

機関番号：13101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560362

研究課題名(和文) 光導波路分光・水晶振動子複合法によるナノ構造物性その場評価とデバイス高機能化

研究課題名(英文) In-situ Evaluation of Nano-structure Using an Optical-Waveguide-Spectroscopy/Quartz-Crystal-Microbalance Combination Method and Preparation of High-performance Device

研究代表者

新保 一成 (Shinbo, Kazunari)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号：80272855

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水晶振動子微量天秤(QCM)法と光導波路分光法の複合センサを作製するとともに、有機機能性薄膜の堆積過程のその場評価を試みた。まず、複合センサの測定系を構築して有機材料の真空蒸着薄膜の膜厚と光吸収特性の関係を詳細に調べた。特に太陽電池材料である鉛フタロシアニンについて調べており、単分子層以下から数十nmまでの膜厚において分子会合体の形成と配向の様子を基板温度や基板表面処理の効果も含めて検討した。またQCMと表面プラズモン共鳴(SPR)法の複合センサと測定系も構築し、大気中および液中における有機膜の堆積過程のその場評価を行った。

研究成果の概要(英文)：In this study, a quartz-crystal-microbalance (QCM) and optical-waveguide-spectroscopy hybrid sensor was prepared and evaluation of functional organic thin film during deposition process was conducted. A measurement system was developed and a relationship between optical property and thickness of vacuum evaporated organic thin film was investigated. Thin films of lead phthalocyanine (PbPc), one of promising solar cell material, were mainly studied. The aggregate formation and molecular orientation and their substrate temperature and substrate surface treatment dependences were investigated in a thickness range from sub-monolayer to several tens of nanometers. Furthermore, QCM and surface-plasmon-resonance hybrid sensor was prepared and evaluations of functional organic thin films were conducted during deposition processes in air and water.

研究分野：電気電子工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：水晶振動子 光導波路分光 表面プラズモン フタロシアニン ペンタセン

1. 研究開始当初の背景

近年、有機FETや有機太陽電池等の有機デバイス実用化に向けた研究が国内外で盛んに行われている。しかし、有機材料は軽量・可撓性等の優れた特徴を持つ反面で、種類が極めて多様で、また薄膜構造が作製条件に強く依存し同時に光・電子物性も敏感に変わることが知られている。薄膜構造の評価は一般的に作製後に行われるため、特に表面・界面の微細構造など高機能化に重要な点が明らかにならないことが多く、また作製条件と薄膜構造の関係を調べ、デバイス構造を最適化するためには非常に多くの作業が必要である。これに対して、作製過程で薄膜をその場評価できれば、その薄膜を用いたデバイスの性能を推察することが可能で、極めて有用と考えられる。ここで、申請者らは薄膜の作製過程で単分子膜以下のレベルから質量(膜厚)と光学物性をその場同時評価できるOWGS・QCM複合センサを提案し(図1)、論文発表しているほか特許も取得した(日本国特許第4500967号)。QCM法は発振周波数から吸着質量を検出する手法で膜厚モニタ等によく用いられるものであり、またOWGS法は光導波路コア近傍の消衰光(コアからわずかにしみ出す光)が、コア表面の光吸収性の媒体に多数回吸収されて導波光が強く減衰する現象を利用した高感度な測定法である。さらにコア表面に金属薄膜が存在していれば、TM成分により金属表面で表面プラズモン(SP)が励起されるとやはり導波光が減

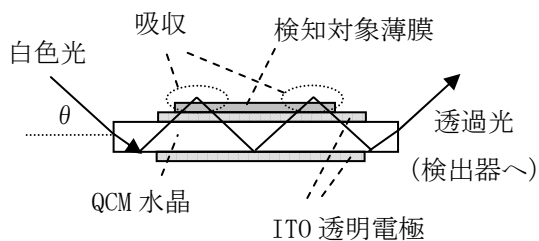


図1 QCM・OWGS複合センサ
水晶およびITOスパッタ薄膜をコアとしてスラブ型導波路を形成。コア上の媒体に多数回吸収を受け、導波光は強く減衰(OWGS法)。ITO電極によりQCMも動作。

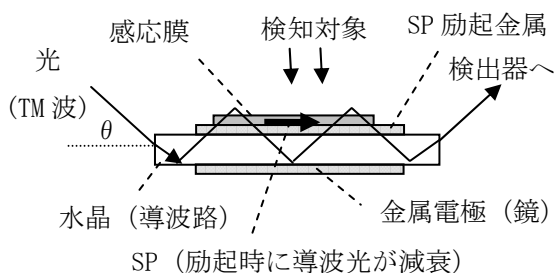


図2 QCM・SPR複合センサ
QCM電極の一方をSP励起に適した厚さにしておき、SP励起による光の減衰を観測。SP励起は共鳴現象であり、高感度。

衰するため、この様子から金属薄膜近傍の媒体の情報を高感度に観測できる(SPR法、図2)。図1・2の同時測定法によれば、作製条件と薄膜の光学物性の関係を高い信頼性のもとで測定することが可能である。

2. 研究の目的

本課題では、申請者が特許を取得した水晶振動子微量天秤(QCM)法と光導波路分光(OWGS)法または表面プラズモン共鳴(SPR)法の同時複合測定手法により、種々の機能性薄膜の作製過程において構造と光物性をその場評価する。これにより、作製条件と機能性薄膜の形成の様子や超薄膜・表面や界面における微細構造の関係を明らかにし、最適な薄膜構造とすることで電界効果トランジスタ(FET)や太陽電池等の有機デバイスの高機能化に結び付ける。また、本素子のガスセンサとしての機能の検証も行う。

3. 研究の方法

本研究では、真空中・液中においてQCM法およびOWGS(またはSPR)法の複合評価を行える高精度な測定系を構築する。これを用いて種々の機能性薄膜の構造や堆積・吸着過程をその場評価し、デバイス応用に適した構造を得るほかセンサ機能を調べていく。特に次のような実験を行い、その結果をフィードバックすることで所望の構造の薄膜を得る条件を見出すとともに、有機デバイスやセンサの高性能化を目指す。

(1) 複合測定系の構築と機能性薄膜の堆積・構造評価

まず図1の素子に関し、光入射・受光用の光ファイバを真空槽内に導入して真空蒸着法による薄膜作製を行いながら、その場でQCMおよびOWGS測定する装置を構築する。まず始めに太陽電池材料である鉛フタロシアン(PbPc)について評価する。蒸着速度や基板温度、偏光依存性などから、薄膜の形成過程において分子がどのような凝集構造や配向性を示すか検討する。また、トランジスタ材料であるペンタセン薄膜についても検討する。同様に、気中・液中における複合測定系を構築し、機能性薄膜の堆積・構造評価およびガスセンシングを行っていく。液中においては、対極を設置した上でQCM電極を作用電極に使い、電気泳動または電気化学堆積しながらのその場評価も実施する。光吸収の無い透明な半導体材料については、高感度な屈折率測定が可能な図2のSPR法を構造評価に用いて実験を行う。

(2) OWGS・SPR特性の定量的評価

複合素子におけるOWGS・SPR特性について屈折率異方性をふくめ定量的に評価し、分子配向や凝集体構造を詳細に調べる。特に、OWGS法は光の全反射に伴うエバネッセント波を用いており、光吸収の膜厚依存性がし

だし距離と強度により変わってくると予想されるため、これについて理論的に検討する。

4. 研究成果

まず、真空槽中に光ファイバを導入して図1のOWGS・QCM複合センサを真空中で使用できる測定系を構築した。これを用いて、鉛フタロシアンニン (PbPc) 薄膜の堆積過程でその場評価を行った結果を図3に示す。PbPcのモノマー、J、H会合体によると思われるピークが観測された。図中には示されていないが、単分子膜程度の厚さでは分子は単量体の状態で堆積されていることがわかった。膜厚が増大すると会合体の形成が顕著となり、特に蒸着レートが小さい場合や基板温度が高い場合にJ会合体が優先的に形成された。同時にH会合体の形成も観測されており、偏光依存性からH会合体は基板法線方向への配向が考えられた。なお吸収は膜厚とともに増大しているが、本センサではエバネッセント波を用いているため、膜厚が40 nmよりも大きくなると光吸収との線形性が悪くなった。これについて、理論計算を行うことにより、線形とみなせる膜厚の範囲について薄膜の屈折率や偏光方向との関係を含めて明確にした。

なお、曲線6と7において550 nm付近にピークが観測されている。このピークは通常の透過による測定では観測されずOWGS配置に特有のもので、PbPc薄膜中を光導波するモードによるものと推察された。フタロシアンニン類はこの波長域で光吸収を示すことはほとんどないため、光デバイスなどでこの波長域の吸収を増大させたい時などには有用と思われる。

さらに、図1の構造のバリエーションとして水晶基板上にポリイミドによるリッジ型の光導波路を設け、さらに感応膜として塩化コバルト (CoCl_2) を混合したポリビニルアルコール (PVA) 薄膜を堆積してセンサを構築した。スラブ型ではなくリッジ型の光導波路にすることで光閉じ込めを良好にし、光スペクトルを明確に観測できると期待される。このセンサにより湿度センシングを行ったところ、曲線2に示すように CoCl_2 のクロミズムに伴う出力光の変化を明確に観測できた。低湿度にすると光吸収はほぼ元の状態に回復しており、湿度依存性も良好であった。なおこの応答は水に対する CoCl_2 のクロミズムによるものであるため、水以外の蒸気が吸着した場合は、光応答は無い一方でQCM周波数は応答することも確かめている。このことから、適宜感応膜を選択することで、複数の検知対象物質が混合した蒸気に対して混合比などを検出するセンサを構築できると考えられる。

次に、図2のSPR・QCM複合センサについて、高分子薄膜の堆積評価を行った。Ag薄膜50 nmの電極を持つセンサにポリビニルカルバゾール (PVK)、ポリスチレン (PS)、ポリメチルメタクリレート (PMMA) のスピコー

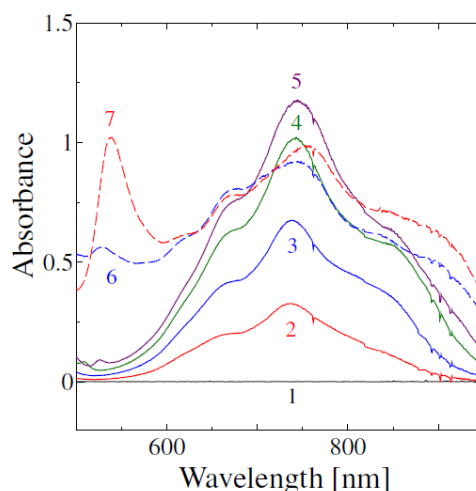


図3 複合センサにより観測されたPbPc薄膜の光吸収の膜厚依存性 (曲線1-7に対してそれぞれ膜厚0, 10.2, 21.0, 32.3, 40.7, 122.2, 180.5 nm)

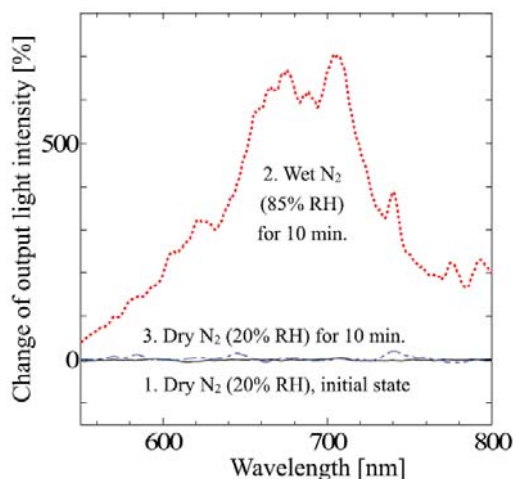


図4 CoCl_2 を感応膜とするリッジ型導波路・QCM複合センサにより観測された光吸収特性の変化

ト薄膜を堆積した。QCM法で質量から膜厚を求め、さらにSPR法により得られた共鳴波長をドットにより示したものが図5である。さらに、各ポリマーの屈折率から予想されるSPR波長と膜厚の関係を点線で示した。実験値はほぼ理論値と対応していることがわかり、本センサにより薄膜評価を行えることが確かめられた。さらに、複合センサの蒸気応答について調べた結果を図6に示す。ここでは、水溶性のポリビニルアルコール (PVA) 薄膜を67 nm (曲線1-3) または186 nm (曲線4-6) センサ上に堆積し、湿度を5%RH (初期状態: 曲線1, 4) から80%RH (曲線2, 5)、再び5%RH (曲線3, 6) と切り替えて測定を行った。高湿度にするとQCM周波数は低下しており、水蒸気が吸着している様子が観測された。一方、SPR特性では、一般に物質の吸着とともに共鳴波長 (図中のディップ波長)

はブルーシフトする。膜厚が小さい曲線 2 ではブルーシフトが見られたのに対して、曲線 5 ではレッドシフトが観測された。この原因は次のように推察された。まず、PVA は吸湿により膜厚が増大（膨潤）して屈折率が低下することが報告されている。また、SPR に伴うエバネッセント波は金属表面からの距離に伴い指数関数的に減少し、しみだし距離はこの試料の場合で 100nm 程度である。そのため、膜厚が大きい試料に対しては膜厚変化に対する感度があまり大きくなく、屈折率の低下が顕著に観測されてレッドシフトが見られたと推察された。これに対して、膜厚が小さい場合には PVA 薄膜はしみだし距離の中にあり、膜厚増加が寄与してブルーシフトになったと考えられる。蒸気としてヘキサンをを用いた場合には、吸着による PVA の膨潤は無いため、曲線 5 のようなブルーシフトは無い。すなわち、QCM と SPR 応答の関係から吸着した蒸気の識別や薄膜の構造変化の様子を調べることができると考えられる。

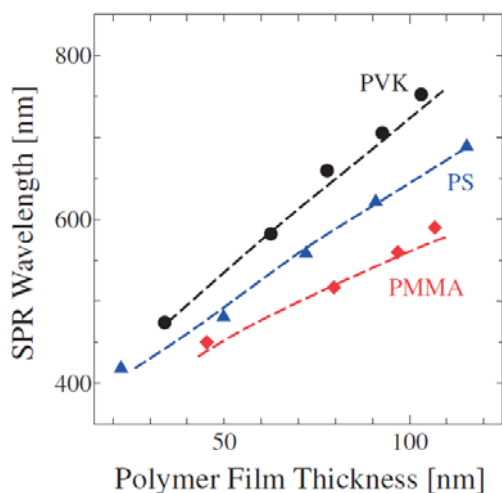


図5 各種ポリマーに対する膜厚と SPR 波長の関係

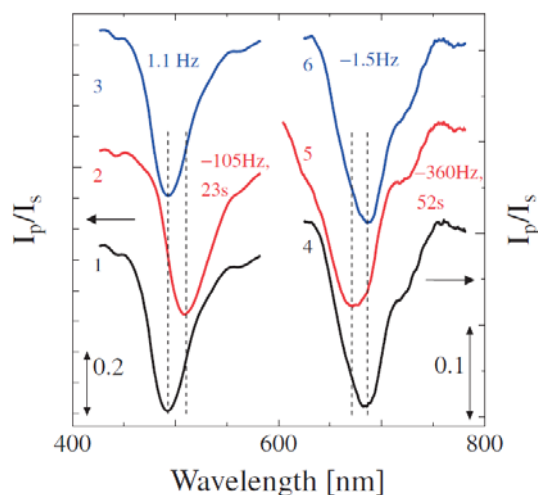


図6 異なる膜厚の PVA 薄膜における SPR 特性の湿度応答：曲線 1-3 (膜厚 67nm)、曲線 4-6 (膜厚 186nm)

これらのほかに、ペンタセン真空蒸着膜や大気中における液晶分子蒸着膜、有機色素スプレー薄膜、水溶液中における電解質色素分子の交互吸着膜の堆積過程のその場評価も行った。また、溶液系において電圧印加を行えるよう装置を構築し、電気泳動に基づく分子吸着の様子も調べた。

以上、提案した複合センサは真空中、気中、液中いずれにおいても使用できる。また、この構造を用いれば、それぞれの手法を単独で用いていた場合に比べ詳細な薄膜評価やセンシングが可能である。この手法を用いて作製した薄膜によるトランジスタや太陽電池の作製も進めており、デバイスの高性能化に寄与でき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, Akihiro Uno, Ryo Hirakawa, Akira Baba, Yasuo Ohdaira, Keizo Kato, and Futao Kaneko: Fabrication of a Quartz-Crystal-Microbalance/Optical-Waveguide Hybrid Sensor and In situ Evaluation of Vacuum-Evaporated Lead Phthalocyanine Thin Film, Japanese Journal of Applied Physics, 査読有, 52 (2013) 05DC20 1-5
doi:10.7567/JJAP.52.05DC20

(2) Kazunari Shinbo, Hiroshi Ishikawa, Akira Baba, Yasuo Ohdaira, Keizo Kato, and Futao Kaneko: Fabrication of a Quartz-Crystal-Microbalance/Surface-Plasmon-Resonance Hybrid Sensor and Its Use for Detection of Polymer Thin-Film Deposition and Evaluation of Moisture Sorption Phenomena, Appl. Phys. Express, 査読有, 5 (2012) 036603 1-3
doi:10.1143/APEX.5.036603

(3) Kazunari SHINBO, Makoto IWASAKI, Yasuo OHDAIRA, Akira BABA, Keizo KATO, Futao KANEKO: Humidity Detection by Using a Hybrid Sensor Employing Optical Waveguide Spectroscopy and Quartz Crystal Microbalance, IEICE TRANSACTIONS on Electronics, 査読有, Vol.E94-C No.12 (2011) pp.1851-1854
DOI: 10.1587/transele.E94.C.1851

(4) Futao KANEKO, Akira BABA, Kazunari SHINBO, Keizo KATO: Nano-Structured Organic Devices and Biosensors Utilizing Evanescent Waves and Surface Plasmon Resonance, IEICE TRANSACTIONS on Electronics, 査読有, Vol.E94-C No.12

(2011) pp. 1824-1831.
DOI: 10.1587/transele.E94.C.1824

[学会発表] (計 2 2 件)

(1) Keisuke Kawachi, Kazunari Shinbo, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato, Futao Kaneko: Evaluation of PAH/PSS layer-by-layer deposited film using a quartz-crystal-microbalance and surface-plasmon-resonance hybrid sensor, The 8th International Symposium on Organic Molecular Electronics, May 15-16, 2014, Tokyo, P-15.

(2) 河内啓介, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 表面プラズモン・水晶振動子複合センサを用いた電解質交互吸着膜の堆積評価, 第 44 回電気電子絶縁材料システムシンポジウム, 2013 年 11 月 25-27 日, 豊橋, MVP-13

(3) 平川 諒, 鶴野成博, 大平泰生, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 水晶振動子・光導波路分光複合センサを用いた鉛フタロシアニン薄膜の光学特性評価, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 17-20 日, 京都, 17p-P3-4

(4) 新保一成, 平川 諒, 澁市真吾, 石郷岡誠, 河内啓介, 馬場 暁, 加藤景三, 金子双男: 光導波路および水晶振動子微量天秤を用いた有機薄膜の堆積評価, 有機エレクトロニクス研究討論会, 2013 年 7 月 4-5 日, 佐渡

(5) 鶴野成博, 平川 諒, 大平泰生, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 光導波路分光・水晶振動子複合センサによる鉛フタロシアニン蒸着膜の堆積評価, 2013 年 3 月 19-22 日, 岐阜, C-13-10.

(6) 村上恭介, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 電気泳動法による Alcian Blue 薄膜の堆積と光導波路分光法・水晶振動子微量天秤法によるその場評価, 平成 24 年度 (第 2 2 回) 電気学会東京支部新潟支所 研究発表会, 2012 年 11 月 10 日, 長岡, II-03

(7) Keizo Kato, Akira Baba, Kazunari Shinbo and Futao Kaneko: Organic Hybrid Sensors Utilizing Surface Plasmon Resonance, The 12th International Discussion & Conference on Nano Interface Controlled Electronic Devices (IDC-NICE 2012), IB3, p. 52, Gyeongju, Korea, October 24-27, 2012.

(8) 鶴野成博, 平川 諒, 大平泰生, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 水晶振動子・光導波路分光複合センサによる鉛フタロシ

アニン蒸着膜のその場評価, 平成 24 年度 電子情報通信学会信越支部大会, 平成 24 年 10 月 13 日, 新潟, 9A-3, p. 140.

(9) A. Uno, R. Hirakawa, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Shinbo, K. Kato and F. Kaneko: In-situ Evaluation of Lead Phthalocyanine Thin Film Deposition Using a Hybrid Sensor of Quartz Crystal Microbalance and Optical Waveguide Spectroscopy, The 2012 International Conference on Flexible and Printed Electronics (ICFPE), S9-P3, Tokyo, September 6-8, 2012.

(10) 平川 諒, 鶴野成博, 馬場 暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 水晶振動子, 光導波路分光複合センサを用いた鉛フタロシアニン薄膜の堆積評価, 誘電, 絶縁材料研究会, 平成 24 年 7 月 19-20 日, 軽井沢, DEI-12-082

(11) 加藤 景三, 馬場 暁, 新保 一成, 金子双男: 表面プラズモン励起を利用した高効率・高性能有機デバイス, 有機・無機エレクトロニクスシンポジウム, 2012 年 6 月 29 日, 富山, I-1

(12) Kazunari Shinbo, Yasuo Ohdaira, Akira Baba, Keizo Kato, Futao Kaneko: Evaluation of Thin Film Deposition and Gas Detection Using Surface Plasmon Resonance and Optical Waveguide Sensors, The 7th International Symposium on Organic Molecular Electronics, I-2, p. 15, Tokyo, June 6-7, 2012. **招待講演**

(13) 鶴野成博, 平川諒, 大平泰生, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 水晶振動子・光導波路分光複合センサによる鉛フタロシアニン薄膜堆積のその場評価, 第 59 回応用物理学関係連合講演会, 2012 年 3 月 15-18 日, 東京, 15 p-GP8-6

(14) 黒澤英二, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 超音波霧化堆積法によるフタロシアニン薄膜の作製と水晶振動子微量天秤・光導波路分光法による複合その場評価, 平成 23 年度 (第 21 回) 電気学会東京支部新潟支所研究発表会, 2011 年 11 月 23 日, 長岡, I-14, p. 16

(15) 手嶋勇貴, 新保一成, 黒木一孝, 大平泰生, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男: 水晶基板上へのグレーティング構造転写と水晶振動子・表面プラズモン複合センシング, 平成 23 年度 応用物理学会 北陸・信越支部 学術講演会, 平成 23 年 11 月 18-19 日, 金沢, 19a-A-12

(16) Keizo Kato, Akira Baba, Kazunari

Shinbo and Futao Kaneko: Organic Devices and Sensors Utilizing Surface Plasmon Excitations, 11th Int. Discussion Conf. on Nano Interface Controlled Electronic Devices, 21p-2, p.54, Dazaifu, Japan, October 19-22, 2011.

(17) 真島康, 大平泰生, 清水英彦, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 水晶振動子・光導波路分光法を用いた色素交互吸着膜形成過程の複合測定, 平成 23 年度電子情報通信学会 信越支部大会, 平成 23 年 10 月 8 日, 柏崎, 6A-4

(18) 石川寛, 新保一成, 大平泰生, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男: 導波路型表面プラズモン共鳴及び水晶振動子複合センサを用いた薄膜堆積評価, 平成 23 年度電子情報通信学会 信越支部大会, 平成 23 年 10 月 8 日, 柏崎, 6B-2

(19) A. Uno, K. Shinbo, H. Ishikawa, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Kato, F. Kaneko: Evaluation of Phthalocyanine Film Deposition using Hybrid Sensor of Quartz Crystal Microbalance and Optical Waveguide Spectroscopy, ISEIM 2011, P6, Kyoto, Japan, September 6-11, 2011.

(20) 鶴野成博, 大平泰生, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 水晶振動子・光導波路分光複合センサによる鉛フタロシアニン真空蒸着薄膜のその場堆積評価, 第 72 回応用物理学会学術講演会, 2011 年 8 月 29 日-9 月 1 日, 山形, 1a-ZB-1

(21) 石川 寛, 大平泰生, 馬場暁, 新保一成, 加藤景三, 金子双男: 光導波路分光・水晶振動子天秤複合法を用いた蒸気センシング, 誘電・絶縁材料研究会, 2011 年 7 月 8 日, 新潟, DEI-11-62

(22) K. Shinbo, H. Ishikawa, M. Iwasaki, A. Uno, Y. Ohdaira, A. Baba, K. Kato and F. Kaneko: Vapor Detection and Evaluation of Thin Film Deposition Using a Hybrid Sensor of Quartz Crystal Microbalance and Optical Waveguide Spectroscopy, Collaborative Conference on 3D & Materials Research, p.91, Jeju, South Korea, June 27 - July 1, 2011. **招待講演**

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:
発明者:
権利者:

種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

○取得状況 (計 2 件)

名称: 物質吸着検知方法及び物質吸着検知センサ

発明者: 宮寺信生, 相田和也, 鶴貝嘉則, 新保一成, 大平泰生, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男, 小林一稔

権利者: 日立化成株式会社, 国立大学法人 新潟大学

種類: 特許

番号: 5224164

取得年月日: 平成 25 年 3 月 22 日

国内外の別: 日本国

名称: センサ基板およびこれを用いた複合センサ

発明者: 宮寺信生, 山口正利, 神林裕一, 大舩俊弥, 新保一成, 大平泰生, 馬場暁, 加藤景三, 金子双男

権利者: 日立化成株式会社, 国立大学法人 新潟大学

種類: 特許

番号: 5030059

取得年月日: 平成 24 年 7 月 6 日

国内外の別: 日本国

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

新保 一成 (SHINBO KAZUNARI)

新潟大学・自然科学系 (工学部)・教授

研究者番号: 80272855

(2) 研究分担者

馬場 暁 (BABA AKIRA)

新潟大学・超域学院・准教授

研究者番号: 80452077

(3) 連携研究者

金子 双男 (KANEKO FUTAO)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 20016695

加藤 景三 (KATO KEIZO)

新潟大学・自然科学系・教授

研究者番号: 00194811