

Photoluminescence enhancement from fluorescent-dye-doped organic films on rough surface metal made by sputter etching method

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2020-05-25 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.24517/00058254

This work is licensed under a Creative Commons
Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0
International License.



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

加藤 雅貴 矢來 宙人 桑村 有司[†]

金沢大学 〒920-1192 石川県金沢市角間町

E-mail: kuwamura@ec.t.kanazawa-u.ac.jp

あらまし

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 有機発光膜を成膜した試料（発光増強試料）からのフォトルミネッセンス強度について調べた。平坦な銀膜上の有機発光膜を標準試料として比べると、発光増強試料からの発光強度は試料面内においてばらつきはあるもののピーク波長において 9～28 倍のフォトルミネッセンス増強が観測されたことについて報告する。

キーワード 表面プラズモン, 有機発光, 蛍光増強

Photoluminescence enhancement from fluorescent-dye-doped organic films on rough surface metal made by sputter etching method

Masaki KATO, Yuto YAGI and Yuji KUWAMURA[†]

Kanazawa University Kakuma, Kanazawa-shi, Ishikawa, 920-1192 Japan

E-mail: [†]kuwamura@ec.t.kanazawa-u.ac.jp

Abstract

We examined photoluminescence intensity from the sample that deposited fluorescent-dye-doped PMMA film on the aluminum substrate to which surface roughness is formed by using the sputter etching method, and silver film is coated. The optical intensity of the photoluminescence from this sample was enhanced compared with it from the standard specimen of smooth Ag/PMMA interface. The value of photoluminescence enhancement was 9-28 times, though the value changes by the measurement location in the sample.

Keyword Surface plasmons, Organic luminescence, Enhancement of fluorescence

1. はじめに

有機発光素子は、安価・小型軽量・フレキシブル・低消費電力といった特性から次世代の光源やディスプレイ用パネルとして注目されている。しかし、ディスプレイなどの特殊用途を除いて、一般的な光源として広く利用されるには至っておらず、まだまだ解決すべき課題が残されている。有機発光素子での最大の問題点は効率（外部量子効率） η_{ext} が低いことである。

η_{ext} は $\eta_{\text{ext}} = \gamma \times \phi \times \eta_r \times \eta_p$ で与えられる。ここで、 γ は電荷バランス、 ϕ は励起子生成効率、 η_r は励起子からの内部発光量子効率、 η_p は光取出し効率である。 γ は高い効率が実現され、 ϕ についても材料開発の進展により、りん光発光、最近では熱活性化遅延蛍光

(TADF)材料を用いて改善がなされている。効率 η_{ext} 向上の課題は、通常 20% 以下である光取出し効率 η_p や内部量子効率 η_r の高効率化にある。

本研究では、安価で簡単に η_p や η_r の高効率化を実現する方法としてアルミニウム基板表面を Ar ガスで逆スパッタによりエッチングして基板表面を荒らして凹凸構造を形成し、その上に Ag 膜の蒸着と色素を添加した有機発光膜をスピンコートする手軽な方法で形成した試料からのフォトルミネッセンス強度（以下 PL と略す）について調べた。その結果、平坦な Ag 膜上の有機発光膜からの PL 強度に比べ、大幅に PL 強度が増強できたので報告する。

2. 蛍光色素の光増強メカニズム

蛍光色素を添加した有機発光膜に光を入射すると色素分子中の電子は光吸収により励起された後、発光過程あるいは非発光過程を通過して基底状態へもどる。発光過程では色素分子内の励起準位と基底準位差のエネルギーが光となり、有機膜内に存在可能な下記の光モードにエネルギー分配される。光励起した蛍光色素（双極子振動）からの光放出の遷移確率 Γ_{fi} は、フェルミの黄金則に従い、双極子 $\vec{d}$ の位置での電界強度 $\vec{E}$ 、光の状態密度 $\rho(\hbar\omega)$ 、双極子放射行列要素 $\langle f | \vec{d} \cdot \vec{E} | i \rangle$ を用いて

$$\Gamma_{fi} \propto |\langle f | \vec{d} \cdot \vec{E} | i \rangle|^2 \rho(\hbar\omega) \quad \cdots (1)$$

と記述される。図 1 に示す空気/有機発光膜/Ag 構造の場合、有機発光膜中の光モードとしては i) 上側の空気側へ光放射するモード（放射モード）、ii) 発光膜をコアとする光導波モード、iii) 有機発光膜/Ag 界面に沿って伝播する表面プラズモンモード(SPP)、iv) Ag 表面での電子・正孔対生成に関与する損失表面波モードなどがある¹⁾。双極子振動により発生した光エネルギーは i) ii) iii) iv) の各光モードに移動する。空気側に取り出せる光は i) の有機膜/空気界面の臨界角以内に放射された光だけである。光の取り出し効率は、i) の放射モードに変換されるエネルギー/光に変換される全エネルギーの比で定義される。その他の光モードに結合したエネルギーは横方向へ伝播したり、金属損失となり熱として消費され全光エネルギーの 80-90% 程度が無駄になる。そこで図 1b) のように適当なサイズの凹凸構造で荒らした金属基板上に有機発光膜を形成すると、ii) 導波モードと iii) SPP モードの変換した光は散乱又は回折して i) の放射モードに変換され、光の取り出し効率が向上する。

一方、発光効率の向上には光放出の遷移確率 Γ_{fi} を高くするほど良く、双極子位置での電界強度 $\vec{E}$ を増強することや光の状態密度 $\rho(\hbar\omega)$ の増加することが有効であり、パーセル効果²⁾と呼ばれている。前者は表面プラズモンや光導波路モードの光共鳴を用いて蛍光色素の光励起における光増強効果を利用する手法であり、後者は光導波路構造を改良することで光導波モードを追加して光の状態密度 $\rho(\hbar\omega)$ を増加させる手法である。

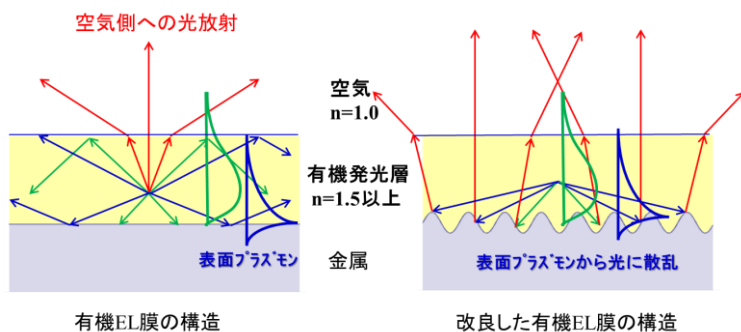


図 1(a) 標準試料

(b) PL 増強試料

3. アルミニウム基板表面への凹凸構造の形成法

本研究では、安価で簡単に、金属基板表面を荒らして凹凸構造を形成する方法として、アルミニウム基板表面を Ar ガスで逆スパッタによりエッチングする方法を採用した。RF マグネトロンスパッタ装置のターゲット部にアルミニウム基板を取り付け、加速した Ar イオン原子をアルミ基板にぶつけて、基板表面に数十～数百 nm 程度の凹凸構造を形成した。電力 100W で 10 分間スパッタエッチングした後のアルミニウム基板の写真例を図 2(a) に、AFM 写真を図 2(b) に示す。図 2(a) には白く濁ったリング状の跡がみられるが、この部分に凹凸構造が形成され、図 2(b) からその寸法は約 100~500nm であった。荒らした凹凸構造の形状や寸法の均一性はよくなかったが、本研究ではこのエッチング加工したアルミニウム基板を PL 増強試料の基板として使用した。

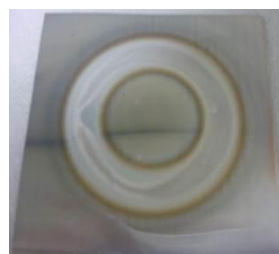
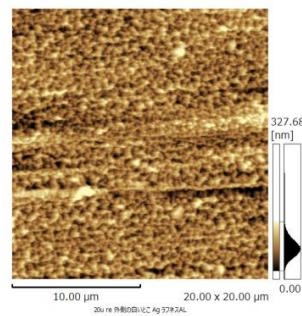


図 2(a) スパッタエッチング後のアルミ基板写真



(b) アルミ基板表面の AFM 写真

4. PL 増強実験とその結果

4.1. 有機発光単層膜

PL 測定実験を行うに当たり図 3(a)(b) 構造の試料を作製した。有機発光膜には、クマリン 1(青色蛍光色素)を重量比 4wt% 添加した PMMA 有機膜を利用した。図 3(a) は標準試料として作製した試料で、ガラス基板上に 150nm 厚の Ag 膜を真空蒸着した後、スピコート法により PMMA 発光膜（膜厚 200nm）を成膜した。図 3(b) は PL 増強を狙った試料で、スパッタエッチングにより表面を荒らした Al 基板上に Ag、Al または Au

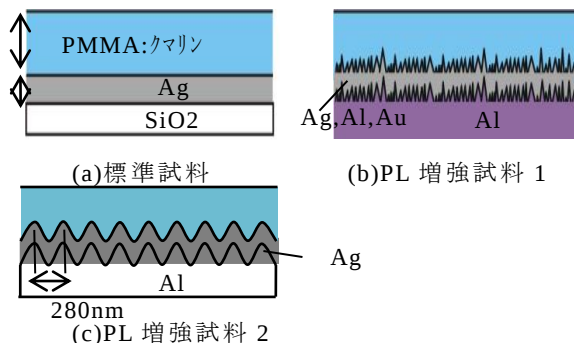


図 3 作製した試料

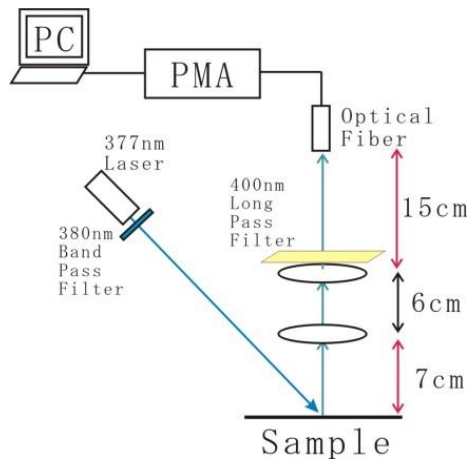


図 4 実験系

の 1 種類の金属膜を真空蒸着した後、上記と同じ方法により PMMA 発光膜を成膜した試料である。PL 測定の実験系を図 4 に示す。色素の励起光源として波長 377nm の半導体レーザ光(0.56mW)を試料に照射し、出力された光をレンズで集光してマルチチャンネル分光器(PMA-11)で観測した。レーザ光をカットするためのレンズと光ファイバの間に、400nm ロングパスフィルタを挿入した。観測した PL スペクトルを図 5 に示す。縦軸は標準試料における PL ピーク波長における PL 強度を 1 として規格化した。PL 増強試料 1 においてはレーザ光を照射する位置により凹凸形状や寸法が異なったことに起因して、観測された PL 強度が大きく変化した。このため図 5 には観測された最大強度と最小強度の PL スペクトルを示した。荒らした Ag 膜上では、標準試料の 9~28 倍、Al 膜上では 8~21 倍、Au 膜上では 1~2 倍、PL 増強が観測された。図 5 のように Ag 膜や Al 膜上の有機発光試料における 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、式(1)により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る。図 6 には、空気から Ag, Al, Au に垂直に入射した光の電力反射率の波長依存性を示した。図 5 の実験結果において Ag, Al 膜上に比べ Au 膜上の試料における PL 増強度が小さい理由は、図 6 に示すように青色波長帯での空気/Ag または空気/Al 界面での電力反射率は 90%以上あるのに対し、空気/Au 界面では 40%程度まで下がってしまうことが原因である。

4.2.Ag 回折格子上の有機発光単層膜

市販の金属回折格子(周期 280nm)基板上に作製した図 3(c)の有機発光膜試料(PL 増強試料 2)からの PL 測定実験を 4.1 節と同様の手順で行ってみた。金属膜には Ag 膜、クマリン 1 色素を添加した PMMA 発光膜は

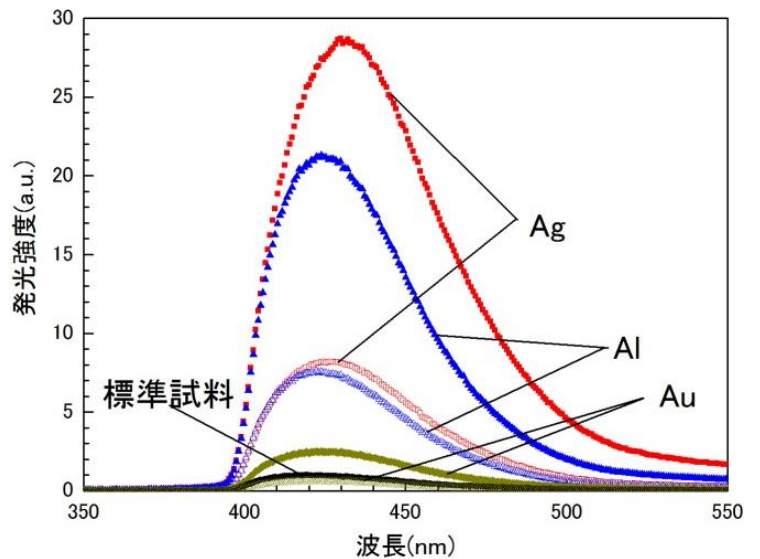


図 5 PL スペクトル(増強試料 1)

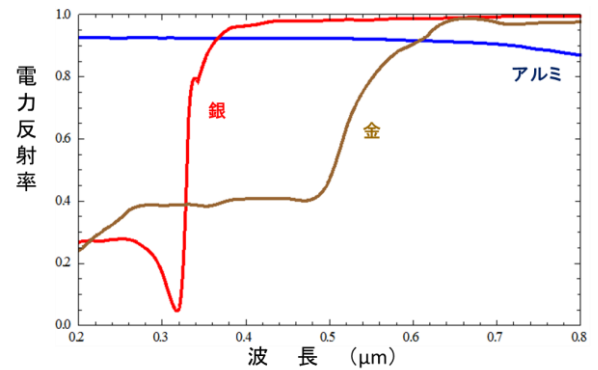


図 6 各金属/空気界面での垂直入射電力反射率

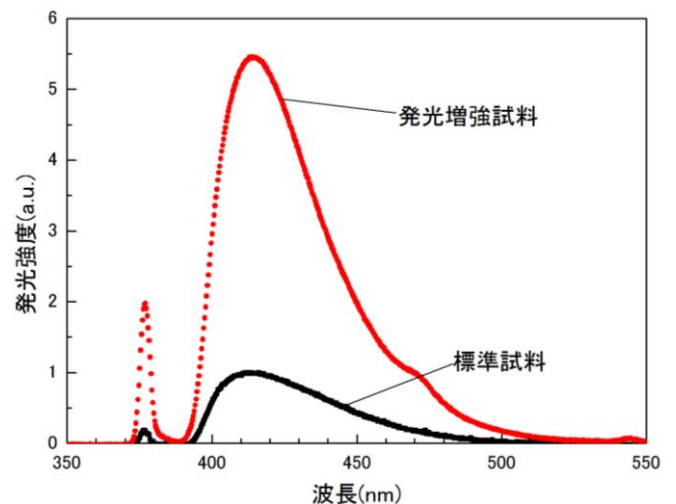


図 7 PL スペクトル(増強試料 2)

図 3(a),(b)と同等の条件で成膜した。PL 増強試料 2 において図 4 と同じ実験系で PL 強度を観測した結果を図 7 に示す。Ag 回折格子上の PMMA 発光膜からの PL 増強度は標準試料と比較して約 5 倍程度であった。

PL 増強試料 2 の PL 増強の原因を調べるため、PL 光の偏波方向と空気側に放射される出力角 θ を変えながら PL スペクトルを観測した。図 8(a)には出力光の電界が紙面に垂直な偏波(S 偏波または TE)の PL 発光スペクトル、図 8(b)には偏波方向を 90° 変えた場合(P 偏波または TM)の観測結果を示した。S 偏波では標準試料の 12 倍強度が強くなる出力角 θ が観測されたが、P 偏波では最大 1.5 倍程度であった。図 9 には出力角 θ とピーク波長から求めた S 波と P 波の分散関係の実験値をそれぞれ●印と●印で示した。図中の緑、橙、空色の実線はそれぞれ図 3(c)の層構造(有機発光膜 200nm)の光導波路と仮定して近似計算した TE₀, TM₀ の基本光導波モード及び表面プラズモンの分散曲線である。実験の分散特性は光導波モードとの一致が良かった。また、S 波 (TE 偏波) の PL 発光が P 波 (TM 偏波) の十倍程度大きかったことより、この試料では TE₀ 基本光導波モードに結合した光が回折または増強して増加した寄与が大きかったと考えられる。

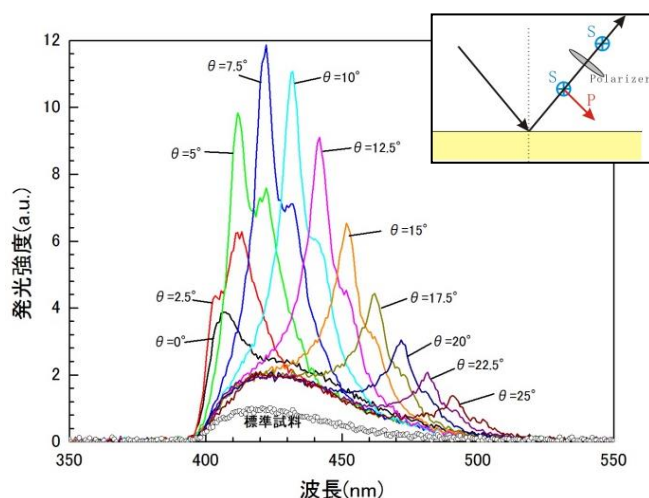


図 8(a) 出力角 θ をパラメータとして観測した S 偏波の PL 強度

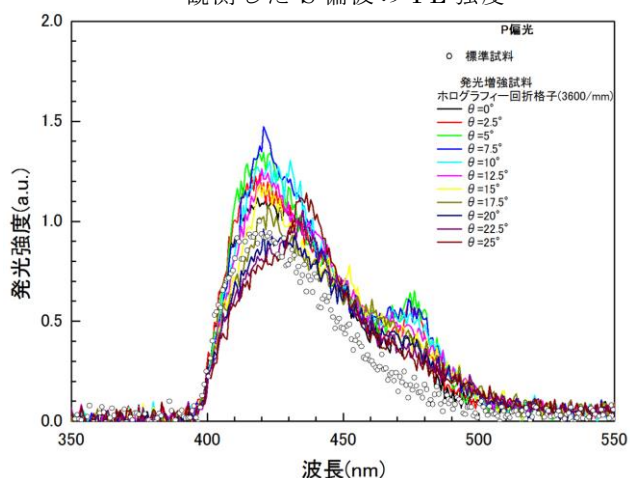


図 8(b) 出力角 θ をパラメータとして観測した P 偏波の PL 強度

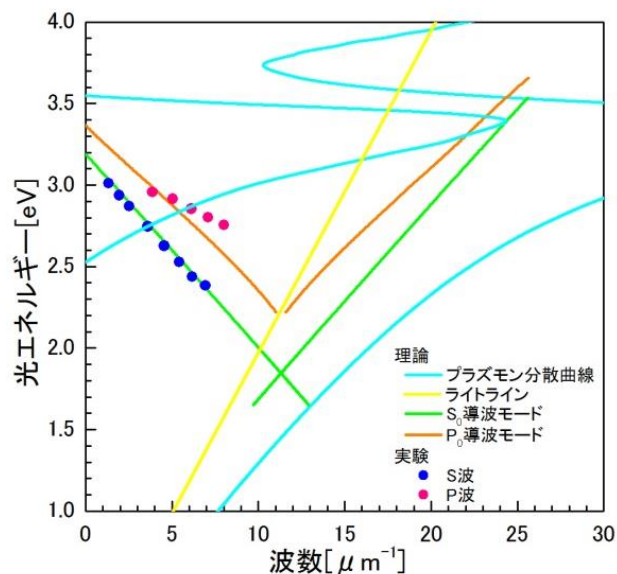


図 9 光モードの分散関係

4.3) 双極子のエネルギー散逸の見積もり:

図 1a)のような平坦な界面の空気/PMMA 発光膜 (膜厚 $0.2\mu\text{m}$, 屈折率 1.5) /Ag 三層構造中の 1 つの双極子振動から放射される光エネルギーが上記 i) ii) iii) iv) の各光モードへのエネルギー分配される割合について計算を行った。双極子の向きはランダム偏光を仮定し、双極子の位置は Ag 表面から d とした。計算には Ford and Webet らの手法³⁾を利用し、双極子からの単位時間当たりの散逸エネルギー W は

$$W = \frac{\omega}{2} \text{Im}[\vec{p}^* \cdot \vec{E}]$$

を用いて計算した。ここで $\vec{p}$ は双極子、 $\vec{E}$ は双極子の位置での電界である。双極子の向きが界面に垂直な場合の散逸エネルギーを $W_{\perp}(k_0)$ 、界面に水平な場合での散逸エネルギーを $W_{\parallel}(k_0)$ としたとき、双極子の平均散逸エネルギーを

$$W(k_0) = \frac{1}{3}(W_{\perp} + W_{\parallel})$$

で見積もった。

仮定した三層構造に導波できるのは TM₀, TE₀ 偏波の各基本モードと表面プラズモンモードであり、これら光モードの分散特性を図 10(a)に示した。図 10(b)には波長 500nm における等価屈折率と平均散逸エネルギーの関係である。等価屈折率は $n_{\text{eff}}(k_0) = k_0/(\omega/c)$ で定義した。図 2 (b) の等価屈折率 $n_{\text{eff}} < 1$ の光は上側に放射され、 $1 < n_{\text{eff}} < 1.5$ は TE₀, TM₀ の導波モードに結合し、 $1.5 < n_{\text{eff}} < 3$ は表面プラズモンへ、それ以降は電子正孔対の形成にエネルギーが散逸している。双極子の位置が Ag 表面に近いと表面プラズモンへのエネルギー散逸が多く、遠いと少なくなり、表面プラズモン特有の指数関数的に電界強度が減衰する分布と一致した。

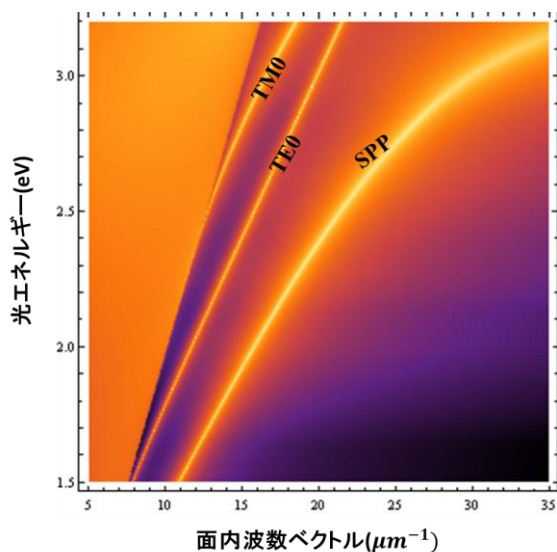


図 10(a) 図 3(a)標準試料で伝搬可能な光モードの分散特性

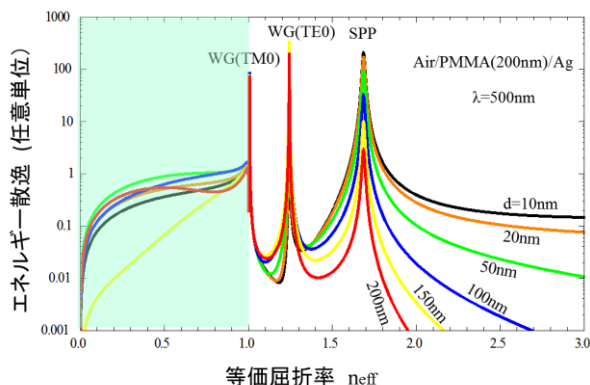


図 10(b) 波長 500nm における散逸エネルギー

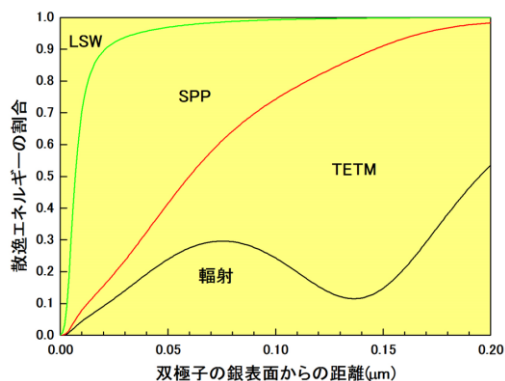


図 10(c) 点双極子から各モードへの散逸エネルギーの割合

表 1. 各モードに散逸するエネルギーの割合

	放射 モード	光導波 モード	表面プラ ズモン	電子正孔 対
割合	22.3%	42.6%	29.7%	5.9%

図 10(c)には Ag 表面から d 離れた位置にある双極子から放射光，導波モード，表面プラズモン，電子正孔対の生成への散逸エネルギーの割合を示す．図 10(c)中の各モードの面積を積分すると，表 1 となり，4.1 節で実験した試料では，放射モードへ 22.3%，光導波モードへ 42.6%，表面プラズモンへ 29.7%，正孔電子対へ 5.9%，エネルギーが移動する．仮定した $0.2 \mu\text{m}$ 厚の有機発光膜からの光取出し効率，約 22% 程度であり，約 78% の光が無駄になっていると見積られた．

図 5 で示したように増強試料 1 からは標準試料の 9 ～ 28 倍の PL 増強が観測された．上での計算結果から言えることは，仮に光取出し効率 η が 100% に改善されたとしても PL 増強はたかだか 5 倍程度しか増強は生じず，実験結果を説明できない．したがって，増強試料 1 での PL 増強には， η の改善とパーセル効果による発光増強も相乗効果として効いていると考えられる．

4.4. PL 増強波長帯の広帯域化

PL 増強可能な波長帯を広げる目的で，有機発光膜に青色と黄色の蛍光色素をそれぞれ添加した 2 層の PMMA 発光膜を積層した図 11(a)(b)に示す試料を作製した．そして，広い波長帯においても PL 増強が実現可能か，実証実験を行った．蛍光色素の選択に当たり注意した点は，青色色素の発光がピークとなる波長帯と黄色色素の吸収が強い波長帯が重ならない組み合わせを選んだことである．青色蛍光色素としてはクマリン 1，黄色蛍光色素としてはローダミン 6G を選択した．図 12 には両者の蛍光色素における吸収特性（実線）と発光特性（点線）を示した．波長 450nm 近傍にクマリン 1 の発光ピークがあるが，この波長でのローダミン 6G の吸収係数は 0 に近い．500nm 前後に重なる波長帯があるが，発光・吸収係数ともそれほど大きくない．

作製した試料は，PMMA 膜中にクマリン 1(青色蛍光色素)，ローダミン 6G(黄色蛍光色素)をそれぞれ重量比 4wt% 添加した膜厚 200nm の 2 層の PMMA 膜を重ねた構造とした．ガラス基板(図 11(a)標準試料)とスパッタエッチングにより荒らした Al 基板(図 11(b)PL 増強試料 3)上に Ag を真空蒸着した後，異なる色素を添加した PMMA 膜を 2 層積み重ねた試料を作製した．

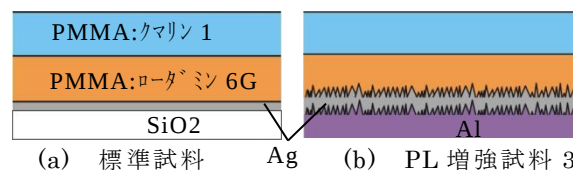


図 11 2 層に積み重ねた PMMA 発光膜の試料

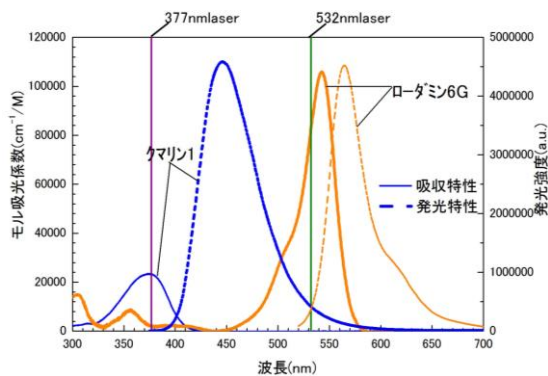


図 12 蛍光色素の発光特性と吸収特性

色素の励起光源としては波長 377nm と 532nm の半導体レーザ光(各パワー0.56mW)を利用した. それぞれのレーザ光を別々に試料に照射して, 出力された光をレンズにより集光し, マルチチャンネル分光器で観測した. 観測した PL スペクトルを図 13 に示す. PL 増強試料では光を照射する位置において PL 強度が変化したため, 観測された最大および最小強度の PL スペクトルを示した. レーザ光は, 異なるロングパスフィルタを用いてカットした. 縦軸は標準試料における, それぞれ蛍光色素の発光ピーク波長での発光強度を 1 として規格化した. 増強試料において, 標準試料と比較して青色波長帯(400~520nm)では 5~15 倍, 黄色波長帯(520~650nm)では 5~9 倍の PL 増強を観測できた. 発光波長の異なる蛍光色素を添加した有機発光多層膜を, 凹凸構造を持つ金属上に 2 層積み重ねた試料においても, 波長 400~650nm の広い波長帯において PL 強度を増強できることを実証した.

まとめ

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 有機発光膜を成膜した試料(発光増強試料)からの PL 強度について調べた. 平坦な銀膜上の有機発光膜を標準試料として比べると, 発光強度は試料面内においてばらつきはあるものの, 青色色素を添加した単層の発光増強試料 1 からはピーク波長において 9 ~ 28 倍, PL 増強波長帯の広帯域化を目指して青色と黄色色素を別々に添加した 2 つの PMMA 膜を積み重ねた発光増強試料 3 からは波長 400~650nm において 9 ~ 15 倍の PL 強度が増加可能なことを実証した.

謝辞

この研究は, 科学研究費助成事業・基盤研究(C)の助成を受けて行われたものである.

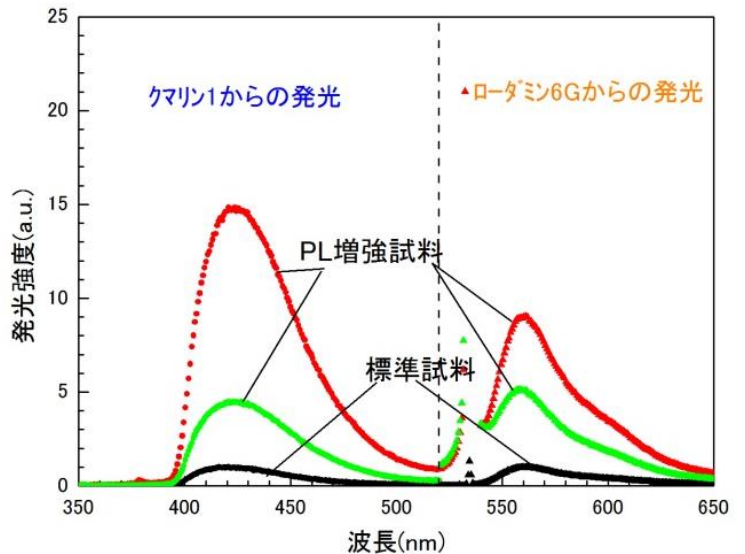


図 13 PL スペクトル(増強試料 3)

参考文献

- 1) 梶川浩太郎, 岡本隆之, 高原淳一, 岡本晃一 : アクティブ・プラズモニクス, コロナ社(2013)
- 2) E.M. Purcell: Phys. Rev., 69,681 (Jun. 1946)
- 3) G.W. Ford and W.H. Weber: Phys. Rep., 113, 195-287 (1984)