

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630160

研究課題名(和文) 偏光局在プラズモン共鳴を用いた有機電界発光素子の試作

研究課題名(英文) The development of optically-active organic light emitting diodes using plasmon resonance effect

研究代表者

桑原 裕司 (KUWAHARA, YUJI)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：00283721

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：プラズモン共鳴効果を利用した、有機電界円偏光発光素子(円偏光OLED)作製のためのキラル分子と金属表面との相互作用を、構造、光物性、光学非対称の観点から、ナノスケールで評価を行った。金属表面とキラル分子の直接相互作用評価をしたところ、2層が直接接している場合にはその励起エネルギーあるいはエキシトンが無輻射失活してしまうことがわかり、一方で有効なバッファー層の導入により、失活がある程度抑制されることが分かった。また、軽量、フレキシブル、安価な円偏光OLED開発に向けて新たに透明グラフェン薄膜電極の試作を試み、約10nmの還元グラフェンシートがOLEDの透明電極として十分利用可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：To develop optically-active organic light emitting diodes, we propose a usage of the chiral molecule-covered noble-metal nanoparticles. As a trial, we have investigated interactions between the metal surface and chiral molecules to elucidate their structure, optical property/dissymmetry at nanoscale. From the obtained results, we propose to introduce buffer layers between them to realize and keep the effective plasmon-resonance field. In addition, as a new transparent anode electrode, the reduced graphene 10 nm-sheet was proposed and its charge transport property was investigated, indicating that it was promising for the fabrications of future flexible and light-weight OLED.

研究分野：工学

キーワード：プラズモン共鳴 円偏光発光 有機電界発光素子

### 1. 研究開始当初の背景

近年、ディスプレイにおける有機 EL 素子の開発は目覚ましく、その中でも、3次元表示技術として円偏光発光 (Circularly polarized light emission: CPL 発光) が注目を集めている。現在円偏光発光を実現する方法として、

#### **円偏光フィルターを用いるもの 発光体として CPL 型の円偏光発光体 を使用するもの**

上記、はすでに実用化のフェーズにあるが、この方法では円偏光発光フィルターを用いるため、残念ながら光強度で大幅な減少が生じることが難点である。この CPL 発光体その物を用いる場合は、キラリティを有する発光体の合成はもとより、その電荷輸送特性・電荷注入特性の最適化や、有機 EL 各層の材料のマッチング、必要な純度を維持しながらの大量生産など、材料開発のハードルは高い。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。

#### **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。

#### **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。

今回、申請者らは、この金属微粒子にキラル分子を被覆し、通常の OLED 構造に組み込むことで、キラル分子の被覆により偏光した局在プラズモン効果により、EL 発光が強く偏光・増強できるのではないかと発想に至った。申請者らはこれまで、トンネル電流誘起発光分析 (STM-LE 分析) の研究において、探針先端の非対称性により、プラズモンが強く偏光していることを確認している。さらに驚くべきことに、偏光プラズモンの影響により、表面上に吸着した分子発光も同様に共鳴増強しているという結果も得た。本申請研究では、キラル分子を被覆した金属微粒子を従来

素子に挿入するのみで、**素子作成プロセスを大きく変更することなく、電界発光の偏光制御・発光増強を一度に達成**できる可能性がある。

申請者らは、プラズモン増強効果を有機 EL 素子で実証した世界で最初のグループである。今後、フレキシブル、安価、環境調和など、多大な優位性を持つ有機 EL 素子において、その増強効果と偏光制御が顕著に認められるデバイス作製に成功したならば、本研究領域の国際的な競争力の増大が見込まれるだけでなく、産業界への大きなインパクトに成り得る。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、**プラズモン共鳴効果を利用した、有機電界円偏光発光素子を試作**することにある。**キラル分子を被覆した金属ナノ粒子を、従来の有機電界発光素子に挿入**することにより、光学不活性な素子からの発光を、偏光したプラズモンの強い偏光電場により偏光・増強発光させる。局在偏光プラズモンとの共鳴により、偏光発光を実現する。また、本デバイス作製を通して、**偏光プラズモン電場と、発光層エキシトンとの相互作用を、定性的・定量的に評価**することにより、本素子の優位性を実証し、円偏光発光の発光メカニズムの解析も合わせて行う。

### 3. 研究の方法

#### **円偏光検出レンズ系の整備**

円偏光発光のためのレンズシステムを新たに構築する。図 2 にその概要を示す。本レンズシステムは、A: 平凸レンズ、B: 1/4 波長板、C: ビームスプリッター、から成り、

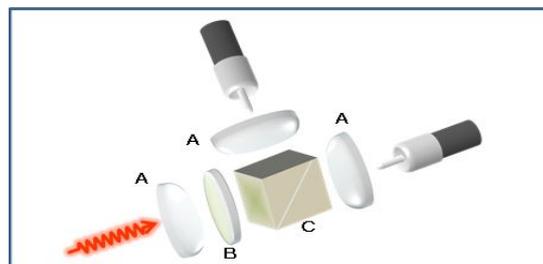


図 1 偏光レンズシステム

それぞれの偏光は、光ファイバーを通して検出器及び分光器に導かれる。

#### **プラズモン共鳴波長を制御したキラル分子被覆金属微粒子の作製**

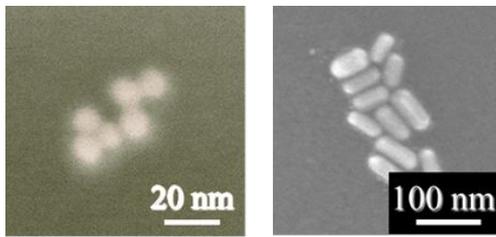


図2 合成した2種類のAu微粒子

素子内に挿入する金属微粒子を作製する。現在申請者らは「緑」にプラズモン吸収波長を持つAuナノスフィア、および赤にプラズモン吸収波長を持つAuナノロッドの合成に成功している(図2)。本研究では、作製した金ナノ粒子にキラル分子を吸着させた、キラル分子被覆金属微粒子を準備する。被覆するキラル分子はキラルPTCDIを用いる。それぞれエナンチオマーであるR体、S体についてはすでに合成・精製済みであり、フォトルミ、及びSTM-LE発光によりスペクトルを得ている(検出中心波長530nm)。金表面との吸着性もよく、実際に金微粒子に被覆してその光学活性を評価する。また、金微粒子吸着がそれほど安定でない場合は、S原子を

内包するキラル分子(例えば、ヘリセン分子)(図3)を用いて、安定な被覆Au微粒子を準備する。

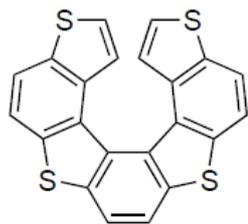


図3 ヘリセン分子

### 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「緑」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。本素子では緑に吸収・発光波長を持つAlq3を発光層・電子輸送層として用いる。図中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。金微粒子にはAlq3と同等の発光波長である520nmの緑色の共鳴波長を持つAuナノスフィアを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。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する。

赤色発光には、図5と同様な素子構造で発光層としてDMC(発光波長650nm)を用い、金属微粒子として合成下金ナノロッド(プラズモン波長650nm)を用いる。

それぞれの金微粒子にキラルPTCDIを被覆したものを素子に導入する。発光検出には、1.で構築した円偏光検出レンズ系を用いて右回り、左回りの円偏光発光を分離・計量する。キラル分子被覆の有無と、発光の光学異方性の傾向、偏光度等を定量的に評価する。

### 偏光プラズモン電場と発光層エキシトンとの相互作用の解析

発光スペクトルを定性的・定量的に詳細に比較することにより、円偏光発光増強のメカニズムの本質に迫る。

これまでアキラルな(キラルを持たない)半導体微粒子にキラル分子を被覆することにより、偏光されたバンド間発光が報告されている(上記Chem.Eur. J.)が、本申請のような、光学活性を持たないと予測される金属微粒子の局在プラズモンが、キラル分子によってどのように光学非対称性を持つようになるのか、あるいは、光学活性な電磁場と発光分子の励起子との共鳴により、どのような、あるいはどの程度の相互作用があって分子発光が光学非対称性を維持するのか、まだ明確な結論が出ていない。必要であれば、計算物理の専門家を連携研究員として招聘し、界面の電荷注入、偏光効率等の評価を行い、実用化に向けた指針を構築する。

### 4. 研究成果

当初の本研究計画の から の内、2年間の研究期間中に実験を遂行及び評価・解析が実現したものは、及びである。では、実際に超高真空システムともつなげられる光学系を立ち上げて、左右円偏光が同時に効率よく、検出できることを確認した。1/4波長板をモータで回転するシステムも導入し、その動作確認にも成功した。では、共同研究により、ヘリセン誘導体(ヘリセンジオール、ヘリセンジアルデヒド)の作製、及びキラル分離を行い、Au表面への吸着実験、発光検出を行った。一方では、主に超高真空中で、金基板を用い、分子からの発光検出及び光学非対称の検出に成功した。以上の成果は、国際誌に公表(論文リスト5,6,7)した。また、本研究により、いくつかの招待講演を行った(発表リスト2,4,5,11,10)。については、今回、分子吸

着した際のプラズモン発光が急激に消光することがわかり、実際の素子ではキラル分子と金属微粒子の間に、ある種のバッファ層を導入しなければならないという結論に至った。平坦基板ではあるが、金表面に、NaCl、C<sub>60</sub> 単分子層、あるいは2層以上の分子吸着層を作製して、金属表面とキラル分子の直接相互作用を減少させることにより、消光が抑えられるという知見を得た。これらの結果は、今後のキラル ORED 素子作製への重要な指針になると考えている。

さらに、研究計画に記していないが、陽極として還元グラフェンが利用できるかの検討も行った。有機 OLED の利点である軽量、フレキシブル、安価な点をさらに発展させるため、膜厚数 nm のグラフェンシートがレアメタルを含む透明電極ITOの代用材料として、利用可能かどうかの検討も行った。市販の酸化グラフェンをスピコートにより SiO<sub>2</sub> 上に 10nm 担持したのち加熱により還元グラフェンシート(可視光透過率 80%以上)を作製した。その結果、900 加熱後のグラフェンシートでは、導電率が 10 S/cm まで向上し(図4)、還元グラフェンが透明電極として利用可能であることを示した。

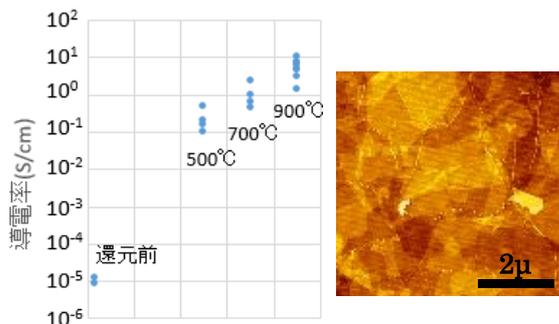


図4 還元グラフェンの導電率とAFM像

## 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7件)

- 1) A. Setiadi, M. Akai-Kasaya\*, A. Saito, and Y. Kuwahara, “Advantages of flattened electrode in bottom contact single-walled carbon nanotube field-effect transistor”, *Applied Physics Letters* (2014), 105, 93506
- 2) Akira Saito, Y. Furudate, Y. Kusui, T. Saito, M. Akai-Kasaya, Y. Tanaka, K. Tamasaku, Y. Kohmura, T. Ishikawa, Y. Kuwahara, and M. Aono, X-ray STM: Nanoscale elemental analysis &

Observation of atomic track, *Microscopy*(2014), 63, S1, i14-15

- 3) Akira Saito, Kosei Ishibashi, Megumi Akai-Kasaya, Yuji Kuwahara, “Simple mass-production method of substrate-free powders for applications of the Morpho-colored materials”, *Proc. SPIE.*(2015), 9429, 942912 (9 pages)
- 4) M. Akai-Kasaya, Y. Okuaki, S. Nagano, T. Mitani and Y. Kuwahara, “Coulomb-blockade transport in two-dimensional conductive polymer monolayer”, *Physical Review Letters*(2015), 115,196801-196802
- 5) Songpol Chaunchaiyakul, Pawel Krukowski, Takuro Tsuzuki, Yuto Minagawa, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Hideji Osuga, and Yuji Kuwahara, “Self-Assembly Formation of M-Type Enantiomer of 2,13-Bis(hydroxymethyl) [7]-thiaheterohelicene Molecules on Au(111) Surface Investigated by STM/CITS”, *Journal of Physical Chemistry C*(2015), 119 (37),21434-21442, DOI:10.1021/acs.jpcc.5b04961
- 6) Songpol Chaunchaiyakul, Takeshi Yano, Kamonchanok Khoklang, Pawel Krukowski, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Yuji Kuwahara, “Nanoscale analysis of multiwalled carbon nanotube by tip-enhanced Raman spectroscopy”, *Carbon*(2016), 99, 642-648, doi:10.1016/j.carbon.2015.12.090
- 7) Pawel Krukowski, Takuro Tsuzuki, Yuto Minagawa, Nami Yajima, Songpol Chaunchaiyakul, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Yusuke Miyake, Mitsuhiro Katayama, and Yuji Kuwahara, “Detection of Light Emission from (S)-PTCDI Molecules Adsorbed on Au (111) and NiAl(110) Surfaces Induced by a Scanning Tunneling Microscope”, *Journal of Physical Chemistry C*(2016), 120, 3964-3977, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b12313

[学会発表](計19件)

- 1) M. Akai-Kasaya, S. Yamamoto, T. Asai and Y. Kuwahara (Invited), “Molecular Neuromorphic Learning Systems Consisting of Synaptic Devices on High-conductive Polypyrrole Films”,

- 2014 CMOS Emerging Technologies Research conference, 8 July 2014, Minatec in Grenoble, France
- 2) Yuji Kuwahara, Aya Fujiki, Songpol Chaunchaiyakul, Pawel Krukowski, Megumi Akai-Kasaya, and Akira Saito(Invited), "Nanoscale Evaluation of Optical Activity in Chiral Molecules", The 4th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2014), 26-28 Sep 2014, Thailand Science Park Convention Center, Pathumthani, Thailand
  - 3) Songpol Chaunchaiyakul, Takeshi Yano, Kamonchanok Khoklang, Pawel Krukowski, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito and Yuji Kuwahara, "Towards the Characterization of Optical Dissymmetry of Single Molecules", The 4th Thailand International Nanotechnology Conference (NanoThailand 2014), 26-28 Sep 2014, Thailand Science Park Convention Center, Pathumthani, Thailand
  - 4) Y. Kuwahara, A. Fujiki, S. Chaunchaiyakul, P. Krukowski, H. Osuga(Invited), "Nanoscale Investigation on Chiral Molecular systems", The Collaborative Conference on 3D and Materials Research (CC3DMR) 2015, 15-19 June 2015, BEXCO, Busan, South Korea
  - 5) Y. Kuwahara, A. Fujiki, A. Saito, M. Akai-Kasaya(Invited), "Nanoscale Evaluation of Optical Activity for Chiral molecules Studied by STM-LE Technique", The International Symposium on "Recent Trends in Analysis Techniques for Functional Materials and Devices", 3rd -4th December 2015, Osaka University, Japan
  - 6) Megumi Akai-Kasaya<sup>1</sup>, S Nagano<sup>2</sup>, T. Mitani<sup>3</sup> and Y Kuwahara, "Coulomb-blockade transport in low-dimensional conjugated conductive polymers" Pacifichem 2015, 15-20 December 2015, Honolulu, Hawaii, USA
  - 7) M. Akai-Kasaya, A. Setiadi, H. Fujii, S. Kasai, Y. Kanai, K. Matsumoto, Y. Kuwahara, "Molecular Characterization using Current Noise Measurement of Carbon Nanotube Device", The Symposium on Surface and Nano Science 2016 (SSNS '16), January 13-17, 2016, Furano Hokkaido Japan
  - 8) M Akai-Kasaya, Y Okuaki, S Nagano<sup>1</sup>, T. Mitani<sup>2</sup> and Y Kuwahara, "Coulomb-blockade in low-dimensional organic conductive polymer", Symposium on Surface Science (3S\*16), February 21st to Saturday, February 27th, 2016, St. Christoph in St. Anton am Arlberg, Austria
  - 9) Songpol Chaunchaiyakul, Takeshi Yano, Kamonchanok Khoklang, Pawel Krukowski, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Yuji Kuwahara, "Nanoscale Analysis of Interwall Interaction in a Multiwalled Carbon Nanotube by Tip-Enhanced Raman Spectroscopy", APS March Meeting 2016, 2016.03.14-18, Baltimore Convention Center, Baltimore MD, USA
  - 10) 桑原 裕司, P. Krukowski、都築 拓朗、皆川 佑人、S. Chaunchaiyakul、赤井 恵、齋藤 彰、大須賀 秀次, "キラル分子による金(111)表面上での分子アセンブリ形成と、キラル分子認識", 2014 年度精密工学会秋季大会学術講演会, 2014 年 9 月 16~18 日  
鳥取大学 鳥取キャンパス, 鳥取
  - 11) 桑原裕司, "キラル分子系の一分子科学 トンネル電流誘起円偏光発光分析 - ", 平成 26 年度化学系学協会東北大会, 2014 年 9 月 20 日(土)~21 日(日), 山形大学米沢キャンパス, 山形
  - 12) 都築拓朗, クルコスキー パウエル, チャウンチャイヤクル ソンポル, 皆川佑人大須賀秀次, 田畑博史, 久保 理, 片山光浩, 桑原裕司, "STM を用いた Au(111) 上ヘリセンジオール分子アセンブリのキラル分子認識, 応物 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会", 2014 年 9 月 17~20 日, 北海道大学札幌キャンパス, 北海道
  - 13) 浅田 敬, 仲 裕介, 赤井 恵, 齋藤 彰, 桑原裕司, "ポリチオフェン薄膜の局所電界によるドーパント移動現象の観察", 応物 2014 年第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 17~20 日, 北海道大学札幌キャンパス, 北海道
  - 14) 仲裕介, 浅田敬, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, "有機薄膜内の電界によるドーパ

- ント移動現象の可視化”，関西薄膜・表面物理セミナー2014，2014年11月28～29日，グリーンビレッジ交野，大阪
- 15) 皆川祐人, Pawel Krukowski, Songpol Chaunchaiyakul, 都築拓朗, 大須賀秀次, 片山光浩, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, ”STMを用いたAu(111)上のヘリセンジオール分子アセンブリのキラル分子認識”，関西薄膜・表面物理セミナー2014，2014年11月28～29日，グリーンビレッジ交野，大阪
- 16) 桑原裕司, ”Nanoscale Investigation on Chiral Molecular Systems, ミニシンポジウム「フロンティア表面科学」”，2015.3.2, 東京大学物性研究所, 千葉
- 17) Pawel Krukowski, Takuro Tsuzuki, Yuto Minagawa, Nami Yajima, Songpol Chaunchaiyakul, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Mitsuhiro Katayama, Yuji Kuwahara, ”Investigation of Light Emission from (S)-PTCDI Molecules Adsorbed on Au(111) and NiAl(110) Surfaces by STM-LE” 表面・界面スペクトロスコープ2015, 2015.11.27-28, 国立女性教育会館, 埼玉
- 18) Takeshi Yano, Songpol Chaunchaiyakul, Kamonchanok Khoklang, Pawel Krukowski, Megumi Akai-Kasaya, Akira Saito, Yuji Kuwahara, ”Sensitivity of 2D-band to Interlayer Interaction of Multi-walled Carbon Nanotubes by Tip-enhanced Raman Spectroscopy”, 表面・界面スペクトロスコープ2015, 2015.11.27-28, 国立女性教育会館, 埼玉
- 19) 矢野剛史, Songpol Chaunchaiyakul, Pawel Krukowski, 赤井恵, 齋藤彰, 桑原裕司, ”TERS計測による多層カーボンナノチューブの2D-bandピーク強度の局所依存性評価”，2016年第63回応用物理学会春季学術講演会，2016.3.19-22, 東京工業大学大岡山キャンパス，東京

〔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

<http://www-ss.prec.eng.osaka-u.ac.jp>

## 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

なし

### (3) 連携研究者

なし