

平成21年5月18日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2008

課題番号：19560311

研究課題名（和文） 金属サンドイッチナノ構造制御有機薄膜の表面プラズモン励起とデバイス応用

研究課題名（英文） Surface Plasmon Excitations and Device Applications of Nanostructured Organic Thin Films between Metal Thin Films

研究代表者

氏 名：加藤 景三 (KATO KEIZO)

所 属：新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：00194811

研究成果の概要：金属薄膜でサンドイッチした有機薄膜における表面プラズモン（SP）励起について検討し、デバイス応用に結びつけるための基礎的な研究を行った。すなわち、色素分子を使用して様々なナノ構造制御した有機薄膜を作製し、色素分子発光による SP 励起とその SP 励起による放射光特性について詳しく調べ検討した。その結果、ナノ構造制御により SP 放射光の制御が可能であることなどを明らかにし、デバイス応用に有望であることなどを示した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学・電子・電気材料工学

キーワード：表面プラズモン，全反射減衰法，放射光，クレッチマン配置，オットー配置，ナノ構造制御，有機薄膜，色素分子

1. 研究開始当初の背景

光で励起され金属表面に局在し、光に近い速度で伝搬する自由電子の縦波は光の振動数を持つ2次元光波で、表面プラズモン（SP）として知られている。通常、全反射減衰（ATR）法のクレッチマン（Kretschmann）配置（プリズム/金属薄膜/誘電体薄膜/空気構造）やオットー（Otto）配置（プリズム/低屈折率媒質間隙/誘電体薄膜/金属構造）で、p偏光レーザ光をプリズム側から入射しプリズム表面で全反射させることで、ある入射角度で

入射レーザ光の単一振動数を持つ SP を空気側や低屈折率媒質側の金属表面上に共鳴励起できる。この ATR 法のクレッチマン配置やオットー配置で SP を励起する方法は、誘電体薄膜の光学定数（複素誘電率、膜厚）や構造の評価、およびセンシングなどに利用されている。研究代表者らは、今までに ATR 法を用いて、種々の有機薄膜に対して様々な研究を行い、論文発表を行ってきている。そして、ATR 法とは逆にレーザ光を直接金属薄膜上の有機超薄膜に照射することで、複数の光振動

数を持つ多重の SP が同時に励起することをプリズムからの放射光として観測し、その結果を数多く報告してきている。既に、色素分子をレーザーで直接励起することで、プリズム側から幅広いスペクトルを持つ放射光を観測し、この放射光は各波長での SP の共鳴励起条件に従った放射角度で観測されることを報告している。そこで本研究では、この色素分子発光による SP 励起について詳細に検討することとした。

ATR 法とは逆に有機薄膜を直接レーザーで照射する逆入射を用い、金属表面近傍の色素分子の発光によって金属表面に SP が励起される現象は、まだあまり知られておらず、この現象を研究することは非常に重要である。また、色素分子の発光に起因する SP の発生と伝搬を有機薄膜のナノ構造から詳しく調べ、その機構を明らかにすることは独創的である。さらに、金属サンドイッチ構造とすることで、デバイス応用へと容易に結びつけることができる。ナノ粒子に束縛され伝搬しない近接場光を SP に変換しセンサなどのデバイスの応用に結び付ける展開が期待できることから社会的に大きな意義がある。多重 SP は金属表面に局在し (2 次元光波) ほぼ光の速度で伝搬して、SP の共鳴条件で遠隔場光 (3 次元光波、普通の伝搬光) として放射されており、新しい光ナノデバイスへの応用も期待できる。本研究は、このような多重 SP を利用するデバイス開発を行うもので、独創的であり本研究の特色でもある。将来はこれまでほとんど研究されていない分子と SP の組み合わせた新しい 2 次元光波デバイス (SP デバイス) への発展も期待でき、学問的だけでなく社会的にも大きな意義があると考える。

2. 研究の目的

本研究では、金属薄膜でサンドイッチした有機薄膜における SP 励起を詳細に検討し、デバイス応用に結びつけるための基礎的な検討を行うことを目的とした。有機薄膜に色素分子層を挿入することで、色素分子の発光による SP 励起が行われ、この SP 励起による放射光も観測される。これらの SP 励起や SP 励起放射光の特性は、色素分子層の位置に大きく依存される。また、色素分子の配向や形状にも依存する。そこで、種々の色素分子を使用して、色素分子層の挿入位置を変えたりして、様々なナノ構造制御した有機薄膜を作製し、この SP 励起と SP 放射光特性を詳しく調べた。そして、色素分子とナノ構造による SP の効率的な励起、多重 SP の伝搬特性と制御、放射光特性とナノ構造などについて検討することとした。さらに、デバイス応用に結びつけるための基礎的実験も行った。

3. 研究の方法

(1) 種々のナノ構造制御有機薄膜の作製

図 1 に示すように、ATR 法のクレッチマン配置とオットー配置を併せ持つプリズム / Ag / MgF₂ / Ag / 空気構造の素子を作製した。また、この金属サンドイッチ構造の素子に発光性色素分子である poly(2-methoxy, 5-(29-ethyl-hexyloxy)-1, 4-phenylenevinylene) (MEH-PPV) を用いて作製した分子薄膜層を挿入したプリズム / Ag / MgF₂ / MEH-PPV / MgF₂ / Ag / 空気構造の素子も作製した。さらに、プリズム / MgF₂ / Ag / MEH-PPV / 空気構造の素子も作製した。すなわち、発光性色素分子層の位置を変えた種々のナノ構造制御有機薄膜の作製を行い、SP 励起特性などの比較・検討を行った。なお、MgF₂ は無色透明でプリズムよりも低屈折率となっており、プリズム側から見て Ag / MgF₂ の界面および MgF₂ / Ag の界面で SP の励起が可能となる。また、Ag / 空気の界面でも SP 励起が可能である。

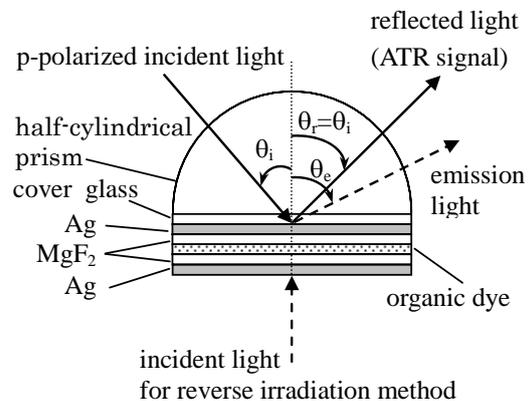


図 1 金属サンドイッチ有機薄膜の SP 励起測定

(2) ナノ構造制御有機薄膜の光学特性、および ATR 特性、SP 放射光特性の測定

作製された種々のナノ構造制御有機薄膜の光吸収特性やホトルミネセンス (PL) 特性などの光学的特性を評価した。また、金属薄膜とその上にナノ構造制御して作製した有機超薄膜の ATR 特性や SP 放射光特性の測定を行った。なお、SP 放射光測定は図 1 のように ATR 測定と同じ方向のプリズム側からのレーザー光の入射 (順入射) と逆方向の試料側からの入射 (逆入射) について行い、SP 励起と放射光について検討した。

(3) SP 励起と SP 放射光の理論的検討とデバイス応用の検討

得られた ATR 特性より膜厚や複素誘電率について定量的に評価した。また、SP 放射光特性から、ATR 特性との関係や色素分子の PL 特性との関係について詳しく検討した。そして、SP 放射光とナノ構造との関係について検討

を行った。そして、金属サンドイッチナノ構造制御有機薄膜のデバイス応用について検討を行った。さらに、発光性色素含有ポリスチレン (PS) 微小球分散ポリビニルアルコール (PVA) 薄膜を作製し、プリズム/Ag/PS 分散 PVA/空気構造の素子の SP 放射光のセンサ応用についても検討した。また、導電性高分子であり、発光性分子でもある poly(3-hexylthiophene-2,5diyl) (P3HT) を用いて、プリズム/Au/P3HT 構造の素子において、電気化学的ドーピングと脱ドーピングによる SP 放射光の変化なども測定し、電気化学的 SP 放射光のデバイス応用についても検討した。

4. 研究成果

ATR 法のオットー配置とクレッチマン配置を併せ持つ構造における放射光特性について検討した。すなわち、プリズム/Ag/MgF₂/MEH-PPV/MgF₂/Ag/構造の素子について検討した。図 2 に、波長 488.0 nm の入射光で測定されたプリズム/Ag(25 nm)/MgF₂(100 nm)/MEH-PPV(40 nm)/MgF₂(60 nm)/Ag(40 nm) 構造の試料に対する放射光特性の測定結果を示す。これは、光を試料側から入射する逆入射法、プリズム側から入射する順入射法、そして Ag/MgF₂ および MgF₂/Ag 両界面の SP 励起角に入射光を固定して放射光を測定する SP 励起角度入射法により放射光測定を行った結果である。この結果は、ATR 測定における SP 励起角度入射の時に最も大きな放射光が観測されることを示している。また、この放射光は色素分子の発光による SP 励起によるものであるため、MEH-PPV 色素の発光波長 (610 nm) に近い He-Ne レーザ光 (632.8 nm) における ATR 特性に対応した放射角度付近に観測された。さらに同様な構造で MgF₂ の膜厚を変化させた場合、放射光強度も大きく変化した。

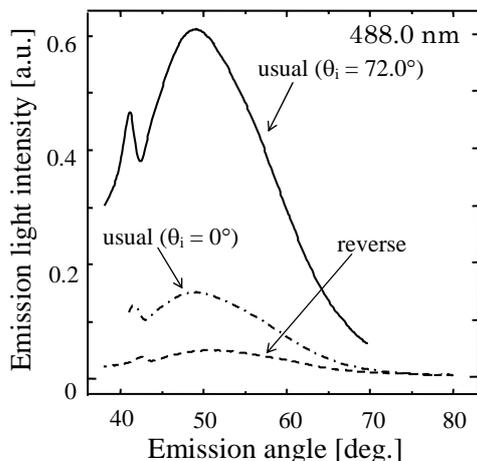


図 2 プリズム/Ag/MgF₂/MEH-PPV/MgF₂/Ag 構造の放射光特性

図 3 は、図 2 の放射光が最も強く観測された入射方法 (入射角 72° 固定) において放射光の分光スペクトルの放射角依存性を測定した結果である。この結果から、低角度側ではスペクトルのピーク波長が長波長側へ、高角度側では短波長側へシフトすることがわかる。つまり、分光スペクトルは放射角に依存するという結果が得られた。この現象は、ガラス基板上に成膜した MEH-PPV 膜のみの PL 特性では観測されなかったことより、放射光スペクトルが放射角に依存するのは SP に起因すると考えられた。

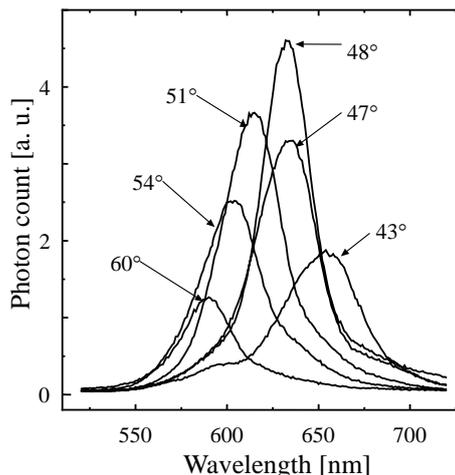


図 3 プリズム/Ag/MgF₂/MEH-PPV/MgF₂/Ag 構造の放射光の分光スペクトル

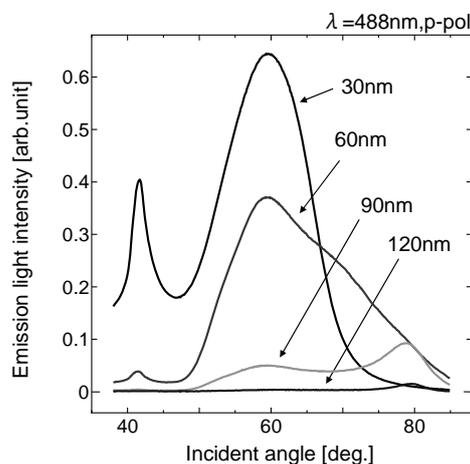


図 4 プリズム/MgF₂/Ag/MEH-PPV 構造の放射光の Ag 膜厚依存性

次に、プリズム/MgF₂/Ag/MEH-PPV 構造の特性についても検討した。この構造では、MgF₂/Ag および Ag/MEH-PPV 界面で SP 励起が可能である。波長 488.0 nm の入射光で測定されたプリズム/MgF₂(350 nm)/Ag/MEH-PPV(70 nm) 構造の試料に対する放射光特性を図

4に示す。Ag 薄膜の膜厚を 30, 60, 90, 120 nm として、放射光の Ag 膜厚依存性を調べた。SP 放射光特性では、臨界面角付近のピークの他に 60°付近と 80°付近にピークが現れた。60°付近のピーク強度は Ag の膜厚が薄いほど大きい、80°付近のピークは 60 nm と 90 nm の膜厚で最も大きいことがわかった。

上述のように、プリズム/金属/誘電体/金属構造とプリズム/誘電体/金属構造において、発光性色素層を挿入する位置や金属薄膜の膜厚を変えるなどして、ナノ構造制御することにより SP 放射光特性を制御することが可能であることが明らかとなった。

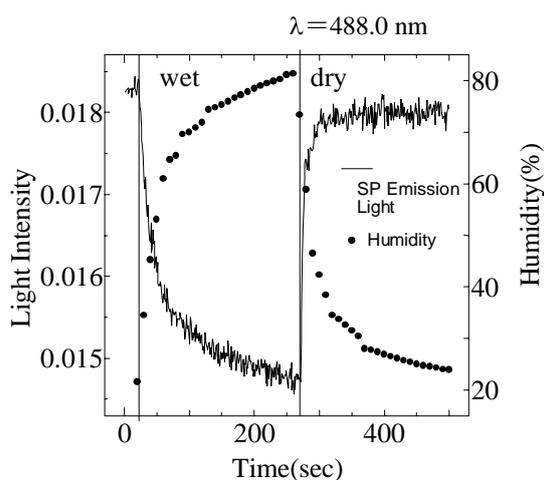


図5 発光性色素含有 PS 微小球分散 PVA 薄膜の SP 放射光強度の湿度応答特性

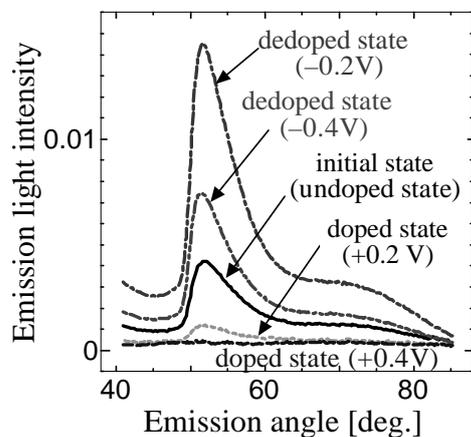


図6 P3HT 薄膜のドーピング・脱ドーピングによる SP 放射光特性

SP 放射光は試料構造や光学物性に強く依存するため、センサ応用も可能と考えられ、これについても検討した。図5に、波長 488.0 nm の入射光で測定された Ag 薄膜上発光性色素含有 PS 微小球分散 PVA 薄膜の放射光の湿度応答特性を示す。湿った N₂ ガスを導入後に乾燥 N₂ ガスを導入したときの放射光強度を

湿度の変化と共に示している。放射光は、入射角度 51.5°で放射角度 45°で観測された。このように発光性分子の近接場による SP 放射光が観察され、湿度吸着・脱着により強度と放射角特性が可逆的に変化した。このような特性は、湿度だけではなく他の蒸気の検出にも有用と考えられ、SP 放射光による湿度センシングも可能であることがわかった。

図6は、プリズム/Au/P3HT の構造において、電気化学的にドーピングと脱ドーピングによる放射光の変化を観測した例である。脱ドーピングで放射光強度が強くなり、ドーピングで逆の応答を示しており、可逆性が観測された。このような変化は、ドーピング・脱ドーピングで薄膜の発光強度が変化することに基づくものと考えられ、デバイス応用に有用と考えられる。

SP 放射光の強度や分光スペクトルは、レーザー光の入射角度や放射光の放射角度、誘電体薄膜と金属薄膜の厚さなどに強く依存し、発光性色素のホトルミネセンスに関係している。発光性色素の分子発光による SP 励起と SP 放射光は、光をナノ領域で制御・利用する技術として非常に有用と考えられる。また、SP は高電界を伴って金属薄膜上に局在しており、有機薄膜のナノ界面構造評価や新しい分子機能の発現とデバイス応用に有効である。今後、SP 励起を利用した研究がさらに進展されるものと期待される。

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 4 件)

- ① Kazunari Shinbo, Hiroshi Miura, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato and Futao Kaneko: "Adsorption and Surface Plasmon Emission Light of Polystyrene Spheres with Fluorescent Dyes on Ag Thin Film", IEICE Trans. Electron., Vol.E91-C, pp. 1663-1668 (2008) 査読有
- ② Megumi Hafuka, Maahiro Minagawa, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato and Futao Kaneko: "Surface Plasmon Excitation and Emission Light Property for Otto/Kretschmann Configuration with MEH-PPV Film", IEICE Trans. Electron., Vol.E91-C, pp. 1883-1884 (2008) 査読有
- ③ Keizo Kato, Masaki Imai, Yasuo Ohdaira, Kazunari Shinbo and Futao Kaneko: "Surface Plasmon Emission Light from Ag/MgF₂/Organic Dye/MgF₂/Ag Films",

Mol. Cryst. and Liq. Cryst., Vol.472, pp.51-59 (2007) 査読有

- ④ Yutaka Kobayashi, Makoto Fukushima, Yasuo Ohdaira, Kazunari Shinbo, Keizo Kato and Futao Kaneko: “Humidity Sensing Using Surface Plasmon Excitation in Fluorescent Microsphere Films”, Trans. Mat Res. Soc. Jpn., Vol. 32, pp.317-320 (2007) 査読有

[学会発表] (計16件)

- ① Keizo Kato, Kazuki Yamashita, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo and Futao Kaneko: “Electrochemical Surface Plasmon Excitation and Emission Light Properties in Poly(3-hexylthiophene) Thin Films”, 8th International Conference on Nano-Molecular Electronics, 2008年12月17日, 神戸ポートピアホテル (兵庫県神戸市)
- ② Kazunari Shinbo, Megumi Hafuka, Masahiro Minagawa, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato and Futao Kaneko: “Surface Plasmon Emission Light from Prism/MgF₂/Ag/MEH-PPV Thin Film Structure”, Korea-Japan Joint Forum 2008 -Organic Materials for Electronics and Photonics, 2008年10月25日, 千歳科学技術大学 (北海道千歳市)
- ③ Keizo Kato, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo and Futao Kaneko: “Surface Plasmon Excitations and Emission Lights in Nanostructured Organic Thin Films with Luminescent Dye Layers”, 8th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices, 2008年10月15日, 浦項工科大学 (韓国 浦項)
- ④ 加藤景三: “ナノ構造制御有機薄膜の表面プラズモン放射光とデバイス応用”, 応用物理学会九州支部シンポジウム, 2008年10月6日, 九州工業大学飯塚キャンパス (福岡県飯塚市)
- ⑤ 羽深 恵, 皆川正寛, 大平泰生, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, “Otto/Kretschmann 複合配置における色素誘起表面プラズモン放射光”, 平成20年度電子情報通信学会信越支部大会, 2008年9月27日, 長岡工業高等専門学校 (新潟県長岡市)
- ⑥ Keizo Kato, Kazuki Yamashita, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo and Futao Kaneko, “Electrochemical

Surface Plasmon Resonance and Emission Light Properties in Poly(3-hexylthiophene) Thin Films”, 11th European Conference on Organized Films, 2008年7月9日, テンプリン湖岸コンgresホテル (ドイツ ポツダム)

- ⑦ Megumi Hafuka, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato and Futao Kaneko: “Surface Plasmon Excitation and Emission Light Property for Otto/Kretschmann Configuration with MEH-PPV Film”, 5th International Symposium on Organic Molecular Electronics, 2008年5月22日, 兵庫県立大学 書写記念会館 (兵庫県姫路市)
- ⑧ 加藤景三, 羽深 恵, 大平泰生, 馬場 暁, 新保一成, 金子双男: “ナノ構造制御有機薄膜の表面プラズモン励起と放射光”, 電気学会電子材料研究会, 2008年5月16日, 東京大学山上会館 (東京都文京区)
- ⑨ 羽深 恵, 大平泰生, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, 川上貴浩: “Otto 配置における表面プラズモン放射光特性の金属膜厚依存性”, 第55回応用物理学関係連合講演会, 2008年3月28日, 日本大学 理工学部 船橋キャンパス (千葉県 船橋市)
- ⑩ Keizo Kato, Megumi Hafuka, Masaki Imai, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo and Futao Kaneko: “Gap Mode Surface Plasmon Emission Lights in Nanostructured Dielectric Thin Films with Luminescent Organic Dyes”, Korea-Japan Joint Forum 2007 -Organic Materials for Electronics and Photonics, 2007年9月27日, 高麗大学 (韓国 ソウル)
- ⑪ Kazunari Shinbo, Megumi Hafuka, Masahiro Minagawa, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato and Futao Kaneko: “Surface Plasmon Excitation and Emission Light Properties for Prism/MgF₂/MEH-PPV Film Structure”, 2007 International Conference on Solid State Devices and Materials, 2007年9月19日, つくば国際会議場 (茨城県 つくば市)
- ⑫ 羽深 恵, 大平泰生, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男, 川上貴浩: “Kretschmann/Otto 配置における表面プラズモン放射光特性”, 第68回応用物理学会学術講演会, 2007年9月7日, 北海道工業大学 (北海道 札幌市)
- ⑬ Keizo Kato, Megumi Hafuka, Masaki Imai, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari

Shinbo and Futao Kaneko: “Emission Lights due to Gap Mode Surface Plasmon Excitations in Nanostructured Thin Films with Luminescent Organic Dyes”, 12th International Conference on Organized Molecular Films, 2007年7月3日, ヤギエウオ大学(ポーランド クラクフ)

- ⑭ Takumi Egawa, Yuji Hirosawa, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato, Futao Kaneko and Takahiro Kawakami: “Surface Plasmon Excitation Properties of Merocyanine Dye LB Films Utilizing White Light”, 2007 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 2007年6月22日, メルパルク長野 (長野県 長野市)
- ⑮ Negumi Hafuka, Masaki Imai, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Kazunari Shinbo, Keizo Kato and Futao Kaneko: “Surface Plasmon Emission Light Property in Otto Configuration with MEH-PPV Film”, 2007 International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies, 2007年6月22日, メルパルク長野 (長野県 長野市)
- ⑯ Keizo Kato, Yasuo Ohdaira, Kazunari Shinbo and Futao Kaneko: “Surface Plasmon Emission Lights in the Nanostructured Thin Films with

Luminescent Organic Molecules”, 18th International Conference on Molecular Electronics and Devices, 2007年5月10日, 電子通信研究院 (ETRI) (韓国 大田)

〔図書〕 (計2件)

- ① 大森 裕 監修, 加藤景三, 他 38名: “有機薄膜形成とデバイス応用展開”, シーエムシー出版, 2008年, 255ページ
- ② 加藤景三, 新保一成, 他 12名: “ナノ構造制御有機薄膜及び複合膜の機能化 – デバイス応用に向けて –”, 電気学会, 2007年, 51ページ

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤 景三 (KATO KEIZO)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号: 00194811

(2) 研究分担者

金子 双男 (KANEKO FUTAO)
新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号: 20016695

(3) 連携研究者

新保 一成 (SHINBO KAZUNARI)
新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号: 80272855