

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25年6月3日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23656018

研究課題名（和文） 局在プラズモン増強有機電界発光素子の色相制御

研究課題名（英文） Color control for organic LED assisted by local plasmon resonance effect

研究代表者

桑原 裕司 (KUWAHARA YUJI)

大阪大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：00283721

研究成果の概要（和文）：薄膜 OLED に、サイズおよび形状を制御した金ナノ粒子を組み込むことにより、局在表面プラズモン共鳴を利用した著しい発光増強効果を実証した結果を示した。プラズモン共鳴による発光増強を発現するために、発光分子と金ナノ粒子の表面プラズモンの共鳴波長を整合し、さらに発光分子と局在プラズモン電場との距離を最適化するために、金ナノ粒子を陽極と正孔輸送層の間に挿入する構造を新たに提案した。

研究成果の概要（英文）：A significant increase in the quantum efficiency of an organic red- and blue-light-emitting diode was achieved through coupling with localized surface plasmons of Au nanorods and nanospheres, respectively, embedded on the substrate anode. We used Alq3 as an emission layer. The fabricated diode structure consists of an indium tin oxide (ITO) anode, a Cu phthalocyanine (CuPc) hole transport layer, an Alq3 electron transport layer, a LiF electron injection layer, and an Al cathode. We observed at most a 20-fold increase in the intensity of molecular fluorescence compared with that of a conventional diode structure.

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：工学

科研費の分科・細目：応用物理学・工学基礎・有機・分子エレクトロニクス

キーワード：プラズモン増強効果

1. 研究開始当初の背景

現在までに、金属微粒子を用いた局在プラズモンによる発光増強は、フォトルミネッセンス、ラマン散乱などには積極的に適用され、その効果が顕著であることが報告されている。しかしながら、昨今、飛躍的に発展しつつある EL 素子、特に有機 EL 素子においては、これまでその適用が報告されていなかった。

ところが最近、申請者らは Au 微粒子を従来の有機 EL 素子構造に導入し、世界で初めてプラズモン増強効果(約 20 倍)を有機 EL 素子で実証した (A. Fujiki, Y. Kuwahara et al., Appl. Phys. Lett. 96, (2010) 43307.)。その要点は以下の通りである。

(1) プラズモン発光波長と分子発光波長の一致

粒径および形状を制御した金属ナノ微粒子を用いることで、局在表面プラズモンの波長を制御し、発光波長との整合をおこなった。

(2) プラズモン共鳴効果を最大限に利用する素子設計

プラズモン共鳴効果を最大限に引き出すためには、励起子（発光層）－金属間の距離の制御が重要である。当該研究ではホール輸送層あるいは電子輸送層の膜厚を制御することのみでその最適距離を実現した。

以上の成果を踏まえ、本申請では、プラズモン増強有機 EL 素子の色相制御を目指す。

2. 研究の目的

本研究の目的は、プラズモン増強効果を利用した有機電界発光素子（有機 EL 素子）の発光増強とその色相制御を行うことにある。従来の有機 EL 素子構造に単一プロセスで金属微粒子を層内に組み込むことにより、赤、緑、青の三原色すべてにおいてその増強効果を目指す。また、同一有機 EL 素子構造を用いて、挿入する種々の金属微粒子を変えることでプラズモン共鳴波長を制御し、有機 EL 素子の色相制御を行う。

3. 研究の方法

(1) プラズモン共鳴波長を制御した金属微粒子の作製

素子内に挿入する金属微粒子を作製する。現在「緑」にプラズモン吸収波長を持つ Au ナノスフィアの合成にはほぼ成功している（図 2 左）。「赤」にプラズモン吸収波長を持つ Au ナノロッドの合成を検討する。現在試行的に作製した Au ナノロッドを図 2 右に示す。表面局在プラズモンの吸収波長は、作製する Au ナノロッドのサイズおよび長軸／短軸の長さの比率に大きく依存することから、目的とする「赤」色発光波長に一致したプラズモン波長を持つ Au ナノロッドの再現性の良い合成プロセスを確立する。

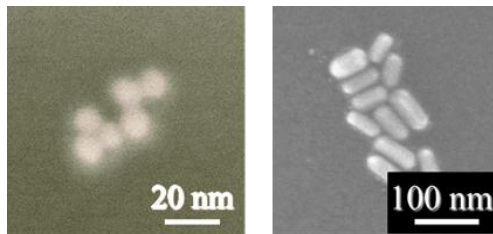


図 2 合成した Au ナノスフィアと Au ナノロッド

(2) プラズモン増強効果を利用した有機 EL 素子の開発

金属微粒子を挿入した「赤」および「青」を発光する有機 EL 素子を構築し、プラズモ

ン共鳴効果による発光増強を検証する。図 3 に「赤」色発光を目的とした素子構造を示す。本素子では Alq3 に DCM をドーピングしたものを発光層として用いる。図中 Alq3 は電子輸送層、CuPc はホール輸送層、Al、ITO それぞれ陰極と陽極であり、発光は陽極側の ITO とガラスを通過して外部に取り出される。DCM の発光波長である 650nm の赤色の共鳴波長を持つ Au ナノロッドを ITO 上に配置し、ホール輸送層である CuPc の膜厚を制御することにより、DCM 層とナノロッド間の発光増強における最適距離を実現する。

青色発光には、図 3 と同様な素子構造で発光層として DPVBi（発光波長 480nm）を用い、金属微粒子として脂肪酸を被膜した Ag ナノスフィアを用いる。Ag ナノスフィアについては市販のものを使うが波長制御がうまくいかない場合は独自合成を行う。

(3) 同一素子構造を用いた発光波長制御

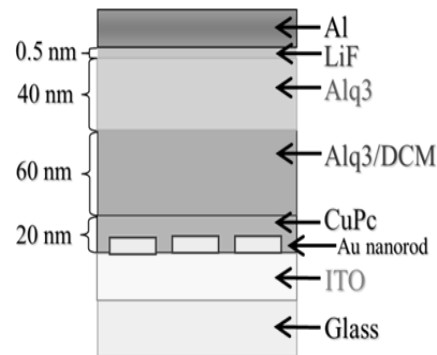


図 3 プラズモン増強赤色有機 EL

EL 素子の RGB 制御（RGB 画素形成）の方法は、これまで、塗り分け方式、カラーフィルター方式、多層構造を用いた色変換方式などが用いられているが、そのプロセスは各方式とも煩雑である。

本申請研究の着眼点は、同一の有機 EL 素子構造に、金属微粒子挿入によるプラズモン増強効果を持ち込み、発光波長の選択的増強を制御することにある。用いる試料を図 4 左に示す。申請者らの最近の研究により、本有機 EL 素子構造において、DCM ドーピング層の膜厚を変えることにより、Alq3 の「緑」と DCM の「赤」の発光強度比を自由に制御できることが分かってきた（図 4 右）。

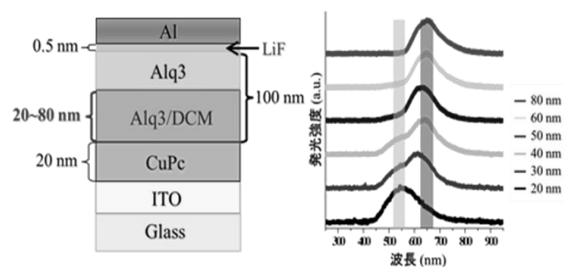


図 4 発光スペクトルの DCM 膜厚依存性

今年度の研究の着眼点は、「緑」と「赤」が共存する素子（本素子の DCM 膜厚:30nm）をベースにして、Alq3 の「緑」と共鳴する Au ナノスフィアと DCM の「赤」色と共鳴する Au ナノロッド（赤）をそれぞれ挿入することで、その波長整合した選択的発光増強効果を検証する。

（４）プラズモン増強メカニズムの解明

これまでのプラズモン増強効果の報告では、フォトルミネッセンス等については高々数倍程度の増強効果を観測しているのにすぎないが、それに対して有機 EL 素子では、数十倍の発光増強が得られる。この結果の原因については、有機 EL 素子において、金属表面プラズモンの局在電界が、励起子密度の高い界面付近で有効に作用しているのではないかという推測に留まっている。本年度の研究結果に基づき、「赤」、「緑」の増強度を直接比較することにより、プラズモン共鳴効果が空間的にどのように作用しているかを検討する。また、発光層内に適宜「正孔遮断層」を組み込み発光領域を制限することによって、素子内のどの部分で発光および発光増強が顕著であるかを突き止める。また、プラズモン増強のメカニズムを解明する。最近のプラズモン増強効果による発光プロセスの議論の焦点は、発光有機層内に形成される励起子からの発光が増強しているのか、あるいは励起子から速やかにエネルギー移動した局在プラズモンが発光しているのか、いまだ明確な結論が出ていない。本申請研究で、金属微粒子を挿入したもののおよび挿入していない素子からの発光スペクトルを詳細に比較することにより、発光増強のメカニズムの本質に迫る。

4. 研究成果

本稿では、薄膜OLEDに、サイズおよび形状を制御した金ナノ粒子を組み込むことにより、局在表面プラズモン共鳴を利用した著しい発光増強効果を実証した結果を示した。主要な成果は発表論文（４）及び（６）を参照されたい。LSPRによる発光増強を発現するために、発光分子と金ナノ粒子の表面プラズモンの共鳴波長を整合し、さらに発光分子と局在プラズモン電場との距離を最適化するために、金ナノ粒子を陽極と正孔輸送層の間に挿入する構造を新たに提案した。本素子構造では、金ナノ粒子を陽極上に挿入・散布することで、発光界面と粒子間の距離の最適化が正孔輸送層の膜厚制御のみで可能になる。発光特性評価から、緑色OLED、赤色OLEDとも顕著な発光増強が確認でき、また発光メカニズムとして

内部量子効率の増加によるものであることを実験的に実証した。一方で、もともとのOLEDの量子収率が低いものほど、LSPR効果による増強度が大きくなる傾向が見られており、ある程度の欠陥や不均一性を有する大面積の有機EL素子に対して特に有効であることが示された。また、金属ナノ粒子の共鳴波長を制御することにより、OLEDの発光増強かつ色相制御の可能性を示唆した。

本研究は、局在表面プラズモンによる発光増強現象をOLEDに応用した世界初の例であり、化学的に安定な金ナノ粒子を用いることで塗布プロセスにより作製可能であることから、現行のOLEDが抱える発光効率や素子寿命問題の解決に貢献できるものと期待される。今後の発展としてRGBの制御のために、青色OLEDの増強効果が望まれる。青色発光の増強のためには、局在表面プラズモンの励起波長を青色に適応しなければならないが、残念ながら、金ナノ粒子はプラズモンの波長領域から青色には適していない。もちろん、他の金属ナノ粒子たとえば銀ナノ粒子を用いるなどして青色発光増強に対応することが可能であろう。いずれにしても、本研究の成果が、今後のOLEDのさらなる実用化を加速する要因になることを期待したい。

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6件）

- 1) Tomonobu Nakayama, Osamu Kubo, Yoshitaka Shingaya, Seiji Higuchi, Tsuyoshi Hasegawa, Chun-Sheng Jiang, Taichi Okuda, Yuji Kuwahara, Kazuhiro Takami, Masakazu Aono, “Development and Application of Multiple-Probe Scanning Probe Microscopes”, *Adv. Mater.*, **24** (2012) 1675-169, DOI: 10.1002/adma.201200257
- 2) Yuji Okawa, Megumi Akai-Kasaya, Yuji Kuwahara, Swapan K. Mandal and Masakazu Aono “Controlled chain polymerisation and chemical soldering for single molecule electronics”, *Nanoscale* 4(10) (2012) 3013 - 3028
- 3) K Takami, S Tsuruta, Y Miyake, M Akai-Kasaya, A Saito, M Aono and Y Kuwahara, “Electrical conduction of organic ultrathin films evaluated by an independently driven double-tip scanning tunneling microscope”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **23**, 43 (2011)

- 434002 (6pp).
- 4) Takuya Tanaka, Yuji Totoki, Aya Fujiki, Nobuyuki Zettsu, Yusuke Miyake, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Takuji Ogawa, and Yuji Kuwahara, “Enhanced Red-Light Emission by Local Plasmon Coupling of Au Nanorods in an Organic Light-Emitting Diode”, Applied Physics Express, **4** (2011) 032105.
 - 5) Yuji Kuwahara, Akira Saito, Kenta Arima and Hiromasa Ohmi, “Center of Excellence for Atomically Controlled Fabrication Technology”, J. Nanosci. Nanotechnol. **11**, 4 (2011) 2763.
 - 6) 桑原 裕司、藤喜 彩、“局在表面プラズモン共鳴効果を利用した有機電界発光素子の高効率化”、生産と技術 **63** (3) (2011) 20-27

[学会発表] (計3件)

- 1) Yuji Kuwahara (Osaka University) (Invited), “Nanoscale Evaluation of Optical Activity of Chiral Perylene Derivative Studied by Scanning-Tunneling-Microscopy-Induced Light Emission Technique”, Symposium on Surface and Nano Science 2013 (SSNS’ 13), 15-18 Jan. 2013, Hotel Jurin, Yamagata, Japan
- 2) Y. Kuwahara, A. Fujiki, K. Harada, M. Akai-Kasaya, A. Saito, and T. Uemura, “Optical Properties of Organic Molecular Nanosystems Studied by STM-induced-light Emission Technique”, 5th International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Mon. 22 - Wed. 24 October 2012, Osaka University Nakanoshima Center, Osaka
- 3) A. Fujiki, K. Harada, S. Chaunchaiyakul, Y. Miyake, M. Akai-Kasaya, A. Saito, Y. Kuwahara, “Optical Activities of Chiral Organic Molecules Evaluated by Scanning Tunneling Microscopy Light Emission Technique”, Fourteenth International Conference on Vibration at Surfaces (VAS14), September 24-28, 2012, Nichii-Gakkan @ Kobe port island, Japan
- 4) A. Fujiki, K. Harada, Y. Miyake, M. Akai-Kasaya, A. Saito and Y. Kuwahara, “Circularly polarized luminescence from Chiral-PTCDI thin films”, Symposium on Surface and Nano Science 2012, January 9-12, 2012, Shizukuishi Prince Hotel, Shizukuishi,

- Shizukuishi, Iwate, Japan
- 5) A. Fujiki, K. Harada, Y. Miyake, M. Akai-Kasaya, A. Saito, and Y. Kuwahara, “Luminescence of Single Molecule and Molecular Assemblies Measured with Scanning Tunneling Microscope”, 4th International Symposium on Atomically Controlled Fabrication Technology, Oct.31-Nov.2, 2011, Nakanoshima-Center, Osaka University, Japan
 - 6) Y. Kuwahara, “Optical property of organic nanosystem evaluated by STM-induced photon detection technique”, The 29th International Brand Ritchie Workshop (BRW2011) on Particle Penetration Phenomena and Excitations of Solids, May 12 - 15, 2011, Kunibiki Messe (Shimane Prefectural Convention Center)

[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0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

桑原裕司 (KUWAHARA YUJI)
大阪大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：00283721

(2) 研究分担者

赤井恵 (AKAI MEGUMI)
大阪大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：50437373

(3)連携研究者
なし