

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年6月10日現在

機関番号：57301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22540510

研究課題名（和文） 極低温電子アブレーションによる有機EL薄膜作製

研究課題名（英文） Fabrication of organic electro-luminescence thin films using  
low temperature electron ablation method

研究代表者

須田 義昭 (SUDA YOSHIAKI)

佐世保工業高等専門学校・電気電子工学科・教授

研究者番号：20124141

研究成果の概要（和文）：本研究では、パルスレーザー堆積（PLD）法を用いて、フレキシブル基板上に、高分子型の有機 EL 薄膜を作製することで有機 EL ディスプレイを作製する。このとき、モノマー有機材料（粉体）を圧縮などで固化した高密度の Alq<sub>3</sub> ターゲットを利用し、光熱分解過程を利用することにより先駆体を必要とせず直接基板上へ高分子型有機 EL 薄膜を作製することを試みる。これによって、作業プロセスの簡略化、膜質制御や高品質化を試みる。液体窒素を用いてターゲットを 77K に冷却し、その状態で Nd:YAG レーザ(532nm)を用いた PLD 法により Alq<sub>3</sub> 薄膜を作製した。Alq<sub>3</sub> 薄膜は 0.5J/cm<sup>2</sup> 以上のレーザーフルエンスで作製できた。FT-IR 分析により、堆積膜は Alq<sub>3</sub> ターゲットと同じ波数の光を吸収していた。UV-Vis 分析により、堆積膜は波長 400nm 付近で透過率が減少し、Alq<sub>3</sub> の特有の吸収がみられた。このことは作製薄膜が、構造的にも光学的にも有機 EL として動作することを示唆している。

研究成果の概要（英文）：

We have prepared Alq<sub>3</sub> thin films for organic electroluminescence by a pulsed laser deposition (PLD) method. In order to stabilize the density of the Alq<sub>3</sub> target, we cooled the target by liquid nitrogen. The Alq<sub>3</sub> target was fixed to the target holder made by copper and then liquid nitrogen was put into the target holder. The temperature of target cooled by liquid nitrogen was 77K. In this study, we have prepared Alq<sub>3</sub> thin films by a Nd:YAG laser (532 nm) deposition method with the cooling target by liquid nitrogen. The experimental results suggest that Alq<sub>3</sub> thin films are deposited at the fluence above 0.5 J/cm<sup>2</sup>. FT-IR spectra of the prepared films are as same as those of the Alq<sub>3</sub> powder. UV-Vis spectrum shows that the prepared films have an absorption peak around 400 nm, which is distinct absorption peak of Alq<sub>3</sub>. The results suggest that structural and optical properties of the films prepared by cooling target are in agreement with Alq<sub>3</sub> for organic electroluminescence.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2011年度	500,000	150,000	650,000
2012年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,300,000	990,000	4,290,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：プラズマ科学、プラズマ科学

キーワード：パルスレーザー堆積・有機 EL・極低温プロセス・粉体ターゲット

## 1. 研究開始当初の背景

有機エレクトロルミネッセンスを用いたディスプレイは、液晶ディスプレイに比べ、①応答速度が温度に依存せず非常に速い、②180度に近いほど広い視野角を持つ、③非常に高いコントラストを持つ、④低駆動電圧であるため低消費電力である、⑤高発光効率である、⑥軽薄で設置が便利といった多くの特徴を持っている。このため、早期の実用化が望まれているが、現状では、携帯電話の画面などに一部利用されているだけである。これは現状の有機ELが低分子材料を用いた薄膜を使っているため構造が複雑で大面積化や低価格化が困難であることに起因している。高分子型の材料を利用すればこれらの問題点が解決できるが、現状のスピンコート法や塗布法では先駆体材料を利用する必要があり作製過程が煩雑となるため、新技術の開発が望まれている。

申請者等はこれまでに、PLD法を用いて高温半導体デバイスである炭化シリコン (SiC) 薄膜や超高硬度薄膜である立方晶窒化ボロン (cBN) や窒化炭素 (CN) 薄膜、ガスセンサーやエレクトロクロミック (EC) 薄膜として利用されている三酸化タングステン ( $WO_3$ ) 薄膜、窒素イオンドープ型酸化チタン ( $TiO_{2-x}N_x$ ) 光触媒薄膜の作製を行ってきた。特に EC 薄膜の作製では、フレキシブル基板上に  $WO_3$  薄膜を作製し、曲げた状態でも EC 特性を発現させることに成功した。最近では、極低温の液体ヘリウム中での放電および PLD 法を用いた CNT 作製実験を行い、一部ナノチューブの作製に成功している。また、低分子の有機 EL 薄膜の作製に関する研究を行い、作製した薄膜による EL 光の発現に成功している。この時、同時に PLD 法を用いて高分子型の有機 EL の作製も行ったが、十分な膜質を持つ薄膜の作製には至らなかった。これは、ターゲットである粉体モノマーを圧縮した固体が十分に形成されておらず、均質な薄膜が作製できなかった事が原因であると考えている。この点を改良できれば、社会的需要の高い、フレキシブル基板上への高分子型有機 EL 薄膜の作製が可能となる。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、我々がこれまで培ってきた技術で、社会的需要の高い、フレキシブル

ル基板上への高分子型有機 EL 薄膜を作製することである。このために、PLD法を用いて、フレキシブル基板上に、透明導電膜を作製し、その上に直接高分子型有機 EL 薄膜を作製することで有機 EL ディスプレイを作製する。その上に、モノマー有機材料をターゲットとした PLD 法で、光熱分解過程を利用することにより先駆体を必要とせず直接基板上へ高分子型有機 EL 薄膜を作製する。この時ターゲットを液体窒素や液体ヘリウムを利用して極低温で固体安定化させた状態で薄膜作製を行い、膜質を向上させる。また、10K程度の低温場で、有機 EL 薄膜の作製も試みたので報告する。実験装置の概略図を図1に示す。

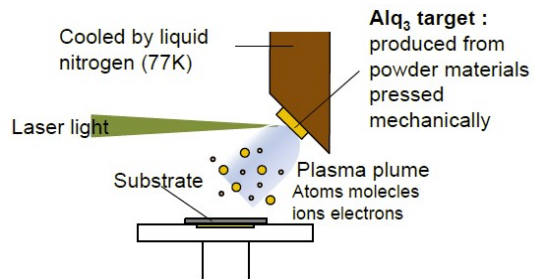


図1 実験装置概要図

## 3. 研究の方法

実験装置を図2に、表1に成膜条件を示す。真空容器内に、 $Alq_3$  ターゲットと基板 (Si 及びガラス) を設置し、真空ポンプを用いて真空引きを行う。光源として Nd:YAG レーザ (波長 532nm) を用いて、ターゲットにレーザー光を照射し、ターゲットをアブレーションすることで基板上に薄膜を堆積させる。レーザーアブレーションするターゲットとして  $Alq_3$  (トリス (8-キノリノラト) アルミニウム:  $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ ) を使用した。

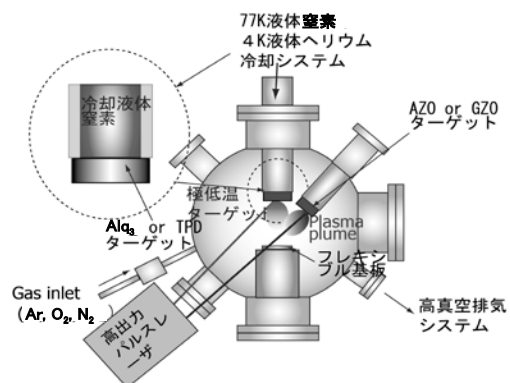


図2 実験装置

Alq<sub>3</sub>は、有機ELの発光層材料として用いられる。本研究では、Alq<sub>3</sub>粉体を圧縮成型したタブレット状(φ10mm×厚さ3mm)にしたものを用いた。

表2に計測条件を示す。作製した薄膜はフーリエ変換型赤外分光光度計(FT-IR)(SHIMADZU、FTIR-8900)、紫外可視分光光度計(UV-VIS)(SHIMADZU、UVmini1240)等で評価した。

表1 成膜条件

Laser	Nd:YAG laser
Laser fluence	0.5J/cm <sup>2</sup> , 1.0J/cm <sup>2</sup> , 1.3J/cm <sup>2</sup> , 1.5J/cm <sup>2</sup> , 2.0J/cm <sup>2</sup> , 2.5J/cm <sup>2</sup>
Wave length	532 nm
Pressure	2.1×10 <sup>-2</sup> Pa
Target temperature	77K (Liquid nitrogen)
Deposition time	5 min
Substrate	Si, Glass

表2 計測条件

Surface morphology	FESEM (ELIONIX:ERA-8900FE) AFM (JOEL;JSPM4210)
Atomic composition	XPS (JEOL;JPS9010)
Crystallinity	XRD (RIGAKU;RINT2100V)
Optical emission spectra	USB small multichannel spectroscope (Soma optics: Fastvert S-2431)

#### 4. 研究成果

##### (1) 表面形状の観測

図3に低温成膜したAlq<sub>3</sub>薄膜の写真を示す。レーザフルエンス0.5J/cm<sup>2</sup>で室温成膜した膜は写真で見るとAlq<sub>3</sub>特有の色が部分的には着色されているおり、成膜されていることがわかる。また、ここには示していないがAFMによる表面の計測結果からは、膜の分布がまばらであり、一部下地が見えていることがわかった。1.0J/cm<sup>2</sup>では、表面に凹凸があるがAlq<sub>3</sub>特有の色が部分的に着色されていることがわかる。AFMの分析では、0.5J/cm<sup>2</sup>で室温

成膜した場合よりも凹凸は激しいものの全体に薄膜が堆積していることがわかった。1.5J/cm<sup>2</sup>の場合は全体に薄膜が堆積しているが薄膜の色が濃く透過率が悪い膜になることがわかった。これからの結果はターゲット冷却の有りに無しに関わらないことがわかった。

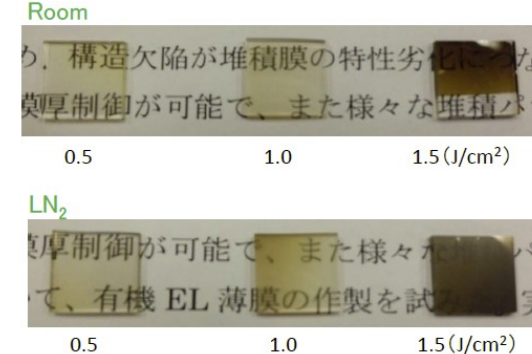


図3 低温成膜したAlq<sub>3</sub>薄膜の写真

##### (2) 堆積速度

作製したAlq<sub>3</sub>薄膜の膜厚測定から得られた結果を堆積時間で除算することにより堆積速度を求めた。図4にはレーザフルエンスによる堆積速度の変化を示す。

レーザフルエンス1.0J/cm<sup>2</sup>以下で作製した膜の堆積速度は、室温、低温ともに差はほとんどみられないが、1.0J/cm<sup>2</sup>を超えたあたりから室温が低温の膜厚に比べて急激に大きくなっていることがわかる。また、低温においてはレーザフルエンスが1.3J/cm<sup>2</sup>以上で堆積速度が大きくなっていることがわかる。これより、アブレーションに必要なレーザフルエンスの閾値が室温と低温では異なることが示唆された。

##### (3) FT-IR 測定結果

図5にターゲットが室温または、液体窒素下において、堆積時間5分一定としレーザフルエンスを変化させてSi基板上に作製したAlq<sub>3</sub>薄膜及びAlq<sub>3</sub>ターゲットのFT-IR測定結果を示す。また、Alq<sub>3</sub>ターゲットに用いた粉末をKBr法によりFT-IR測定し、このスペクトルを基準とした。

室温下でレーザフルエンスが1.5J/cm<sup>2</sup>のとき、堆積膜はAlq<sub>3</sub>ターゲットと同じ波数の光を吸収していることがわかる。しかし、その他の条件で作製したAlq<sub>3</sub>薄膜ではFT-IRスペクトルが観測されなかった。

膜厚が100nmとなるように堆積時間を調整し、Alq<sub>3</sub>薄膜を作製した。図6には、ター

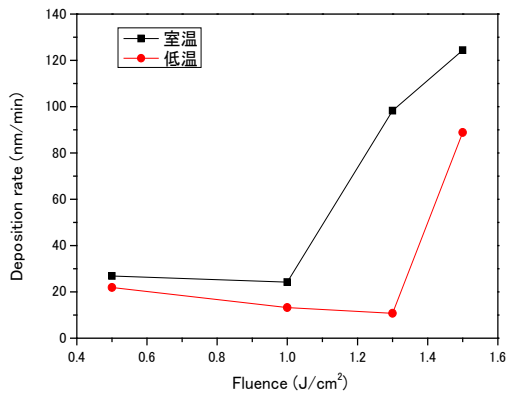


図4 Alq<sub>3</sub> (成膜時間 5min) の堆積速度

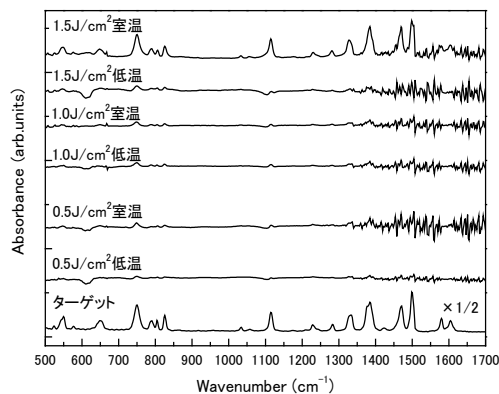


図5 Alq<sub>3</sub> 薄膜の FT-IR スペクトル

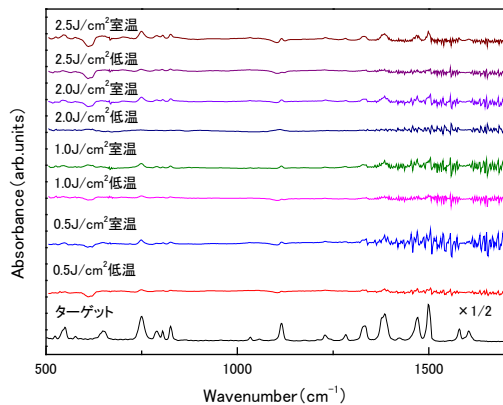


図6 Alq<sub>3</sub> 薄膜の FT-IR スペクトル

ターゲットが室温または液体窒素下において、レーザーフルエンスを変化させシリコン基板上に作製した Alq<sub>3</sub> 薄膜 (膜厚 100nm) の FT-IR 測定結果を示す。また、Alq<sub>3</sub> ターゲットに用いた粉末を KBr 法により FT-IR 測定し、このスペクトルを基準にピークを観測できるかを調べる。

図5に示す堆積時間一定で成膜した Alq<sub>3</sub> 薄膜よりも、全体的にピークの大きさは小さくなっている。しかし、それぞれのレーザーフル

エンスにおいて、低温と室温を比較した場合、室温成膜の方がスペクトルが大きくなっていることがわかる。

#### (4) UV-Vis 測定結果

図7には、ターゲットが室温または液体窒素下における PLD 法により、成膜時間を 5 分一定として、レーザーフルエンスを変化させガラス基板上に作製した Alq<sub>3</sub> 薄膜の UV-Vis 測定結果を示す。室温でレーザーフルエンスが 0.5J/cm<sup>2</sup>、1.0J/cm<sup>2</sup> および 1.5J/cm<sup>2</sup> のとき、波長 400nm 付近で透過率が減少し、Alq<sub>3</sub> 特有の吸収がみられたため、Alq<sub>3</sub> と同等な光学特性をもつことがわかった。特に、0.5J/cm<sup>2</sup> では、可視光域で約 75%の透過率を示し、波長 400nm の吸光度も他の膜に比べて大きいことから良質な薄膜が堆積されたことがわかる。一方、低温で成膜したレーザーフルエンス 0.5J/cm<sup>2</sup>、1.0J/cm<sup>2</sup> においても Alq<sub>3</sub> 特有の吸収がみられるが、室温で成膜したものと比較すると吸収は小さい。また、レーザーフルエンス 1.5J/cm<sup>2</sup> で成膜した薄膜は波長 400nm での Alq<sub>3</sub> 特有の吸収はみられなかった。

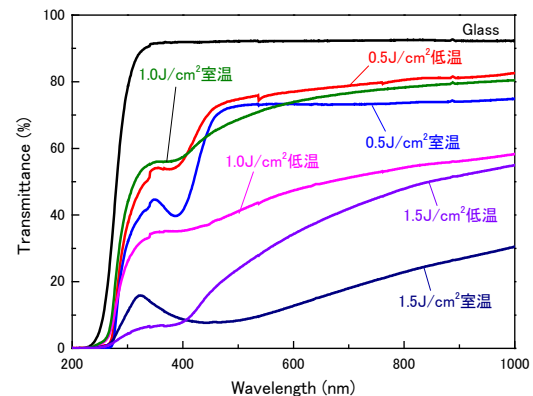


図7 Alq<sub>3</sub> 薄膜の紫外可視光透過スペクトル

図8には、ターゲットが室温または液体窒素下において、レーザーフルエンスを変化させガラス基板上に作製した Alq<sub>3</sub> 薄膜 (膜厚 100nm) の UV-Vis 測定結果を示す。

波長 400nm での光の吸収をみると、低温の 0.5J/cm<sup>2</sup>、室温および、低温成膜の 1.0J/cm<sup>2</sup> において、それぞれ吸収がみられる。また、レーザーフルエンス 2.0J/cm<sup>2</sup> および 2.5J/cm<sup>2</sup> においても成膜を行ったが、堆積膜は黒っぽく測定波長領域での透過率は 0%であった。

#### (5) 分光測定

レーザーをターゲットに照射し、基板上に薄

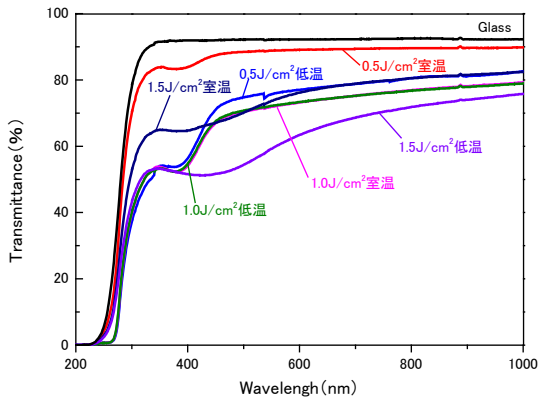


図8 Alq<sub>3</sub> 薄膜紫外可視光透過スペクトル

膜が堆積する過程で発生するプラズマプルーム中の発光粒子を調べるため、発光分光測定を行った。本研究では、繰り返し周波数が10HzのNd:YAGレーザを使用しているため、レーザと同期させて分光測定を行う必要がある。そこで、レーザの電源コントローラーからのトリガ信号をディレイパルスジェネレータに入力し、レーザがターゲットに当たった瞬間を0秒とした。また、分光器に取り込まれた光は、分光器で分光された後、設定したゲート時間の間、イメージインテンシファイアで増幅される。本研究では、レーザがターゲットに照射された直後の発光を測定し、ゲート時間 T<sub>g</sub> は 200ns と 500ns に設定した。

図9は、ターゲットを室温及び低温にしてレーザを照射し、発生したプラズマプルームの分光測定結果を示す。この図より、ゲート時間が長い場合、発光強度が強いことがわかる。また、ターゲット温度が室温と低温と比較したとき、発光ピークは室温よりも、低温の方がピークが大きくなった。

図9に示すゲート時間500nsの発光スペクトルについて、各発光ピークの同定を行った結果を図10に示す。波長300~400nmでは1価の酸素イオン(O II)がみられる。また、500~550nmでは1価の窒素イオン(N II)のピークが大きく現れた。波長650~700nmの間では1価の酸素イオン(O II)、1価の水素イオン(H II)がみられた。また、ターゲットであるAlq<sub>3</sub>の構造にはAl原子が含まれるが、分光測定では観測されなかった。

#### (6) 冷凍機を用いて作製した薄膜

冷凍機を用いて、ターゲットの温度を10K以下にし、同様な方法で作製したAlq<sub>3</sub>薄膜の表面形状を図11に示す。結果から77Kの場

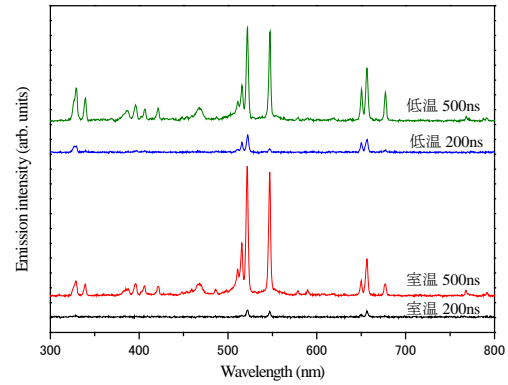


図9 発光分光スペクトル

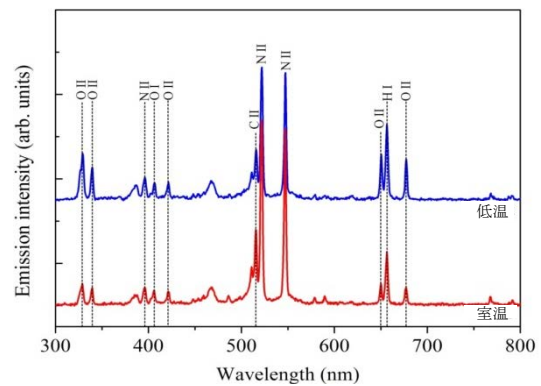


図10 発光分光スペクトル (T<sub>g</sub>=500ns)

合とはかなり異なった表面形状であることがわかる。この薄膜の表面形状はこれまでより粗く微粒子の塊のような形状となった。今後はレーザフルエンスなどの成膜条件を大きく変えて作製する必要がある。

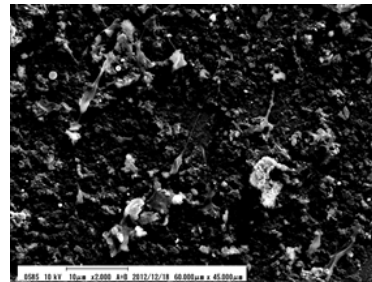


図11 Alq<sub>3</sub>薄膜の表面形状

#### (7) 結論および今後の課題

ターゲットを冷却したPLD法を用いて、高分子型の有機EL薄膜を作製することで有機ELディスプレイを作製した。このとき、モノマー有機材料(粉体)を圧縮などで固化した高密度のターゲットを利用し、光熱分解過程を利用することにより先駆体を必要とせず直接基板上へ高分子型有機EL薄膜を作製することを試みた。液体窒素を用いてターゲット

を 77K に冷却し、その状態で PLD 法を用いて Alq<sub>3</sub> 薄膜を作製した。FT-IR 分析により、堆積膜は Alq<sub>3</sub> ターゲットと同じ波数の光を吸収していた。UV-Vis 分析により、堆積膜は波長 400nm 付近で透過率が減少し、Alq<sub>3</sub> の特有の吸収がみられた。このことは作製薄膜が、構造的にも光学的にも有機 EL として動作することを示唆している。

#### 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 5 件)

- ① H. Kawasaki, T. Ohshima, K. Arafune, Y. Yagyu, Y. Suda, Preparation of a titanium thin film using a sputtering deposition process with a powder material target, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 37 No. 2 pp. 147-150 (2012) (査読有)
- ② T. Ohshima, R. Tanaka, H. Kawasaki, Y. Suda, Y. Yagyu, and S. Aoqui, Synthesis of Platinum Nanodots Using Organ-Metal Solutions, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 51 08HF08 (2012) (査読有)
- ③ T. Ohshima, Y. Murakami, H. Kawasaki, Y. Suda, Y. Yagyu, Effect of Oxygen Gas Pressure on Electrical, Optical, and Structural Properties of Al-Doped ZnO Thin Films Fabricated by Pulsed Laser Deposition for Use as Transparent Electrodes in All-Solid-State Electrochromic Devices, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 50 08JD09 (2011) (査読有)
- ④ T. Matsunaga, T. Ohshima, H. Kawasaki, T. Kaneko, Y. Yagyu, Y. Suda, Optical study of the low discharge power magnetron sputtering plasma using pure tungsten target, Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 49 08JF04 (2010) (査読有)
- ⑤ T. Ohshima, Y. Yagyu, H. Kawasaki, Y. Suda, Preparation of ITO Thin Films by Pulsed Laser Deposition for Use as Transparent Electrodes in Electrochromic Display Devices, Transactions of the Materials Research Society of Japan, Vol. 35[3], pp. 583-587 (2010) (査読有)

[学会発表] (計 5 件)

- ① Y. Suda, T. Ohshima, H. Kawasaki, Y. Yagyu, T. Ihara, Preparation of Alq<sub>3</sub> thin films using a pulsed laser deposition method with cooling target by liquid nitrogen, 65th GEC2012, AT&T

Conference Center on Univ. of Texas, USA, NW1.00032, October 24, 2012

- ② H. Kawasaki, T. Ohshima, K. Arafune, D. Taniyama, T. Ihara, Y. Yagyu and Y. Suda, Observation of the plasma plume in pulsed laser deposition using a Ti powder target, BIOELECTRICS 2012(平成24年9月7日、熊本)
- ③ H. Kawasaki, T. Ohshima, T. Ihara, Y. Yagyu, Y. Suda, S. Aoqui, T. Kawasaki, F. Mitsugi, Y. Tajima, T. Baba, Y. Takeuchi, Two dimensional images of the multi electrodes gliding arc discharge, ICMAP2012, Jeju, Korea, July 4-6, 2012
- ④ H. Kawasaki, H. Tomioka, T. Shigematsu, K. Imasaka, T. Ohshima, T. Ihara, Y. Yagyu, Y. Suda, Growth of carbon nanotubes in normal 4He and superfluid 4He by arc discharge method, 24th ICEC-ICMC2012 (平成24年5月17日、福岡)
- ⑤ T. Ohshima, A. Kawashima, H. Kawasaki, Y. Suda, Y. Yagyu, Pulsed Laser Deposition of Alq<sub>3</sub> Thin Films Using Target Cooling by Liquid Nitrogen, 第21回MRS-J (平成23年12月20日、横浜)

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

須田 義昭 (SUDA YOSHIAKI)  
佐世保工業高等専門学校・  
電気電子工学科・教授  
研究者番号：20124141

##### (2) 研究分担者 無し

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

川崎 仁晴 (KAWASAKI HIROHARU)  
佐世保工業高等専門学校・  
電気電子工学科・教授  
研究者番号：10253494

大島 多美子 (OHSHIMA TAMIKO)  
佐世保工業高等専門学校・  
電気電子工学科・准教授  
研究者番号：00370049

柳生 義人 (YAGYU YOSHIHITO)  
佐世保工業高等専門学校・  
電気電子工学科・准教授  
研究者番号：40435483

重松 利信 (SHIGEMATSU TOSHINOBU)  
佐世保工業高等専門学校・  
電子制御工学科・教授  
研究者番号：10390535