

「単色面発光光源の開発を指向した励起子密度増幅メカニズムの開発」

兵庫県立大学大学院物質理学研究科

小簗 剛

1 研究の背景と目的

有機物を電子および光材料に応用する『有機エレクトロニクス』は軽量性・しなやかさ・生産コストの低さから、次世代のエレクトロニクスを担う基盤技術として注目を集めている。また、有機物はヒトとの親和性が高いため、Society 5.0 を ICT・エレクトロニクスの分野から支える技術としても期待されている。この背景から、これまで、有機エレクトロニクスを代表する電子素子として有機トランジスタ、光電子素子として太陽電池と有機 EL が広く研究されてきた。有機 EL は、薄膜積層型の素子が 1987 年に発明されてから [1]、1997 年に車載用ディスプレイモニタ [2]、2007 年にはテレビモニタが上市され [3]、最近ではスマートフォンや薄型で高画質の大画面テレビ用モニタに実装されている。この観点から、有機 EL は、現在、最も成功している有機エレクトロニクスの素子と言える。有機 EL の特徴の一つに画質の高さがあるが、画質の意味を視野角など光学モードにかかる画質、色再現性、その他に大別すると、色再現性にはまだ開発研究の余地がある。これは、有機 EL からの発光スペクトルには少なくとも数 10 nm 程度の幅があるため、様々な光の波長、すなわち、色が含まれており、有機 EL の赤・緑・青の組み合わせから再現し得る光の色に限界があるためである。単色性を有する面発光光源が開発されれば、この問題を解決することができる。その手段として、表面プラズモンと励起子を結合する方法がある [4]。表面プラズモンとは、電子の粗密波であり、伝搬するものと局在するものがある。また、励起子とは、励起状態にある有機分子のことであり、有機 EL においても電流を素子に流すことにより励起子を生成している。表面プラズモンと励起子を結合させると、許されるモードが制限されたポラリトンが形成され、ポラリトンからのスペクトルは先鋭化されることが期待される。本研究は、この点に着目し、我々が開発中の技術を応用できないかを検討した。開発中の技術とは、図 1 のように、金属から成るマイクロメートルスケールの円筒の周囲に伝搬型の表面プラズモンを励起して、プラズモンが円筒を周回する距離を位相整合条件として用いることでプラズモンの定在波が立つプラズモニックウィスパーリングギャラリモード（プラズモニック WGM）を誘起し、円筒の近傍に置かれた励起子の遷移双極子を強結合することで先鋭化された光を取り出す構想である。換言すれば、金属性の円筒はプラズモニック WGM の共振器であり、共振器近傍の電場がつくる定在波を励起子からの発光の増幅に利用することを想定している。この技術の利点は、マイクロメートルスケールの微小空間にオンデマンドで発光素子、すなわち微小共振器を配置できる点にある。したがって、MEMS 技術を利用すれば、光学的な予測のもとに高い色再現性を有する発光素子を作製することが可能となる。しかしながら、我々の構想（プラズモニック WGM と励起子の強結合、およびそれを利用したスペクトルの先鋭化）をディスプレイに応用するには、ふたつの大きな問題が存在する。ひとつは、プラズモニック WGM 共振器をデバイスとして作動させる機構および素子構造である。この点については、最近、マイクロメートルスケールの厚さを有する有機 EL が報告されたため、厚膜からなる有機 EL に共振器を組み込めば解決すると予想する。ふたつ目は、そもそも、プラズモンの共振器構造を利用してスペクトルの先鋭化が図れるか否かであり、我々の構想の成否に直結する。そこで、本研究課題では、出口デバイスとして単色面発光光源の開発を想定し、そのシーズとなる基礎技術を以下の学術的視点から研究した。

1) 本構想用スペクトル測定系の開発；

本研究課題以外の我々の構想を実現する上でも基盤技術となるため、装置作製は本研究課題の主たる目標に据えた。

2) スペクトル先鋭化の確認；

研究開始時点ではスペクトルが先鋭化するかどうか分からなかったため、発光がどのように起こっているかを調べるモード解析よりもまず先鋭化を確認することを目的とした。上述の通り励起子の増幅によりスペクトルが先鋭化することを想定しているが、仮に、閾値を持たない、すなわち、励起子増幅が関与しないスペクトルの先鋭化が起こったとしても、発現すれば画期的な発見となる。したがって、どのようなスペクトルが得られるかの確認を急いだ。

3) 蒸着法によるプラズモニック WGM 共振器の作製

計測の実験に割く時間は限られることが予想されたため、試料の作製は時間的・資金的にボトルネックとなる MEMS 技術ではなく、真空蒸着法を利用した。

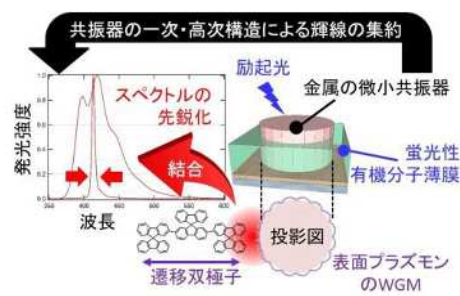


図1 スペクトル先鋭化機構.

2 研究方法・研究内容

開発した装置は光学分散関係の測定系と蛍光顕微分光系から成り、本研究課題にかかる部分は光学分散関係の測定系である。装置全体としては構想を実現するためのプラットフォームとして作製したものであり、複数の財源からの支援を得て構築した。また、今後も随時改造を施す予定である。光学分散関係の測定系では、本研究課題にかかるスペクトル先鋭化現象の確認の他、角度依存発光または透過スペクトルを測定することが可能であり、光学シミュレーションと併用することにより、試料の中に含まれる光がどの媒質に存在するかを表す光学モードを予測し、実測することが可能となる。さらに、試料まわりを $100\text{ mm} \times 100\text{ mm} \times 100\text{ mm}$ と広く確保しているだけでなく、XYZ ステージ上に試料スペースを設けているため、測定に際しての光軸出しが容易である。さらに、試料表面に焦点を合わせるように超長作動の CCD カメラを回転光学系内に組み込んでおり、マイクロ構造のどこに励起光が照射されているかを目視できるようにした。光源の種類も光ファイバーで取り回したレーザー光、ミラーで取りまわしたレーザー光、分光光源からの単色光など、計測手段の選択肢が多く、様々な分散関係計測用途に用いることができるように工夫した。蛍光顕微鏡は他財源の寄与から開発したため、ここに詳しくは触れないが、スペースと開発コストを抑制するため、主として用いる励起光源および励起光強度調整装置は光学分散関係測定系と共通にしている。この中で、本研究課題の財源からは、励起光強度調整用の ND フィルターを購入した。ND フィルターは円盤型のものを採用し、別途購入した自動回転ホイールに組み入れることで、装置制御プログラムにより自動調整が可能な励起用レーザー光源を作製した。ここで、主たるレーザー光源として ND:YAG レーザー (355 nm) を用いた。また、光検出器は現有設備である液体窒素冷却型の CCD 分光器を利用し、この部分も顕微分光系と共用にした。CCD 分光器は 15 年前の装置であるが、高い感度でスペクトルを計測することができる。ただし、制御 PC の OS として Win XP を利用しなければならず、この点を考慮して、装置制御プログラムのソースコードは Basic 言語で作成した。当該の PC は、他の装置制御用 PC および解析用 PC とインターネットを介さないローカルネットワークを構築することで、セキュリティ上問題となる USB メモリによるデータの取り出しを介さずにデータ取得ができるように工夫した。このように、本構想を実現する上で核となる独自性の高い装置を構築した。

円筒状に成形した金属蒸着膜は、ニッケル製のシャドーマスクを利用することにより無蛍光ガラス基板上に作製した（図2）。ニッケル製のシャドーマスクは、通常、用いられるステンレスよりも薄くできるため、加工が容易であり、パターンの精度が高い。予め、ニッケル製のシャドーマスクを利用して直径 20 μm または 50 μm 、高さ 300 nm の金の円筒（マイクロディスク）を作製した。次に、このマイクロディスクの上から 200 μm のシャドーマスクを重ね、有機レーザー分子を 300 nm の厚さで真空蒸着法を用いて堆積させた。レーザー分子には、励起子の増幅が起こりやすいことが想定されるスチルベン系化合物の BSB-Cz を用いた。有機レーザー分子の薄膜も円筒状に成形したのは、薄膜導波による自然放射光の増幅（ASE）を抑制するためである。薄膜を導波するモードも光の共振器と捉えることができるので、薄膜導波が起こりにくい構造にすることで、スペクトルの先鋭化が薄膜導波に由来するものなのか、本研究が目指すプラズモニック WGM と励起子の強結合によるものなのかを区別する工夫を講じた。

基板に対して垂直に 355 nm の励起光を入射し、基板水平方向のスペクトルを測定した。この際、励起光強度はダイナミックレンジで 4 桁ほど変化するように ND フィルターを利用して調整した。

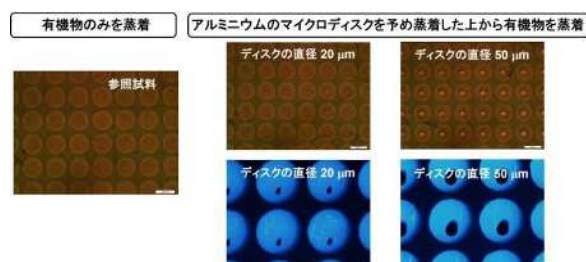


図2 参照試料（左）と測定試料（右）の明視野および暗視野の光学顕微鏡像。

3 研究成果

得られた結果を図3に示す。金のマイクロディスクがない場合を参照試料としている。参照試料でもスペクトルの先鋭化が起こった。基板面に一様に形成された薄膜（ベタの薄膜）ではないとはいえ、強い励起光を照射することにより短い伝搬の長さでも ASE による発振が起こることが分かる。尚、この先鋭化がレーザーではなく ASE と考えるのは、共振周波数以外にも発光強度を持つためである。しかしながら、先鋭化が起こる 491 nm において、光路の中では反転分布が形成されているはずである。（有機薄膜における ASE の定義は、定まっていないのが実情である）他方、直径 20 μm の金のマイクロディスクがある場合、参照試料のようなスペクトルの先鋭化は観測されなかった。金のマイクロディスクがある分だけ、参照試料に比べて光が導波する長さが短いため、薄膜導波によるスペクトルの先鋭化が行わないことは妥当である。しかしながら、直径 50 μm の金のマイクロディスクを用いることで、スペクトルの先鋭化を観測した。直径 20 μm の金のマイクロディスクでも薄膜導波を阻害することを考慮すると、このスペクトルの先鋭化は薄膜導波以外の機構によるものである。実際に共振周波数は 500 nm と、参照試料の共振周波数に比べてわずかにシフトしている。今後、導波モードの計算等、解析を行っていかねばならないが、プラズモニック WGM の共振が起こる境界条件はマイクロディスクの直径に依存するため、この先鋭化がプラズモニック WGM と励起子の強結合に起因して起こることは十分に期待できる。さらに、発光強度およびスペクトル幅の励起光強度依存性にも、参照試料とは異なる興味深い点が見られた。ASE において、スペクトルの先鋭化は励起子の増幅によって起こるため、スペクトル幅の急激な減少に伴い、発光強度は増大する。参照試料においても傾向は小さいものの閾値以上の励起光強度において発光強度が微増していることが認められる。一方で、直径 50 μm の金のマイクロディスクを用いた場合では、スペクトル幅の減少に伴う発光強度の増大は起こらなかった。このことについて、現時点では、以下のように考えている。プラズモニック WGM と励起子が結合することで発光の増幅も起こるが、同時に励起子からプラズモンへのエネルギー移動が起こり、見かけ

上の発光の増幅は起こらない。このことが確かならば、先鋭化が起こる周波数近傍の励起子（すなわち 500 nm）が関与する仕組みを考えることにより、見かけ上の発光強度も増幅することが予想される。

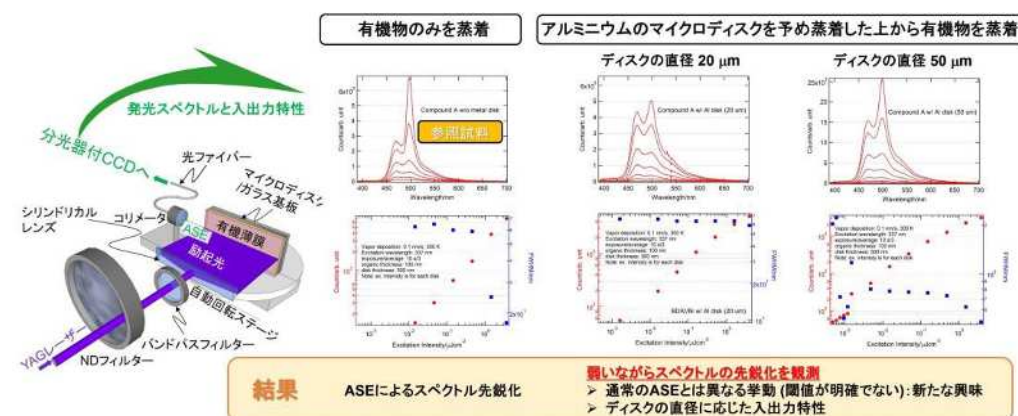


図3 参照試料および測定試料からの発光スペクトルおよび発光強度（赤丸）とスペクトル幅（青丸）の励起光強度依存性。

上記のように発光スペクトルの先鋭化およびプラズモニック WGM と励起子の結合を示唆するデータを取得することができた。一方で、モード解析にまで手を広げることにはできなかった。そこで、本課題終了後も当該テーマを継続し、光学シミュレーションによる上記データの解析と、強結合の起こりやすい構造の探索を行う予定である。上述の『先鋭化が起こる周波数近傍の励起子が関与する仕組み』について、金属のマイクロ構造がこの探索の重要なパラメータとなる。これは取りも直さず、光学モードを支配するパラメータが波長、複素屈折率、ダイポールの配向、試料の形状であり、試料の形状の成形による光学モードの制御に根差した新たな強結合の手法創出に挑戦している本構想と目的を一にする。また、シャドーマスクを手でハンドリングするには歩留まりと微細構造の精度を担保するのに限界があることを改めて認識することができた。そこで、今後は、MEMS 技術を活用する方針に転換する。

4 生活や産業への貢献および波及効果

新しいスペクトルの先鋭化技術を開発することができた。機構の詳細を解明する必要があるものの、この技術は高精度・高色純度の面発光ディスプレイの開発に資する成果である。また、プラズモニック WGM と励起子が簡単に結合する可能性を示せたことは、本構想を進めるうえで非常に大きい。この結合により、励起子の増幅および励起状態にある電子密度の増幅が期待できるためである。したがって、本研究のような二次元パターンでなくとも、表面の滑らかな金属のマイクロビーズと遷移双極子の大きな色素をどのような形であれ組み合わせれば、励起子の増幅を利用した発光素子、光通信素子、高いエネルギーを持つ電子密度を利用した新しい機構の光触媒の開発に繋がる可能性がある。兵庫県は、金属を基盤とする産業を多く抱えた県であるため、金属のマイクロ構造を介して地域との連携を図る研究テーマの創出も期待される。

- [1] C. W. Tang et al., Appl. Phys. Lett., 95, 243303 (1987). [2] Pioneer (1997).
 [3] Sony, XEL-1 (2007). [4] C. Deep et al., Nano Lett., 18, 1454 (2018).

2025 年 6 月 3 日

研究成果 (追加分: 2022.5~2025.6)

兵庫県立大学大学院理学研究科 小簀剛

令和元年度 ひょうご科学技術協会助成金

研究タイトル『単色面発光光源の開発を指向した励起子密度増幅メカニズムの開発』

1. 【論文】 Imada, K.; Miyamoto, S.; Komino, T.*; Yokomatsu, T.; Maenaka, K.,
Formulation of threshold excitation intensity for light amplification in organic whispering-gallery-mode resonators,
Phys. Rev. A, **2025**, 111, 043530.
2. 【論文】 Takaishi, T.; Komino, T.*,
Origin of electromagnetic wave amplification in 20- μ m-diameter plasmonic whispering gallery mode resonators: the effects of long-range surface plasmons and low effective refractive indices,
Jpn. J. Appl. Phys., **2024**, 63, 12SP07.
3. 【論文】 Takaishi, T.; Komino, T.*; Kameda, A.; Togawa, K.; Yokomatsu, T.; Maenaka, K.; Tajima, H.,
Suppression of the plasmon-quenching effect on light amplification in 20-lm-diameter plasmonic whispering gallery mode resonators fabricated from bowl-shaped organic/metal thin films,
Phys. Chem. Chem. Phys., **2024**, 26, 2277–2283.
4. 【論文】 Mikajiri, T.; Komino, T.*; Yamada, J.-I.; Tajima, H.,
Device parameter to evaluate exciton energy transfer in organic whispering-gallery-mode microresonators and its dependence on the amplified spontaneous emission threshold,
Phys. Chem. Chem. Phys., **2024**, 26, 2277–2283.
5. 【論文】 Togawa, K.; Komino, T.*; Mikajiri, T.; Yamada, J.-I.; Tajima, H.,
Dependence of Amplified Spontaneous Emission Threshold on Atmosphere in Whispering Gallery Mode Resonators Including 1,3-Diphenylisobenzofuran as a Singlet Fission Material,
Chem. Lett. **2023**, 52, (4), 280-283.
6. 【学会発表】 Takeshi Komino , Plasmonic effects on organic fluorescent materials, One Day (Online) Meeting on ADVANCES IN MATERIALS' SCIENCE (AIMS-2024) 2024年8月9日 招待有り
7. 【学会発表】 高石みなみ, 亀田章弘, 田島裕之, 小簀剛, WGMを利用した発光・励起子・プラズモンの結合とその発光増幅への応用, レーザー学会第579回研究会有機コヒーレントフォトンクス 2023年9月
8. 【学会発表】 高石 みなみ, 亀田 章弘, 田島 裕之, 山田 順一, 小簀 剛, 有機分子から成るマイクロメートルスケールのSPASER, 第70回 応用物理学会 春季学術講演会 2023年3月17日
9. 【学会発表】 三ヶ尻 智紀, 田島 裕之, 山田 順一, ○小簀 剛, WGM共振器における共振器内エネルギー移動と自然放射増幅光の関係, 第70回応用物理学会春季学術講演会 2023年3月
10. 【学会発表】 高石みなみ, 亀田章宏, 田島裕之, 山田順一, 小簀剛, 伝搬型表面プラズモンと励起子の結合による励起子ポラリトンの生成, レーザー学会第572回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 2022年12月17日
11. 【学会発表】 戸川恭輔, 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 山田順一, 小簀剛, 光WGM 共振器における一重項分裂

の評価, レーザー学会第572回研究会 有機コヒーレントフォトンクス 2022年12月17日

12. 【学会発表】三ヶ尻 智紀, 田島 裕之, 山田 順一, 小簀剛, 光WGM共振器を構成する二成分間の励起子エネルギー移動の評価, 第83回応用物理学会秋季学術講演会 2022年9月21日
13. 【学会発表】三ヶ尻 智紀, 田島 裕之, 山田 順一, 小簀剛, エネルギー移動を起こす分子系を用いた光WGM共振器とその発光特性, 応用物理学会関西支部 2022年度第1回講演会 2022年5月16日
14. 【受賞】(ポスター賞:最優秀賞) 高石みなみ, 亀田彰弘, 田島裕之, 小簀剛, WGMを利用した発光・励起子・プラズモンの結合とその発光増幅への応用, レーザー学会第579回研究会有機コヒーレントフォトンクス, 優秀発表賞 (ポスター), 2023.9.
15. 【報道】兵庫県大、金属ナノ薄膜で発光増幅 光共振器を電極に NIKKEI Tech Foresight 2024年4月15日
16. 【報道】兵県大、金属薄膜による消光を抑制し発光増幅を誘起 OPTRONICS ONLINE 2024年4月3日

■参考資料: 前回の追加分 (2022.4.22)

1. 【論文】Kameda, A.; Tajima, H.; Yamada, J.-I.; Komino, T.*, Whispering Gallery Modes in Bowl-Shaped Stilbene Microresonators, *J. Luminescence*, **2022**, 243, 118654.
2. 【学会発表】亀田章弘, 下元純, 田島裕之, 山田順一, 横松得滋, 前中一介, 小簀剛, 金属 WGM 共振器を用いた伝搬型表面プラズモンポラリトン共鳴による有機薄膜からの発光のスペクトル先鋭化手法の検討, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2022.3.
3. 【学会発表】戸川恭輔, 三ヶ尻智紀, 田島裕之, 山田順一, 小簀剛, 光WGM共振器による一重項分裂の評価, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 2022.3.
4. 【受賞】(ポスター賞:最優秀賞) 亀田章弘, 下元純, 田島裕之, 山田順一, 横松得滋, 前中一介, 小簀剛, 有機半導体から成るマイクロ共振器 2 次元アレイの長距離モード結合とその制御性, 応用物理学会関西支部 2021 年度第 2 回講演会, オンライン, 2021.10.
5. 【受賞】(応用物理学会関西支部 関西奨励賞) 亀田章弘 (指導学生), 応用物理学の発展・推進を目指した学術面での活発な活動 (上記受賞者からの選抜), 2022.3.

■参考資料: 前々回の追加分 (2021.9.15)

1. 【論文】Kameda, A.; Shimomoto, S.; Tajima, H.; Yamada, J.-I.; Yokomatsu T.; Maenaka, K.; Komino, T.*, Mode Coupling of Whispering Gallery Modes Through Organic Semiconductor Thin Films, *J. Phys. Chem. C*, **2021**, 125 (27), 14940-14946.
2. 【学会発表】亀田章弘, 下元純, 田島裕之, 山田順一, 横松得滋, 前中一介, 小簀剛, 有機半導体から成るマイクロ共振器 2 次元アレイの長距離モード結合とその制御性, 応用物理学会関西支部 2021 年度第 2 回講演会, オンライン, 2021.10.
3. 【学会発表】Kameda, A.; Shimomoto, S.; Tajima, H.; Yamada, J.-I.; Yokomatsu T.; Maenaka, K.; Komino, T.*, Long-range mode coupling of 2D microdisks array made of organic semiconductor thin films and its controllability, 2021 年光化学討論会, オンライン, 2021.9.
4. 【学会発表】亀田章弘, 下元純, 田島裕之, 小簀剛, 有機半導体から成るマイクロ共振器 2 次元アレイの作製とその発光特性, レーザー学会第 41 回年次大会, オンライン, 2021.1.

5. 【学会発表】 亀田章弘，豊田隼平，下元純，田島裕之，小簗剛，ウィスパリングギャラリーモードによる発光の先鋭化現象評価系の構築と発光性有機半導体薄膜への応用，分子科学討論会 2020，オンライン，2020.9.
6. 【受賞】（優秀ポスター発表賞） 亀田章弘，下元純，田島裕之，小簗剛，有機半導体から成るマイクロ共振器 2 次元アレイの作製とその発光特性，レーザー学会第 41 回年次大会，オンライン，2021.1.