

プラズモニク構造による高効率有機 EL 発光素子

岡本 隆之

High-Efficiency Organic Light-Emitting Devices with Plasmonic Structures

Takayuki OKAMOTO

In organic light emitting devices, metal is usually used as a cathode. Since the distance between the cathode and the emitting layer is less than 100 nm, a large fraction of the energy of excitons generated by current injection is transferred to surface plasmons at the surface of the metallic cathode. In this article, I show that two different plasmonic structures, plasmonic crystals and metal/insulator/metal structures, composed on the metallic cathodes can efficiently extract the transferred plasmon energy as free-space radiation.

Key words: surface plasmon, organic light-emitting device, plasmonic crystal, energy transfer

1879年にエジソンによって実用化された白熱電球は、2010年3月17日にひとつの終焉を迎えた。東芝ライテックがその生産を終了した事実は、お茶の間へニュースとなって流れた。温室効果ガスの排出量の抑制のため、エネルギー効率のよくない白熱電球はその寿命を迎えたのである。ちょうどそれと入れ替わるように、多くのメーカーからLED電球が売り出されるようになった。そのエネルギー効率は蛍光灯のそれに追いつき追い越すまでになりつつある。しかしながら一方で、放熱の問題が残っている。LED電球に放熱フィンが取り付けられているのはご存知の通りである。電球内には数個のLED素子が組み込まれており、個々の素子のサイズは小さく、高輝度で動作させている。そのため単位発光面積あたりの熱の発生量が大きい。素子の接合温度が上昇すると、発光効率が低下する。素子の面積を大きくすると熱の問題は緩和されるが、コストが上昇する。

無機LEDに対して有機LEDがある。日本では有機EL素子とよばれる。有機EL素子は無機LEDと比較して大面積の素子が容易に作製できる。そのため熱の問題は小さい。しかしながら、発光効率がまだ小さいという問題が残る。有機ELは表示素子としても、すでに携帯電話、デジタルカメラ、小型テレビなどに実用化されている。有機EL

を表示素子として用いる場合、上面発光型の素子構造が望まれる。なぜならば、画素駆動のための回路を基板上に配置しなければならず、基板側から光を取り出す構造では開口率がそれによって制限されるからである。そのため、不透明な金属陰極の代わりに半透明な陰極を用いた構造も採用されている¹⁾。

著者らは、これまでに金属陰極に微細加工を施したプラズモニク構造を採用することで、有機EL素子における発光効率の向上と、金属陰極を通して光を取り出す上面発光型の有機EL素子の研究を行ってきた。本稿ではそれらについて紹介する。

1. なぜ表面プラズモンなのか

有機EL素子の基本構造は図1(a)に示す通りである。透明基板上に、順に透明陽極層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および金属陰極層が堆積されている。発光層と電子輸送層が1つの材料で兼ねられることもある。また、陽極と正孔輸送層との間には正孔注入層が、電子輸送層と金属陰極の間には電子注入層が挿入されることもある。透明陽極層の膜厚は100 nm程度、正孔輸送層、発光層、電子輸送層は有機材料からなり、各層の厚さは数十 nm以下である。

理化学研究所河田ナノフォトニクス研究室 (〒351-0198 和光市広沢 2-1) E-mail: okamoto@riken.jp

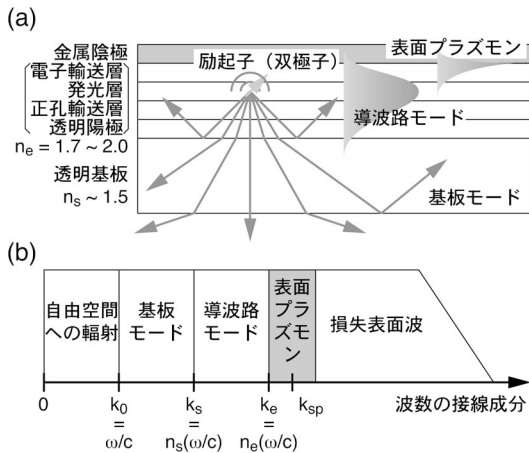


図1 (a) 有機EL素子の基本構造と, (b) 発光層内の双極子のエネルギー散逸の波数の接線成分依存性.

可視域における基板の屈折率は $n_s \approx 1.5$, 透明陽極を含めた有機層のそれは $n_e = 1.7 \sim 2.0$ である. そのため, 発光層内の励起子からの放射エネルギーの一部は透明陽極/基板界面で全反射され, 外部には取り出されない. さらに, この界面を透過した光の一部も基板/空気界面で全反射される. 最終的に得られる光取り出し効率 η_{ext} は $n_s \gg 1$ の条件で,

$$\eta_{\text{ext}} \approx \frac{1}{2n_s^2} \quad (1)$$

と近似される²⁾. たとえば, $n_s = 1.5$ のとき, $\eta_{\text{ext}} = 0.22$ となる. 式(1)は励起子からの放射が等方的(個々の励起子は双極子放射するが, それぞれが任意の方位をもつため)であることが仮定されている. しかしながら, 実際はそうではない. 分子からの放射はその分子の置かれている環境に依存する.

一様な媒質中に置かれている場合の双極子の放射パターンはよく知られたドーナツ状になるが, たとえば, 双極子(励起子)が誘電率の異なる媒質の界面に置かれている場合, その放射強度は誘電率の大きい側の媒質で大きくなる^{3,4)}. さらに, 放射レートも環境によって変化する. こ

の効果は Purcell 効果としてよく知られている⁵⁾. Purcell 効果が最初に実験で確認されたのは, 金属表面近傍の分子の蛍光寿命の界面からの距離依存性の観測においてである⁶⁾. この現象は古典論的にとらえれば, 双極子から表面プラズモンや電子-正孔対へのエネルギー移動の増大によるものと解釈できる. また, 量子論的にとらえると, モード密度(光子の状態密度)の増大による光子放出確率の増大であると説明される.

図1(a)に示すように, 有機EL素子の構造は単一の金属誘電体界面からなる系と比較してやや複雑である. この系において励起子のエネルギーがどこに移動(散逸)するのかを模式的に表したのが, 図1(b)である. 横軸には光子の波数の界面に平行な成分(以降, 接線成分とよぶ) k_{\parallel} を示した. 発光層の屈折率を n_e とすると, 発光層内における波数の接線成分の最大値は $n_e k_0$ となる. ただし, k_0 は真空中の伝搬光の波数である. しかしながら, 双極子近傍においてはそれより大きい波数成分が存在することを考慮に入れなければならない. 双極子のエネルギーは波数の接線成分の小さいほうから, 自由空間への伝搬光, 基板モード, 有機層(透明陽極を含む)をコアとした導波路モード, 表面プラズモン, 損失表面波(lossy surface wave)へ散逸する. 損失表面波は金属中の電子-正孔対の生成に対応する. 通常の平坦な界面からなる有機ELの場合, $k_{\parallel} < k_0$ である自由空間への伝搬光の波数に対応する成分だけが取り出せる. 基板モードと導波路モードは面内方向に伝搬するので, 素子の端面からそのエネルギーは取り出せるかもしれない. 伝搬型の表面プラズモンはピコ秒オーダーで, 損失表面波はそれよりずっと早く熱となる.

さて, 図1(b)では縦軸のスケールは考えなかったが, より単純な金属と誘電体の2層からなる系でエネルギー散逸を計算した結果を図2に示す. 系は銀と屈折率 $n = 1.7$ の透明誘電体が平面界面で接していると仮定した. 双極子は誘電体中に置かれており, その方位はランダムである. 単位時間あたりの双極子からのエネルギー散逸は $\rho = (\omega/2)$

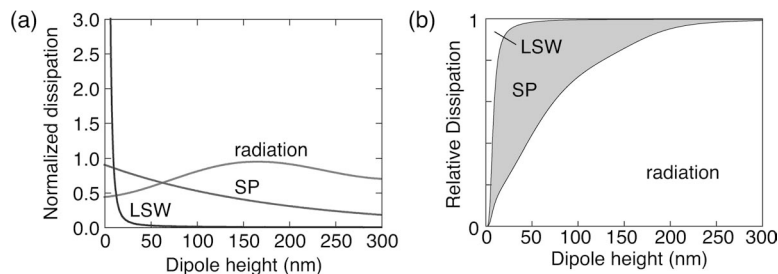


図2 金属誘電体界面近傍の双極子のエネルギー散逸. 金属および誘電体の誘電率は $\epsilon_1 = -12.9 + 0.43i$ および $\epsilon_2 = 2.89$, 波長は $\lambda = 550 \text{ nm}$ を仮定した.

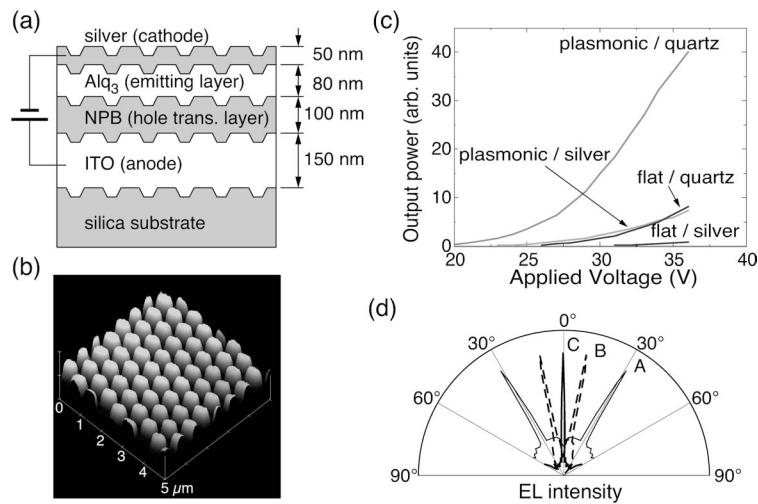


図3 (a) プラズモニック結晶を導入した有機EL素子の層構造, (b) 格子を刻んだ石英基板のAFM像, (c) 積分球を用いて測定した発光パワーの印可電圧依存性, (d) 高指向性素子からの発光の角度分布. 格子ピッチはA: 390 nm, B: 495 nm, C: 584 nmである.

$\text{Im}(\boldsymbol{\mu}^* \cdot \boldsymbol{E})$ で計算できる^{7,8)}. ここで, $\boldsymbol{\mu}$ は双極子モーメント, \boldsymbol{E} は双極子の位置に双極子によって作られる電場, * は複素共役を意味する. 横軸は双極子と界面との距離である. 図2 (a) では縦軸を絶対値にとった. この系では双極子のエネルギーは放射, 表面プラズモン, そして損失表面波として散逸される. 双極子と界面との距離が大きい場合は, ほとんどのエネルギーは放射として散逸される. しかし, 距離が近づくにつれ, 表面プラズモンへの散逸が大きくなり, さらに距離が近づくると損失表面波への散逸が非常に大きくなる. 図2 (b) は縦軸を相対値としたものである. 通常, 有機EL素子において発光層と金属陰極との距離は100 nm以下である. たとえば, 距離が50 nmであるとする, 励起子のエネルギーの実に54%が表面プラズモンに移動することがわかる. したがって, 表面プラズモンに移動したエネルギーを再び光子として取り出すことができれば, 素子の光取り出し効率は向上する. 表面プラズモンの寿命は上に述べたようにピコ秒オーダーと比較的長いので, その実現は可能である. 以下に具体例を示す.

2. プラズモニック結晶による光取り出し効率の向上

著者らは有機EL素子において, 表面プラズモンを伝搬光に変換する構造として, プラズモニック結晶を採用することを提案した⁹⁾. プラズモニック結晶とは, 金属表面に二次元表面凹凸格子を刻んだ構造に付けられた名前であり, フォトニック結晶との類似性由来する. 有機EL素子の光取り出しには, プラズモニック結晶のもつバンドギャップの効果ではなく, 二次元格子による回折の効果を用いられる. 回折により, 導波路モードや表面プラズモン

モードは伝搬光に変換される.

導波路モードや表面プラズモンモードの波数ベクトルを $\boldsymbol{k}_{\text{sp}}$ とする. 二次元周期構造がもつ2つの基本格子ベクトルを $\boldsymbol{K}_1, \boldsymbol{K}_2$ とすると, 回折の結果得られるこれらのモードの波数ベクトル \boldsymbol{k}_x は次式で与えられる.

$$\boldsymbol{k}_x = \boldsymbol{k}_{\text{sp}} + m\boldsymbol{K}_1 + n\boldsymbol{K}_2 \quad (2)$$

ここで, m, n は整数である. 波数ベクトルが $|\boldsymbol{k}_x| < k_0$ (k_0 は空気中の伝搬光の波数) となると, 導波路モードや表面プラズモンモードは空気中に伝搬光となって取り出される.

採用した格子構造は図3 (b) に示すような二次元三角格子で, He-Cd レーザー (波長: 325 nm) による二光束干渉縞の二重露光によるホログラフィック露光法により作製した. レジストに作製された格子をマスクとして, 反応性イオンエッチングにより石英基板に格子を刻んだ. 格子のピッチと溝の深さはそれぞれ, 550 nm および 70 nm である. この基板に, 陽極としてのITO (indium tin oxide) 層, 正孔輸送層としてのNPB (*N,N'*-diphenyl-*N,N'*-bis(1-naphthyl)-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine), 電子輸送層・発光層としてのAlq₃, そして陰極としての銀を真空蒸着により堆積した. 各層の膜厚を図3 (a) に示す.

発光強度を積分球を用いて全方向に対して積分して測定した結果を図3 (c) に示す. プラズモニック結晶を採用した場合, 基板側への発光パワーは平坦な素子と比べて約4倍となっている. また, 銀陰極側への発光パワーは平坦な素子のそれと同程度となっており, プラズモニック結晶の効果が見える. 銀陰極側からの発光は次のように説明できる. 銀陰極の厚さは50 nm であるので, 通常, ほとんど光

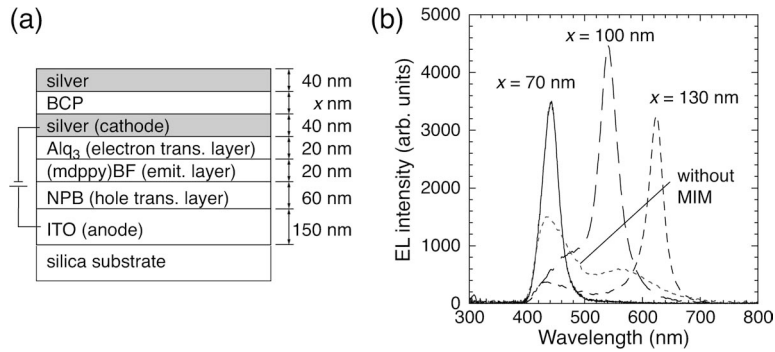


図4 (a) 作製した MIM (metal-insulator-metal) 陰極をもつ白色有機 EL 素子と、(b) その素子からの MIM 陰極を通した発光スペクトル. x は BCP 薄膜の厚さ.

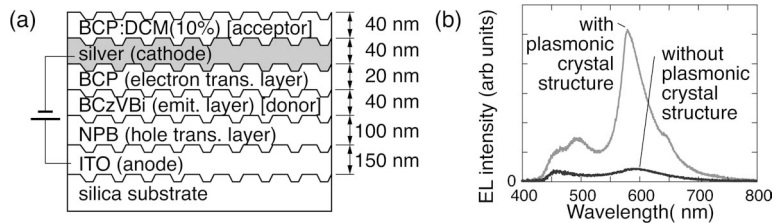


図5 (a) ドナー・アクセプター間のエネルギー移動を用いた有機 EL 素子の構造と、(b) 発光スペクトル.

は透過しない. しかしながら, 銀表面に周期的な凹凸がある場合は, 両界面の表面プラズモンの相互作用により, 光が透過する. このような共鳴透過現象は銀薄膜の両界面の表面プラズモンの波数 k_{sp1} および k_{sp2} が次の条件を満足するとき生じる.

$$k_{sp2} = k_{sp1} + mK_1 + nK_1 \quad (3)$$

すなわち, 発光層で生成された励起子が金属薄膜の片側の界面の表面プラズモンを励起し, さらにこのプラズモンが反対側の界面の表面プラズモンを励起する. 最終的にこのプラズモンが伝搬光となって放射される. このような共鳴透過現象は, 一次元格子においては古くから観測されてきた¹⁰⁻¹²⁾. しかしながら一次元格子では, 面内を自由な方向に伝搬する表面プラズモンのうち, 約半分の表面プラズモンだけが共鳴透過に寄与する. これに対して, 二次元プラズモニック結晶ではすべての方向に伝搬する表面プラズモンが共鳴透過に寄与する¹³⁾. そのため, 発光強度が大きくなる. このような上面発光型の素子は画素駆動回路に制限されることなく光を取り出せるので, ディスプレイに適している.

3. 高指向性有機 EL 素子

上記の構造において, 発光スペクトル幅の狭い発光物質を用いると, 非常に指向性の高い有機 EL 素子を実現することができる¹⁴⁾. 従来の有機 EL 素子の発光の角度分布

は, ほぼランバート則に従い全方向に発光するが, 本素子ではその角度広がりを数度以内の狭い範囲に限定できる. 図3 (d) は, 陰極として A: 390 nm, B: 495 nm, C: 584 nm の格子ピッチをもつプラズモニック結晶と, 発光層としての $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bath}$ を用いて作製した素子の銀表面からの発光の角度分布 (放射パターン) を測定した結果である. 放射パターンは格子のピッチによって大きく異なり, 格子ピッチが 584 nm のときに, 面法線方向に非常に指向性の高い発光パターンを示すことがわかる. $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bath}$ は波長 612 nm にスペクトル幅の非常に狭い発光ピークをもつ. 法線方向への発光は, $\text{Eu}(\text{DBM})_3\text{bath}$ の発光ピークによって励起された表面プラズモンの波長と格子のピッチが一致したときに起きる. 射出角の広がり発光スペクトルの幅が狭くなれば狭くなるほど小さくなる.

4. 金属 / 誘電体 / 金属構造電極を用いた波長選択有機 EL 素子

金属 / 誘電体 / 金属 (metal-insulator-metal; MIM) 構造をもつ陰極を用いることによっても, 銀陰極を通して光取り出しが可能な上面発光型の有機 EL 素子が実現できる¹⁵⁾. 採用した構造を図4 (a) に示す. このような MIM 構造では, 4 つの金属 / 誘電体界面が存在するため, 対称性の異なる 4 つの表面プラズモンモードが伝搬可能である^{16,17)}. そのうちのひとつのモードはライト・ラインの内

側にあるため、伝搬光と結合する。その結果、伝搬光はMIM構造を透過する。透過波長はBCP (2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline) 薄膜の厚さに依存し、可視域で自由に変えることができる。発光層として、広帯域の白色発光する物質を用いることで、波長選択が可能な上面発光型の有機EL素子を実現できる。図4(b)に示すように、BCP薄膜の膜厚を70 nm, 100 nm, および130 nmにすることで、青、緑、および赤の色純度の高い発光が得られた。

5. 蛍光エネルギー移動を用いた光取り出し

プラズモニック結晶構造をもつ銀陰極とさらにその上にアクセプター分子として働く蛍光薄膜を堆積することで、銀陰極を通して光を取り出すことができる¹⁸⁾。実験に用いた構造を図5(a)に示す。石英基板上に一次元の周期格子(周期400 nm, 深さ50 nm)を作製し、その上に陽極、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、陰極を堆積し、最後にアクセプターとしての蛍光層を堆積した。用いた材料、厚さは図に示す通りである。本素子で用いた発光層のBCzVBi分子(ドナー)の発光スペクトルはアクセプターとしてのDCM (4-dicyanmethylene-2-methyl-6-4H-pyran)分子の吸収スペクトルと一致している。本素子において、(1)励起されたドナー分子から銀陰極の下側界面の表面プラズモンに、(2)下側界面の表面プラズモンから上側界面の表面プラズモンに、さらに、(3)上側界面の表面プラズモンからアクセプターにエネルギー移動が生じ、最終的に(4)アクセプターから自由空間に光が放射される。図5(b)は得られた発光スペクトルで、プラズモニック結晶構造を導入した素子からの発光強度は、同じ構成の平坦な素子のそれと比較して10倍以上になり、プラズモニック結晶によりエネルギー移動効率が格段に向上することがわかった。プラズモニック結晶は上記の(2)と(4)の過程に寄与している。また、著者らの最近の研究¹⁹⁾により、プラズモニック結晶は(1)と(3)の過程にも寄与していることがわかった。

本稿では二次元プラズモニック結晶とMIMという2種類のプラズモニック構造を用いた光取り出しについて述べた。本稿で紹介した実験で用いた発光材料は蛍光材料であるが、燐光材料でも同様の光取り出し効果が得られることは実験で確認した。燐光材料は、電流注入により生成された励起子の75%を占める励起三重項状態からの発光量子収量の高い材料である。プラズモニック構造を用いると、通常の蛍光材料の励起三重項からも光が取り出される可能

性をもつ。また、最近、トンネル顕微鏡のギャップ内の分子からアップコンバージョン発光やKasha則に当てはまらない発光が観測されているが^{20,21)}、プラズモニック構造を採用した有機EL素子でもこのような発光を取り出すことができるかもしれない。今後の研究が期待される。

文 献

- 1) T. Ishibashi, J. Yamada, T. Hirano, Y. Iwase, Y. Sato, R. Nakagawa, M. Sekiya, T. Sasaoka and T. Urabe: "Active matrix organic light emitting diode display based on "super top emission" technology," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **45** (2006) 4392-4395.
- 2) N. Greenham, R. H. Friend and D. D. C. Bradley: "Angular dependence of the emission from a conjugated polymer light-emitting diode implications for efficiency calculations," *Adv. Mater.*, **6** (1994) 491-494.
- 3) E. H. Hellen and D. Axelrod: "Fluorescence emission at dielectric and metal-film interfaces," *J. Opt. Soc. Am. B*, **4** (1987) 337-350.
- 4) J. Mertz: "Radiative absorption, fluorescence, and scattering of a classical dipole near a lossless interface: A unified description," *J. Opt. Soc. Am. B*, **17** (2000) 1906-1913.
- 5) E. M. Purcell: "Spontaneous emission probabilities at radio frequencies," *Phys. Rev.*, **69** (1946) 681.
- 6) K. H. Drexhage, M. Fleck, H. Kuhn, F. P. Schäfer and W. Sperling: "Beeinflussung der Fluoreszenz eines Europiumchelates durch einen Spiegel," *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **70** (1966) 1179.
- 7) W. H. Weber and C. F. Eagen: "Energy transfer from an excited dye molecule to the surface plasmons of an adjacent metal," *Opt. Lett.*, **4** (1979) 236-238.
- 8) G. W. Ford and W. H. Weber: "Electromagnetic interactions of molecules with metal surfaces," *Phys. Rep.*, **113** (1984) 195-287.
- 9) J. Feng, T. Okamoto and S. Kawata: "Enhancement of electroluminescence through a two-dimension corrugated metal film via grating-induced surface-plasmon cross coupling," *Opt. Lett.*, **30** (2005) 2302-2304.
- 10) I. Pockrand: "Coupling of surface plasma oscillations in thin periodically corrugated silver films," *Opt. Commun.*, **13** (1975) 311-313.
- 11) R. W. Gruhlke, W. R. Holland and D. G. Hall: "Surface-plasmon cross coupling in molecular fluorescence near a corrugated thin metal film," *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 2838-2841.
- 12) R. W. Gruhlke and D. G. Hall: "Transmission of molecular fluorescence through a thin metal film by surface plasmon," *Appl. Phys. Lett.*, **53** (1988) 1041-1042.
- 13) P. T. Worthing and W. L. Barnes: "Efficient coupling of surface plasmon polaritons to radiation using a bi-grating," *Appl. Phys. Lett.*, **79** (2001) 3035-3037.
- 14) J. Feng, T. Okamoto and S. Kawata: "Highly directional emission via coupled surfaceplasmon tunneling from electroluminescence in organic light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, **87** (2005) 241109.
- 15) J. Feng, T. Okamoto, J. Simonen and S. Kawata: "Color-tunable electroluminescence from white organic light-emitting devices through coupled surface plasmons," *Appl. Phys. Lett.*, **90** (2007) 081106.
- 16) E. N. Economou: "Surface plasmon in thin films," *Phys. Rev.*, **182** (1969) 539-554.
- 17) 岡本隆之, 梶川浩太郎: プラズモニクス—基礎と応用—(講談社サイエンティフィック, 2010) pp. 57-62.

- 18) J. Feng, T. Okamoto, R. Naraoka and S. Kawata: "Enhancement of surface plasmon-mediated radiative energy transfer through a corrugated metal cathode in organic light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, **93** (2008) 051106.
- 19) T. Okamoto, J. Simonen and S. Kawata: "Plasmonic crystal for efficient energy transfer from fluorescent molecules to long-range surface plasmons," *Opt. Express*, **16** (2009) 8294-8301.
- 20) 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," *Chem. Phys. Lett.*, **448** (2007) 232-236.
- 21) Z. C. Dong, X. L. Zhang, H. Y. Gao, Y. Luo, C. Zhang, L. G. Chen, R. Zhang, X. Tao, Y. Zhang, J. L. Yang and J. G. Hou: "Generation of molecular hot electroluminescence by resonant nanocavity plasmons," *Nat. Photonics*, **4** (2010) 50-54.

(2010年11月4日受理)