

機関番号：32708

研究種目： 基盤研究 (C)

研究期間： 2008~2010

課題番号：20560309

研究課題名 (和文) 有機基板上への酸化物薄膜の高速低温成膜技術の開発

研究課題名 (英文) Development of high rate and low temperature sputter-deposition method for the fabrication of oxide films on organic substrate

研究代表者

星 陽一 (HOSHI YOICHI)

東京工芸大学・工学部・教授

研究者番号：20108228

研究成果の概要 (和文)：

本研究では、有機 EL 膜 (BALq 膜) 上に電極膜をスパッタ法で形成した場合に有機 EL 膜が受けるダメージの原因について解明し、ダメージなしで電極膜を作製するスパッタ技術を開発することを目的とした研究に取り組み、以下の結果を得た。

1) 本研究では、まず、有機 EL 薄膜 (BALq 膜) の表面に大きな運動エネルギーをもった電子、Ar イオン、および酸素イオンを照射した場合に、有機膜が受けるダメージを PL 強度の測定から評価した結果、いずれの場合も数十 eV 以上のエネルギーを持つ高エネルギー粒子の衝撃は有機膜に大きなダメージを与えることを確認した。

2) 有機膜上に ITO 透明電極膜をスパッタ成膜することで、有機膜が受けるダメージを同様な方法により評価した。その結果、スパッタ成膜時にターゲットから放出される酸素負イオンや 2 次電子による基板衝撃が起こらない対向ターゲット式スパッタ法を用いることで、通常のマグネトロンスパッタ法に比較して有機膜が受けるダメージはかなり低減できるものの、通常の対向ターゲット式スパッタ法では、ターゲット端から僅かに放出される 2 次電子による基板衝撃の影響で、特性が劣化してしまうことが分かった。

また、スパッタ時にターゲット表面で反射される反跳スパッタガス原子の基板衝撃によるダメージはさほど大きく無いものの、スパッタ放出粒子に含まれる高エネルギー粒子による基板衝撃によるダメージはかなり大きく、これを抑制するために、スパッタガス圧 1 Pa 以上で成膜すること、Ar ガスの代わりに質量が大きな Kr ガスを用いることがダメージの軽減に有効であることを明らかにした。

これらの研究成果を踏まえて、2 次電子や高エネルギースパッタ原子による基板衝撃をほぼ完全に抑制できるスパッタ成膜を実現した結果、有機薄膜にダメージを与えることなく電極膜を作製できるようになった。現在、実際の有機 EL 素子作製プロセスに本研究で開発したスパッタ装置を導入して、その有効性の検証を行っている。

研究成果の概要 (英文)：

In this study, we tried to clarify the mechanisms of the damages induced in the organic films (BALq film) by the sputter-deposition of electrode TCO films, and developed a new damage-less sputter-deposition method for the formation of the electrode films in OLED. Results are summarized as follows;

1) Irradiation of high energy electrons and ions to the BALq film above energy of 50 eV induced significant reduction of PL intensity of the films. This indicates that suppression of such high energy particle bombardment to the organic film surface during sputter-deposition is necessary to reduce the degradation of light emitting properties of the organic film.

2) It was confirmed that deposition of the electrode films by using a facing target sputtering (FTS) method instead of conventional magnetron sputtering was effective to reduce the damages in the organic films. But, it was found that small amount of high energy secondary electrons emitted from the end of the cathode target can arrive at the substrate surface in the FTS, and leads to a significant reduction of PL intensity of the organic film. Therefore, we achieved complete suppression of such high energy electron

bombardment by the insertion of Al plate near the target electrode. In addition, reduction of the kinetic energy of the sputtered particles arrived at the substrate surface by increase in sputtering gas pressure above 8 mTorr, and/or use of Kr gas instead of Ar gas was effective to reduce the damages in the organic film.

Finally, we succeeded to develop a sputtering system in which incidence of secondary electrons and high energy sputtered particles to the substrate surface are completely suppressed during film deposition. As a result, sputter-deposition of the electrode films without reduction of PL intensity was successfully realized. Currently, we have been trying to make organic EL devices by using this new sputter-deposition process to confirm its usefulness in the EL device.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
平成 20 年度	2,200,000	660,000	2,860,000
平成 21 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
平成 22 年度	400,000	120,000	520,000
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電気電子工学 ・ 電子・電気材料工学

キーワード：スパッタリング、薄膜プロセス、低ダメージ成膜、有機 EL、透明導電膜

1. 研究開始当初の背景

有機 EL 素子や液晶などを利用したフラットパネルディスプレイにおいては、透明薄膜電極材料が必須である。特に次世代のディスプレイとして有望と考えられている有機 EL 素子においては、素子にダメージを与えることなく電極膜を形成できる技術の開発が求められていた。

一方、TiO₂に代表される光触媒薄膜も、有機物の光分解活性を利用したセルフクリーニング効果や、光有機超親水性などの機能をさらに広く利用するために、高速度でプラスチック基板上にコーティングできる成膜技術の開発が要求されていた。

2. 研究の目的

本研究では、このような酸化物薄膜をプラスチックのような高温での成膜が困難な基板上にもダメージ無しに高速度で堆積できる新しい成膜方法を開発することを目的とした

3. 研究の方法

(1) 有機 EL 基板上への透明導電膜の作製において発生するダメージ原因について、電子衝撃、イオン衝撃による効果を調べるとともに、それらが抑制可能な対向ターゲット式スパッタ法を基本としたダメージレス堆積法を開発する。

(2) 酸化物のスパッタにおいて、酸素原子のみが選択的にスパッタ放出される現象を利用したパルス電源で動作する酸素ラジカル源を提案しその有効性を確認したが、ターゲットから放出される酸素負イオンの影響受けない対向ターゲット式スパッタ源を利用する方法も検討する。

(3) 酸素負イオンの放出が抑制でき、さらに高いスパッタ率での放出が可能な金属モードで動作するスパッタ源と、(2)で提案した酸素ラジカル供給用スパッタ源を組み合わせることにより、100nm/min以上の超高速反応性スパッタ堆積法を実現し、その有効性をTiO₂薄膜の低温高速成膜で確認する。

4. 研究成果

Fig.1 に、Ar イオン衝撃、Fig.2 に酸素イオン衝撃による PL 強度の変化を示す。これより明らかなように、40eV 以上の高エネルギーイオンの基板への入射は、有機膜に大きなダメージを与えることが分かる。

Fig.3 に 50eV から 200eV の電子衝撃による PL 強度の変化の様子を示す。これより、電子衝撃によっても、有機膜中に欠陥が生成され、PL 強度が著しく減少することが確認された。

2 次電子や酸素負イオンによる基板衝撃が抑制可能な対向ターゲット式スパッタ源を用いて ITO 透明電極膜を作製した場合にも、

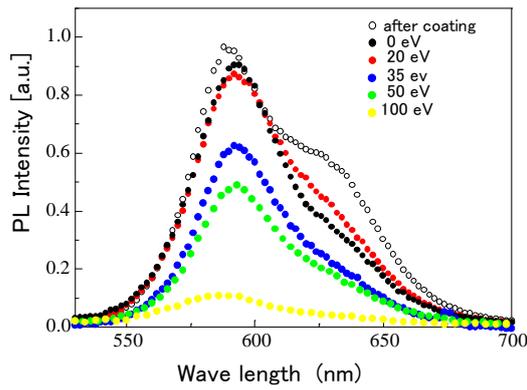


Fig.1 Changes in PL intensity of MEH-PPV films by the bombardment of Ar ions for 15 min.

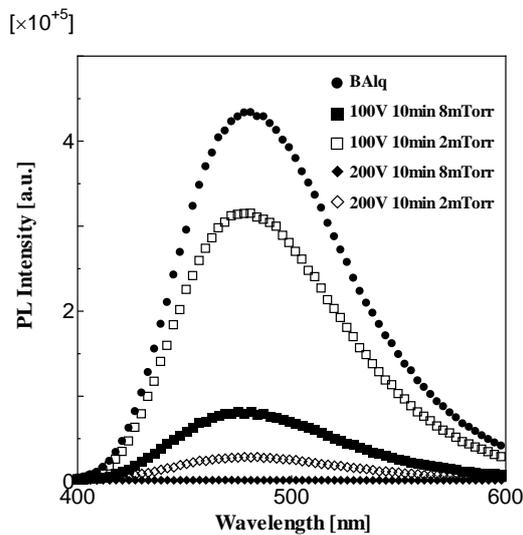


Fig.2 Decrease in PL intensity by the irradiation of oxygen ions accelerated at various voltages.

ターゲット端付近から放出される2次電子により基板衝撃が存在し、有機膜にダメージを与えていることが判明したため、Fig. 4 に示したようなシールド板を挿入して成膜することで、Fig. 5 に示すように、PL強度の低下がほとんどない成膜が可能となることが分かった。

この場合でも、スパッタガス圧を低下させると、PL強度は減少してしまうこと、スパッタガスをArガスからKrガスに変えると、PL強度の低下は少し抑制されることが分かる。これらの結果は、低ガス圧領域でのスパッタでは、ターゲットからスパッタ放出された高エネルギースパッタ粒子がそのまま基板に到達して膜にダメージを与えてしまうこと

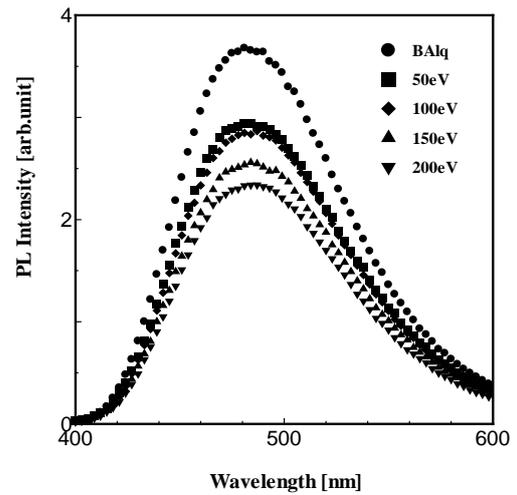


Fig. 3 PL spectra of BALq (40 nm) before and after electron bombardment at different electron energies. The total amount of electron irradiation was fixed at $1.6 \times 10^{17} \text{ e}^-/\text{cm}^2$.

を示しており、有機膜へのダメージ無しで電極膜を作製するためには、スパッタガス圧を8 mTorr 以上にして基板に到達する前にスパッタ粒子のエネルギーを減少させてやることが必要であった。

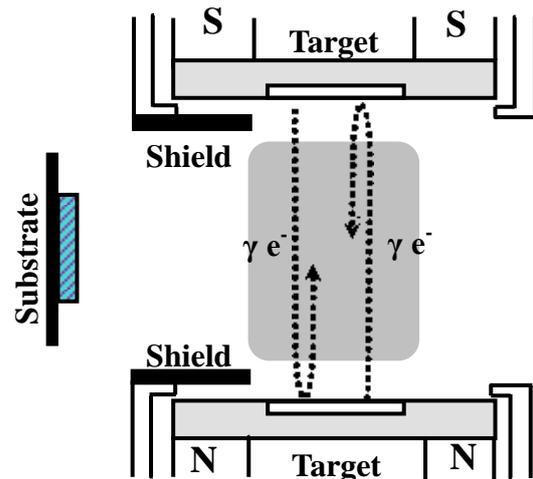


Fig. 4. Schematic configuration of facing target sputtering (FTS) system

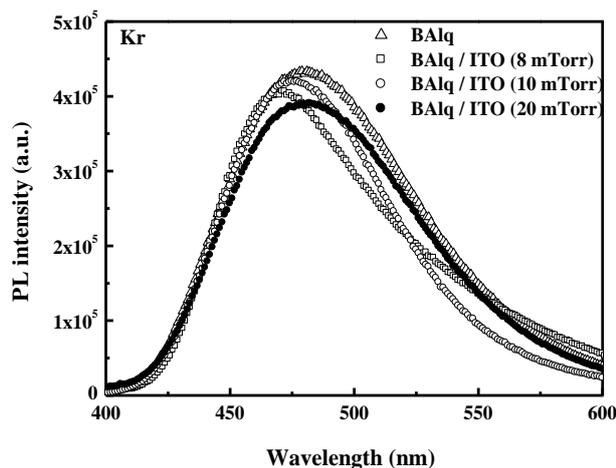


Fig. 5. PL spectra of BA1q/ITO deposited with shield at higher Kr gas pressures.

現在、本研究で開発した低ダメージスパッタ成膜法により有機EL素子を作製してその有効性を確認する研究を進めている。

一方、スパッタ源を利用した酸素ラジカル源の開発とそれを利用したTiO₂薄膜の高速成膜法の開発に関しては、①酸化モードでTiの反応性スパッタを行うと、酸素原子のみがスパッタ放出され、酸素ラジカル源として有効であること、②Arガスと酸素ガスを分離して導入することで、Ti原子供給源をメタルモードで、酸素ラジカル源を酸化モードで動作させることが可能であること、③これらのスパッタ源を用いて、60 nm/min以上の高速度でTiO₂膜を作製できることが確認できた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 18 件)

- 1) Yoichi Hoshi, Daiki Ishihara, Tetsuya Sakai, Osamu Kamiya and Hao Lei, "High Rate Reactive Deposition of TiO₂ Films Using Two Sputtering Sources" *Vacuum*, 84 (2010) 1377-1380
- 2) Hao Lei, Yoichi Hoshi, Meihan Wang, Takayuki Uchida, Shinichi Kobayashi, Yutaka Sawada, "Electron Bombardment Induced Damage to Organic Emission Layer." *Japanese Journal of Applied Physics*. 49(2010) 042103
- 3) M. H. Wang, T. Konya, M. Yahata, Y. Sawada, A. Kishi, T. Uchida, H. Lei, Y. Hoshi, L. X. Sun, "Thermal change of organic light emitting Alq₃ thin films", *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 99, (2010), pp.117-122
- 4) Tetsuya Sakai, Gho Ikegaya, Daiki Ishihara, Naonori Osada, Koji Kobayashi, Noriyuki Sato, Shohei Mochiduki, and Yoichi Hoshi, "Photocatalytic Characteristics and Structure of TiO₂ Film Deposited by Oxygen-Ion-Assisted Reactive Evaporation at Low Temperature", *Japanese Journal of Applied Physics*. Vol.49, No.1, (2010) 015701
- 5) Yoichi Hoshi, Daiki Ishihara, Tetsuya Sakai, Osamu Kamiya and Hao Lei, "High Rate Reactive Deposition of TiO₂ Films Using Two Sputtering Sources" In press *Vacuum* (2010)
- 6) M. H. Wang, Y. Sawada, H. Lei, Y. Seki, Y. Hoshi, T. Uchida, T. Konya, A. Kishi, "Thermal crystallization kinetics and crystallite size distribution of amorphous ITO film deposited in the presence or absence of water vapor", *Thin Solid Films*, 518, (11), (2010), pp. 2992-2995.
- 7) Tetsuya Sakai, Noriyuki Sato, Syohei Mochiduki, Daiki Ishihara, Gho Ikegaya, Naonori Osada, Koji Kobayashi, Takeshi Maeda and Yoichi Hoshi, "The relationships between the film structure and photocatalytic characteristics of TiO₂ films deposited under oblique incidence by oxygen ion assisted reactive evaporation (OIARE) method", *Transactions of the Materials Research Society of Japan*., Vol. 34, No. 1, 97-100 (2009)
- 8) Y. Yasuda, N. Nishimiya, Y. Hoshi, and M. Suzuki, "Thermodynamic Temperature and Density of Ar(I) for 4S' [1/2]0 State in a Facing Target Sputtering System", *ACTA PHYSICA POLONICA A*, Vol.116(2009) 560-562
- 9) Hao Lei, Keisuke Ichikawa, Yoichi Hoshi, Meihan Wang, Yutaka Sawada, Takayuki Uchida, "Low Damage Sputter Deposition of ITO Films on Organic Light Emitting Films" *Transactions of the Materials Research Society of Japan*., Vol. 34, (2) (2009) 321-324
- 10) Hao Lei, Keisuke Ichikawa, Yoichi Hoshi*, Meihan Wang, Takayuki Uchida and Yutaka Sawada, "Study of Deposition of ITO films on Organic Layer using Facing

- Target Sputtering in Ar and Kr gases.”
Thin Solid Films, 516(2009)5860-5863
- 11) 星陽一、雷浩、小林信一、内田孝幸、「有機EL素子用透明電極作製のための低ダメージスパッタ成膜法の開発」、真空ジャーナル 2009年5月号、11-15
- 12) Hao Lei, Keisuke Ichikawa, Meihan Wang, Yoichi Hoshi, Takayuki Uchida, and YutSawada, ” Investigation of Low Damage Sputter-Deposition of ITO Films on Organic Emission Layer.” IEIEC Tran. Electron., Vol. E. 91-C, No. 10, (2008) pp. 1658-1662
- 13) Y. Hoshi, K. Yagi, E. Suzuki, H. Lei, and A. Sakai, “High rate deposition of SiO₂ films using two sputtering sources.” IEIEC Tran. Electron., Vol. E. 91-C, No. 10, (2008) pp. 1644-1648
- 14) T. Sakai, Y. Kuniyoshi, W. Aoki, S. Ezo, T. Endo, and Y. Hoshi, “Photocatalytic characteristics TiO₂ films deposited by oxygen plasma-assisted reactive evaporation method” Japan. J. Appl. Phys., Vol. 47, No. 8, (2008) pp. 6548-6553
- 15) T. Sakai, Y. Kuniyoshi, W. Aoki, S. Ezo, T. Endo, Y. Hoshi, “High rate deposdityion of photocatalytic Tio₂ films by oxygen plasma assit reactive evaporation method” Thin Solid Films, 516(2008) pp. 5860-5863
- 16) Y. Onai, T. Uchida, Y. Kasahara, K. Ichikawa, and Y. Hoshi, ”Transparent conductive film for top-emission organic light-emitting devices by low damage facing target sputtering” Thin Solid Films, 516(2008) pp. 5911-5915
- 17) M. Wang, Y. Onai, Y. Hoshi, T. Uchida, S. Singkarat, T. Kamwanna, S. Dangtip, S. Aukkaravittayapun, T. Nishide, S. Tokiwa and Y. Sawada, “Themal change of amorphous indium tin oxide films sputter-deposited in water vapor atmosphere”, *Thin Solid Films*, 516(2008) pp. 5809-5813
- 18) S. Dangtip, Y. Hoshi, Y. Kasahara, Y. Onai, T. Osotchan, Y. Sawada and T. Uchida, ” Study of low power deposition of ITO for top emission OLED with facing target and R F sputtering systems” J. Phys., Conference Series 100(2008)042011 pp. 1-6

[学会発表] (計 49 件)
2008 年度 (25 件)
2009 年度 (9 件)
2010 年度 (15 件)
(国際会議 (11 件))

- [図書] (計 4 件)
- 1) 薄膜第 131 委員会編 「薄膜ハンドブック」オーム社 (2008 年 3 月) (共著)
 - 2) 「薄膜の機械的物性と不良対策・高品質化」、サイエンス&テクノロジー株式会社 (2008 年 7 月) (共著)
 - 3) 有機EL技術開発の最前線—高輝度・高精度・長寿命化・ノウハウ集— 技術情報協会 (2008年10月31日) (共著)
 - 4) スパッタ実務 (Q&A 集)、技術情報協会、(2009 年 1 月 30 日) (共著)

[その他] ホームページ:
<http://www.seit.t-kougei.ac.jp/ThinFILM Lab/index.html>

6. 研究組織
- (1) 研究代表者
星 陽一 (HOSHI YOICHI)
東京工芸大学・工学部 工学研究科・教授
研究者番号：20108228