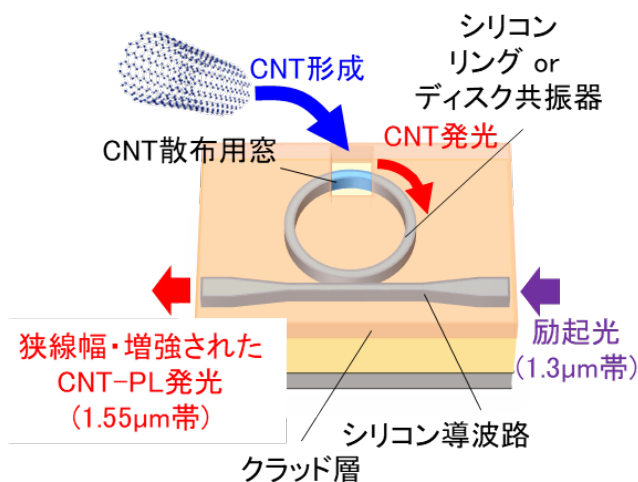


図6 シリコンフォトニクス上 CNT 光デバイスの模式図。

年、シリコンフォトニクスなどの高集積なシリコン光デバイスが注目されているが、このようなシリコンフォトニクスデバイスでは、通信波長でも使われる波長 1.3μm 以上の近赤外光を用いるの必要があり、このような波長で発光可能なカーボンナノチューブとは極めて相性が良い。そのため、近年になり、カーボンナノチューブとシリコンフォトニクスを融合した光デバイスの報告が増えており、例えば、カーボンナノチューブの発光をシリコン光導波路で伝搬した研究や、シリコンフォトニック結晶やリング共振器などの共振器と結合させた研究も報告され、それらを用いて狭線化された発光を得る研究も報告されてきている。しかし、これらの先行研究においては、共振器とカーボンナノチューブが結合はしているものの、外部レーザー光源からの励起光入力やカーボンナノチューブ発光の取り出しは、シリコンチップ上面から顕微鏡を用いて行われることが殆どであり、励起光の入力と発光の取り出しを全てチップ上で行った例は殆ど報告されていない。将来的に、シリコンチップ上に集積化されたナノカーボンデバイスを実用化するためには、光の入出力全てをシリコンチップ上で行って、全てをチップ上に組み込む必要があり、励起から発

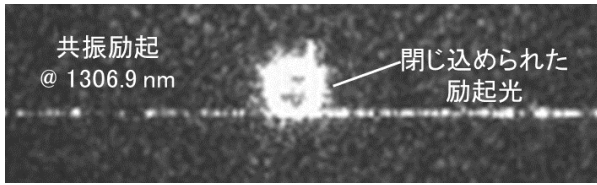


図7 励起光がリング共振器に閉じ込められた様子 (共振励起時の近赤外カメラ像)。

光取り出しをチップ上でインラインで行う技術の構築が望まれる。本研究では、SOI 基板上にシリコン導波路とリング共振器・ディスク共振器を作製し、近赤外領域のみで駆動し、インラインシステムで動作可能なカーボンナノチューブ赤外発光デバイスを開発した。

図5に作製したシリコンフォトニクスデバイスの光学顕微鏡像を示すが、幅440nmの直線シリコン導波路に対して、10または20 μm のリング共振器やディスク共振器を配置したシリコンフォトニクスデバイスを作製した。さらに、この共振器上の一部にカーボンナノチューブを局所的に散布するための窓を形成した。このようなシリコンフォトニクスデバイスに対して、カーボンナノチューブを散布することによって、共振器の一部にダイレクトにカーボンナノチューブを形成した。

このように作製したシリコンフォトニクス上カーボンナノチューブデバイスに対して、励起光として通信波長帯の波長1.3 μm の光をシリコン光導波路に入射する(図6)。この場合、図7で観測されるように、共振器の共振波長を満たす励起光がシリコン導波路を通じてインラインで共振器に入射され、励起光が共振器内に閉じ込められる。そのため、共振器に閉じ込められた励起光によってカーボンナノチューブが高効率で光励起することが可能となる。このようにして共振器に閉じ込められた励起光によって、カーボンナノチューブを高効率に励起した結果、カーボンナノチューブから1.55 μm 帯の近赤外領域において、増強されたPL発光を得ることに成功した。ここでは、カーボンナノチューブからのPL発光も共振器内で閉じ込められることから、共振波長を満たすPL発光のみがシリコン光導波路へ取り出される。狭線幅化された近赤外の発光は、共振器から導波路へ取り出されたのちに、チップ外へ導出できたことから、励起光だけではなくカーボンナノチューブからの発光もチップ上からインラインで取り出すことに成功した。

本素子によって得られたカーボンナノチューブの発光スペクトルを図8に示すが、この図には、励起光が共振器に共振した時のスペクトルに加えて、励起光の非共振時の発光スペクトルや、共振器外でのフォトルミネッセンススペクトルも示している。この結果より、励起光の非共振条件では全くカーボンナノチューブからの発光が全く得られないのに対して、共振条件では、非常に強く狭線幅の発光が得られることが明らかとなった。これは、励起光の非共振時では、リング共振器内に励起光が入り込めないため、

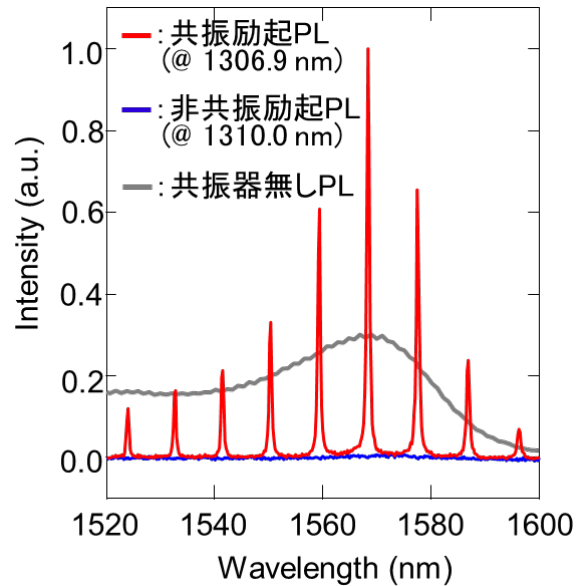


図8 リング共振器からの狭線幅 CNT-PL 発光のスペクトル。

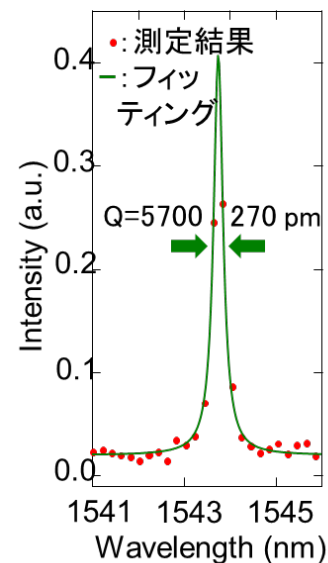


図9 ディスク共振器からの狭線幅発光。

カーボンナノチューブを励起することが出来ず、全く発光が得られないのに対して、励起光の共振時には、逆に励起光が強く共振器に閉じ込められることによって、高効率にカーボンナノチューブが励起されて、高輝度な発光が得られることを示している。また、共振時に得られた発光スペクトルは、励起光と同様に共振器内に閉じこめられることから、共振条件を満たす波長のみで極めて鋭い発光スペクトルを有しており、周期的に発光ピークを有する発光がインラインで取り出せることが明らかとなった。この発光スペクトルは、共振器が無い通常のPL発光と比べて、極めて細い線幅の発光が得られており、狭線幅の発光を得ることに成功した。さらに、共振器内外のPL発光強度の定量

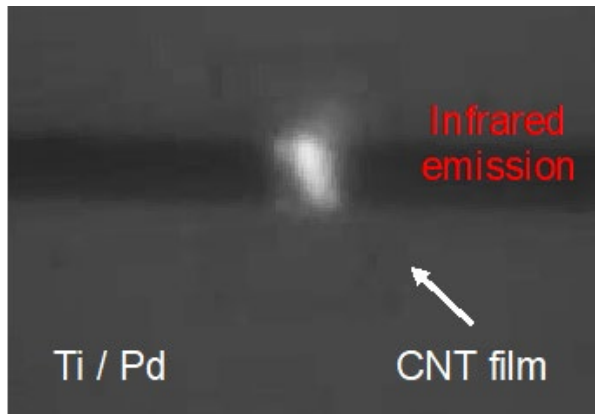


図 10 カーボンナノチューブ配向膜からの発光の様子。

的な実験を行った結果、共振器内の PL 発光は、共振器外と比べて 34 倍の発光増強が得られることも明らかとなった。また、上述のリング共振器に加えて、ディスク形状を有するディスク共振器を用いて同様の PL 発光測定を行った結果、さらなる狭線幅化に成功した。得られた狭線幅発光は、発光の線幅の指標となる Q 値 (Q 値が大きいほど狭線幅化している) を算出したところ、5700 という極めて高い Q 値が得られおり、実用的に重要となるインラインでのデバイスとしては、これまでで最も高い Q 値であった。このように、従来デバイスと比べて高品質な光デバ

イスをインライン動作で得られることが示されたことから、今後、本技術を用いたシリコンチップ上での赤外光源応用が進むと期待される。本研究と技術は、ACS Applied Nano Materials に掲載された。

(3) カーボンナノチューブ配向膜による赤外光源開発

これまでの研究では、黒体放射による赤外光源としては、主にグラフェンに注目して開発を進めてきたが、本研究では、カーボンナノチューブを用いた赤外光源開発も進めている。これまでに、従来のグラフェンと同様の高輝度な赤外発光が得られることを示しており(図 10)、今後、本素子を用いた機能的な赤外光源の開発を進める。

3. まとめと今後の展望

本研究プロジェクトでは、ナノカーボン光源を用いた分析技術構築に関する研究を進め、本稿では特に本技術の実現に重要となる赤外光源の開発や評価について示した。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、その後もナノカーボン光源に関する成果が得られており、論文誌にも掲載されて専門家からも高い評価を得ている。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. Hidenori Takahashi, Yuji Suzuki, Norito Yoshida, Kenta Nakagawa and Hideyuki Maki, High-speed electroluminescence from semiconducting carbon nanotube films, *Journal of Applied Physics*, **127**, 164301-164307 (2020).
2. Naoto Higuchi, Hiroto Niiyama, Kenta Nakagawa and Hideyuki Maki, Efficient and Narrow-Linewidth Photoluminescence Devices Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and Silicon Photonics, *ACS Applied Nano Materials*, **3**, 7678-7684 (2020).

【総説】

1. 牧英之, 中川鉄馬, ナノカーボン材料を用いた光電子デバイス開発, 炭素材料の研究開発動向 2021, 2021年6月発刊予定.

【口頭発表】

1. (招待講演) 牧英之, チップ上ナノカーボン光電子デバイス開発, 阪大 CSRN 第二回異分野研究交流会「半導体・ナノカーボン系」, 2020年8月28日, オンライン.
2. 中川鉄馬, 高橋英統, 志村惟, 牧英之, 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ンニング成長させる方法の開発とその発光素子化, 第81回応用物理学会秋季学術講演会, 2020年9月9日, オンライン.
3. (招待講演) 牧英之, シリコンチップ上でのナノカーボン光・電子デバイス開発, 第81回応用物理学会秋季学術講演会, 2020年9月10日, オンライン.
4. (招待講演) 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, Pre-KEIO TECHNO-MALL 2020 セミナーシリーズ (第3回), 2020年11月4日, オンライン.
5. (招待講演) 牧英之, ナノカーボン材料を用いた光電子デバイス開発, 第5回CPC研究会, 2020年11月9-13日, オンライン開催.
6. (招待講演) 牧英之, ナノカーボン材料によるチップ上光電子デバイス開発, グラフェンコンソーシアム, 2020年12月4日, オンライン開催.
7. 下村健太, 今井要, 川合暁, 橋本和樹, 井手口拓郎, 中川鉄馬, 牧英之, 非対称構造グラフェン光検出器開発とマクロ可視・赤外光検出, 第68回応用物理学会春季学術講演会, 2021年3月16日, オンライン.
8. 樋口直人, 新山央人, 中川鉄馬, 牧英之, 高効率・狭

線幅カーボンナノチューブ PL 発光素子, 第68回応用物理学会春季学術講演会, 2021年3月16日, オンライン.

9. Kenta Nakagawa, Hidenori Takahashi, Yui Shimura and Hideyuki Maki, A light emitter based on polycrystalline graphene patterned directly on silicon substrates from a solid-state carbon source, 2020 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2020年9月30日, On-line.
10. (招待講演) Hideyuki Maki, Yui Shimura and Kenta Nakagawa, Nanocarbon-based optoelectronic devices on silicon chips, The 7th International Symposium toward the Future of Advanced Researches in Shizuoka University (ISFAR-SU 2021), 2021年3月5日, On-line.

【特許】

- (1) 国内特許出願 2件
- (2) 国外特許出願 2件