

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 2 5 年 3 月 3 1 日現在

機関番号：3 2 6 1 2

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：2 3 6 5 6 0 2 1

研究課題名（和文） 微小歪印加素子によるカーボンナノチューブの可変バンドギャップ変調と光素子応用

研究課題名（英文） Bandgap Tuning of Carbon Nanotubes with a micro-size strain device

研究代表者

牧 英之（Maki Hideyuki）

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：10339715

研究成果の概要（和文）：現在の半導体技術を支えるバンドエンジニアリングは、組成制御やドーピングなどのプロセス時で導入されるため、一旦デバイスを作製すると、外部から変調することは難しい。本研究では、外部変調が可能な次世代のバンドエンジニアリング材料として、擬一次元構造を持ち機械的特性に優れているカーボンナノチューブ（CNT）に注目し、微細加工技術を用いて一本の CNT への歪印加素子を開発し、バンドギャップの変調に成功した。

研究成果の概要（英文）：The conventional bandgap engineering, which is one of the important techniques for the modern semiconductor technology, has been induced by the composition or doping control in the growth process; therefore, it is very difficult to modulate the band by the external input. In this study, we have focused on the carbon nanotube, which has good mechanical properties, for the externally-controlled bandgap engineering. We have succeeded in the bandgap tuning of carbon nanotubes by using the strain devices fabricated by a microfabrication technique.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：応用物性・結晶工学

科研費の分科・細目：応用物性

キーワード：ナノ材料、ナノチューブ・フラーレン、電子デバイス・機器、バンドエンジニアリング

## 1. 研究開始当初の背景

CNT は、その高い一次元性・結晶性・電気伝導特性を利用した量子細線・量子ドット・電界効果トランジスタ（FET）などの電子デバイス研究が進められているとともに、最近では半導体 CNT において 0.9～1.6 $\mu\text{m}$  程度の近赤外光通信波長帯でのバンド間発光が報告されたことから光デバイス材料としても注目され、CNT を用いた光デバイス、光・電子デバイスも次々と報告されている。さらに CNT は、sp<sup>2</sup> 結合による強固な結合と高い弾性を持つ極めて機械的特性に優れた材料であり、従来の固体半導体では難しい大きな歪

印加が可能である。本研究では、これらの CNT 特有な性質に着目して、外部入力として応力を印加して CNT に連続的な歪を印加することにより、バンドギャップを連続可変的に制御する、歪印加バンドギャップチューニングの実現を試みる。

## 2. 研究の目的

本研究では、従来申請者が開発してきた圧電素子を用いた歪印可素子に代わり、微細加工技術を用いた歪印可素子を開発し、CNT への歪印可によって連続可変のバンドギャップ変調を試みた。これにより、従来型では数

mm 程度であった素子サイズを数十  $\mu\text{m}$  程度と大幅に小型化することを試みる。本素子により歪印加が可能であるかどうかを確認するとともに、実際に架橋した CNT に対して本素子を用いて、CNT への歪印加を試みる。さらに、フォトルミネッセンス法による発光スペクトル測定によって、CNT のバンドギャップ変調を実際に観測した。これにより、集積化されたバンドギャップ変調素子の実現を目指した。

### 3. 研究の方法

申請者は、これまでに圧電素子を用いた一本の CNT への歪印加素子の試作に着手し、架橋した一本の CNT への引っ張り応力印加 (図 1,2) に成功するとともに、歪印加によりバンドギャップの連続変調が可能であることを世界に先駆けて明らかにした (図 3)。さらに、フォトンカウンティング法による時間分解測定により、413Hz での繰り返し歪印加下においてもバンドギャップ変調が可能であることを示した (図 4)。しかし、現在の圧電素子を用いた歪印加素子は、素子サイズが大きい (7mm)、高速変調が困難 (共振周波数: 10kHz)、CNT への電極形成が困難などの問題があることから、光・電子デバイスへ実用化することは難しい。そこで、本研究では、圧電素子に代わる新たな歪印加素子として、微細加工技術を用いた新規歪印加素子を開発し、本素子によるバンドギャップ変調を試みた。

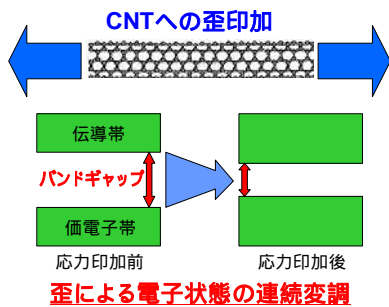


図 1 歪印加によるバンドギャップ制御

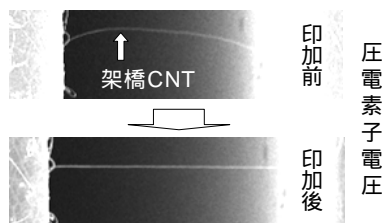


図 2 CNT への歪印加の SEM 像

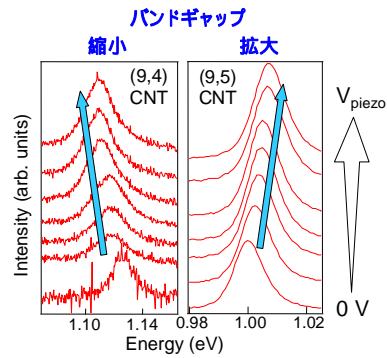


図 3 歪印加による発光波長制御

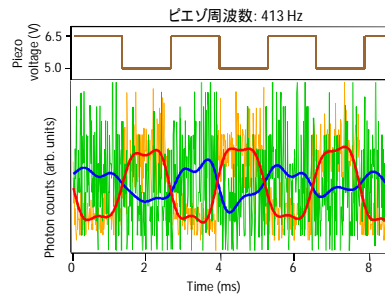


図 4 高速発光波長制御(413Hz)

本研究では、MEMS 等で用いられているリソグラフィ・エッチング技術を利用して、両支持梁構造と歪印加用の電極を作製した (図 5)。両支持梁構造は、下部の Si をエッチングすることにより、基板と切り離されて架橋した状態であり、自由に駆動する。ここでは、歪印加用の電極と梁間に電圧を印可することにより、両支持梁と電極間に働く静電的引力により梁構造を引き寄せ梁構造が駆動する。ここで、駆動電極と反対側に架橋した CNT を成長して配置することにより、架橋した CNT に対して引っ張り歪が印加される。また、両支持梁は、バネ構造を有しているため、電圧を除去すれば梁構造は元の位置に戻り、歪を除去することが可能である。この素子は、微細加工を用いているため、これまでの圧電素子を用いた歪印加素子と比べて飛躍的に集積性が向上する (7mm 角 100 $\mu\text{m}$  角)。

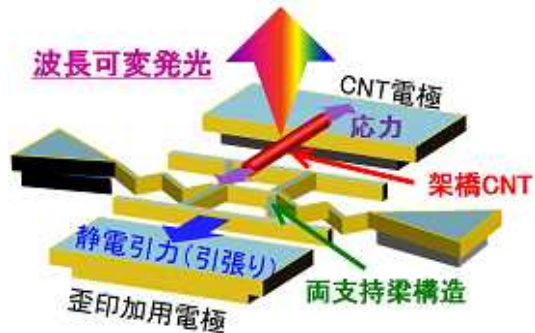


図 5 微細加工による新規歪印加素子

このような素子において、顕微分光測定によって、1本のCNTからのフォトルミネッセンスを測定した。フォトルミネッセンスでは、バンドギャップに依存したエネルギーにおいて発光が得られる。そのため、CNTへ印可する歪を変化させてフォトルミネッセンスを測定することにより、CNTのバンドギャップが変化し、歪に依存した発光波長の変化が観測されることから、歪印可によるバンドギャップ変化を測定した。

本研究では、歪印可のための梁構造用の材料として、 $\text{SiO}_2$ および $\text{Si}_3\text{N}_4$ の2種類の材料による梁構造作成を試みた。

#### 4. 研究成果

##### (1) $\text{SiO}_2$ による歪印可素子

本研究では、 $\text{SiO}_2$ を架橋構造とした歪印可素子の作製を試みた。申請者が本研究初期に試作した歪印可素子において、梁構造へ歪印可の駆動電圧を印可した際、その電圧印可による電界が架橋したCNTへゲート電界として作用して、CNTの発光強度へ影響があることが明らかとなった。そこで、図6に示した素子では、歪印可の電極部分と架橋したCNT部分を空間的にセパレートするために、駆動部分にはH型の構造を用いた。また、低電圧で梁構造を駆動させるため、駆動部分を支える梁構造は、ジグザグのパネ構造を採用し、パネ定数の低減を図った。このような設計を施した歪印可素子の作製を微細加工技術により作製した。電子顕微鏡像を図6に示すが、 $\text{Si}$ 基板のエッチングにより、可動部分となる両支持梁が架橋構造を有していることが確認され、設計通りに歪印可素子を作製することに成功した。

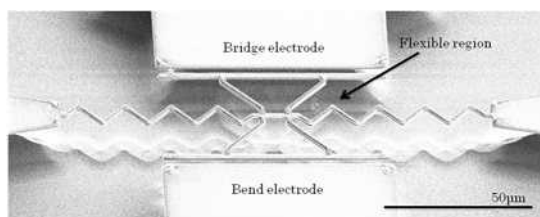


図6 作製した $\text{SiO}_2$ 歪印可素子のSEM像

本素子に対して、 $\text{Ti}/\text{Au}(10\text{nm}/50\text{nm})$ を蒸着し、梁と駆動電極間に電圧を加えて可動部の駆動を試みた。電圧印可の有無における光学顕微鏡像を図7に示す。電圧88Vを駆動電極に印可することにより、約 $1\mu\text{m}$ 程度の梁構造の駆動が確認された。

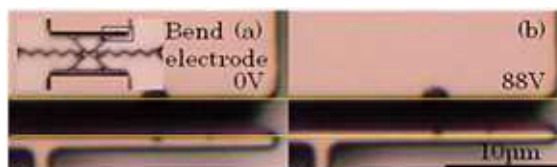


図7 電圧印可前後における梁の光学顕微鏡像

本素子の駆動が確認されたことから、本素子に対して、化学気相成長法(CVD法)によりCNT成長を行い、歪印可が可能な架橋CNT成長を試みた。CNT成長後の電子顕微鏡像を図8に示す。梁構造と対向するCNT用の電極間にCNTを成長することに成功した。

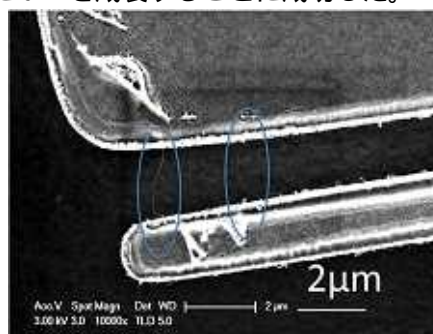


図8 成長した架橋CNT

CNTを架橋成長した素子を用いて、駆動電極への電圧印可下におけるフォトルミネッセンス測定を試みた。本測定では、照射する励起光( $633\text{nm}$ )を対物レンズで $2\mu\text{m}$ 径に集光することにより、架橋した一本のCNTのみに励起光を照射することにより、一本のCNTからのフォトルミネッセンスを測定することが可能である。図9に駆動電圧印可下におけるフォトルミネッセンスの発光スペクトルを示す。印可する電圧を増大させることにより、発光波長の高エネルギー側へのシフトが確認された。発光の中心波長は、印可電圧 $8.7\text{V}$ において $3.1\text{meV}$ のシフトが観測され、引っ張り歪印可においてバンドギャップの増大が確認された。

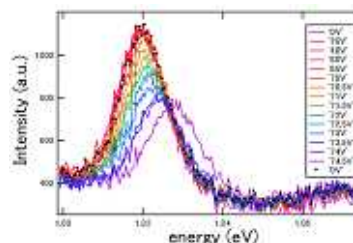


図9 歪印可下での発光スペクトル(素子A)

また、異なるサンプルにおける発光スペクトルを図10に示す。このサンプルにおいては、先ほどの図9とは異なり、引っ張り歪印可下でバンドギャップの減少が見られた。これは、これまでの理論計算による報告において、引っ張り歪印可下のバンドギャップの増

減は、カイラリティーに依存していることが報告されており、本結果はこの理論とも一致している。

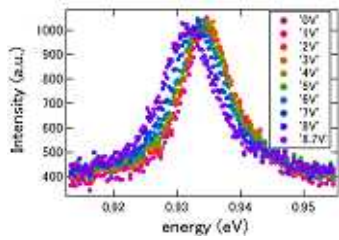


図 10 歪印可下での発光スペクトル(素子B)

## (2) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>による歪印可素子開発

本研究では、上述のSiO<sub>2</sub>による歪印可素子に加えてSi<sub>3</sub>N<sub>4</sub>による歪印可素子の開発も進めた。作製した素子の光学顕微鏡像および3次元レーザー顕微鏡像を図11に示す。ここでは、梁構造の平坦性を向上させるために、支持用のパネ構造を4本に増やしている。エッチングによる微細加工によって、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>素子においても両支持梁構造の作製に成功した。本素子は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の面内引っ張り応力に起因して、SiO<sub>2</sub>素子と比べて平坦性の向上が期待される。今後、本素子を用いた歪印可を試みる。本素子は、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の面内引っ張り応力に起因して、SiO<sub>2</sub>素子と比べて平坦性の向上が期待される。今後、本素子を用いた歪印可を試みる。

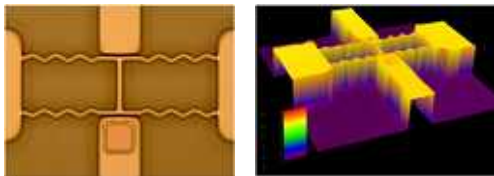


図 11 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>による歪印可素子の光学顕微鏡像および3Dレーザー顕微鏡像

## 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)

[学会発表](計1件)

森達也, 津谷大樹, 牧英之、微細加工を用いたカーボンナノチューブ歪印可素子開発およびエネルギーバンドギャップ変調観測、第59回応用物理学関係連合講演会、2012年3月15日、東京

## 6. 研究組織

### (1)研究代表者

牧 英之 (Maki Hideyuki)

慶應義塾大学・理工学部・准教授

研究者番号：10339715

(2)研究分担者  
なし

(3)連携研究者  
なし