

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：32708

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560374

研究課題名(和文)有機EL素子作製用低ダメージ高速スパッタ成膜プロセスの開発

研究課題名(英文)Development of low damage high rate sputter-deposition process for the fabrication of OLED

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：有機EL素子は次世代のディスプレイや照明素子として期待されているが、上部電極膜の作製にスパッタ法を用いると、動作電圧の上昇や発光が困難となる問題があった。本研究では、この問題を解決するため対向ターゲット式低ダメージスパッタ法を用いる方法を提案し、その有効性を示すとともに、さらなる特性改善方法を検討した。その結果、対向ターゲット式低ダメージスパッタ法を用いた場合にも、スパッタ時にターゲット端から放出される2次電子の基板衝撃をより完全に抑制する必要があることや、スパッタ時の放電電流およびスパッタガス圧を最適化することで、動作特性の顕著な改善ができることを明らかにすることができた。

研究成果の概要(英文)：In the fabrication of an organic light emitting diode (OLED), the deposition of p electrode films by using the sputtering technique led to a significant increase in its operating voltage. Therefore, the development of a sputter-deposition process without such unwanted phenomena is greatly desired. In this work, we have proposed low damage facing target sputtering (FTS) method for the deposition of the top electrode films with significantly low levels of damage and tried to confirm the effectiveness of the sputter-deposition method. As a results, it was clarified that the low damage FTS was useful to improve the operating characteristics of the OLED, although a complete suppression of the incidence of high energy secondary electrons to the substrate was necessary. In addition, optimization of the sputtering conditions such as sputtering gas pressure and sputtering current were also effective to improve the operating characteristics of the OLED.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：電子・電気材料工学

キーワード：有機EL素子 スパッタ成膜 低ダメージスパッタ 電極膜 仕事関数 対向ターゲット式スパッタ プラズマダメージ 網電極

## 1. 研究開始当初の背景

次世代のフラットパネルディスプレイおよび照明素子として期待されている有機EL素子はすでに様々な製品が市販されている。しかし、素子の上部電極膜の作製に広く用いられている通常のスputタ成膜法では、素子特性を著しく損なってしまうために、いまだ素子の作製に用いることができていなかった。液晶ディスプレイや太陽電池では、透明電極としてITOやZnO、SnO<sub>2</sub>などの酸化物透明導電膜を大面積で堆積するための方法として、通常のスputタ法が用いられている。しかしながら、通常のスputタ法でこれらの膜を有機EL素子上に作製しようとすると、有機膜に大きなダメージを与えてしまうために素子特性が大きく損なわれるとともに、基板上での膜の均一性も不十分となるといった問題を生じる。申請者らは、これまで継続してダメージの少ない高速・低温スputタ成膜技術の開発に関する研究に取り組み、対向ターゲット式スputタ法の開発や、低電圧スputタが可能なrf-dc結合形スputタ法の開発、スputタビーム堆積法の開発など、新しいスputタ成膜法を開発しその有効性を示してきた。2005年からは、それらの経験と知識を基盤として、透明フレキシブル有機EL素子の開発に関する研究プロジェクトに参加して、有機EL素子用の電極膜をスputタ法で作製するための低ダメージスputタ成膜法の開発に関する研究に取り組み、以下の成果を上げてきた。

1) 対向ターゲット式スputタ法を用いることで、従来のマグネトロンスputタ法を用いる場合に比べて十倍以上早い堆積速度で透明電極の作製が可能であることを示すとともに、低電圧スputタや2段階成膜法が有効なこと、ITOスputタ膜中には、多くの水蒸気が含まれており、結晶化過程において外部に放出されること、透明電極膜の応力フリー堆積を実現するためには、対向ターゲット配置の利用やスputタ電圧の低減、スputタガス圧の調整と、非晶質・結晶相の制御を合わせて行うことで、応力フリーでかつ表面平滑性の良好な透明導電膜の作製が可能であることを報告している。

2) 電極膜のスputタ成膜に有機膜に与えるダメージの原因について詳細に検討するため、電子やArイオン、酸素イオンを有機膜に照射し、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、数十eV以上の高エネルギーの電子衝撃やArイオン衝撃および酸素イオン衝撃は、有機EL膜に顕著なダメージを与えることを明らかにした。この結果はスputタ成膜中に基板に入射する高エネルギー粒子の基板衝撃をできるだけ抑制することが必要であることを示唆している。

3) さらにターゲットから放出される高エネルギーのスputタ粒子も、有機基板表面にダメージを与えており、この高エネルギースputタ粒子の基板入射を抑制するためには、スputタガス圧をやや高めに設定するとともに、質量の大きなKrガスを用いることが有効であることを示した。

4) これらの高エネルギー粒子の基板衝撃を抑制するために、対向ターゲット式スputタ装置をさらに改善して、2次電子の基板衝撃を完全に抑制するとともに、Krガスを用いスputタガス圧8mTorr以上で成膜することで、ほぼ有機膜へのダメージが無い状態で成膜できることを明らかにした。一方、透明有機EL素子の報告も様々な研究グループからなされているが、いまだ高速成膜法での上部電極膜の作製は実現されておらず、今後の課題となっている。韓国のH.Kimらは、申請者らが開発した対向ターゲット式スputタ法を用いて有機EL素子の電極膜を作製することで、従来のマグネトロンスputタ法に比べて、有機EL素子の特性劣化が格段に改善されることを報告している。

さらに、フレキシブル有機EL素子では、プラスチック基板や雰囲気からの水蒸気や酸素の影響による劣化が顕著で、実用化するためには良好なガスバリア特性を持つ膜の実現が不可欠と考えられる。

我々は、独自に開発した低ダメージ成膜が可能で対向ターゲット式スputタ源を備え、有機EL素子の下部スputタ電極膜の作製から有機膜の蒸着、上部電極膜の作製に至る一連のプロセスが真空を破ることなく可能な有機EL素子作製装置を構築するとともに、N<sub>2</sub>ガスを用いた独自のプラズマCVD法によるパッシベーション用の窒化シリコン膜の開発も進めている。

## 2. 研究の目的

本研究では、申請者らが独自に開発してきた酸化物電極膜を高速度でかつ有機基板表面へのダメージが少ない状態で成膜が可能で対向ターゲット式スputタ法での電極膜作製が可能で有機EL素子作製装置を利用して、有機EL素子の作製を試み、上部電極膜のスputタ堆積が有機EL素子の動作特性に与える影響を詳しく検討する。その結果を基に、より高効率な有機EL素子を実現できるスputタ成膜プロセスを開発する。さらにフレキシブル有機EL素子を実現するために不可欠と考えられる応力フリーで良好な密着性とガスバリア特性を有するa-SiN膜の堆積法や、効率の良い光取り出しに有効な低屈折率膜の作製が可能で斜め入射堆積法による膜の作製についても検討する。

### 3. 研究の方法

1) 電極膜成膜プロセスが有機EL素子特性に及ぼす影響の解明と低ダメージスパッタ高速成膜プロセスの確立

有機EL素子の上部電極膜の作製には、スパッタ源として申請者らが開発した低ダメージスパッタ成膜が可能な対向ターゲット式スパッタ源と金属膜蒸着源を用いる。有機EL素子として、他の研究グループとの比較が容易な、最も基本的なITOスパッタ陽極膜/ -NPD/Alq<sub>3</sub>/NPB/LiF/陰極膜構造の素子を作製し、上部電極膜の堆積が素子の動作特性に及ぼす影響を詳細に検討する。この結果を基にスパッタ堆積が素子の動作特性を劣化するメカニズムを明らかにするとともに、高性能有機EL素子作製のための上部電極膜のスパッタ成膜法を確立する。

2) 有機EL素子特性改善のための電極成膜プロセスおよび界面の表面処理プロセスの検討

陽極や陰極の材料や微細構造、酸素イオンやArイオン照射などの表面処理が電極の仕事関数に及ぼす影響を詳細に調べ、より高効率で正孔や電子の注入が可能な酸化物電極の成膜方法およびその表面処理プロセスを確立する。さらに、素子作製プロセス上の清浄度や保持状況が及ぼす電極界面の影響についても検討し、良好な特性を持つスパッタ電極膜作製プロセスを確立する。

3) 高速斜め入射堆積による低屈折率酸化物膜の作製法の検討

高堆積速度で成膜可能な酸素イオンアシスト堆積法およびスパッタ形酸素ラジカル源を利用した高速スパッタ法を利用した斜め入射堆積法を利用した低屈折率膜の作製を試みる。

4) 応力フリーSiN封止膜堆積法の開発

プラスチックフィルム基板（PET、PEN、カプトンなど）上への有機EL素子の作製を実現するためには、良好な水蒸気に対するバリア特性を持ちフィルム基板に応力を及ぼさないガスバリア膜を実現することが必要不可欠である。プラズマCVD法を用いた封止膜の作製法についても検討する。

### 4. 研究成果

(1) 低ダメージ対向ターゲット式スパッタ成膜法の実現

上部 Al 電極膜をスパッタ堆積するときターゲット端から放出される2次電子の基板入射をFig.1に示すような、シールド板および基板への磁界印加で抑制した場合の Al 電極から Alq<sub>3</sub> 層への電子注入特性および ITO 陽極からの正孔注入特性を調べた結果をFig.2, Fig.3に示す。これより、高エネルギー2次電子の基板衝撃を抑制することでキャリア注入特性が著しく改善されることが分

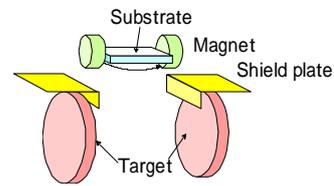


Fig.1 Suppression of the incidence of high energy secondary electrons to substrate by the insertion of shield plates and permanent magnet.

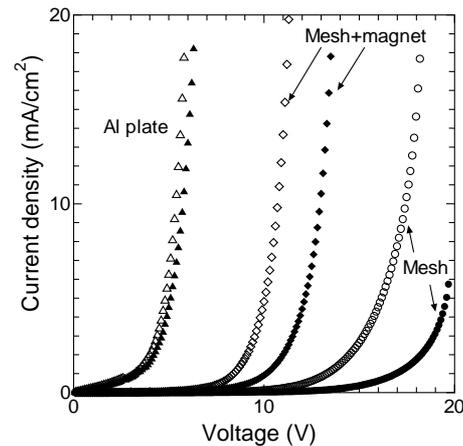


Fig.2 Improvement of electron injection properties from Al electrode in glass/Al/LiF(0.6 nm)/Alq<sub>3</sub> (80 nm)/LiF (0.6 nm)/Al structure by suppression of high-energy-electron bombardment (upside Al electrode was sputtered at 10 mTorr). Open and solid symbols denote injections from lower and upper electrodes, respectively.

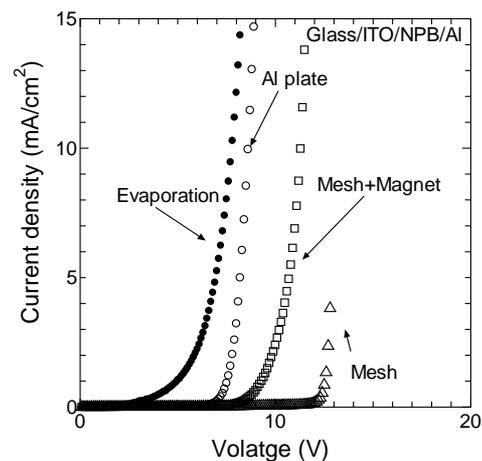


Fig. 3 Improvement of hole injection properties from ITO anode by suppressing the bombardment of secondary electrons.

かる。通常の対向ターゲット式スパッタ法でもマグネトロンスパッタ法に比べれば高エネルギー2次電子による基板衝撃は少ないものの、有機EL素子を作製するためにはより完全に高エネルギー2次電子の基板入射を抑制することが必要であることが分かった。

(2) 有機 EL 素子による検討

ガラス基板/ITO スパッタ陽極膜(75nm)/-NPD(40nm)/Alq<sub>3</sub>(30nm)/BCP(30nm)/LiF(0.5nm)/Al 陰極膜構造の有機 EL 素子を作製し、その動作特性を調べた。(ITO 陽極は表面を 50eV の酸素イオンで衝撃する酸素プラズマ処理を行うことで、仕事関数を 5.4eV 前後に増加させた。) Fig.4 に、通常の対向ターゲット式スパッタ源を用いて上部 Al 電極を作製した場合の発光特性を示す。これより明らかなように、通常の対向ターゲット式スパッタ源を用いて上部電極膜を作製した場合には、20V の電圧印加でも発光しないこと、ターゲット端から放出される 2 次電子の基板入射をシールド板の挿入で抑制した低ダメージ成膜法で作製した場合には、蒸着法と比較して発光開始電圧は高いものの再現性良く発光する素子が作製できることを明らかにした。

さらに上部 Al 電極膜の成膜条件が素子特性に及ぼす影響について詳しく検討した。Fig.5、Fig.6 に電極膜作製中のスパッタガス圧および放電電流による素子の発光特性の変化を示す。これより明らかなように、スパッタガス圧 6 mTorr 付近で最も良好な特性の素子が形成されること、放電電流を増すと発光開始電圧は上昇してしまうことが分かる。これらの成膜条件を最適化して作製した有機 EL 素子の発光開始電圧は蒸着法で作製した素子より 2 ~ 3V 程度高いものの、Fig.7 に示すように注入電流に対する発光効率はより良い素子が得られることが分かった。スパッタガス圧を 8 mTorr 以上に高めると、素子の特性が劣化する原因については現在調査を進めている。

(3) 斜め入射堆積法による屈折率制御  
酸化物膜の高速成膜法として申請者らが

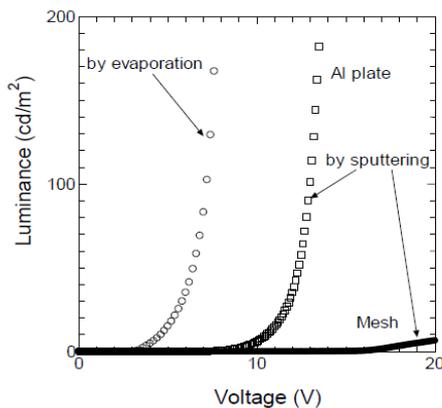


Fig. 4 Changes in optical emission characteristics of OLED(glass/ITO/NPB (40 nm)/Alq<sub>3</sub> (30 nm)/BCP (30 nm)/LiF (0.6 nm)/Al) where Al electrode was deposited by sputtering and/or evaporation.

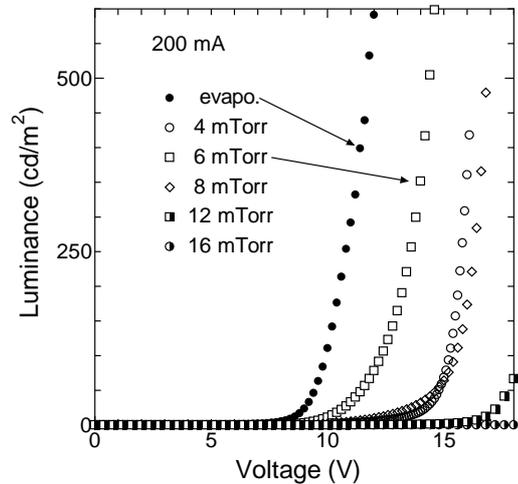


Fig.5 Voltage-luminance characteristics of the OLED fabricated at various sputtering gas pressures.

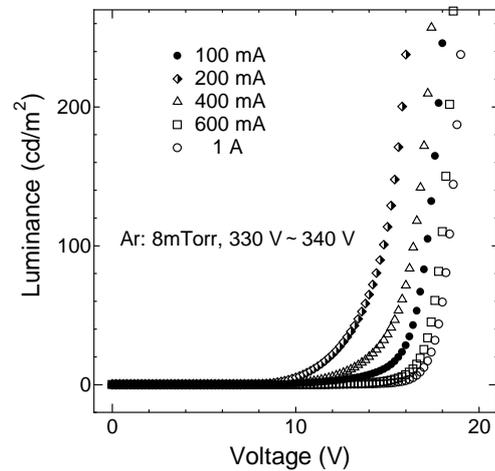


Fig.6 Voltage-Luminance characteristics of the OLED fabricated at various discharge currents.

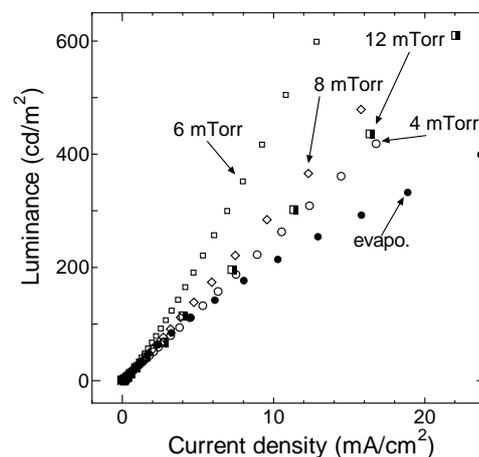


Fig.7 Current-Luminance characteristics of the OLED fabricated at various sputtering gas pressure.

独自に開発した酸素イオンアシスト反応性蒸着法およびスパッタ形酸素ラジカル源を利用した反応性スパッタ法を利用した斜め入射堆積法を利用して斜め入射堆積法の検討を行った。ここでは大きな屈折率を持つTiO<sub>2</sub>薄膜を作製した。その結果、入射角度を大きくするにつれて、よりポーラスな膜が得られるため、Fig.8に示すように屈折率が入射角度をまずにつれて著しく減少する。このように入射角度を制御することで所望な屈折率の膜を得ることができることが分かった。今後は電極膜の作製法としてさらなる検討を行ってゆく。

#### (4) a-SiN:H封止膜の応力の検討

a-SiN:H封止膜はシランガスと窒素ガスの混合ガスを150MHzの高周波プラズマで分解することで、低基板温度・低ダメージで成膜することができるVHF-PECVD法により作製した。本方法で内部応力を調べた結果、1Torr以上の高ガス圧での成膜で、応力の小さな膜が得られるものの、室温大気中保持で酸素の取り込みにより顕著に増加する不安定な構造を持っていた。低ガス圧領域で得られる膜は応力変化が少ない安定な膜構造を持つが、大きな内部応力を持っており応力フリーで良好な封止特性を持つ膜の作製はまだ実現していない。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計14件)

- 1) Masaaki Isai, Ikuta Nakamura, Tatsuya Ito, and Yoichi Hoshi, "Preparation of Pt-deposited TiO<sub>2</sub> films and evaluation of photocatalytic properties", Transactions of the Material Research Society of Japan, 36 [2] 261-264 (2011) 査読有
- 2) Y. Seki, Y. Sawada\*, M.H. Wang, H. Lei, Y. Hoshi, T. Uchida, "Electrical properties of tin-doped indium oxide thin films prepared by a dip coating", *Ceramics International*, 38S (2012) S613-S616 査読有
- 3) Md. Zaved Hossain Khan, Takuya Nakanishi, Shigeki Kuroiwa, Yoichi Hoshi, Tetsuya Osaka, "Effect of surface roughness and surface modification of indium tin oxide electrode on its potential response to tryptophan" *Electrochimica Acta* 56 (2011) 8657-8661 査読有
- 4) Y. Yasuda, K. Kamikuri, M. Tobisaka, and Y. Hoshi, "Low-temperature deposition of crystallized TiO<sub>2</sub> thin films", *Thin Solid Films*, 520(10), 3736-3740 (2012). 査読有
- 5) Y. Yasuda, H. Lei, and Y. Hoshi, "New oxygen radical source using selective sputtering of oxygen atoms for high rate deposition of TiO<sub>2</sub> films", *Journal of Vacuum Science & Technology*, A 30, 061503 (2012). 査読有
- 6) Yutaka Sawada<sup>1,a</sup>, Hayato Ohkubo<sup>1</sup>,

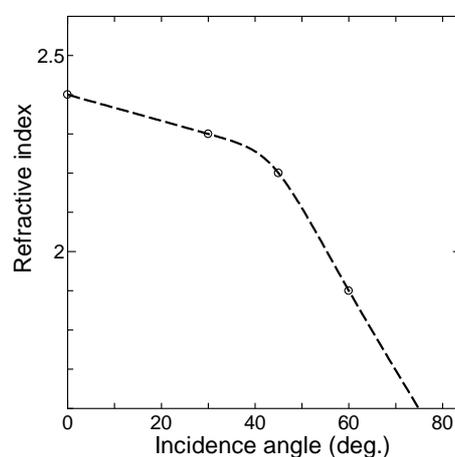


Fig8 Changes in effective refractive index of the films at 633 nm due to incidence angle.

Yoshiyuki Seki<sup>1</sup>, Keh-moh Lin<sup>2,b</sup>, Kazuyuki Sano<sup>1</sup>, Shigeyuki Seki<sup>3,c</sup>, Takayuki Uchida<sup>1</sup> and Yoichi Hoshi, "Zinc Oxide Films Doped with Aluminum, Gallium or Tin Prepared by Dip Coating Process Using Ethanol Solution." *Key Engineering Materials Vols. 512-515 (2012) pp 1503-1506* 査読有

- 7) Meihan Wang, Hao Lei, Yoshiyuki Seki, Shigeyuki Seki, Yutaka Sawada, Yoichi Hoshi, Shaohong Wang, Lixian Sun, "Thermal crystallization kinetic and electrical properties of partly crystallized amorphous indium oxide thin films sputtering deposited in the presence or the absence of water vapor" *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 111, (2) (2013) 1457-1461 DOI: 10.1007/s10973-012-2526-9) 査読有
- 8) Masaaki Isai, Ikuta Nakamura, Takanori Sato, and Yoichi Hoshi, "Stabilized Pt deposition on the TiO<sub>2</sub> films and their photocatalytic properties" *Trans. Mat.Res.Soc. Japan*, 38[1]11-15(2013) 査読有
- 9) Y. Yasuda, M. Tobisaka, K. Kamikuri, and Y. Hoshi, "Effect of ion bombardment on low-temperature growth of TiO<sub>2</sub> thin films in DC reactive sputtering with two sputtering sources", *Surf. Coat. Technol.*, Vol.231 (2013) 439-442 doi:10.1016/j.surfcoat.2012.01.003 査読有
- 10) Y. Yasuda, N. Kitahara, and Y. Hoshi, "Glancing Angle Sputter Deposition of Titanium Dioxide Films for Photocatalytic Applications" *ECS Transactions*, 50 (48) 25-35 (2013), DOI: 10.1149/05048.0025ecst
- 11) Yoichi Hoshi, Yoji Yasuda, and Naoto Kitahara, "Control of Nano-structure of 4ヶ<sup>ん</sup> Assisted Glancing Angle Deposition" *J. J.*

- Appl. Phys., Vol.52 (2013)110124 査読有
- 12) Hao Lei, Meihan Wang, Yoichi Hoshi, Takayuki Uchida, Shinichi Kobayashi, Yutaka Sawada, “Comparative studies on damages to organic layer during the deposition of ITO films by various sputtering methods”, Applied Surface Science 285P (2013)389-394 査読有
  - 13) Masaki Isai, Ikuta Nakamura, Yuki Hieda, Fumiya Fukazawa, and Yoichi Hoshi, “Co-catalytic effect on improving the photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub> films” Trans. Mat. Res. Soc. Japan, 38[4]529-533 (2013) 査読有
  - 14) 星陽一、「TiO<sub>2</sub> 膜の高速低温スパッタ成膜法」日本真空学会誌 Vol.57、No.1 (2014) pp.9-15 査読有

〔学会発表〕(計 34 件) (国際会議 13 件)

#### **2011 年度(12 件)**

- 1) Yoichi Hoshi, Youji Yasuda, Shin-ichi Kobayashi, Takayuki Uchida, Yutaka Sawada, †Hidehiko Shimizu, “Changes in carrier injection properties of OLED by the sputter-deposition of Al electrode” TACT 2011 International Thin Film Conference, C-061 (2011 年 11 月)
- 2) 星陽一、小林信一、内田孝幸、高効率有機デバイス作成に向けた低損傷電極形成技術」情報科学有機材料第 142 委員会、C 部会「有機光エレクトロニクス」第 47 回研究会資料 pp.25-30 (平成 23 年 10 月 24 日 東京理科大学森戸記念館)(招待講演) 他 10 件

#### **2012 年度(10 件)**

- 1) Yoichi Hoshi, Shin-ichi Kobayashi, Takayuki Uchida, †Hidehiko Shimizu, “CHANGES IN CARRIER INJECTION PROPERTIES OF OLEDs BY SPUTTER-DEPOSITION OF Al ELECTRODE” 20<sup>th</sup> Annual International Conference on Composites or Nano Engineering(ICCE-20) (2012, Beijing, July)
- 2) Y. Yasuda, H. Lei and Y. Hoshi, “New oxygen radical source using selective sputtering of oxygen atoms for the high rate deposition of TiO<sub>2</sub> films”, IUMRS-ICEM2012, Yokohama (Japan), B-3-P26-005 (September, 2012).
- 3) T. Matsuzaki, Y. Seki, Y. Yasuda, Y. Sawada, Y. Hoshi, and T. Uchida, “Luminance Enhancements in OLEDs Using a TiO<sub>2</sub> Electron Injection Buffer”, International Display Workshop in conjunction with Asia Display 2012, Kyoto (Japan), OLEDp-8 (December, 2012).
- 4) 星陽一<sup>1</sup>、小林信一<sup>1</sup>、内田孝幸<sup>1</sup>、清水英彦、ITO 陽極表面の酸素プラズマ処理条件による有機 EL 素子の動作特性の変化」

第 73 回応用物理学会学術講演会、13p-C13-6(2012 年 9 月)

- 5) 星陽一・内田孝幸・小林信一(東京工芸大)・清水英彦 「有機 EL 素子上部電極作製のための低ダメージスパッタ堆積法の検討」2013 年電子情報通信学会総合大会 CS-4-1 (2013 年 3 月) 他 4 件

#### **2013 年度(12 件)**

- 1) 星陽一・小林信一・内田孝幸・清水英彦 「スパッタ法による上部電極膜の作製が有機 EL 素子の動作特性に及ぼす影響」信学技報, vol. 113, no. 171, CPM2013-45, pp. 29-34, 2013 年 8 月
- 2) Y. Hoshi, S. Kobayashi, T. Uchida, Y. Sawada and H. Shimizu, “Control of Work Function of ITO Anode Films in OLED”, TOEO, 13pP31 (2013) (5 月)
- 3) 星陽一<sup>1</sup>、小林信一<sup>1</sup>、内田孝幸<sup>1</sup>、清水英彦<sup>2</sup> 「有機 EL 素子上部電極膜作製のためのスパッタ成膜法の検討」第 74 回応用物理学会秋季学術講演会、[19p-C7-1] (2013 年 9 月 19 日)
- 4) 手嶋里帆、柴崎正明、市川正人、星陽一、内田孝幸、「アルカリ金属ならびにスパッタプロセスを用いずに作製した透明有機 EL 素子」第 61 回応用物理学会春季学術講演会、19p-E3-4 (2014 年 3 月) 他 8 件

〔図書〕(計 4 件)

- 1) 「透明導電膜の新展開」南内嗣監修 シーエムシー出版(2012 年 11 月)(共著)
- 2) 「透明性を損なわないフィルム・コーティング剤への機能性付与～材料設計、加工プロセス最適化～」技術情報協会(2012 年 11 月)(共著)
- 3) 「光学薄膜の最適設計・成膜技術と膜厚・膜質・光学特性の制御」技術情報協会 2013 年 6 月発刊(共著)
- 4) 「精密加工と微細構造の形成技術」技術情報協会(2013 年 7 月)(共著)

〔その他〕

星陽一 「低ダメージスパッタ法による薄膜作製技術と有機 EL 素子への応用」月刊ディスプレイ 2011 年 9 月号 pp.3-18

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