

平成 21 年 5 月 19 日現在

研究種目：若手研究（B）  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19760025  
 研究課題名（和文）走査トンネル顕微鏡による単一分子発光の分光イメージングと発光制御  
 研究課題名（英文）Imaging and control of single-molecule light emission  
 by scanning tunneling microscope

## 研究代表者

植村 隆文（UEMURA TAKAFUMI）  
 大阪大学・大学院理学研究科・特任研究員  
 研究者番号：30448097

## 研究成果の概要：

本研究課題では、単一分子の発光現象の観測・制御を目標として研究を行った。走査トンネル顕微鏡を用いて単一分子を観測しながら、単一分子からの非常に微弱な発光を検出可能にするために、プラズモン増強効果による発光増幅効果を応用し、単一分子からの発光現象の観測に成功した。また、この結果を応用し、将来のディスプレイ・照明デバイスとして期待される有機エレクトロルミネッセンス素子の発光効率の向上に成功した。

## 交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,700,000	0	2,700,000
2008年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,300,000	180,000	3,480,000

## 研究分野：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎／薄膜・表面界面物性

キーワード：走査プローブ顕微鏡、プラズモン、発光、有機 EL

## 1. 研究開始当初の背景

主に生体分子の機能や運動、構造の変化といったダイナミクスを一分子ごとに画像化し、解析するための一分子イメージング法の開発研究が盛んに行われており、分子レベルの発光現象についてのより多くの知見を得ることが大きな課題となっていた。単一分子の発光現象の観測とその制御を行うことにより、生体分子計測分野における観測情報のより深い理解を与えると共に、将来展開すると期待される新たな光テクノロジー

の根幹を支える重要な物理現象を開拓することにつながるという期待のもとに本研究を開始した。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、表面プラズモン共鳴（SPR）法に基づいた化学・生体分子センサをプローブ顕微鏡による表面観察手法を兼ね備えた分光イメージング手法へと発展させることにある。走査トンネル顕微鏡（STM）の探針と金のナノスケール構造の

トンネルギャップ近傍に誘起される探針誘起プラズモン (TIP) を光増強場として利用した新たな単一分子分光イメージング手法を確立することが目的である。(図1)。

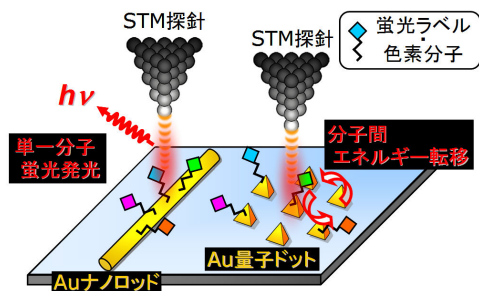


図1 単一分子分光イメージング手法の概念図

これまでの二次元イメージング型SPR手法では、光増強場となる表面プラズモンを励起光照射によって誘起しているため、その空間分解能は高々、近接場光学顕微鏡のそれと同等であった。しかし本研究では、外部からの光照射は一切行わず、STMのトンネル電流によって誘起されるTIPのみを光増強場として利用し、トンネル電子によって分子の励起を行うことによって、真にナノスケールでの分解能を持つ二次元イメージング型SPR手法を開発することが目的である。

表面プラズモンの誘起環境として、金ナノロッドや金量子ドットを採用し、これら固体表面上のナノスケール構造上に吸着した有機色素分子からのSPRによるプラズモン増強蛍光発光をSTMのトポグラフィック像と同期して二次元イメージングし、単分子レベルでのSPR効果による蛍光発光、または隣接する分子間のエネルギー転移等を計測・解析する。金ナノロッドや金量子ドットは、汎用のSPR手法で用いられる金薄膜等と比べ、遙かに強い光増強場を誘起できることが知られており、ナノスケール構造を光増強場として用いることによって単分子レベルの高感度分光性能を有するSPRセンサデバイス構造、または単一分子による単一光子光源デバイス構造を提案する。

### 3. 研究の方法

#### (1) Auナノスケール構造の作製・評価とプラズモン増強分子発光の検出と評価

まず、単一分子発光の観測に重要となる、蛍光発光のプラズモン増強効果の最適化を行うため、Auナノ構造上のフタロシアニン薄膜からのプラズモン増強発光特性評価を行った。実験では、透明電極基板上にナノスフィアリソグラフィによって作製したAuナノ構造について、STM発光分光法を用いて単一のAuナノ構造のプラズモン発

光特性を詳細に評価した。

また、Auナノ構造上に蒸着によって作製したフタロシアニン薄膜からのSTM発光の観測を行い、単一分子発光の観測に必要な、Auナノ構造のプラズモン増強効果による分子蛍光発光の検出を行った。

次に、同じく単一分子発光の観測に重要となる、アルカンチオール自己組織化膜による分子消光低減効果を評価するため、アルカンチオール自己組織化膜をバッファ層としたフタロシアニン薄膜からの発光特性評価を行った。実験では、Au(111)基板上にドデカンチオール自己組織化膜を作製し、Au(111)表面のプラズモン発光特性を評価した。また、自己組織化膜上に蒸着によって作製したフタロシアニン薄膜からのプラズモン増強蛍光発光をSTM発光分光法によって観測し、アルカンチオール自己組織化膜が分子消光を防ぐためのバッファ層として機能することを確認した。

#### (2) プラズモン増強効果を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化

研究の後半では、単一分子からの発光検出・制御に関する実験を行うと同時に、上記実験において実証された技術を実用デバイスへと応用する研究を新たに展開した。有機発光デバイスの高効率化を実現するため、本研究では有機エレクトロルミネッセンス(EL)素子にプラズモン増強効果を取り入れる素子構造を考案し、発光効率の高効率化の実証試験を行った。研究実施内容としては、フォトルミネッセンス(PL)法を用いたプラズモン増強蛍光発光の観測、そして発光強度の最適化を行った。さらに、このPL測定結果をふまえて実際にEL素子を作製し、プラズモン増強効果の有無による発光効率の変化を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) Auナノスケール構造の作製・評価とプラズモン増強分子発光の検出と評価

##### ① Auナノ構造の作製と評価

図2にITO基板上にナノスフィアリソグラフィによって作製したAuナノ構造のSTM像と、STM発光分光法を用いて観測したAuナノ構造のプラズモン発光特性を示した。この結果により、ITO基板からはプラズモン発光が観測されず、Auナノ構造からプラズモン発光が観測されることが分かった。Auナノ構造から観測されるプラズモン発光は、発光スペクトルが示すように、波長600 nmから近赤外領域にかけて観測されており、この波長領域に蛍光発光を有する有機分子の発光を増強可能な基板として使用できることを示している。

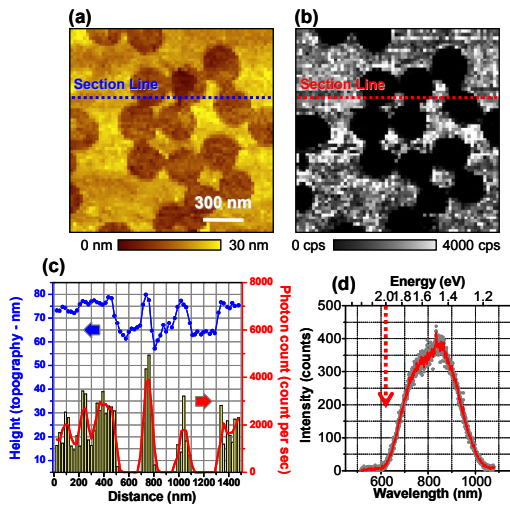


図2 Auナノ構造のSTM発光分析結果

② プラズモン増強分子発光の検出と評価

図3に、上記の手順によって作製したAuナノ構造上に銅フタロシアニン(CuPc)薄膜を真空蒸着によって作製し、STM発光分析を行った結果を示す。

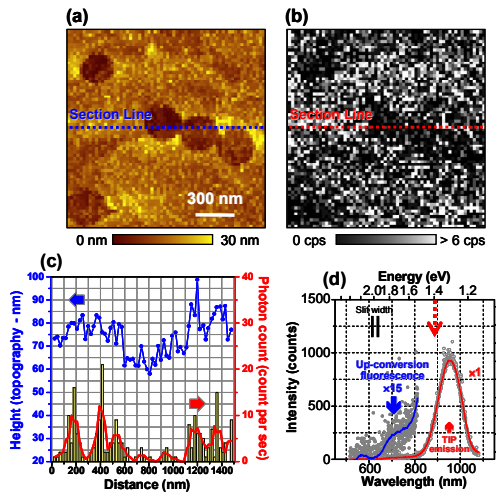


図3 Auパターン基板上的CuPc薄膜のSTM発光分析結果

発光スペクトルの測定結果から、約720 nm付近にCuPc分子からの蛍光発光が観測できていることが確かめられた。この発光は、CuPc分子間の相互作用である三重項-三重項消滅(TTA)によって可能となるCuPcの蛍光発光であり、Auのプラズモン発光とエネルギー的に分離することが可能である。この性質を利用して、CuPc分子の蛍光発光の二次元マッピングが可能であり、図3(b)に示したように、分子スケールでの発光強度のマッピングに成功した。

以上の結果はプラズモン増強効果を利用した新たな分光イメージング手法として学術誌に発表済みであり、詳細は文献を参照して頂きたい(発表論文②)。この手法は分子

レベルのナノスケール領域からの微弱光を検出する手法として非常に強力なツールであり、今後、この手法をベースとした分子発光研究の発展が期待される。

③ TTAによる分子蛍光発光メカニズム

CuPcの蛍光発光過程は光学的に禁制遷移であることが知られており、これまでに観測されたことの無かった蛍光発光である。しかし本研究において、プラズモン増強効果を利用することによって世界で初めてその発光を観測し、その発光のメカニズムを明らかにすることに成功した。図4には、TTAによるCuPc分子からのアップコンバージョン発光のメカニズムを示した。

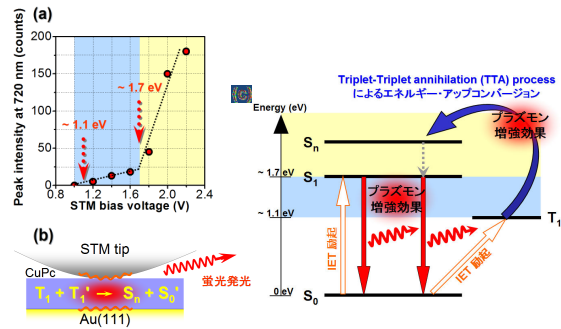


図4 CuPcからの発光のメカニズム

以上の結果はプラズモン増強効果を利用した新しい蛍光発光の検出法として学術誌に発表済みであり、詳細は文献を参照して頂きたい(発表論文①)。この結果は、蛍光発光を示さないと思われる分子の蛍光発光分析が、プラズモン増強効果の利用により原理的に可能であるということを示しており、蛍光発光分析手法の適用範囲を格段に押し広げるものである。特に、生体分子など、色素標識を付加することが出来ないような分子でも、色素標識なしでイメージング可能であることを示しており、非常に重要な結果である。本研究では蛍光発光を有する分子との比較実験も行っており、この結果についても学術誌に投稿予定である(発表論文③)。

④ 単一分子分光イメージング

本研究で観測している蛍光発光は、励起源にSTMの非弾性トンネル過程を用いており、STM探針直下の単一分子励起から生じる発光である。しかしながらCuPc薄膜における実験ではTTAによる複数分子間の相互作用による発光を検出する結果となった。単一分子の発光を検出可能にするためのアルカンジチオール分子を用いた実験は現在も進行中であり、分子間のエネルギー移動等に関する更なる詳細な議論が展開できることを期待している。

(2) プラズモン増強効果を利用した有機エレクトロルミネッセンス素子の高効率化

① フォトルミネッセンス測定による発光増強度の最適化

本研究では、プラズモン増強効果を利用する構造として、ITO平坦電極上にナノファイブリングラフィ法によって作製したAuナノ構造を利用した。実験では、ITO基板上にCuPc薄膜、Alq3薄膜を真空蒸着によって作製し、Alq3からのフォトルミネッセンス(PL)発光強度を測定した。Auナノ構造の有無、CuPc薄膜の膜厚を10~40 nmと変化させた、計8種類の試料についての測定結果を図5に示した。

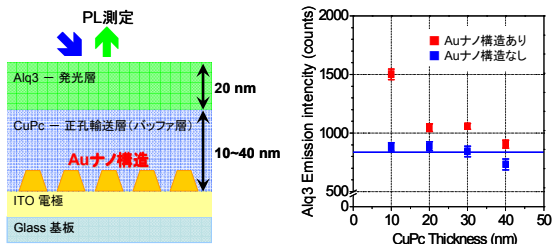


図5 試料の構造とPL測定によるAlq3発光増強度の膜厚依存性

同じCuPc膜厚を有する試料の比較において、Auナノ構造を有する試料からのPL発光が相対的に強くなっており、プラズモン増強効果を確認することに成功した。また、PL発光増強度はCuPc薄膜が薄くなるほど大きくなっており、この結果からはAlq3発光層とAuナノ構造の距離は小さい方が良いということがわかった。

② EL素子における発光効率評価

本研究では、CuPcを正孔輸送層、Alq3を発光層とする図6のような有機EL素子を基本構造とし、Auナノ構造によるプラズモン増強効果を利用した発光の高効率化について検証を行った。

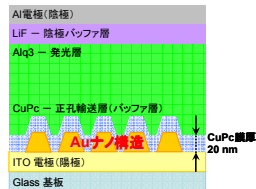


図6 作製した有機EL素子構造

上記PL測定結果を参考に、CuPcの膜厚を20 nmに設定し、Auナノ構造を持つ素子と、Auナノ構造を持たない2種類の素子の発光特性を評価した。

作製した2種類のEL素子において、電圧-電流特性を測定した結果、両素子において

オーミック電流領域と空間電荷制限電流領域を観測し、素子が通常のEL素子として駆動していることを確認した(図7)。

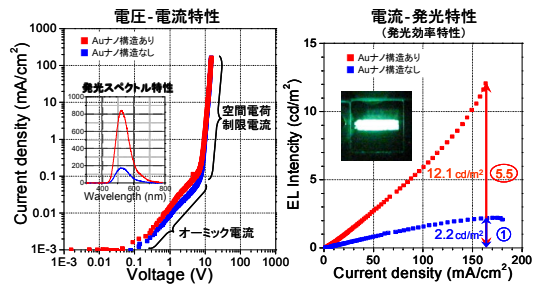


図7 発光特性評価結果

作製した両素子において、同様の電圧-電流特性が観測されたことから、Auナノ構造の有無による素子の電流注入特性に違いが無いことが分かった。さらに、発光スペクトル測定においても同様の530 nmをピーク波長とするAlq3のEL発光が観測されたことから、作製した2種類のEL素子の基本特性に変化が無いことが確認できた。一方で、発光効率にはAuナノ構造の有無による特性の変化が見られ、同じ電流密度を注入した際の発光量がAuナノ構造を持たない素子に比べ、約5倍に増加するという結果を得た。この結果は、Auナノ構造の存在によって発光効率が約5倍に向上していることを示しており、Auナノ構造のプラズモン増強効果によってEL素子を高効率化することに成功したと考えられる。

以上の結果はプラズモン増強効果を利用した有機ELデバイスの高効率化を実現した結果として、学術誌に投稿予定である(発表論文④)。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計4件)

- ① T. Uemura et al.  
Surface plasmon enhanced electroluminescence to be submitted
- ② T. Uemura et al.  
Metal-enhanced fluorescence from phthalocyanine molecules in a scanning tunneling microscope to be submitted
- ③ T. Uemura, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara  
Spatially Resolved Detection of Plasmon-Enhanced Fluorescence using Scanning Tunneling Microscopy  
*Surface and Interface Analysis* 40, 1050-1053 (2008) 査読有



- ④ T. Uemura, M. Furumoto, T. Nakano, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara  
Local-Plasmon-Enhanced Up-Conversion Fluorescence from Copper Phthalocyanine  
*Chemical Physics Letters* 448, 232-236  
(2007) 査読有

[学会発表] (計6件)

- ① A. Fujiki, T. Uemura, N. Zettsu, M. Akai-Kasaya, A. Saito and Y. Kuwahara  
Surface-Plasmon-Enhanced Fluorescence in Electroluminescence Device  
First International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology-Surface and Thin Film Processing- February 16-17, 2009, Icho-Kaikan, Osaka University, Japan
- ② 植村隆文, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和  
局所プラズモン誘起による分子蛍光マッピング  
特定領域「ナノリンクの電気伝導」  
領域会議 2008.7.3 函館
- ③ 植村隆文, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和  
STM 発光分光法を用いたCNT およびフタロシアニン薄膜の発光特性に関する研究  
2007 年度 関西薄膜・表面物理セミナー  
2007.11.30 グリーンビレッジ交野
- ④ T. Uemura, M. Akai-Kasaya, A. Saito, M. Aono and Y. Kuwahara  
Spatially-Resolved Detection of Plasmon-Enhanced Fluorescence using Scanning Tunneling Microscopy  
International 21st Century COE Symposium on Atomistic Fabrication Technology 2007 2007.10.16 Osaka University
- ⑤ 植村隆文, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和  
局所プラズモン増強効果を用いたフタロシアニン薄膜からの STM 誘起発光特性評価  
2007 年秋季 第 68 回応用物理学関係連合講演会 2007.9.7 北海道工業大学
- ⑥ 植村隆文, 中野剛志, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, 青野正和  
トンネル電流誘起発光分析を用いたフタロシアニン薄膜の発光特性評価  
平成 19 年度 日本真空協会 関西支部 第 2 回講演会 2007.5.10 大阪大学

[その他]

植村隆文 2008 年 博士論文  
STM 発光分光法を用いた CNT およびフタロシアニン薄膜の発光特性に関する研究  
<http://ir.library.osaka-u.ac.jp/meta-bin/mt-pdetail.cgi?smode=1&edm=0&tlang=1&cd=00031607>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

植村 隆文 (UEMURA TAKAFUMI)

大阪大学・大学院理学研究科・特任研究員

研究者番号: 30448097

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし