

機関番号：14501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20613009

研究課題名（和文） 透明電極 ITO を用いない有機 EL 素子の実現

研究課題名（英文） Realization of Organic EL Devices without ITO Transparent Electrodes

研究代表者

林 真至 (HAYASHI SHINJI)

神戸大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：50107348

研究成果の概要（和文）：

インジウム枯渇問題を解決する方策の一つとして、透明電極 ITO を持たない有機発光素子を実現する方法に関して実験的及び理論的研究を行った。有機発光層を中心に持つ、モデル的な金属-誘電体-金属 (MIM) 構造を作製し、発光特性を測定した結果、透明電極の場合に比べて約 2.5 倍の発光強度増強が見出され、理論計算とも良く一致した。このような強度増強は、MIM 構造特有の輻射的表面プラズモンの励起を介して発光するというメカニズムで、うまく説明できる。また、実用に近い有機 EL 素子構造に対してシミュレーションを行ったところ、ITO 電極を銀電極に置き換えると、発光スペクトルが先鋭化し、光取り出し効率が大きく向上することが判明した。これらの結果は、透明電極 ITO を用いずとも、高効率の発光素子が構築可能であることを示している。

研究成果の概要（英文）：

In order to realize organic light emitting devices without transparent ITO electrodes, experimental and theoretical studies were performed. Metal-Insulator-Metal (MIM) structures having an organic light emitting layer at the center of the structures were prepared and their emission properties were measured. An intensity enhancement of ~2.5 was observed in good agreement with theoretical estimates. The intensity enhancement can be well explained in terms of light emission mediated by symmetric surface plasmon polaritons in the MIM structure. Results of simulations for realistic light emitting devices indicate that the light-extraction efficiency is greatly enhanced when an ITO electrode is replaced by an Ag electrode. The present results suggest that organic light emitting devices with high efficiencies can be constructed without ITO electrodes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010 年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：プラズモニクス

科研費の分科・細目：時限・元素戦略

キーワード：有機分子，蛍光，表面プラズモン，金属，多層膜

1. 研究開始当初の背景

2006 年 7 月、欧州連合によって施行された RoHs 指令は電子・電気機器における特定有害物質（鉛、水銀、カドミウム等）の使

用を厳しく制限するものである。これに対応して、鉛フリー半田としてビスマスやインジウムなどの合金を用いたものが開発されてはいるが、インジウムは鉛よりはるか

に希少な資源であり、多量に使用することによる枯渇が危惧されている。また、インジウムは透明電極ITOの主成分であり、液晶パネル、有機ELパネル、太陽電池、青色LED等々の素子に多用されている。このまま使い続けると2011年にインジウムが枯渇するという予測も存在する。従って、透明電極ITOを用いない素子構造を実現することが、緊急の課題であった。

2. 研究の目的

本研究は、上述のような問題に解決の糸口を見出すため、透明電極ITOを用いない素子を構築する方法、特に有機EL素子に有効な素子構造を探索することを目的としている。

3. 研究の方法

本研究では、ITO電極を用いない有機EL素子のモデル構造を実際に作製し、その構造からの発光特性を実際に観測する実験的研究及び、実用に近い有機EL素子のモデル構造に対して発光特性を理論計算によりシミュレーションする理論的研究の両方を実施した。

4. 研究成果

4.1 実験的研究

(MIM構造での発光増強と増強メカニズム)

金属-誘電体-金属(MIM)構造の誘電体層中に埋め込まれた有機発光体からの発光特性を詳しく調べ、観測された発光増強効果についてメカニズムの検討を行った。

実験に用いた構造は、図1に示したようなものである。金属層にAg、誘電体層としてはMgF₂を用い、その真ん中に発光層としてAlq₃が配置してある。

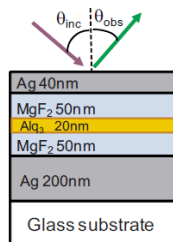


図1. 作製したMIM構造

一般にMIM構造では、誘電体層が十分薄い場合には、誘電体層上下の2つの界面に生じる表面プラズモンポラリトン(SPP)が結合して、Symmetric SPP(S-SPP)及びAntisymmetric SPP(A-SPP)が生じる。図1のMIM構造のAlq₃層からの発光は、このような結合SPPの影響を受ける。特に、S-SPPは表面

プラズモンでありながらも、radiativeな領域(Light lineの内側)に分散関係が伸びており、このSPPが励起されると、MIM構造の上面から空気側に向かって発光が観測される。通常、40nmの厚みを持つAg膜はほとんど光を透過しないが、Alq₃層からの発光があたかもAg膜を透過したかのように、しかも増強されて観測される点が、大変重要である。実際、観測角を変化させて測定したスペクトルを、Ag層無しのreference sampleのスペクトルで割って増強度(EF)を求めプロットしたものが図2(a)である。ピークで25倍以上の増強がみられる。また、スペクトルは観測角が大きくなると短波長側にシフトする。発光ピーク波長と観測角の関係から、実験的に分散関係を求めると、図3の実験点が得られ、これは理論的に求めたS-SPPおよびTE₀導波モードの分散曲線と良く一致する。

結局、観測された発光は、S-SPP及びTE₀導波モードの励起を介した発光であり、発光増強はこれらのモードによるPurcell効果によるものであると結論される。この結論は、発光寿命測定の結果からも裏付けられている。

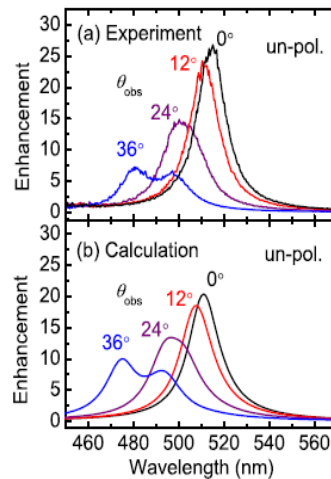


図2. 発光スペクトルの増強度, (a)実験, (b)理論計算

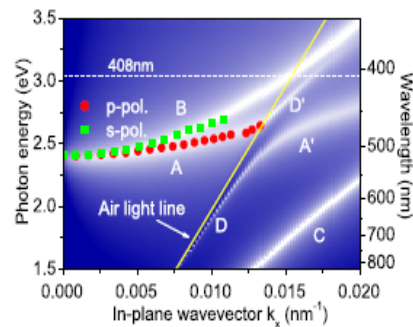


図3. 分散関係(実験と理論の比較)

4. 2 実用的な有機EL素子からの発光シミュレーション

仮定したデバイス構造を図4に示す。(a)は通常のITO透明電極を配置したOLEDである

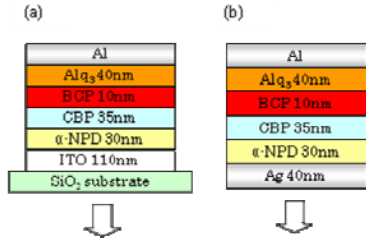


図4. (a) ITO電極を持つOLED構造, (b) ITO電極を銀電極に置き換えた構造

り、発光層としてはCBP層を用いこのなかに燐光材料が埋め込まれているとする。(b)は、ITO電極をAg電極に置き換えた構造である。

シミュレーションでは、発光ダイポールを発光層の中心に配置し、電磁気理論により素子外部に放射されるPowerを計算している。さらに発光のメカニズムを探るため、Power dissipation spectraから得られる電磁気モードの分散関係も求めた。

図5に、全発光Powerに対して、素子外部にどれだけPowerが取り出せるかを示す量である、光取り出し効率の波長依存性を示す。通常、図4のような構造では、発光体が誘電率の大きい物質中に埋め込まれており、せっかく発光体が光を放射しても全反射の影響で十分外部に取り出せないという問題が存在する。今回の計算でも、図5(●)から分かるように、ITO電極を用いた素子では、最大でも全発光Powerの40%程度しか外部に取り出せないという結果になる。ところが、ITOを銀に置き換えると2つの効果が現れる。一

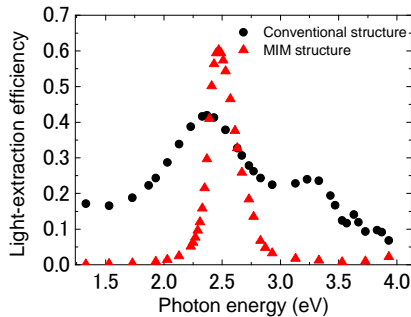


図5. 光取り出し効率の計算結果

つは、発光スペクトルの先鋭化である。今回仮定した構造では、発光が約2.5 eV付近に集中的に現れることが図5(▲)より分かる。さらに、ピーク波長では光取り出し効率が60%を超えるという結果になっている。銀電

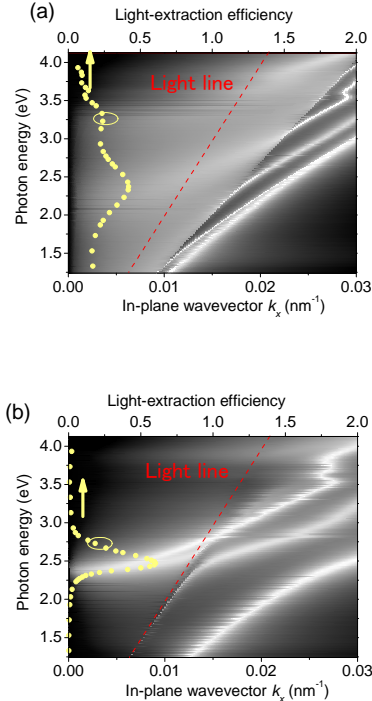


図6. ITO電極(a)及び銀電極(b)の場合の分散関係

極の膜厚を変化させた計算結果では、膜厚が約20 nmの時に、光取り出し効率が80%に達するという結果が得られている。

我々は、MIM構造にしたときの上記の特性がどのような物理的要因によって引き起こされるのかを、分散関係の計算結果より考察した。図6(a),(b)に図4(a),(b)の2つの素子構造に対応する分散曲線を示す。図4(a)のITO電極を持つ素子では、Light lineの左側には、幅広いフォトンモードの分布がみられるものの、際立った光子状態密度の増大を与えるような電磁気モードはみられない。このことより、図5(●)のような幅広いスペクトルを示すことが理解できる。Light lineの右側のシャープな分散曲線は素子内の導波モードを表しているが、これらのモードは外部に光として取り出すことはできない。一方、図4(b)の銀を用いたMIM構造では、Light lineの左側に2本の分散曲線が現れている。詳しい解析によると、下側の分枝はMIM

構造特有のsymmetric SPPモード (TM₀モードとも呼ばれる), 上側の分枝はTE₀モードに同定される. MIM構造からの発光は, これらのモードを介した発光である. 図5 (▲) のような鋭い, しかも高い取り出し効率のピークが得られるのは, これらのモードが 2.5 eV 付近に高い光子の状態密度を与えるからであると説明できる.

以上に述べたように, 本研究で得た実験及び計算結果は, 透明電極ITOを用いなくとも, 高効率の有機EL素子の実現可能であることを, 強く示唆している.

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9件) 全て査読有り

- [1] 林 真至, “(今さら聞けない? 基礎中の基礎) 表面プラズモンとは?”, 応用物理, 80, 1, 66-70 (2011).
- [2] Maiko Yoshida, Satoshi Tomita, Hisao Yanagi, and Shinji Hayashi, “Resonant photon transport through metal-insulator-metal multilayers consisting of Ag and SiO₂”, Physical Review B, Vol. 82, 045410, pp. 1-7 (2010).
- [3] Shinji Hayashi, Akimichi Maekawa, Suk Chan Kim, and Minoru Fujii, “Mechanism of Enhanced Light Emission from an Emitting Layer Embedded in Metal-Insulator-Metal Structures”, Physical Review B, Vol. 82, Issue 3, 035441, pp. 1-6 (2010).
- [4] Shinji Hayashi, Yohei Takeuchi, Shinichi Hayashi, and Minoru Fujii, “Quenching-free Fluorescence Enhancement on Nonmetallic Particle Layers: Rhodamine B on GaP Particle Layers”, Chemical Physics Letters, Vol. 480, pp. 100-104 (2009).
- [5] Fadiah Adlina M. Ghazali, Minoru Fujii, and Shinji Hayashi, “Anisotropic Propagation of Surface Plasmon Polaritons Caused by Oriented Molecular Overlayer”, Applied Physics Letters, Vol. 95, 033303, pp. 1-3 (2009).
- [6] Yugo Mochizuki, Minoru Fujii, Shinji Hayashi, Takaaki Tsuruoka, and Kensuke Akamatsu, “Enhancement of Photoluminescence from Silicon Nanocrystals by Metal Nanostructures made by Nanosphere Lithography”, Journal of Applied Physics, Vol. 106, 013517, pp. 1-5 (2009).
- [7] Takayuki Shimada, Satoshi Tomita, Shu Hotta, Shinji Hayashi and Hisao Yanagi, “Photoluminescence from Donor-Acceptor Molecular Systems via Long Distance Energy Transfer Mediated by Surface Plasmons”, Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 48,

042001, pp. 1-4 (2009).

[学会発表] (計10件)

- [1] 林 真至, “金属/誘電体/金属構造の輻射的表面プラズモンと発光増強”, 第56回応用物理学関係連合講演会、「表面プラズモン輻射フォトニクス」シンポジウム, 2009年3月31日, 筑波大学
- [2] Shinji Hayashi, Akimichi Maekawa, Shinichi Hayashi and Minoru Fujii, “Enhanced light emission mediated by radiative surface plasmons in metal-insulator-metal structures”, 4th Int. Conf. on Surface Plasmon Photonics (SPP4), June 22, (2009), Amsterdam, The Netherlands.
- [3] Youhei Takeichi, Minoru Fujii and Shinji Hayashi, “Anisotropic propagation of surface plasmon polaritons induced by oriented molecular layers”, 11th International Conference on Near-field Optics, Nanophotonics & Related Techniques (NFO-11), August 29, (2010), Beijing, China
- [4] Suk Chan Kim, Minoru Fujii and Shinji Hayashi, “Enhanced light emission from an organic emitting layer embedded in metal-insulator-metal structures”, KJF Internal Conference on Organic Materials for Electronics and Photonics (KJF 2010), August 23, (2010), Fukuoka, Japan

[図書] (計2件)

- [1] 林 真至, “プラズモンナノ材料の最新技術”, 第1章 プラズモンの基礎, 1 伝搬型表面プラズモンと局在型表面プラズモン—表面プラズモンのここが知りたい Q & A —, 山田淳監修, シーエムシー出版 (2009).
- [2] 林 真至, “金属ナノ・マイクロ粒子の形状・構造制御技術”, 第7章 新しい製法, 4 ガス中蒸発法, 米澤 徹監修, シーエムシー出版 (2009).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

林 真至 (HAYASHI SHINJI)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 50107348

(2) 研究分担者

藤井 稔 (FUJII MINORU)
神戸大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 00273798