

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26390080

研究課題名(和文) 表面プラズモンを利用した有機光デバイスの高効率化技術と深紫外線光源の開発

研究課題名(英文) Technology of making high-efficient organic photonic devices and deep-purple light sources by using surface plasmons

研究代表者

桑村 有司 (Kuwamura, Yuji)

金沢大学・電子情報学系・准教授

研究者番号：10195612

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：スパッタエッチング法を用いて荒らしたアルミニウム基板上に銀膜を蒸着した後、蛍光色素を添加したPMMA有機発光膜を形成した試料からのフォトルミネッセンス強度について調べた。これらの試料からフォトルミネッセンスにおいて10～20倍の発光増加が観測された。

一方、金属回折格子上の表面プラズモンと真空中を走行する電子ビームを利用した新しい光発生法を提案し、実験で検証を行った。

研究成果の概要(英文)：We examined the photoluminescence intensity from the samples that deposited fluorescent-dye-doped PMMA films on the aluminum substrate to which surface roughness is formed by using the sputter etching method and silver film is coated. 10-20-fold increases in the photoluminescence intensity from these samples were observed.

On the other hand, the new optical generation method that we had proposed by using the surface plasmon on the metallic grating and the traveling electron in the vacuum was experimentally verified.

研究分野：光エレクトロニクス

キーワード：表面プラズモン 有機光デバイス 光源

1. 研究開始当初の背景

負の誘電体/正の誘電体界面に局在する表面プラズモン(以下 SPP と略す)は、界面近傍でその電界強度が増強する利点、SPP モードが界面の性質に敏感かつ高速に変化する性質や波長数百 nm の光が回折限界を超えて数十 nm のナノ空間へ光を集束できる波長圧縮効果など独自の特徴を有している。本研究では、上記の SPP のユニークな特性を利用して(1)有機色素添加膜からのフォトルミネセンス(以下 PL と略す)増強や(2)真空中を進行する電子と SPP との相互作用を利用した光放射素子の開発を試みた。

2. 研究の目的

有機 EL などの発光素子では、低消費電力・小型軽量・長寿命といった点から次世代の光源として注目されているが、有機 EL 素子では、屈折率が高い有機発光層の近傍に金属電極層が隣接した膜構造となっており、発光源となる有機層内の双極子エネルギーの多くが、SPP モードや有機層をコアとする光導波モードなどへ結合してしまう。このため、空気側へ光として取り出せる効率が 10~20% と極めて低いのが現状であり、光の取り出し効率などの効率改善が望まれている。

一方、材料を利用した通常のレーザや光源の動作波長は材料のエネルギー準位で定まるため、未開発の波長帯で動作を得るには、新しい材料を開発する必要がある。金属/真空の真空界面近傍に沿って電子ビームを進行させると一種のチェレンコフ放射により SPP が発生する。発生条件は、電子ビームの群速度と SPP の位相速度を一致させることであるが、発生した SPP を光変換することで発光素子となる。発光波長は、SPP が伝搬できる遅延導波路を設計することで決定でき、マイクロ波~深紫外線光までの発光が実現可能と予想し、その実験的検証を試みた。本研究と類似した原理に基づく THz 帯での電磁波放射が 2009 年に Vanderbilt 大学の Andrews らにより報告されているため、本研究では波長 2 μm ~ 深紫外のより短波長の光領域での検証を試みた。

3. 研究の方法

(1) 有機色素添加膜からの PL 増強

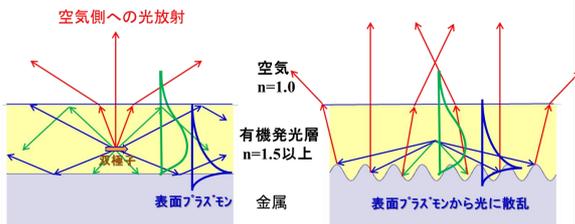


図 1(a)標準試料 (b)PL 増強用試料

蛍光色素を添加した有機発光層からの PL を増強する目的で、ランダムな凹凸構造を形成した金属基板上にスピンコート法により

製膜した有機発光層を用いて PL 増強を目指した。図 1(a)(b)に PL 増強の原理を示す。図 1(a)に示す平らな金属基板の上有機発光層に空気側からレーザ光を入射すると色素分子は光吸収して、双極子振動を形成する。その双極子のエネルギーは、空気側へ光として取り出される発光の他、その大部分のエネルギーは光導波路モード、SPP モード、損失表面波へと散逸して損失している。そこで、図 1(b)のように適度なサイズの荒れた凹凸構造を金属基板上に形成すると、金属界面に沿って伝搬する SPP モードや導波モードが凹凸により散乱して光放射モードに変換され、光として空気側に取り出すことができる。結果として光の取り出し効率などを改善でき、PL 増強できると予想し、検証実験を行った。フォトニック結晶等の周期構造を利用して PL 増強が実現できることは実証されているが、製造コストの観点から現実的ではない。そこで、本研究では簡単でかつ安価な手法で金属界面に荒れた凹凸構造を作製する方法を提案した。

(2) 光放射素子の開発

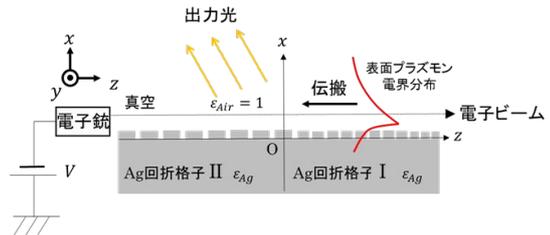


図 2(a) 2 μm 帯光源の構造

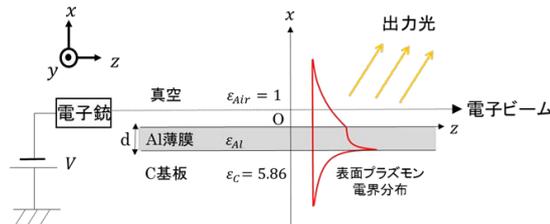


図 2(b)可視~深紫外光源の構造

本研究では、真空中を進行する電子から直接、SPP を発生させる方法を提案し、励起した SPP を光変換して光が生じること実験で検証することを試みた。波長帯としては、2 μm 帯と可視 (150-700nm) 帯での発光である。発光源の素子構造を図 2(a)と図 2(b)に示した。素子は電子銃と SPP が伝搬できる SPP 導波路で構成する。SPP 導波路は光の遅延導波路として利用しており、設計構造を変えることで発生する光波長を可変できる。真空/金属界面では電界が真空側にエバネッセントに染み出した SPP が位相速度  $v_{sp}$  で伝搬できる。その領域に沿って群速度  $v_e$  の電子ビームを走行させると、両者の速度が一致する  $v_{sp}=v_e$  の条件で、SPP が発生する。その原理を下記に示す。今、真空/金属界面に沿って伝搬定数  $k_z$  で z 方向に伝搬している SPP 電界の

z 方向成分  $E_z$  は、 $E_z \propto e^{j(\omega t - k_z z)}$  の波として記述できる。一方、y 方向の線上に並んだ電子の集合を一本の線電荷密度とみなし、この線電荷が、位置  $x=0$  を z 軸に沿って速度  $v_e$  で進行すると、単位長さ当たり生じる電流  $J_z$  は、

$$J_z = -v_e \left( \frac{d}{dx} \right) \left( \frac{1}{2} \right) \left( \frac{1}{2} \right) e^{j(\omega t - k_z z)} \quad (1)$$

と書ける。 $J_z$  のフーリエ成分  $e^{j(\omega t - k_z z)}$  は縦波であり、真空中の SPP 電界の z 成分の縦波  $e^{j(\omega t - k_z z)}$  の間に一致する縦波成分があると両者の波を通じて電子から SPP へのエネルギー移動が可能となる。SPP の位相速度  $v_{sp}$  は  $\omega/k_z$  で定まるため、2 つの波が一致しエネルギー移動可能な条件は  $v_{sp} = v_e$  となる。図 2(a)(b) の光放射器では、この条件で界面に沿って電子ビームを走行させると、 $J_z$  の波が電流源となり SPP へエネルギーを与え、SPP を発生させることができる。

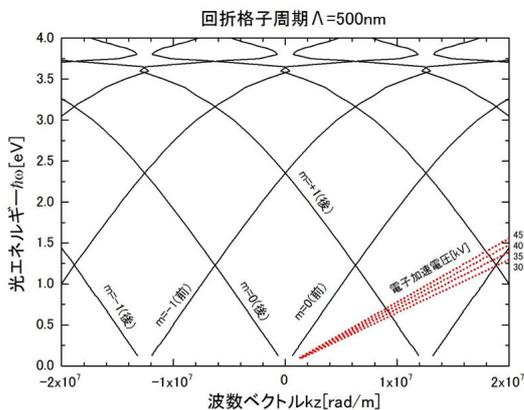


図 3(a) 銀回折格子上的 SPP の分散特性

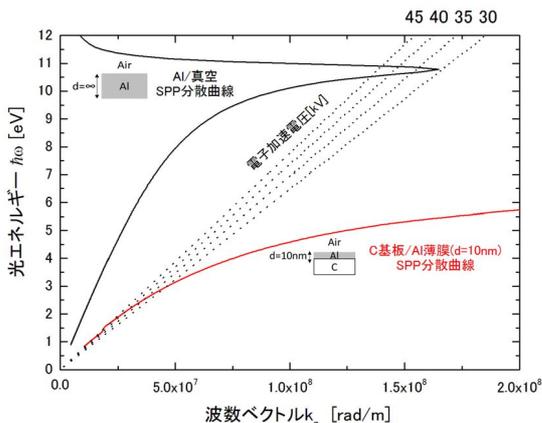


図 3(b) 真空/Al/C 基板構造の SPP の分散特性

研究室所有の電子銃は 30 ~ 50 kV 加速で、電子速度  $v_e$  は真空中の光速  $c$  の約  $1/3 \sim 1/2.4$  程度である。したがって  $v_{sp} = v_e \approx c/2.4 \sim c/3$  を満たす SPP 導波路を設計する必要がある。図 2(a) 中では真空/銀回折格子、図 2(b) では真空/Al 膜/ダイヤモンド基板の SPP 導波路を用いて SPP の位相速度  $v_{sp}$  を遅延させた。

図 3(a) には真空と 500nm 周期の銀回折格子界面を伝搬する SPP の分散特性を黒実線で示した。赤点線は式(1)で記述された 30 ~ 45 kV

の電圧で加速した電子波  $e^{j(\omega t - k_z z)}$  の分散特性であり、両者が交わる条件で  $v_{sp} = v_e$  となり、波長 1.8 ~ 2.1  $\mu\text{m}$  帯の SPP を発生させることができる。発生する SPP の分散特性は左方上がりとなっているため、電子ビームの進行方向とは逆向きの -z 方向に伝搬する。

図 5(b) には真空/10nm 厚 Al 薄膜/ダイヤモンド基板構造での SPP の分散特性を赤実線で示した。黒点線は電子波の分散特性であり、両者が交わる波長 400 ~ 700nm 帯での SPP 発生を予想した。

#### 4. 研究成果

##### (1) 有機色素添加膜からの PL 増強

金属表面に荒れた凹凸構造を形成するためにいくつかの方法を試みたが、安価で簡便な下記の方法での結果について報告する。最初に AL 基板表面を Ar ガスで逆スパッタによりエッチングして荒れた凹凸構造を形成した。その後、真空蒸着法により 150nm 厚の Ag, Al または Au 膜を成長した。この荒れた金属基板表面上にスピンコート法により厚さ 200nm の蛍光色素を添加した有機発光層を製膜して PL 増強用試料とした。有機発光層にはクアリ 1 (蛍光色素) を 1wt% 添加した PMMA 有機層を利用した。一方、ガラス基板の上に 150nm 厚の Ag 膜を蒸着した平坦な基板に、同じ方法で有機発光膜を形成した試料を標準試料とした。波長 377nm の半導体レーザ光を試料の斜め上から入射し、上側に出力された PL 光のスペクトルを測定した。PL スペクトルの測定結果を図 4 に示した。Ag, Al, Au の 3 種の荒れた凹凸構造上に形成した有機発光膜からは標準試料に比べ PL 強度の増強が観測された。縦軸は標準試料のピーク強度を 1 と規格化した。金属表面の凹凸形状やサイズが均でないため、PL 増強試料面内からの PL 強度にばらつきがあったため、各試料面内で観測された最大強度と最小強度のスペクトルを示した。荒れた凹凸構造を有する Ag 膜上試料では標準試料の 9 ~ 28 倍、Al 膜試料では 8 ~ 21 倍、Au 膜試料では 1 ~ 2 倍の PL 増強が観測された。PL 強度が強くなった理由は、金属界面の凹凸により光散乱が生じて光の取出し効率が向上したことと、蛍光色素の遷移速度が速くなるパーセル効果との相乗効果により PL 増強が生じたと考えられた。

次に PL 増強可能な波長帯を広げる目的で、発光波長の異なる蛍光色素を添加した PMMA 膜を積み重ねた多層膜や 2 ~ 3 種の色素を同時添加した PMMA 単層膜試料からの PL 強度を実測した。逆スパッタエッチング法を用いて荒らした Ag 膜/Al 基板に膜形成した PL 増強試料と、同じ膜構造の標準試料を比較した。作製した膜構造は、I) 青色と黄色蛍光色素をそれぞれ添加した 2 層の PMMA 発光膜を積層した構造、II) 青色、黄色と赤色蛍光色素をそれぞれ添加した 3 層の PMMA 発光膜を積層した構造、III) 単層の PMMA 膜に青色と黄色

蛍光色素を同時添加した PMMA 膜構造などである。使用する 2 種以上の蛍光色素の吸収と発光のスペクトル特性の組み合わせに注意する必要があるが、PL 増強試料からの上側への発光強度は標準試料よりも増強した。図 5 に PL 増強スペクトルの一例を示した。青色と黄色蛍光色素をそれぞれ添加した 2 層の PMMA 発光膜を積層した試料である。青色色素にはクマリン 1、黄色色素にはローダミン 6G を選択した。図 3 の縦軸は標準試料のピーク強度を 1 とし規格化した。PL 増強試料面内からの発光強度にばらつきがあったため、測定した最大と最小の PL スペクトルをそれぞれ赤色と緑色で示した。青色帯ではピーク波長で 6~22 倍、黄色帯では 5~11 倍の PL 増強が実測できた。

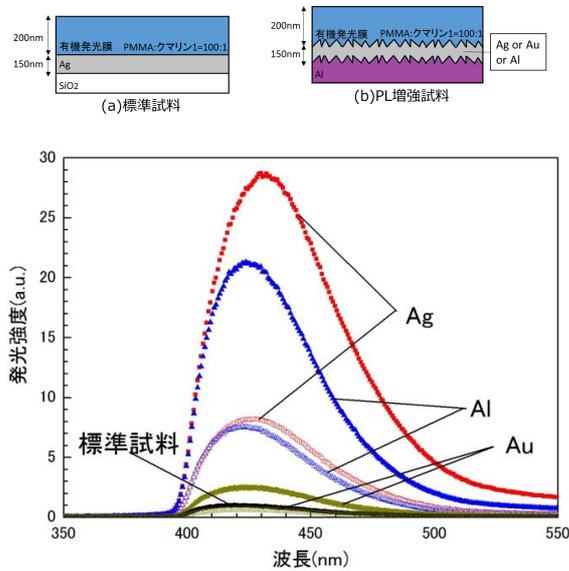


図 4 PL 増強した光スペクトル

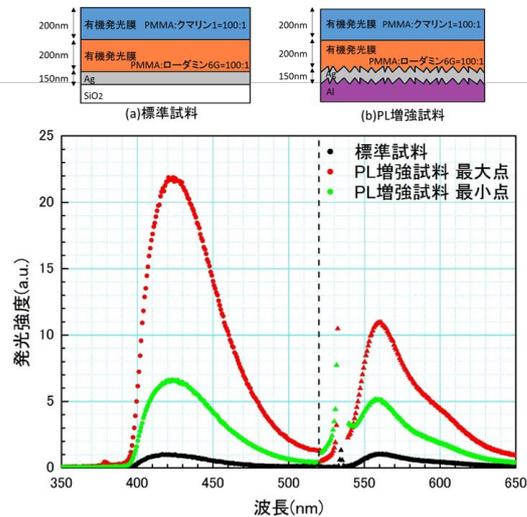


図 5 積層した PMMA 膜からの PL 増強スペクトル

(2) 光放射素子の開発

図 2(a)及び図 2(b)の両構造において光発生を検証実験を行ったが、図 2(b)の紫外～可視帯光源については SPP 発生が関与する明白な光出力の観測には至っていないのが現状

である。紫外～可視帯で発生すると予想される SPP を高効率で光に変換する機構を図 2(b)の構造中に作製できなかったことが原因であった。

図 2(a)の 2 $\mu\text{m}$  帯での検証実験では、役割の異なる 2 種類の周期  $\Lambda = 500\text{nm}$  の銀回折格子を右側に、周期  $\Lambda = 1800\text{nm}$  の銀回折格子を左側に配置した。上述した原理に基づき電子ビーム走行で  $\Lambda = 500\text{nm}$  の銀回折格子上に SPP を発生させ、-z 方向に伝搬する SPP を回折格子を用いて光に変換して上側に出力光として取り出した。図 6 は 30~40kV で加速した電子ビームを回折格子表面に沿って走行させ、上側に出力された発光スペクトルを観測した結果である。波長 1.2~1.6  $\mu\text{m}$  の短波長帯と 1.8~2.1  $\mu\text{m}$  の長波長帯の 2 つの波長帯で発光が観測された。短波長帯での発光は、従来から知られているスミス・パーセル放射による発光であり、そのピーク波長は理論に基づく発光波長と一致した。一方、1.8~2.1  $\mu\text{m}$  の長波長側の発光は、以下に示す理由から SPP 発生が関与した発光であると判断した。図 7 には電子加速電圧と発光波長との関係を実測値(印)と理論計算(実線)で比較した結果を示した。理論計算では  $\Lambda = 500\text{nm}$  で正弦波形状の銀回折格子を仮定し、その深さ  $h$  をパラメータとして計算した。理論計算では回折格子の形状や深さ  $h$  により、電子と SPP の相互作用が生じる波長と電子加速電圧の関係は若干変化するものの実験値とほぼ一致する結果が得られた。

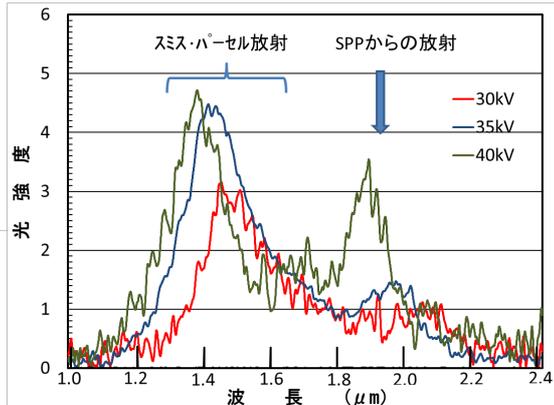


図 6 電子ビーム走行により観測された発光スペクトル

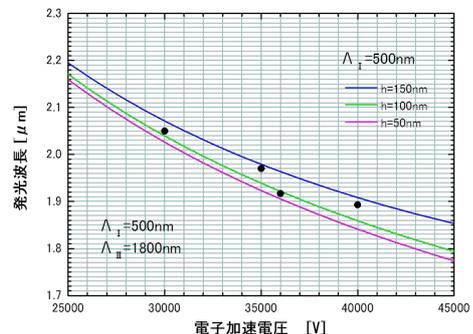


図 7 電子加速電圧と発光波長の関係 実験(印)と理論(実線)の比較

上記のように波長 2 μm 帯において提案した光発生の動作原理の検証と電子ビームの加速電圧を可変することにより発光波長を可変できることは確認できた。しかしながら発光強度についてはスミス・パーセル放射光強度とほぼ同程度か、実験条件によっては幾分強くなる程度であった。より高い電子密度の電子ビームの利用、回折格子形状やその深さと光出力強度の相関などを含め、高出力化への課題が残った。

#### 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3件)

加藤雅貴、矢來宙人、桑村有司、スパッタエッチング法を用いて荒らした金属上の蛍光色素添加有機膜からのフォトルミネッセンス増強、電子情報通信学会技術報告、LQE2016-3、pp.11-16、(2016)、査読無

桑村有司、板倉圭佑、銀回折格子上の表面プラズモンと電子ビームとの相互作用を利用した光放射、電子情報通信学会技術報告、LQE2015-8、pp.37-42、(2015)、査読無

牧野嶋和貴、高島隆義、山田実、桑村有司、半導体光増幅器の周波数雑音特性、電子情報通信学会技術報告、LQE2014-9、pp.37-42、(2014)、査読無

##### [学会発表](計9件)

加藤雅貴、矢來宙人、桑村有司、荒らした金属上の有機発光膜からのフォトルミネッセンス増強の広帯域化、平成 27 年電気学会基礎・材料・共通部門大会、P-58、(2015.9.18)、金沢大学(石川県・金沢市)。

高島隆義、相馬晃弘、桑村有司、表面プラズモンと電子ビームとの相互作用を利用した光放射、平成 27 年電気学会基礎・材料・共通部門大会、P-57、(2015.9.18)、金沢大学(石川県・金沢市)。

Y. Kuwamura and K. Itakura "Optical emission from surface plasmons on silver grating excited by traveling electron beam" EM-NANO2015, P3-28, (2015.6.18), TOKI MESSE Niigata (Niigata・Niigata-shi)

牧野嶋和貴、高島隆義、山田実、桑村有司、半導体光増幅器の周波数雑音特性、平成 26 年度応用物理学会 北陸・信越支部学術講演会、7-E-1、(2014.11.7)、富山大学(富山県・富山市)。

加藤雅貴、桑村有司、金属回折格子上の有機発光膜からのフォトルミネッセンス増強、平成 26 年度電気関係学会北陸支部大会、D7、(2014.9.12)、富山高専

(富山県・富山市)。

高島隆義、牧野嶋和貴、山田実、桑村有司、半導体光増幅器の周波数雑音特性、平成 26 年度電気関係学会北陸支部大会、D8、(2014.9.12)、富山高専(富山県・富山市)。

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

桑村 有司 (KUWAMURA YUJI)

金沢大学・電子情報学系・准教授

研究者番号：10195612