

平成 30 年 6 月 4 日現在

機関番号：16301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05988

研究課題名(和文) ナノファイバーを用いたプラズモニック発光デバイスの創製

研究課題名(英文) Plasmonic light emitting device using nanofibers

研究代表者

尾崎 良太郎 (Ozaki, Ryotaro)

愛媛大学・理工学研究科(工学系)・准教授

研究者番号：90535361

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：エレクトロスピンニング法により作製したナノファイバーは、電極構成やコレクタ構造によって、ランダムファイバーや配向ファイバーなどを自在に作る事ができる。金属とナノファイバーを組み合わせたプラズモニック効果を利用した発光デバイスを開発するべく実験を行った結果、金属がないナノファイバー単体であっても発光増強効果を示すというこれまで知られていない実験事実を得た。現在、ナノファイバー単体の発光増強メカニズムを解明するべく、実験と計算の両面から研究に取り組んでいる。この他にも金属薄膜の干渉による増強効果を明らかにするとともに、金属薄膜の干渉を利用した屈折率測定などの応用できることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Metal nanoparticles and plasmonic devices have attracted considerable attention in recent years due to their unique properties, including large optical field enhancements resulting in the strong scattering and absorption of light at surface plasmon resonance. Plasmonic nano materials have become more and more important to electronics, photonics, and biotechnology. On the other hand, nanofibers are one of attractive nanostructures which are easily fabricated by the electrospinning method. Their diameters are submicron and their orientation can be controlled by the electrode configuration and collector structure. The purpose of this project was observation of plasmonic effect of the metal coated nanofiber. However, we found that the pure nanofibers have light enhancement effect through the research. Now experiments and theoretical studies have been implemented to clear their mechanism.

研究分野：ナノフォトニクス

キーワード：表面プラズモン ナノファイバー 発光増強

### 1. 研究開始当初の背景

ナノファイバーは、ナノ材料のひとつであり、繊維径が数十～数百ナノメートルの極細繊維である。衣類・フィルタ応用のみならず医療や電気・電子分野まで幅広く研究開発が進められている。ナノファイバーは、従来のマイクロファイバーに比べて高比表面積、高空隙率であるだけでなく、ファイバーの配向制御が可能であり、配向性の高いものやランダム配向のものを容易に得ることができるという特徴がある。一般にナノファイバーはエレクトロスピニング法（電界紡糸法）で作製されるが、この方法では、シリンジに高分子溶液を充填して針先に電圧を印加するだけで得られるので、一般的な高分子材料を用いることができ、極めて安価にナノ構造体を作製できる。また、電極を固定した状態では、紡糸面積は直径 10 cm 程度であるが、電極を移動させることで大面積化も容易に実現できることも知られている。

一方、プラズモンとは、プラズマ振動の量子であり、金属中の自由電子が集団的に振動して擬似的な粒子として振る舞っている状態を指す。一般に光はプラズモンとはカップリングしないが、グレーティングやプリズムを用いることで表面プラズモンを励起することができる。研究開始当初、国内外を問わず、この表面プラズモンに注目が集まり、電場増強効果、超高感度センシングなどの研究が盛んに行われていた。我々は、Scherer のグループが、金属の表面ラフネスが光の波数に影響を与え、それによりプラズモン発光増強が観測されるという報告に着目し、金属表面のラフネスが起因となるのであれば、ナノファイバーの直径や配向でラフネスを制御できないだろうか？と考へ、ナノファイバーを用いたプラズモン素子の開発の着想に至った。

### 2. 研究の目的

表面プラズモンの励起には、その特有の波数特性から、一般に、プリズムを用いたクレッチマン配置もしくは、グレーティング構造を用いることが多い。我々は、金属の表面ラフネスによるプラズモン励起に注目し、ナノファイバーによるプラズモン励起を目指した。しかし、配向性の高いナノファイバーはグレーティングとして機能する可能性もあるため、表面ラフネスによる励起とグレーティングによる励起を区別しなければならない。そこで、本構造において、表面ラフネスでの散乱による励起とグレーティングによる励起のどちらが主に影響しているかを調べるため、ナノファイバーの直径、密度、配向などを制御しながら実験的にメカニズムを解明することを目的のひとつとした。また、本構造が、どれほど強い増強効果が可能かどうかを調べるため、様々なナノファイバーを作製し、発光増強に適した構造を調べることも目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) 表面ラフネスにより生じるプラズモンの発光増強効果の定量化

表面ラフネス（表面の散乱物）によるプラズモン励起を定量的に評価するため、Scherer のグループが報告した系を参考に発光増強実験を行った。実験系は図 1 に示しているように、金属薄膜上にスペーサーとして高分子薄膜を設け、その上に発光層を形成した。Scherer のグループとは違い、我々は、発光特性を定量的に評価するため、発光層とスペーサー層を機能分離することにした。なお、発光層には単分子 LB 膜を用いた。

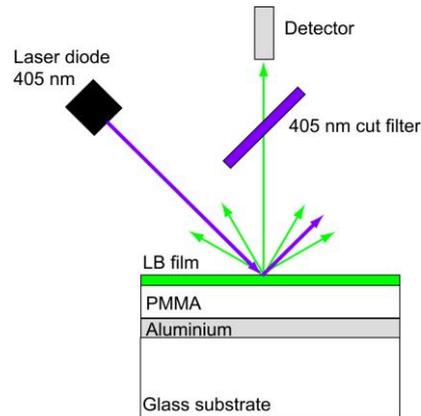


図 1. 金属薄膜による発光増強実験

#### (2) ナノファイバーによる発光増強のメカニズム解明

ナノファイバーによる発光増強を評価するため、色素ドーピングした高分子薄膜を用意して、その薄膜上にナノファイバーを堆積させながら発光特性を評価した。図 2 に示すように、高分子薄膜からの発光スペクトルは、光ファイバーを試料の前後に設置して、UV を照射したときに生じる発光を測定した。本実験で作製される典型的なナノファイバーの例は図 3 に示している。

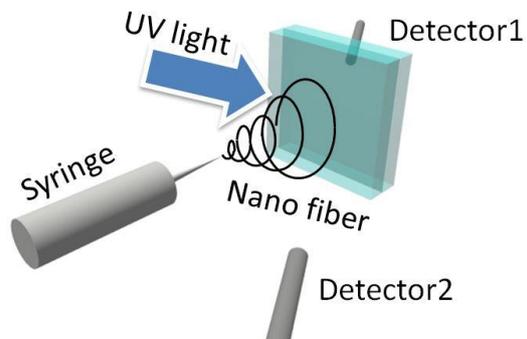


図 2. ナノファイバーを堆積させた高分子膜からの発光測定

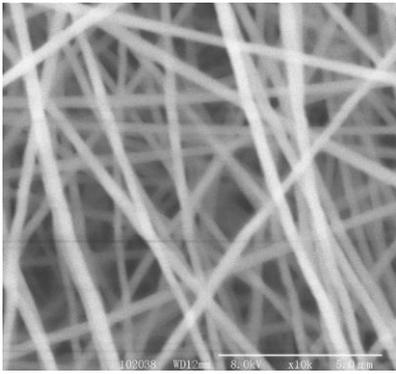


図3. エレクトロスピンニング法によって作製されたナノファイバー

#### 4. 研究成果

##### (1) 表面ラフネスにより生じるプラズモンの発光増強効果の定量化

金属薄膜による発光増強を定量的に評価するために、金属薄膜上の発光性 LB 膜の発光スペクトルを測定した。図4に示すように、金属薄膜がある場合と金属薄膜が無い場合で大きくスペクトルは異なり、Scherer のグループが報告した強い発光増強を確認することができた。しかし、発光強度に対する高分子スペーサーの膜厚依存性を調べたところ、200 nm 以上の膜厚でも増強が生じるなど、金属近傍でしか増強しないはずのプラズモン効果では説明できない結果を得た。プラズモン以外の効果として、光干渉の効果による増強効果が考えられたので、金属の薄膜干渉

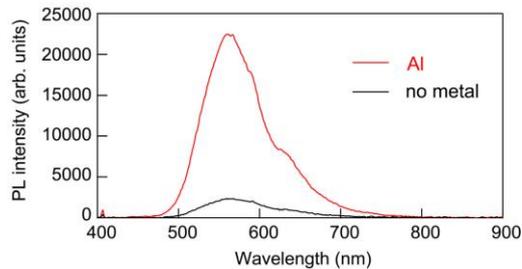


図4. 金属薄膜の有無による LB 膜の発光スペクトルの変化

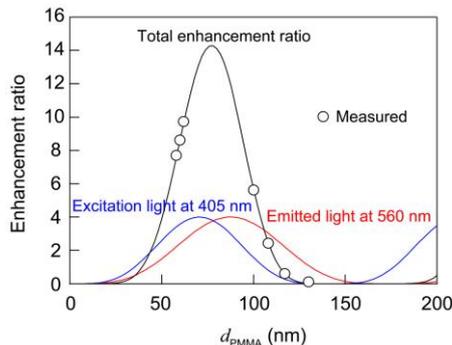


図5. LB 膜の発光増強 (○印) と薄膜干渉による増強効果の理論値 (実線)

による光増強を計算した結果、図5に示すように干渉による予想値と実験結果とほぼ一致した。本研究成果は、表面ラフネスによるプラズモン発生を完全に否定するものではないが、発光増強の大部分は、薄膜干渉によるものであることを明らかにした。今回明らかになった実験事実は、既に学術論文 (論文①) として発表済みであるが、詳細なメカニズムを記載した論文を現在投稿準備中である。

##### (2) ナノファイバーによる発光増強のメカニズム解明

前述の研究により、表面ラフネスによるプラズモン励起という Scherer らの報告に疑問が生じる実験結果を得たが、その実験とは平行して実施していたナノファイバーによる発光増強の実験から、非常に興味深い結果を得ることができた。研究開始時は、ナノファイバーをテンプレートとしてナノ金属構造を作製することを想定していたが、金属がない状態のナノファイバー単体でも発光増強効果が得られることが明らかとなった。

図6は、ナノファイバー堆積前後における色素ドープ高分子薄膜の発光スペクトルである。発光強度が2倍程度に増強していることが分かる。ナノファイバー単体による発光増強は、これまで報告もなく、メカニズムも不明なため、本当に発光スペクトルの増強が起こっているのかを確認するため、スペクトルの継時変化も測定した。図7は発光強度の時間変化であるが、ナノファイバーを堆積させると発光強度が増強していることが確認できた。また、当初は、これほどまでの増強効果は得られていなかったが、現在の最適条件では2倍程度までは増強可能であることが明らかとなっている。今後もさらに条件を調べて、更なる効率化を目指す予定である。なお、増強の理由については現在のところまだ明らかにはなっていないが、現在も、メカニズムを解明するべく、実験と FDTD 法などの数値計算を駆使して研究を続けている。メカニズムが明らかになり次第、本成果を学術論文として投稿する予定である。

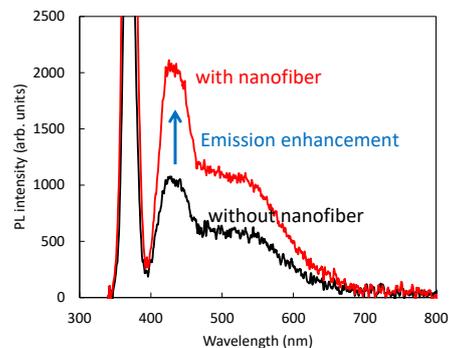


図6. 色素ドープ高分子薄膜の発光スペクトル (黒: ナノファイバー堆積前, 赤: ナノファイバー堆積後)

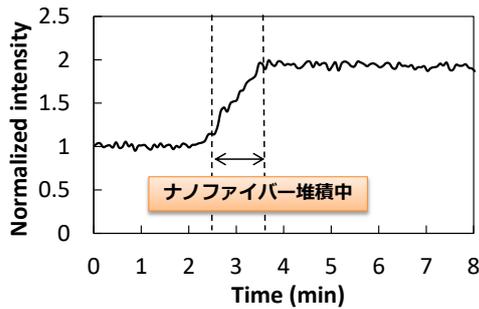


図7. ナノファイバーを堆積させた色素ドープ高分子の発光強度の時間変化

## 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)

[雑誌論文] (計3件)

- ① Ryotaro Ozaki, Tetsuya Yamada, Shinji Yudate, Kazunori Kadowaki, and Hisako Sato, Improvement of signal-to-noise ratio in oxygen sensitive emission from hybrid Langmuir-Blodgett films of amphiphilic iridium complexes with the exfoliated nanosheets using a metal layer, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 57, No. 3S, 03EG03 (5 pages), 2018.
- ② Ryotaro Ozaki, Koji Nishi, Takayuki Kan, and Kazunori Kadowaki, Simultaneous determination of ordinary and extraordinary refractive index dispersions of nematic liquid crystals in the visible and near-infrared regions from an interference spectrum, Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 120, No. 15, 012021(10 pages), 2016.
- ③ Ryotaro Ozaki, Yoshiki Nagao, Kazunori Kadowaki, and Yutaka Kuwahara, Simulation of spectral properties of bundle-like gold nanorods, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, Vol. 55, Number 3S2, 03DD04 (5 pages)

[学会発表] (計13件)

- ① 藤岡 将平, 尾崎 良太郎, 弓達 新治, 門脇 一則, ナノファイバーを有する発光膜の発光強度と繊維堆積量の関係, 第2回フォトニクス研究会, 2017年
- ② 山田 達也, 尾崎 良太郎, 弓達 新治, 門脇 一則, 佐藤 久子, 干渉を用いたイリジウム錯体 LB 膜の発光特性, 平成 29 年度 電気関係学会四国支部連合大会, 2017 年

③ 藤岡 将平, 尾崎 良太郎, 弓達 新治, 門脇 一則, ナノファイバーを有する発光膜の発光強度の繊維密度依存性, 平成 29 年度 電気関係学会四国支部連合大会, 2017 年

④ 山田 達也, 尾崎 良太郎, 弓達 新治, 門脇 一則, 佐藤 久子, 干渉作用による発光性イリジウム錯体 LB 膜の発光変化, 2017 年度 応用物理・物理系学会 中国四国支部合同学術講演会, 2017 年

⑤ Ryotaro Ozaki, Tatsuya Yamada, Kazunori Kadowaki, Hisako Sato, Enhanced emission from hybrid Langmuir-Blodgett films of amphiphilic iridium complexes with the exfoliated nanosheets on a metal layer, 9th International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2017

⑥ 藤岡 将平, 尾崎 良太郎, 門脇 一則, ナノファイバーを積層させた高分子薄膜の発光特性, 2016 年秋季 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年

⑦ 山田 達也, 尾崎 良太郎, 門脇 一則, 佐藤 久子, Al/PMMA 膜上の発光性イリジウム錯体 LB 膜の酸素応答特性, 2016 年秋季 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 2016 年

⑧ 山田 達也, 尾崎 良太郎, 門脇 一則, 佐藤 久子, Al/PMMA 膜上のイリジウム錯体 LB 膜の発光特性, 平成 28 年度 電気関係学会四国支部連合大会, 2016 年

⑨ 藤岡 将平, 尾崎 良太郎, 門脇 一則, ナノファイバー構造を有する高分子薄膜の発光強度の時間変化, 平成 28 年度 電気関係学会四国支部連合大会, 2016 年

⑩ 尾崎 良太郎, 長尾 欣樹, 門脇 一則, 桑原 穰, バンドル状に集合した金ナノロッドのプラズモン特性, 2015 年秋季 第 76 回応用物理学会秋季学術講演会, 2015 年

⑪ 尾崎 良太郎, 山田 達也, 門脇 一則, 佐藤 久子, 無機ナノシート/イリジウム錯体複合薄膜の金属上での発光特性, 2016 年第 63 回応用物理学会春季学術講演会, 2016 年

⑫ Ryotaro Ozaki, Yoshiki Nagao, Kazunori Kadowaki, and Yutaka Kuwahara, Simulation of spectral properties of self-assembled anisotropic gold nanorods, Eighth International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2015

⑬ Ryotaro Ozaki, Mitsuki Yoneda, Shohei Masaki, Kazunori Kadowaki, and Hisako Sato, Photoluminescence properties of hybrid Langmuir-Blodgett films of amphiphilic iridium complexes with the exfoliated nanosheets on Al coated glass substrate, Eighth International conference on Molecular Electronics and Bioelectronics, 2015

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

尾崎 良太郎 (OZAKI Rryotaro)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・准教授  
研究者番号：90535361

### (2) 研究分担者

門脇 一則 (KADOWAKI, Kazunori)  
愛媛大学・大学院理工学研究科・教授  
研究者番号：60291506