

有機 EL 素子作製のための低ダメージスパッタ堆積法の開発

星 陽一*1・小林 信一*1・内田 孝之*1・澤田 豊*1・雷 浩*2

Development of Low Damage Sputter-Deposition Method for the Preparation of Organic Light Emitting Diode

Yoichi HOSHI*1, Shin-ichi KOBAYASHI*1, Takayuki UCHIDA*1, Yutaka SAWADA*1 and Hao LEI*2

*1Faculty of Engineering, Tokyo Polytechnic University, 1583 Iiyama, Atsugi-shi, Kanagawa 243-0297, Japan

*2Department of Surface Engineering of Materials, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China

(Received February 21, 2015, Accepted November 30, 2015)

Deposition of top Al electrode films by a low damage Facing-Target sputtering method (FTS) have been attempted to fabricate an Organic Light Emitting Diode (OLED) (glass substrate/ITO /NPB/Alq₃/BCP/LiF/Al). Suppression of the high energy secondary electron incidence to the substrate during the sputter-deposition of the aluminum electrode films was effective to reduce the light emitting voltage and improve the luminance efficiency of the OLED. In addition, optimization of sputtering gas pressure and reduction of the sputtering current was necessary in the deposition the electrode films to obtain the OLED with good performance. Compared with the OLED fabricated by vacuum evaporation, the OLED fabricated by our low damage sputtering system at the optimum conditions showed better injection current-luminance efficiency, although it had a little bit larger operating voltage.

1. はじめに

有機 EL 素子は、面発光の照明や透明・フレキシブルディスプレイデバイスなど、特色のある新しい照明・ディスプレイデバイスとして期待され研究が進められている^{1,2)}。有機 EL 素子ではカソード電極から電子を、陽極電極から正孔を有機層に注入して、発光層で再結合させて光を放出させる。そのため、有機 EL 素子を実現するためには有機層上に上部電極膜を形成することが必要不可欠である。スパッタ法は、大面積基板上に均一な膜を再現性良く形成できる手法として広く使用されているものの、通常のスパッタ装置を用いて有機 EL 素子上に電極膜を形成しようとすると、有機膜が大きなダメージを受けてしまい、良好な発光特性を持つ素子を形成できないという問題点があり、未だ解決できていない課題である³⁻¹⁰⁾。

我々は、これまでスパッタ法を用いて Indium Tin Oxide (ITO) 陽極膜や Al 陰極膜を作製する場合に起こるそのような問題がどのような原因によって生じているか、その起因について明らかにするとともに、その原因を取り除いて下地有機 EL 膜にダメージを与えることなく成膜する方法を開発する研究に取り組み、無機材料上にスパッタ成膜する場合に比較してより完全に高エネルギー電子や高エネルギースパッタ粒子の基板への入射を取り除くことが必要であること、それらを考慮した対向ターゲット式低ダメージスパッタ法を用いることで、通常のスパッタ法を用いる場合に比べて下地有機層に格段にダメージを与えることなく電極膜が作製可能なことを明らかにしてきた³⁻⁶⁾。ここでは、対向ターゲット式低ダメージスパッタ法を用いて有機 EL 素子の上部電極膜を形成した場合の素子の動作特性を詳細に調べた結果、① スパッタ成膜中の 2 次電子の基板への入射が素子の発光特性を

著しく損なっていること、② 2 次電子の入射をほぼ完全に抑制することで、発光特性は顕著に改善するものの、上部電極膜作製時のスパッタガス圧やスパッタ電流の最適化が必要であること、③ スパッタ法で上部電極膜を作製した場合には、蒸着法に比べてやや高い電圧で発光動作するものの、注入電流に対する発光効率の面からみると遜色の無い素子ができることが分かったので以下に報告する。

2. 試料膜の作製法および評価法

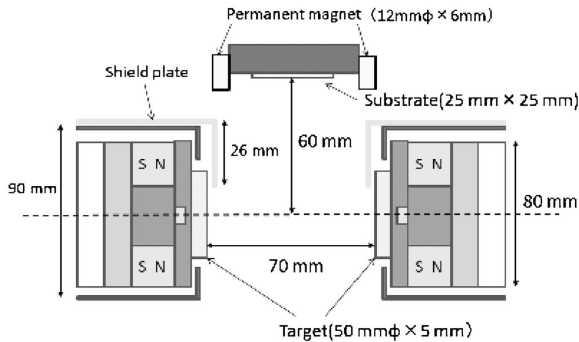
有機 EL 素子の電極膜の作製には、Fig. 1(a)に示すようなターゲット陰極と基板配置の対向ターゲット式スパッタ装置を用い、Fig. 1(b)に示すような蒸着室とスパッタ室を備えた素子作製装置を用いてガラス基板上に有機 EL 素子を作製した。Fig. 1(a)にはスパッタ成膜中の 2 次電子の基板衝撃を抑制するために挿入したシールド板 (幅 50 mm × 26 mm) や基板付近への永久磁石の設置場所も示してある。到達圧力 2.7×10^{-7} Pa の蒸着室には、N, N'-Bis(naphthalenyl)-N, N'-diphenyl-benzidine (NPB), Aluminum tris(8-hydroxyquinoline) (Alq₃), 2, 9-dimethyl-4, 7-diphenyl-1, 10-phenanthroline (BCP) の蒸着源、LiF, Al の蒸着源が設置されている。スパッタ室は、ITO, Al, および Mo の 3 個の対向ターゲット式低ダメージスパッタ源 (ターゲット径 5 cm) が設置されている。ガラス基板上にマスク交換により、Fig. 2(a)に示したような積層構造を持つ 6 mm × 6 mm の有機 EL 素子および、単一キャリア素子 Fig. 2(b), (c) を作製し、試料とした。Al 陰極と有機層間には、電子注入特性改善のため厚さ 0.6 nm の LiF バッファ層を挿入した。主な電極膜のスパッタ成膜条件を Table 1 に示しておく。スパッタ電圧は主にスパッタガス圧に依存し、スパッタ電流による変化は数 V 以内で少ない。またシールド板の挿入はスパッタ電圧を 10 V 程度増加させた。比較のため蒸着法でも Al 電極膜を作製した。

得られた膜の構造は、X 線回折装置 (RINT2000 リガ

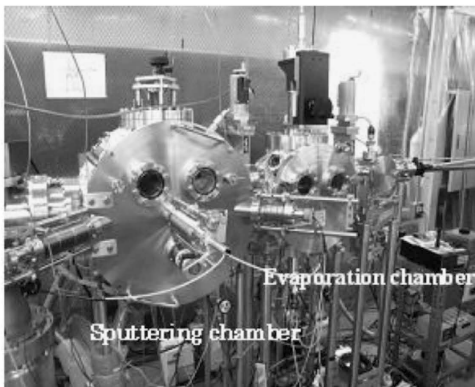
*1 東京工芸大学工学部 (〒243-0297 神奈川県厚木市飯山1583)

*2 中国科学院金属材料研究所材料表面工程研究部 (瀋陽市瀋河区文化路72号)

ク), 原子間力顕微鏡 (AFM) (Nanoscope Digital Instrument), 高分解能 SEM (S-5000 HITACHI High-Tech.) を利用して評価した. 有機膜厚さは薄膜の光学特性測定装置 (Filmtek, SCI) および表面粗さ計 (Decktak3030, Sloan Technology) を用いて測定した.

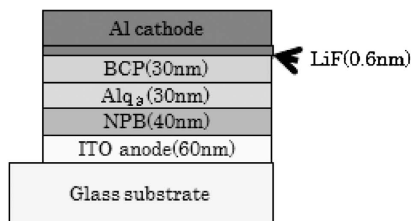


(a) Arrangement of target cathode and substrate

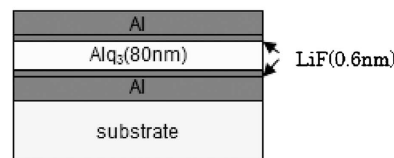


(b) Photograph of the fabrication system

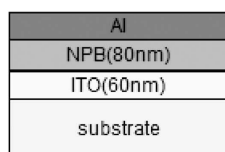
Fig. 1 Typical arrangement of target cathodes and substrate in the Facing Target Sputtering (FTS) system used in this work (a) and a photograph of deposition system used for the fabrication of OLED (b).



(a) OLED fabricated in this work



(b) Electron injection



(c) Hole injection

Fig. 2 Structure of (a) bottom emission OLED, and (b) hole-injection and (c) electron-injection devices fabricated in this study.

Table 1 Sputtering conditions for the deposition of electrode films.

(a) Al electrode film	
Target	50 ϕ \times 5 t Al plate
Sputtering gas: Ar gas	60~100 sccm
Sputtering gas pressure	0.27~2.1 Pa
Sputtering current	200 mA
Sputtering voltage	310~420 V
Deposition time	3~4 min
Film thickness	30~40 nm
(b) ITO electrode film (80 nm)	
Target	50 ϕ \times 5 t 5 wt% SnO ₂ ITO plate
Sputtering gas pressure	0.53 Pa (Ar gas: 20 sccm, Ar + 10% O ₂ gas: 4 sccm)
Sputtering current	200 mA
Sputtering voltage	480 V
Deposition time	3~5 min

3. 結果と検討

3.1 Al 上部陰極膜作製時の 2 次電子衝撃の抑制による改善

上部 Al 陰極膜を通常の対向ターゲット式スパッタ源 (シールド板や基板部永久磁石の設置無し) を用いて作製した場合には, マグネトロンスパッタ法で作製した場合と同様に 20 V 以下の電圧で発光する素子の作製は困難であった. この原因が, スパッタ成膜時に高エネルギーの電子やスパッタ粒子が基板に入射するためと考え, ITO 陽極 (60 nm) / NPB (40 nm) / Alq₃ (30 nm) / BCP (30 nm) / LiF バッファ層 (0.6 nm) の上に堆積する厚さ 30 nm の上部 Al 電極膜を, まず蒸着法で, 続いてスパッタ法で 2 段階で堆積し素子を作製した. 蒸着法で堆積した Al 膜の厚さによる有機 EL 素子の発光特性と電流・電圧特性を **Fig. 3** に示す. これより明らかなように, 蒸着 Al 膜の厚さを増すにつれて素子の発光電圧は急激に低下することが分かる. この結果はスパッタ成膜時に 10 nm の Al 蒸着膜でも通り抜けられる高エネルギーの粒子が基板に入射していることを示唆していると考え

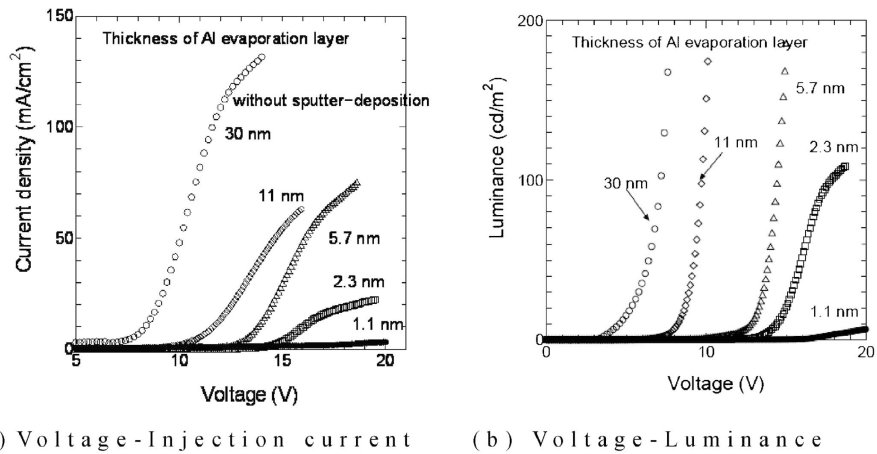


Fig. 3 Changes in the operating characteristics of the OLED with the thickness of Al evaporated layer in the Al top cathode.

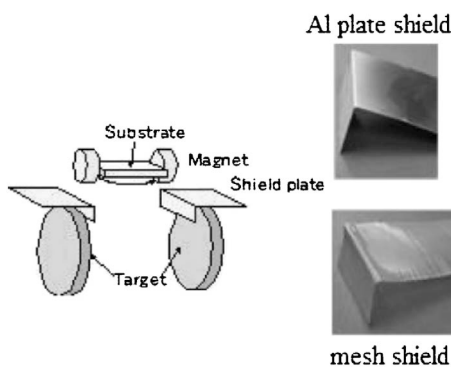


Fig. 4 Insertion of shield plate and permanent magnet to suppress the high energy secondary electron bombardment to the substrate.

た。

我々はこの高エネルギー粒子が先に報告したスパッタ時にターゲット陰極端から放出される2次電子と考え^{4,5)}, Fig. 4に示すようなAl板(厚さ1 mm)およびステンレスメッシュ(線径0.14 mm, 40メッシュ)で作ったシールド板(幅50 mm×26 mm)をターゲット陰極部に接地状態で挿入する方法, および基板付近に永久磁石を配置して基板中央付近に磁束密度0.03 T程度の磁界を印加しながら堆積する方法を試みた. スパッタガス圧0.93 Pa, スパッタ電流0.2 A一定とし, この方法により作製した有機EL素子の電圧-発光特性をFig. 5に, 電流-発光特性をFig. 6に示す. スパッタ電圧はシールド板の挿入により約8 V上昇して約330 Vとなった. Fig. 5, 6より明らかなようにメッシュシールドの挿入では顕著な発光特性の改善は認められなかったが, Alシールド板の挿入または基板付近への磁界の印加によって, 著しく発光特性が改善されることが明らかとなった. 特に発光効率の面では, 蒸着法で堆積した場合より良好な特性を持つ素子の実現できている点は注目すべきことである. Alシールド板の挿入や基板付近への磁界印加により素子の発光特性が改善されたのは, スパッタ中ターゲット端付近から放出される2次電子の基板への入射が抑制されたためであることを示唆している.

一方, メッシュシールドの挿入ではシールドでカバーした

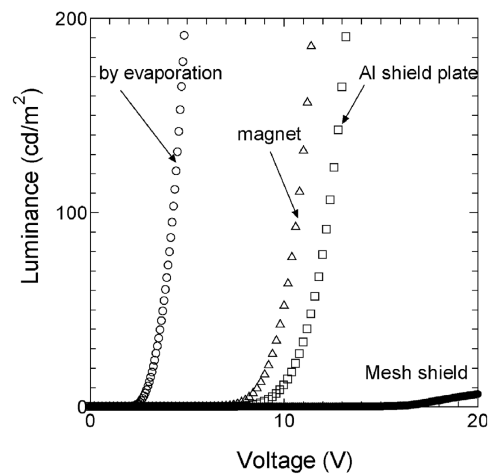


Fig. 5 Changes in the luminance-voltage characteristics of the OLED by the insertion of shield plate and application of substrate magnetic field in the deposition of top Al cathode film.

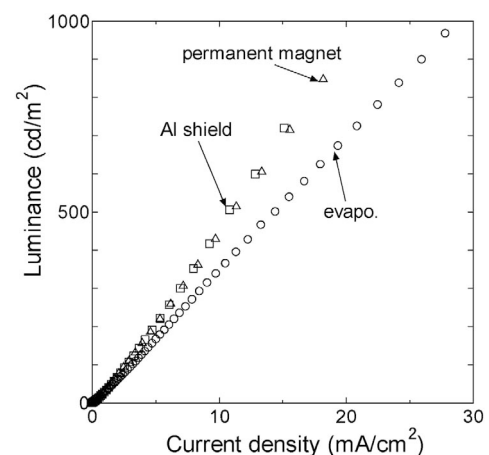


Fig. 6 Luminance-current characteristics of the OLED fabricated by the insertion of shield plate or application of substrate magnetic field in the deposition of Al cathode film.

部分のターゲット陰極にもメッシュの開口部を通り抜けたイオンが入射するため, その位置から放出される2次電子の一部はメッシュシールドの開口部を通り抜けて基板に達する

ことができるため、素子特性の改善が少なかったものと考えられる。しかし Al シールド板を挿入したスパッタ法で Al 陰極膜を作製した素子の発光開始電圧が蒸着法で作製した素子と比較して 3~4 V 程度高くなる原因については現在検討中である。

有機 EL 素子の上部 Al 電極膜からのキャリア注入特性を、Fig. 2(b)の素子を作製して評価した結果を Fig. 7 に示す。ここで上部 Al 電極膜は、スパッタガス圧 1 Pa、スパッタ電流 0.2 A の条件で作製した。図より明らかなようにシールド板の挿入によって電子注入特性は顕著に改善されることが分かる。この結果は先に説明したように、Al 陰極膜のスパッタ成膜時にターゲットから放出される 2 次電子による衝撃をできるだけ抑制することが重要であることを示唆している。Fig. 7 には、下部 Al 電極からのキャリア注入特性も参考のために示してある。これより上部電極より 80 nm 下にある下部 Al 電極からのキャリア注入開始電圧も、上部電極からの注入開始電圧より低いこと、2 次電子衝撃の抑制によって注入開始電圧は顕著に低下することが分かる。さらに基板に入

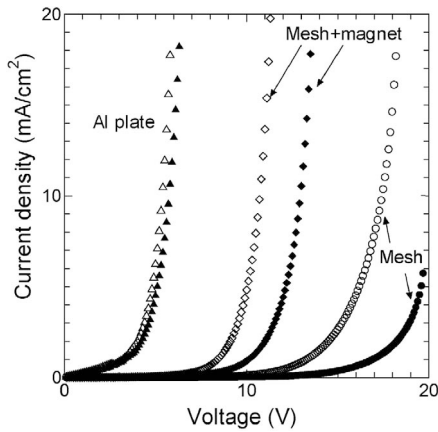


Fig. 7 Decrease in the electron injection voltages by the insertion of shield plate and permanent magnet in the deposition of upper Al electrode films. Open and closed symbols are the electron injection current from bottom Al electrode and upper Al electrode, respectively.

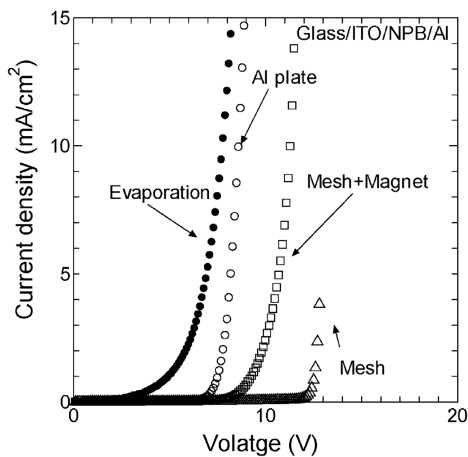


Fig. 8 Changes in hole injection current-voltage characteristics by the insertion of shield plate and permanent magnet in the deposition of upper Al electrode films.

射する 2 次電子は下部電極付近にも到達しており、下部電極からのキャリア注入特性も劣化させていることが分かる。

Fig. 2(c)の素子を用いて、シールド板挿入および基板磁界印加による ITO 陽極から NPB への正孔注入特性の変化を調べた結果を Fig. 8 に示す。これより、正孔注入電圧も Al シールド板の挿入や基板磁界の印加によって低下し、注入特性が改善されることが分かる。

3.2 Al 陰極成膜時のスパッタガス圧による変化

以下の素子作製では、高エネルギー電子の基板への入射を抑制するため、Al シールド板の挿入および磁界印加を行った状態で、Al 上部陰極膜の堆積を行った。

Fig. 9 に Al 電極成膜時のスパッタガス圧による発光特性の変化を、Fig. 10 に下部 ITO 陽極からの正孔注入特性の変化を示す。これより明らかなように、発光特性はスパッタガス圧 0.8 Pa 付近で作製した場合に最も低電圧で発光し、それより高くても低くても発光電圧が増加すること、特に 2.1 Pa 以上で Al 上部陰極膜を堆積すると発光開始電圧が 20 V 以上になってしまうことが分かる。正孔注入特性 (Fig. 10)

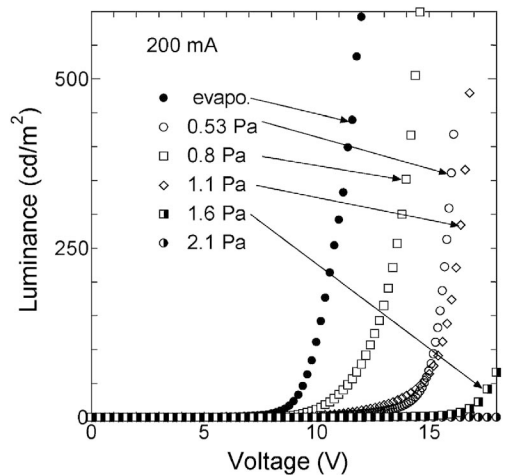


Fig. 9 Changes in the luminance-voltage characteristics of the OLED with the sputtering gas pressure in the sputter-deposition of Al electrode films.

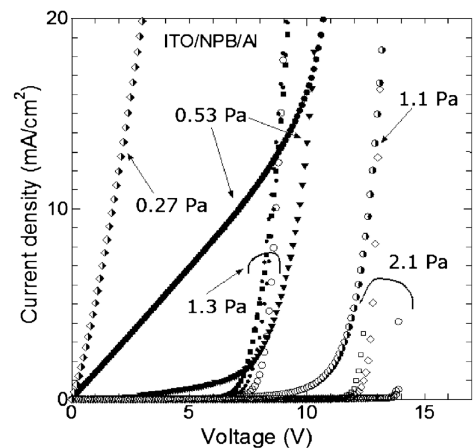


Fig. 10 Changes in the hole injection current-voltage characteristics from ITO anode by the deposition of upper Al electrode films at various sputtering gas pressure.

からは、スパッタガス圧0.53 Pa以下で上部Al電極膜を作製すると、ITO陽極からの漏れ電流が極めて大きくなり、素子特性を劣化させること、さらに1.1-1.3 Pa付近のスパッタガス圧で堆積した場合に最も注入開始電圧が低くなり、2.1 Paまでガス圧を上げると注入開始電圧は反対に増加することが分かる。低ガス圧領域での成膜によって漏れ電流が増加するのは、高いエネルギーでスパッタ放出されたスパッタ粒子が、エネルギーを失うことなく基板に入射するために有機膜中に欠陥を生成するためと考えられる¹¹⁻¹⁴⁾が、2.1 Pa以上の高ガス圧の条件下で下部電極のITO陽極からの注入障壁が増加する原因については現在検討中である。

これまでのところ上部Al陰極膜をスパッタ法で成膜した場合には、蒸着法で堆積した場合に比較してやや高い電圧で動作するものしか得られていないものの、注入電流に対する発光効率の面から見るとFig. 11に示すように最適ガス圧でスパッタ成膜した場合の方が蒸着法で作製した素子よりも良好な特性を示している。スパッタ法で成膜した場合に蒸着法に比較してキャリア注入障壁が増す原因については今後の課

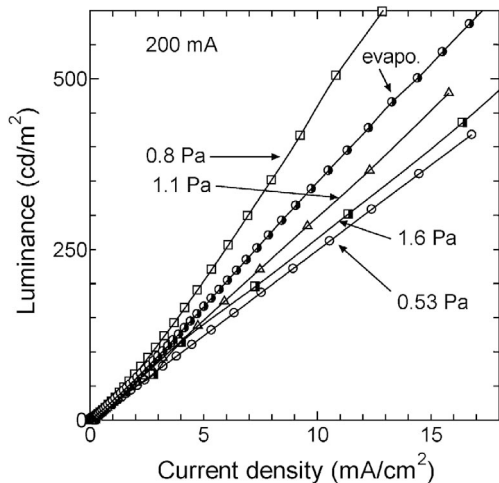


Fig. 11 Luminance-current characteristics of the OLED with Al electrode films deposited at various sputtering gas pressure.

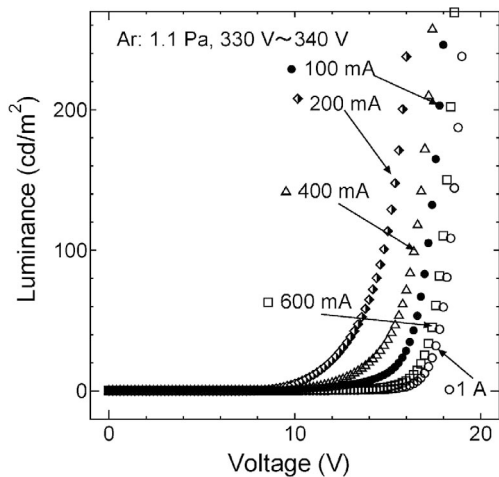


Fig. 12 Luminance-voltage characteristics of the OLED with Al electrode films deposited at various sputtering current.

題である。

成膜中のスパッタ電流を変化させて作製したEL素子の発光特性の変化をFig. 12に示す。これより明らかなように、スパッタ電流200 mA付近で発光開始電圧は最小となり、200 mAから増加させると発光開始電圧は短調に増加することが分かる。これらの素子の電流-発光特性をFig. 13に示す。注入電流に対する発光効率はスパッタ電流が減少するにつれて改善される傾向にあることが分かる。このことは良好な発光特性の素子を作製するためにはプラズマフリーの成膜が重要であることを示唆している。

3.3 網マスクによる検討

Fig. 14に示すような網マスクを基板付近に挿入して0.8 PaでAl上部電極膜を作製することを試みた(マスクの影の部分には高エネルギー粒子や荷電粒子の入射、真空紫外光の入射が抑制されることが期待できる)。その結果、Fig. 14の写真に示すように網マスクを挿入すると、網の影になっている部分がより低い電圧で発光することが明らかになった。この結果は、影の部分でより低いキャリア注入障壁で動作する素子を実現されていることを示している。このような条件を実現できればスパッタ法でも蒸着法と同等な動作特性を持つ素子の作製が可能であると考えられる。影の部分で低電圧動作が実現される原因としては、① 高エネルギー粒子の入射、② 荷電粒子の入射、③ 真空紫外光の入射、等が考えられる

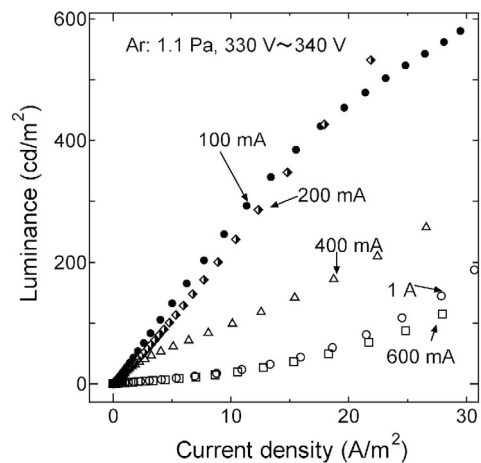


Fig. 13 Luminance-current characteristics of the OLED with Al electrode films deposited at various sputtering current.

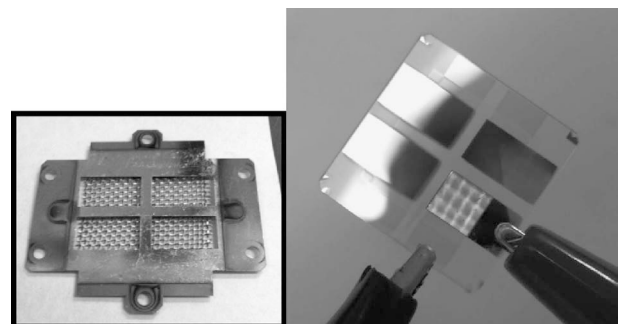


Fig. 14 Photographs of a mesh mask inserted near substrate and light-emission from the OLED fabricated using the mask.

が、主因を明らかにするにはさらなる検討が必要である。

4. 結 論

本論文では、有機 EL 素子用の上部電極膜を作製するための低ダメージスパッタ成膜法の検討を行い、以下の結果を得た。

(1) 対向ターゲット式スパッタ源を用いた有機 EL 素子の上部電極膜の作製でも、ターゲット端部から放出される高エネルギー二次電子の基板への入射をシールド板の挿入や基板付近への磁界印加により取り除くことが必要で、これにより有機 EL 素子の動作特性を顕著に改善できた。

(2) Al 陰極膜の作製においては、0.53 Pa 以上の低ガス圧領域で上部電極膜をスパッタ成膜すると、漏れ電流の多い素子が形成された。一方、2.1 Pa 以上の高ガス圧領域で成膜した場合も、動作電圧の高い素子となってしまった。低動作電圧で発光効率の良い素子を作製するためには電極膜を0.8 Pa 前後のスパッタガス圧で、スパッタ電流200 mA 以下の条件で作製することが必要であった。

(3) 上記スパッタ条件で作製した有機 EL 素子の動作電圧は、蒸着法で作製した素子に比較して3 V程度高いものの、注入電流に対する発光効率は良好であった。

(4) 上記最適成膜条件において Al 上部陰極膜の作製する時に網マスクを基板表面付近に挿入して電極膜を作製すると、網の影になった部分がより低い電圧で発光した。この原因についてはさらなる検討が必要である。

これらの結果より、Al 上部陰極膜の作製においては、基板に入射する高エネルギー電子や高エネルギースパッタ粒子を抑制するとともに、網マスクを基板付近に挿入して影にな

る部分を作ることができればスパッタ法でも蒸着法と遜色のない低電圧動作素子の作製が可能であることが分かった。

〔文 献〕

- 1) G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest and M. E. Thompson: Appl. Phys. Lett., **68** (1996) 2606.
- 2) B. J. Chen, X. W. Sun and S. C. Tan: Optics Exp., **13**(2005) 937.
- 3) Y. Onai, T. Uchida, Y. Kasahara, K. Ichikawa and Y. Hoshi: Thin Solid Films, **516** (2008) 5911.
- 4) H. Lei, K. Ichikawa, M. Wang, Y. Hoshi, T. Uchida and Y. Sawada: IEIEC Tran. Electron. E., **91-C** (2008) 1658.
- 5) H. Lei, K. Ichikawa, Y. Hoshi, M. Wang, Y. Sawada and T. Uchida: Transactions of Materials Research Society of Japan, **34** (2009) 321.
- 6) H. Lei, Y. Hoshi, M. Wang, T. Uchida, S. Kobayashi and Y. Sawada: Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) 042103.
- 7) T. H. Gil, C. May, S. Scholz, S. Tranke, M. Toerker, H. Lakner, K. Leo and S. Keller: Organic Electronics, **11** (2010) 322.
- 8) Y. J. Lee, J. H. Kim, J. N. Jang, I. H. Yang, S. N. Kwon, M. P. Hong, D. C. Kim, K. S. Oh, S. J. Yoo, B. J. Lee and W. -G Jang: Thin Solid Films, **517** (2009) 4019.
- 9) D. -H. Kim, D. -W. Kim, K. -S. Kim, H. -Jin Kim, J. -S. Moon, M. -P. Hong, B. -S. Kim, J. -H. Shin, Y. -M. Kim, K. -K. Song and S. -S. Shin: Jpn. J. Appl. Phys., **47** (2008) 5672.
- 10) H. Chen, C. Qiu, M. Wong and H. S. Kwok: IEEE Electron Device Letters, **24** (2003) 315.
- 11) S. M. Rossmagel: J. Vac. Sci. Technol. A, **7** (1989) 1025.
- 12) J. J. Cuomo, R. J. Gambino, J. M. E. Harper, J. D. Kuptsis and J. C. Webber: J. Vac. Sci. Technol., **15** (1978) 281.
- 13) R. S. Robinson: J. Vac. Sci. Technol., **16** (1979) 185.
- 14) K. Tominaga, M. Chong and Y. Shintani: J. Vac. Sci. Technol. A, **12** (1994) 1435.