

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3年度は、多層グラフェン光源チップによる新しい原理の赤外分析技術を開発し、グラフェン光源チップを用いたことで安価かつ小型な赤外分析を可能とするだけでなく、従来のフーリエ変換赤外線分光装置（FT-IR）の空間分解能や理論限界の「回折限界」を超える、極めて高い空間分解能の赤外イメージングを実現した。

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1 GHz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上に直接パターン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3年度は、多層グラフェン光源チップによる新しい原理の赤外分析技術を開発し、グラフェン光源チップを用いたことで安価かつ小型な赤外分析を可能とするだけでなく、従来のフーリエ変換赤外線分光装置（FTIR）の空間分解能や理論限界の「回折限界」（顕微鏡などにおいて、光の回折現象によって生じる空間分解能の理論限界。光の波長に比例することから、波長の長い赤外光では、回折限界によって空間分解能が下がる）を超える、極めて高い空間分解能の赤外イメージングを実現した。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) グラフェン光源による赤外分析技術

鉛筆の芯などの原料であるグラファイトの層はグラフェンと呼ばれ、本研究では、これが多層に積層した多層グラフェンを用いて赤外光源を作製している。ハロゲンランプなどの赤外光源と違い、半導体リソグラフィ技術を使って、シリコンや石英チップ上に高集積に作製することが可能である。今回、新たな赤外分析技術として、サブミクロンオーダーの超微小なグラフェン光源チップを開発するとともに、この光源を利用した新しい原理の赤外分析により、理論的な回折限界を超える高い空間分解能を有する赤外分析システムの開発に成功した（図1-3）。

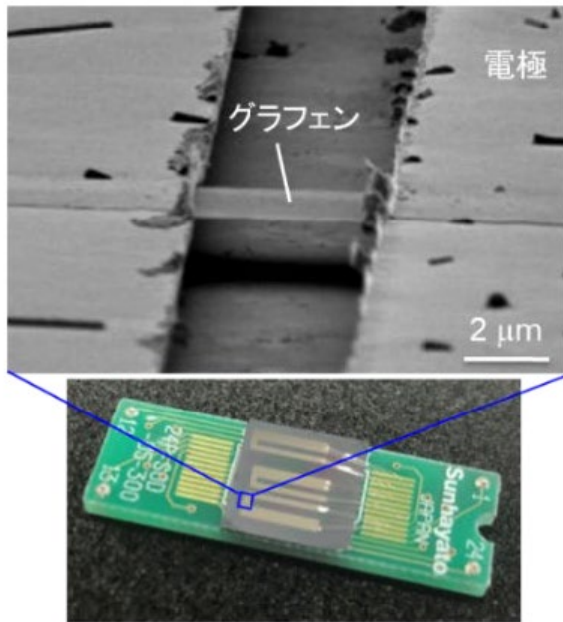


図 1: 開発したグラフェン光源チップ。本図は、American Chemical Socceitry からの承諾を得て転載した。

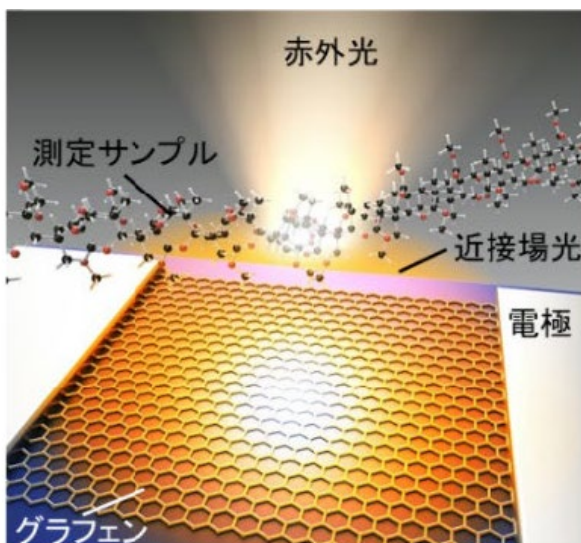


図 2: グラフェン光源チップを用いた赤外分析技術の概念図。本図は、American Chemical Socceitry からの承諾を得て転載した。

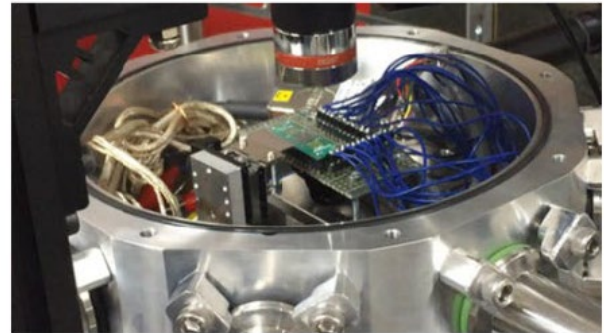
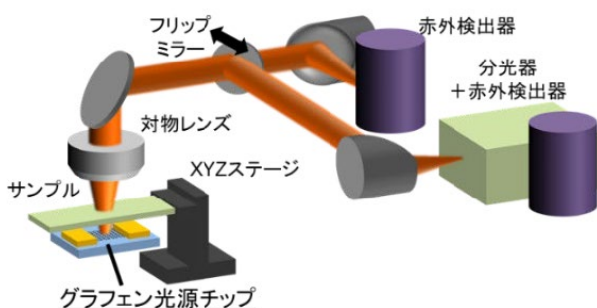


図 3: 開発した赤外分析装置。本図は、American Chemical Socceitry からの承諾を得て転載した。

(2) グラフェン光源を用いた赤外吸収スペクトル測定

グラフェン光源チップは、小型・高速・安価なチップ上の全く新しい赤外光源として、2018 年の Nature Communications 誌に掲載されるなど、本研究グループが独自に開発を続けている新しい赤外光源である。本研究では、最小で 500 nm 角の超小型なグラフェン光源チップを新たに開発した。さらに、この光源に対して測定サンプルを近接させることにより、微小なグラフェン光源チップからの赤外光を利用した新しい赤外分析システムを実現した。多層グラフェン光源は、従来の FTIR でも用いられている赤外熱光源と比べて数千倍も高速に直接変調が可能（1 秒間に 10 万回点滅が可能）なことから、本分析システムでは、グラフェン光源を変調させて赤外分析を行うことにより、高感度分析を実現した。これにより、グラフェン光源は、従来の赤外光源と比べて 100 万分の 1 程度の超微小な光源であるにもかかわらず、現行の FT-IR と同様の赤外分析が可能であることを示した（図 4）。

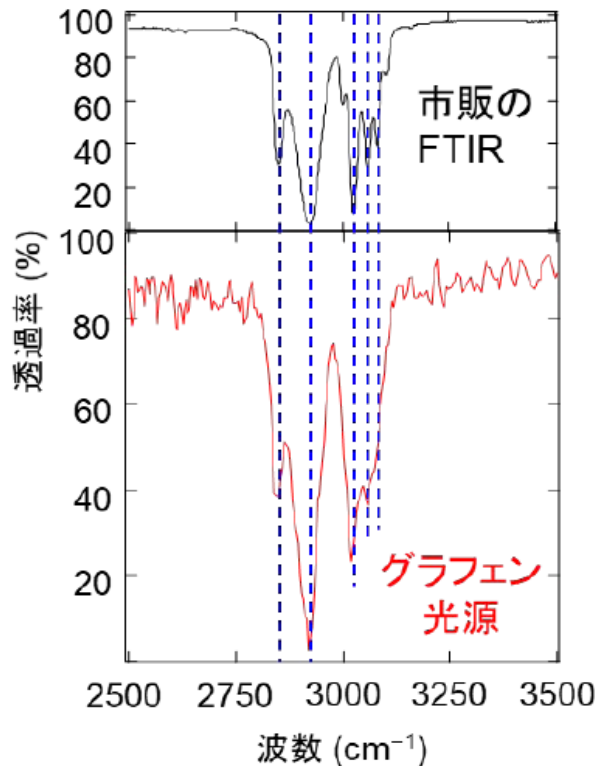


図 4：市販の FTIR とグラフェン光源を用いたポリスチレンの赤外吸収スペクトル測定。本図は、American Chemical Society から承諾を得て転載した。

(3) グラフェン光源を用いた二次元赤外イメージング

サンプルをスキャンすることで赤外イメージング測定を行ったところ、従来の FT-IR の空間分解能をはるかに超える高空間分解能 ($1\ \mu\text{m}$) の赤外イメージングも実証した。また、この高空間分解能は、グラフェン光源自体に生じる近接場 (物体表面において波長に比べて十分近い距離に発生する非伝搬光。物質表面に局在するとともに、そのサイズが物体の寸法程度であることから、プローブ先端へのレーザー照射などによって発生させて、光の回折限界を超えた顕微鏡技術に応用されている) によって、理論的な限界である回折限界を超える空間分解能が実現されていることも明らかとなった (図 5)。本技術では、グラフェンを用いることで、光源に直接発生する近接場を用いており、新しい原理の分析・イメージング技術となる。

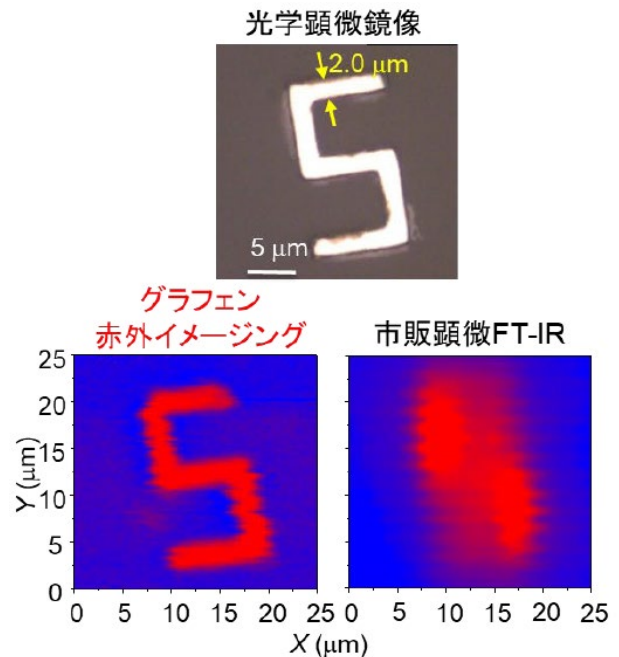


図 5：市販の FTIR とグラフェン光源を用いた $2\ \mu\text{m}$ 幅の「5」の形状の Ni パターンの二次元赤外イメージング。本図は、American Chemical Society から承諾を得て転載した。

(4) グラフェン光源を用いた二次元化学イメージング

特定の化学構造 (官能基) に特有の波長でイメージングを行ったところ、物質の化学構造の空間分布を示す化学イメージング観測にも成功した (図 6)。

3. まとめと今後の展望

本技術は、高空間分解能分析技術である走査型近接場光学顕微 (SNOM) とは異なり、高価で大型な波長可変レーザーなどの外部光源やプローブを一切用いることなく、光源自体に生じる近接場を直接用いることで高空間分解能を実現しており、新しい原理に基づいた赤外分析技術になる。本技術を用いることにより、可視光並みのイメージングや微小・微量分析を、赤外領域でも安価で簡便に利用できるようになることから、これまで赤外光が利用できなかった新しい分野で赤外分析が適用できるようになり、全く新しい赤外分析技術を創出することが可能となる。

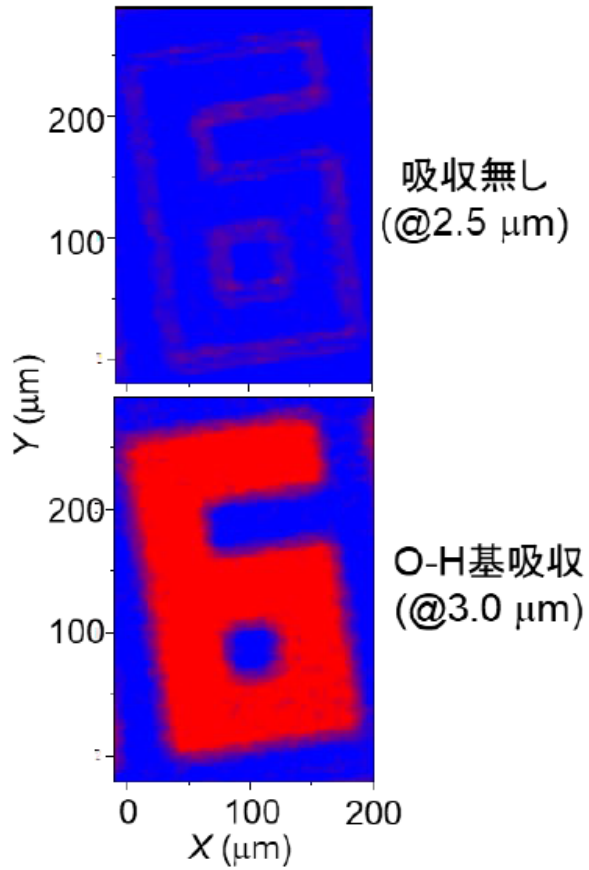


図 6：グラフェン光源を用いた 50 μm 幅の「6」の形状のフォトレジストパターンの二次元化学イメージング。本図は、American Chemical Socceitry からの承諾を得て転載した。

業 績

【原著論文】

1. K. Shimomura, K. Imai, K. Nakagawa, A. Kawai, K. Hashimoto, T. Ideguchi & H. Maki, “Graphene photodetectors with asymmetric device structures on silicon chips”, Carbon Trends, 5, 100100 (2021).
2. Shoma Nakamura, Kota Sekiya, Shinichiro Matano, Yui Shimura, Yuuki Nakade, Kenta Nakagawa, Yasuaki Monnai, Hideyuki Maki, “High-Speed and On-Chip Optical Switch Based on a Graphene Microheater”, ACS Nano, 16, 2690-2698 (2022).
3. Shinichiro Matano, Hidenori Takahashi, Natsumi Komatsu, Yui Shimura, Kenta Nakagawa, Junichiro Kono, Hideyuki Maki, “Electrical Generation of Polarized Broadband Radiation from an On-Chip Aligned Carbon Nanotube Film”, ACS Materials Letters 626-633 (2022).
4. 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, 58-69, 2021 年 6 月.
5. 牧英之, 中川鉄馬, “チップ上光電子デバイスに向けたナノカーボン材料”, Nanofiber, 第 12 巻 1・2 合冊号, 31-36, 2021 年 7 月.
6. 牧英之, 志村惟, 中川鉄馬, “ナノカーボン材料を用いたシリコンチップ上光電子デバイス”, 光学, 第 50 巻 第 9 号, 379-385, 2021 年 9 月.
7. 牧英之, 志村惟, 中川鉄馬, “シリコンチップ上ナノカーボン光デバイス”, 応用物理, 第 91 巻 第 2 号, 86-90, 2022 年 2 月.
8. 大矢秀真, 牧英之, 中川鉄馬, “カーボンナノチューブ室温・通信波長単一光子源とチップ上光素子への展望”, 光アライアンス 第 33 巻 第 3 号, 25-28, 2022 年 3 月
- Yutaka Maeda, Kenta Nakagawa & Hideyuki Maki, “Pure and Efficient Single-Photon Sources by Shortening and Functionalizing Air-Suspended Carbon Nanotubes”, 第 61 回 フラレーン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, On-line, 2021 年 9 月 1 日.
3. Ryohei Imafuku, Naoto Higuchi, Hiroto Niiyama, Kenta Nakagawa & Hideyuki Maki, “Efficient and Narrow-Linewidth Photoluminescence Devices Based on Single-Walled Carbon Nanotubes and Silicon Photonics”, 第 61 回 フラレーン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, On-line, 2021 年 9 月 1 日.
4. K. Nakagawa, H. Takahashi, Y. Shimura & H. Maki, “A light emitter based on polycrystalline graphene patterned directly on silicon substrates from a solid-state carbon source”, RPGR2021 (The 12th Recent Progress in Graphene and Two-dimensional Materials Research Conference), On-line, 2021 年 10 月 12 日.
5. S. Matano, H. Takahashi, N. Komatsu, Y. Shimura, K. Nakagawa, J. Kono, and H. Maki, “Electrically Driven Broadband Emitter with A Macroscopically Aligned Carbon Nanotube Film on Silicon Chips”, MNC (Micro Nano Conference) 2021, On-line, 2021 年 10 月 26-29 日.
6. 中川鉄馬, 高橋英統, 志村惟, 牧英之, “シリコン基板上の多結晶グラフェン直接パターンニング成長と発光素子化”, 第 48 回炭素材料学会年会, On-line, 2021 年 12 月 1-3 日.
7. 俣野眞一郎, 高橋英統, 小松夏実, 志村惟, 中川鉄馬, 河野淳一郎, 牧英之, “カーボンナノチューブ配向膜を用いた黒体放射光源の開発”, 第 48 回炭素材料学会年会, On-line, 2021 年 12 月 1-3 日.
8. 大矢秀真, 河部倫太郎, 高木宏, 井樋孝行, 前田優, 中川鉄馬, 牧英之, “カーボンナノチューブを用いた高純度高効率単一光子源の開発”, 第 48 回炭素材料学会年会, On-line, 2021 年 12 月 1-3 日.
9. 今福諒平, 樋口直人, 新山央人, 中川鉄馬, 牧英之, “シリコンフォトニクスを用いた高効率・狭線幅カーボンナノチューブ発光素子の開発”, 第 48 回炭素材料学会年会, On-line, 2021 年 12 月 1-3 日.
10. S. Matano, H. Takahashi, N. Komatsu, Y. Shimura, K.

【口頭発表】

1. K. Nakagawa, H. Takahashi, Y. Shimura & H. Maki, “A light emitter based on polycrystalline graphene patterned directly on silicon substrates from a solid-state carbon source”, International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT21), On-line, 2021 年 6 月 8-10 日.
2. Shuma Oya, Rintaro Kawabe, Hiroshi Takaki, Takayuki Ibi,

Nakagawa, J. Kono, and H. Maki, “Electrically Driven On-Chip Broadband Emitter with A Macroscopically Aligned Carbon Nanotube Film”, MRM 2021 (Materials Research Meeting 2021), Pacifico Yokohama, Yokohama, Japan, 2021 年 12 月 13-17 日.