The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	有機デバイス用薄膜電極堆積技術に関する研究
Author(s)	山田, 実
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/24880
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

有機デバイス用薄膜電極堆積技術に関する研究

博士論文（工学）提出先

大阪大学大学院　基礎工学研究科

２０１１年３月

山田　実

目次

要旨…… 3

第 1 章　有機デバイス製造における薄膜堆積技術とその問題点、
および本研究の目的…… 5

１．諸言…… 5
２．真空プロセスによる薄膜製造と応用…… 5
３．有機デバイス…… 7
　３－１．有機ＥＬ素子…… 7
　３－２．有機ＥＬディスプレイ…… 8
　３－３．有機ＥＬ照明…… 10
　３－４．有機太陽電池…… 12
　３－５．有機ＴＦＴ…… 12
４．有機素子上への真空プロセスによる電極薄膜作製と問題点…… 13
　４－１．有機素子への電極作製法…… 13
　４－２．電極作製時における有機層へのダメージ…… 14
５．EB蒸着…… 15
６．マグネトロンスパッタ…… 17
７．電極材料…… 19
８．本研究の概要…… 20
９．結言…… 21

第２章　EB 蒸着法による Al 薄膜成膜中の有機 EL 層への
ダメージ低減…… 23

１．緒言…… 23
２．実験…… 24
３．結果と考察…… 31
　３－１．基板に入射する反射電子の低減…… 31
　３－２．基板へ入射する X 線量の低減…… 32
　３－３．低加速電圧での Al の EB 蒸着高速化…… 35
　３－４．30 mSv レベルの X 線量によって Alq_3 層と
　　OLED に入るダメージ…… 37

３－５．ホスト/ドープ型の発光材料を用いた OLED への
ダメージ評価…… 40
４．結言…… 43

第３章　EB 蒸着の大面積基板への適用…… 45

１．諸言…… 45
２．EB 蒸着源２基による成膜速度コントロール…… 46
３．膜厚分布シミュレーション…… 48
４．大面積基板への対応…… 53
５．ロールツーロール走行成膜への対応…… 55
６．有機材料蒸着装置とのシステム化…… 58
７．結言…… 59

**第４章　RF マグネトロンスパッタ法による AZO 薄膜成膜中の
有機 EL 層へのダメージ低減…… 61**

１．緒言…… 61
２．実験…… 62
３．結果と考察…… 65
３－１．AZO 成膜条件の最適化…… 65
３－２．有機層へのダメージ…… 71
３－３．磁場強化、及びグリッド電極挿入による
ダメージの低減…… 77
４．有機 EL 層上への AZO スパッタ成膜時大気暴露の影響…… 80
５．結言…… 85

第５章　総括…… 87

発表論文リスト…… 91

謝辞…… 92

要旨

本研究は、実用性の高い成膜方法であるEB（電子ビーム）蒸着法とマグネトロンスパッタ法を使用し、有機EL（electroluminescence）素子や有機太陽電池等の有機デバイスの有機層上に電極を形成する場合のダメージ低減手法の確立を目的としたものであり、次のような研究成果を上げた。

１．EB蒸着による有機EL素子のAl電極成膜において、ダメージ因子を明確にしたうえでダメージの低減を図り、実用レベルの成膜速度と素子性能を得ることができた。また、高速、低ダメージのマルチEB蒸着システムを構築することにより、静止基板、走行フィルム基板の両方に対し、実用レベルのAl高速成膜が可能であることを示した。

（１）X 線量低減のために EB の加速電圧を下げ、反射電子量低減のためにルツボ周り磁場の最適化と反射電子トラップの設置を行い、さらに高蒸着速度を維持させるために C ハースライナーと Ta リフレクタを用いて Cu ルツボの断熱性を改善することにより、ダメージを顕著に低減することができた。

（２）改良型 EB を使用することにより、8 nm/s の成膜速度にて 150 nm-厚の Al を蒸着する間に基板へ照射される X 線量を、600 mSv から 30 mSv 以下へと大幅に低減させることができた。

（３）改良型 EB にて Al を蒸着し作製した OLED の EL 特性は、抵抗加熱にて作製したものとほぼ同等であったが、EB による Al の蒸着速度は、抵抗加熱による蒸着速度の約 8 倍を得ることができた。

（４）EB による Al 蒸着は、抵抗加熱蒸着の場合と比べて蒸着時の基板温度上昇を抑制できることがわかった。

（５）加速電圧 1.7 kV、エミッション電流 240 mA の標準条件において、PI（Proportional-Integral）制御パラメータを最適化することにより、EB 蒸着源２基間の Al 成膜速度のばらつき、及び各 EB の成膜速度の時間変動値を±1%以下に制御することができた。この結果より、静止成膜の場合はもちろん、ロールツーロール走行成膜の場合でも、膜厚変動の小さい安定した成膜を行える目処を得た。

（６）膜厚分布シミュレーションを使用し、730×920 mm 静止基板に４基の EB 蒸着源で標準条件にて蒸着した場合の計算結果として、実用的な膜厚均一性±9%と成膜速度 4 nm/s を得た。

（７）膜厚分布シミュレーションを使用し、500 mm 幅ロールツーロール走行基板に３基の EB 蒸着源で標準条件にて蒸着した場合の計算結果として、実用的な膜厚分布±9%と成膜速度 30 nm/s（基板静止の場合）を得た。

２．マグネトロンスパッタによる有機層上へのAZO（Al添加ZnO）透明電極成膜において、ダメージ因子を明確にしたうえでダメージの低減を図り、その方向性を示すことができた。

（１）カソード磁場を標準の 0.02 T から 0.1 T に強化し、Ar ガス圧を 0.6 Pa まで下げ、RF パワーを 350 W まで増加させることにより、実用的な成膜速度 50 nm/min、体積抵抗率 1.1×10^{-3} Ω･cm、光透過率 90%以上の特性を得た。

（２）AZO スパッタ成膜時の Alq_3 層へのダメージは、カソード磁場を標準の 0.02 T から 0.1 T に強化し、ターゲット、基板間へのグリッド電極挿入（接地電位）により改善することができた。

（３）カソード磁場のさらなる強化やグリッド電位を変化させる等の手法により、さらなるダメージ低減の目処を得た。

（４）AZO プリスパッタ後に大気暴露し、その後スパッタを行うと、PL 強度が顕著に回復するという現象を見出した。その原因は、AZO 層に発生した皺に起因する励起光の干渉効果による可能性が高いことを明らかにした。

第 1 章　有機デバイス製造における薄膜堆積技術とその問題点、および本研究の目的

１．諸言

近年，有機材料を用いた電子・光デバイスの研究開発が活発化している。これは、環境、資源問題などが深刻となり、地球環境にやさしい科学技術が求められていることと関係している。我々の暮らしは、特に情報処理やエネルギーなどのハイテク分野においては、シリコンや金属などの無機材料・デバイスで支えられているが、徐々に有機材料・デバイスの占める割合も増加している。材料・デバイスに軽さ、柔軟性、個性、やさしさ、超高集積度などが求められる時代には、分子自身が機能を持ち、自然界となじむ有機化合物がマッチしているからである。

有機化合物（分子）の最大の特徴は機能と構造の多様性であるが、単分子ではほとんど機能しないので、何らかの形で分子を集めて組織化することが必要である。有機分子がうまく組み合わされて有用な働きをするものが有機デバイスであり、今世紀に入り、有機 EL（electroluminescence）をはじめ，有機太陽電池、有機 TFT（thin film transistor）など，さまざまな有機デバイスが研究開発されている[1, 2, 3]。

このような有機デバイスの多くは機能性薄膜の積層で構成されている。このため、薄膜の成膜技術が有機デバイス製造プロセスの中でのコア技術の一つとなっている。

２．真空プロセスによる薄膜製造と応用

薄膜の成膜方法は、主に真空中で成膜するドライプロセス（真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング、CVD（ Chemical Vapour Deposition）等）と、液体を使用して成膜するウェットプロセス（スピンコート、めっき法、ゾル - ゲル法、インクジェット塗布法等）に大分類される。

真空成膜プロセスを使用すると、nmオーダーの高純度の成膜が可能であるが、真空チャンバーや真空ポンプ等が必要になるため装置コストが高くなる。一方、ウェットプロセスはμmオーダー以上の成膜に限られるが、大気圧下での成膜が可能なため装置コストが安く、大面積成膜に向いている。

真空成膜プロセスは、Fig. 1-1のように分類される。

真空成膜プロセスは、まずPVD（Physical Vapour Deposition）と、CVDに分類される。

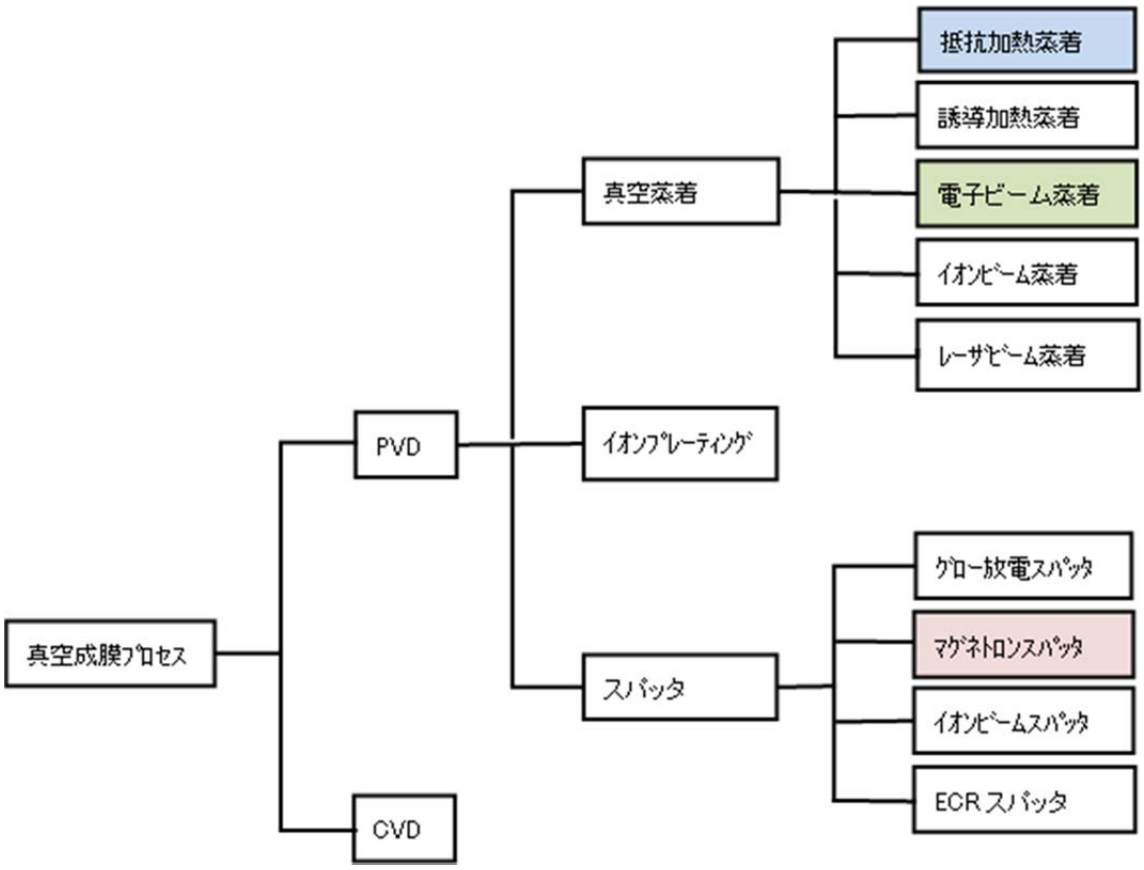


Fig. 1-1　ドライプロセスの分類

PVDは物理的手法により成膜する方法、CVDは化学反応を利用して成膜する方法である。本研究の対象である金属、及び透明酸化物の成膜には主にPVDが使用される。PVDはさらに、真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタに分類される。

真空蒸着は、材料を加熱させ蒸発させて基板に付着させる方法であり、基板に照射される粒子のエネルギーは0.1 eVオーダーと低い。その加熱方法には、抵抗加熱、誘導加熱、EB照射、イオンビーム照射、レーザビーム照射等がある。この中でEB蒸着は蒸着速度が大きく、且つ速度コントロール性も良いことから、プラスチックフィルムのバリア膜や光学薄膜分野で多用されている。詳細については後述する。

イオンプレーティングは、加熱して発生した蒸気をイオン化させ、基板に負の電位を与えることにより、蒸気を基板に引き寄せて成膜する方法である。基板に照射される粒子のエネルギーが数十 eVと真空蒸着よりも高いため膜の密着性は良いが、基板へダメージが入りやすくなる。

一方、スパッタはAr等の不活性ガスをイオン化させて負の高電圧を印加したターゲット材料に引き込み衝突させ、はじき出された材料を基板に成膜する方法である。この方式は、真空蒸着に比べ、基板に照射される粒子のエネルギーが数十 eVと高いため膜の密着性は良いが、基板へプラズマ起因のダメージが入りやすくなる。ただ、透明電極の成膜には主にスパッタが使用される。これは、透明電極材料が合金なので、材料を蒸発させて成膜する方法では元素によって蒸気圧が異なり、基板に付着する材料の組成が変化しやすいからである。

スパッタにはグロー放電を利用するグロー放電スパッタ、グロー放電に磁場を印加しイオン化を促進することにより成膜速度のアップを図ったマグネトロンスパッタ、イオンビームを生成し材料に衝突させるイオンビームスパッタ、ECR（Electron Cyclotron Resonance）を利用してイオン化率を高め、比較的低エネルギーで成膜できるECRスパッタ等がある。グロー放電スパッタとマグネトロンスパッタは大面積基板への成膜に向いており、マグネトロンスパッタのほうが成膜速度が大きい。詳細については後述する。

３．有機デバイス

３－１．有機ＥＬ素子

有機デバイスの中で、最も実用化の進んでいるデバイスは有機 EL 素子である。現在もっともよく用いられている有機 EL 積層機能分離型デバイス発光素子は 1987 年に米イーストマン・コダック社の鄧青雲（Ching Wang Tang）、スティーヴン・ヴァン=スライク（Steven A. Van Slyke）らによって発明された[4]。

ここで、有機 EL 素子の発光原理について簡単に説明しておく。陰極、陽極間に電圧をかけることにより各々から電子と正孔を注入する。注入された電子と正孔がそれぞれの電子輸送層・正孔輸送層を通過し、発光層で結合する。結合によるエネルギーで発光層の発光材料が励起される。その励起状態から再び基底状態に戻る際に光を発生する。励起状態（一重項）からそのまま基底状態に戻る発光が蛍光であり、一重項状態からややエネルギー準位の低い三重項状態を経由し基底状態に戻る際の発光が燐光である。励起しても光に上手く利用できないエネルギーは無放射失活（熱失活）する。電極にはアルミニウム、銀・マグネシウム合金、カルシウム等の金属薄膜や、ITO（Indium Tin Oxide）と呼ばれる酸化インジウム錫、ZnO(酸化亜鉛)系などの透明な金属薄膜を使う。発生した光は、透明電極と基板（ガラス板やプラスチック板など）を透過し、外へ取り出される。このような原理で発光する有機 EL 素子の主なアプリケーションは、ディスプレイと照明である。

３－２．有機ＥＬディスプレイ

Fig. 1-2 は、ディスプレイ用アクティブマトリクス有機 EL 素子の断面構造を模式的に示したものである。光の取り出し方により、２方式に分類される。まず、ボトムエミッション方式は、基板上に TFT、透明電極（アノード）、有機 EL 層、金属電極（カソード）の順に成膜し、光をボトムの基板側から取り出す方式である。この方式は、有機 EL 層にダメージの入りにくい真空蒸着法にて金属電極層を成膜できる反面、TFT 層がシャドーとなるため、光の取出し面積が狭くなり、光取出し効率が悪くなる。一方、トップエミッション方式は、基板上に TFT、金属電極（アノード）有 EL 層、透明電極（カソード）の順に成膜し、光をトップの透明電極側から取り出す方式である。この方式は、有機 EL 層にダメージの入りやすいスパッタ法にて透明電極層を成膜しなければならない反面、TFT 層がないため、光の取出し面積が広くなり、光取出し効率が良くなる。現在は、光取出し効率の良いトップエミッション方式の実用化に向けた研究開発が進められている。この中で、有機 EL 層上への低ダメージ成膜が重要課題の一つに位置付けられている。

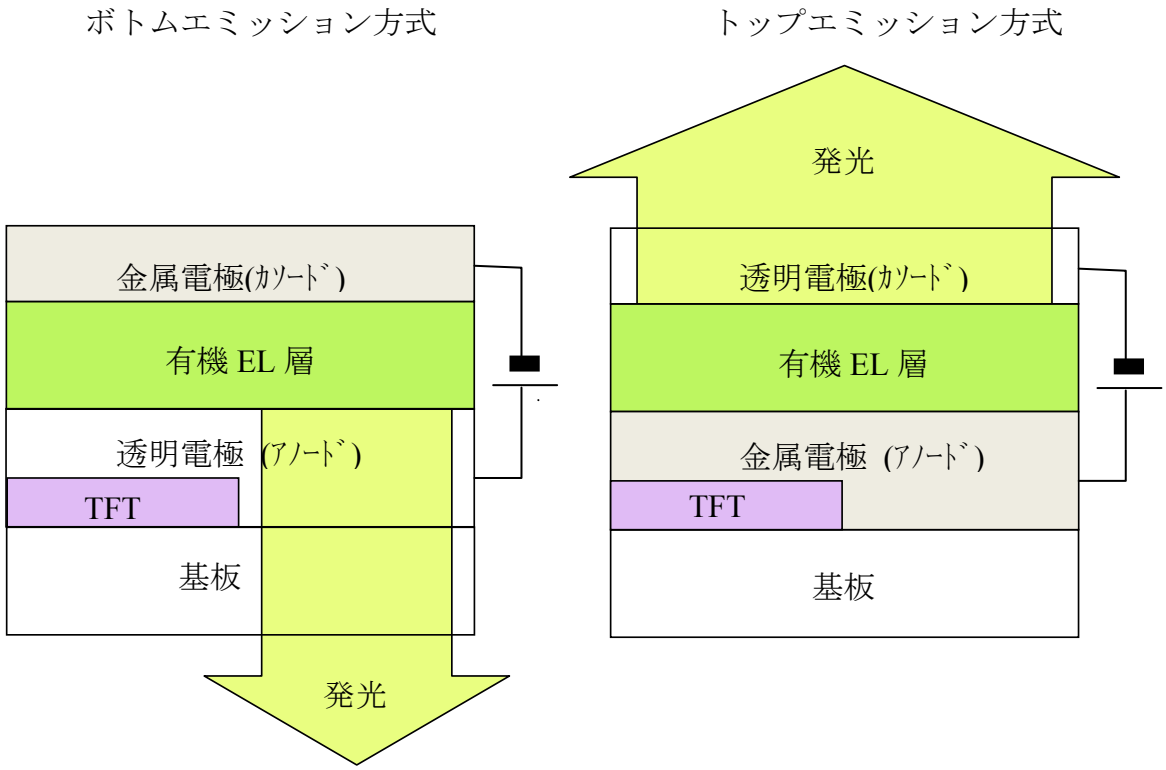


Fig. 1-2　ディスプレイ用アクティブマトリクス有機 EL 素子の断面構造

有機ＥＬディスプレイは、現在ディスプレイの主流となっている液晶ディスプレイ（LCD）と比較すると次のような特長を有している。

<有機ＥＬディスプレイの特長>
・薄型、軽量（自発光であるため LCD のようなバックライトが不用）
・低消費電力でありながら高輝度が得られる
・視認性が良い（視野角が広い、高コントラスト、鮮明画像）
・応答速度が速い
・温度範囲が広く、低温でも動作可能

有機ＥＬディスプレイは、このように多くの優れた特長を有しているが、現状、RGB 塗り分けに関して、大画面化に対応する製造技術が確立されておらず高コストとなるため、画面サイズの小さい携帯電話やスマートフォン等の小型モバイル機器のディスプレイを中心に、液晶からの置換が進んでいる。Fig. 1-3 にその一例を示す[5]。

Fig. 1-3　SAMSUNG mobile（キャリア：NTT docomo）のスマートフォン

このように、有機 EL ディスプレイ市場は小型のディスプレイから拡大が始まり、数年後には大型ディスプレイへと展開していくと見込まれている。その市場予測を Fig. 1-4 に示す[6]。

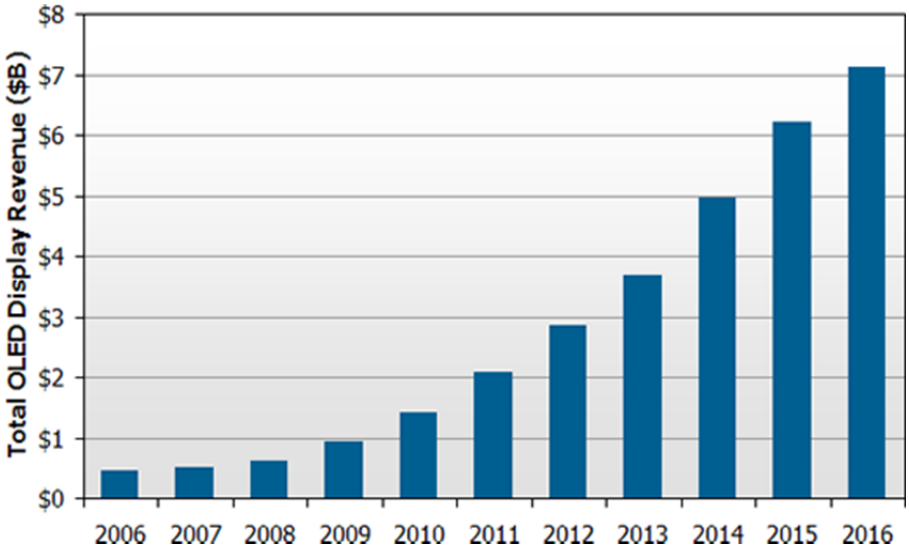


Fig. 1-4　有機 EL ディスプレイの市場予測

３－３．有機ＥＬ照明

もう一つの有望なアプリケーションとして考えられている有機 EL 照明は、実用化に向けての開発が着々と進められている。素子の断面構造を Fig. 1-5 に示す。

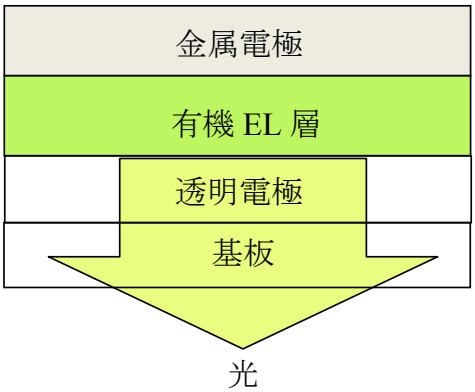


Fig. 1-5　有機 EL 照明用素子の断面構造

有機 EL 照明は、ディスプレイのように RGB に塗り分ける必要がなく、且つ

画素駆動用の TFT 回路も不要なことから製造プロセスが簡単となり、企業にとって参入しやすい状況にある。有機 EL 照明を他の方式と比較すると、次の Fig. 1-6 ような特長を有している[7]。

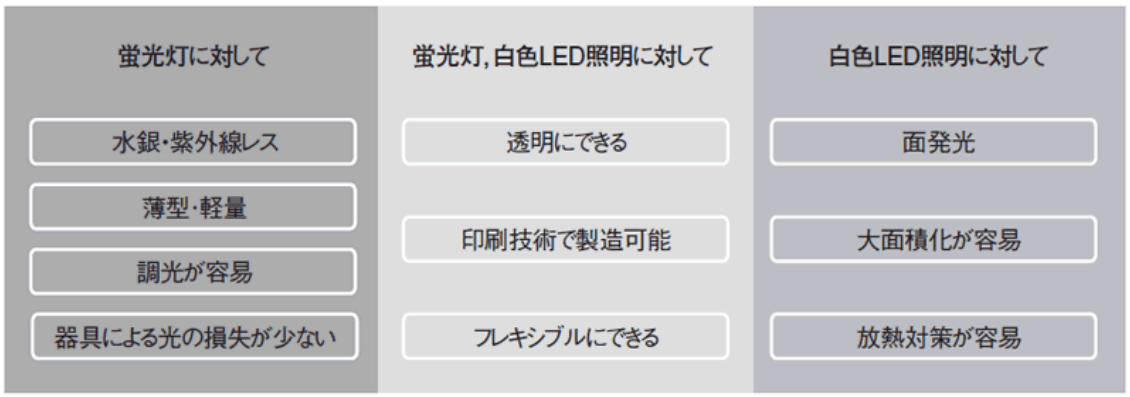


Fig. 1-6　有機 EL 照明の特長

このように、有機 EL 照明は蛍光灯や LED 照明に対して多くの優れた特長を有しているが、現状製造コストが高く、他方式に対する競争力が得られるのは数年先とみられている。また LED とは用途が異なるため、住み分けとなりそうである。Fig. 1-7 に有機 EL 照明の市場予測を示す[8]。

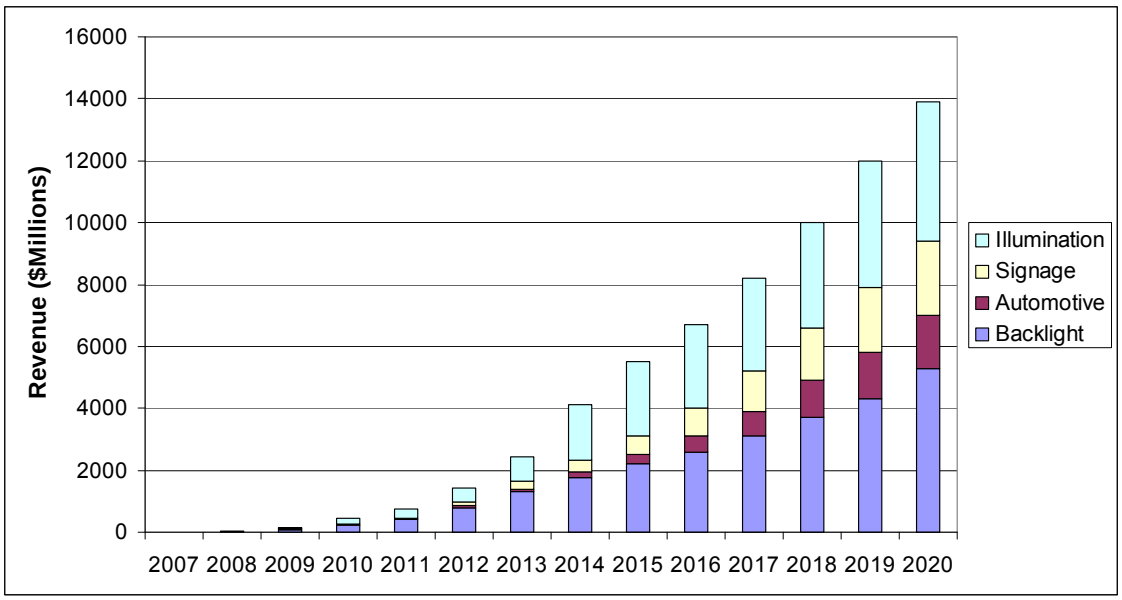


Fig. 1-7　有機 EL 照明の市場予測

３－４．有機太陽電池

近年、資源、環境問題の観点から太陽電池の市場が急速に拡大している。太陽エネルギーは枯渇の心配がなく、CO_2を排出しない自然エネルギーとして注目されており、現在、太陽電池の高効率化、コストダウン、軽量化等に向けての研究開発が活発に進められている。現在は Si 系太陽電池が主流であるが、コストダウン、軽量化等の面で薄膜系太陽電池や有機太陽電池が将来有望視されている。その中でも有機薄膜太陽電池は、Fig. 1-8 に示すように、有機 EL とその素子構成が類似しており、有機 EL 素子の製造技術を一部使用できること、及びフィルム基板上に大面積成膜できることから、低コスト化、軽量化が期待されている[9]。

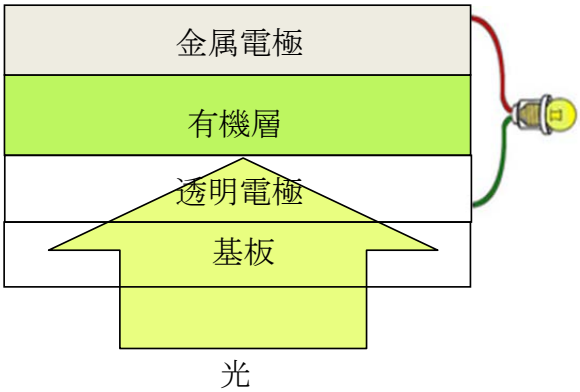


Fig. 1-8　有機薄膜太陽電池用素子の断面構造

３－５．有機ＴＦＴ

現在、ディスプレイ用の TFT には、主に Si 系の半導体材料が使用されているが、その成膜プロセス温度が 200 ℃以上と高温なため、ガラス基板しか使えないのが現状である。一方、有機 TFT はその成膜プロセス温度が 200 ℃以下と低く、プラスチックフィルム上への成膜が可能となるため、デバイスの軽量化、ローコスト化に向けての有機 TFT の研究開発が活発に進められている[10]。

Fig. 1-9 はトップコンタクト構造の有機 TFT を模式的に示したものである。ペンタセンに代表される有機半導体上に、ソース、ドレイン電極が形成される。

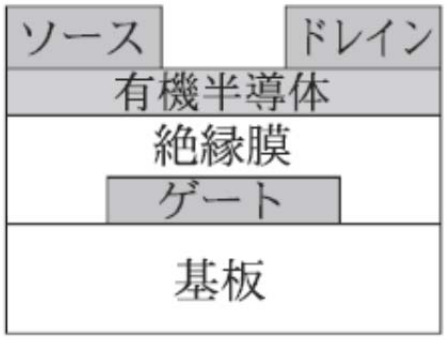


Fig. 1-9　トップコンタクト構造の有機 TFT

４．有機素子上への真空プロセスによる電極薄膜作製と問題点

４－１．有機素子への電極作製法

以上のように、有機 EL、有機太陽電池、有機 TFT 共に次世代の有機デバイスとして期待されているため、これらデバイス製造のための成膜プロセスの確立が重要課題の一つに位置付けられている。これらデバイスに共通するのは、有機層の両側に、電荷を輸送するための電極層が形成されることである。これらの成膜方法には、前述のようにドライ（真空）プロセスとウェット（塗布）プロセスがある。有機素子の作製には、用途に応じて両プロセスが使用されているが、その中で、上記デバイスの成膜プロセスには、主にドライプロセスが使われている。これは、現状のウェットプロセスでは、各機能性膜の膜性能が要求仕様に達しないからである。

例えば有機デバイスの製造プロセスにおける成膜技術として、現状の有機EL製造において採用されている方法は以下の通りである。

（１）有機層の成膜

主に真空蒸着が使用されている。塗布法等のウェットプロセスの開発も進められているが、成膜後、素子の特性に悪影響を及ぼす水分や酸素を完全に除去しきれないことと、有機各層の機能を最大限に発揮させることのできる膜厚（nmオーダー）に成膜することができない等の理由により、ウェットプロセスで製造したデバイスの発光特性が依然ドライプロセスで製造したデバイスに及ばない状況にある。

（２）電極層の成膜

透明電極の成膜には主にスパッタリング、金属電極の成膜には主に真空蒸着が使用されている。塗布法等のウェットプロセスの開発も進められているが、電極として最も重要な性能である抵抗率が、ドライプロセスで成膜した電極に及ばない状況である。

このような状況は、特に電極層の成膜において当分の間続くものとみられており、ドライプロセスの研究開発が続けられている。Table 1-1に製造プロセスへの適用状況をまとめる。

Table 1-1　有機層、電極層成膜方法の製造プロセスへの適用状況

有機層	電極層	製造プロセスへの適用状況
真空	真空	○
塗布	真空	△
真空	塗布	×
塗布	塗布	×

４－２．電極作製時における有機層へのダメージ

上述のように、有機デバイスの製造プロセスにおいては有機層上への電極層の真空成膜が不可避となっている。有機膜は無機膜と比較してダメージを受けやすいため、低ダメージの成膜技術が必要不可欠となっている。

ダメージの要因として

（１）分子の分解

（２）分子の部分的酸化

（３）結晶構造へのダメージ

（４）不純物の侵入

等が考えられている。

ダメージの有機膜物性への影響としては

（１）膜の力学的物性（もろさ）

（２）膜の光学的物性（不透明性、発光性材料の場合は、蛍光量子収率の低下、蛍光スペクトルの変化）

等が挙げられる。

有機素子特性への影響としては

（１）電荷移動度・キャリヤートラップ
（２）再結合速度
（３）発光特性（蛍光量子収率の低下、蛍光スペクトルの変化）
等が考えられる。

本研究では実用面を考慮し、有機層上への金属電極の成膜においてはEB蒸着法、透明電極の成膜においてはマグネトロンスパッタ法を使用した。電極成膜による有機層へのダメージ評価は、有機層の蛍光スペクトルと有機EL素子の発光特性を主な指標として行った。金属電極はスパッタでも成膜可能であるが、EB蒸着のほうが成膜速度が大きく、且つダメージが小さいため、EB蒸着で行った。

５．EB蒸着

EB蒸発源はEBを材料に照射することにより材料を加熱して蒸発させる蒸着源である。Fig. 1-10にEB蒸着源に使用される電子銃の原理を示す。フィラメントに負の高電圧（通常2～10 kV）を印加して放出された熱電子を加速し、磁場で軌道をコントロールして、るつぼ内の材料に照射させ加熱する。蒸発流をさけるため、電子ビームはルツボ面より下で発生させて磁場の中を通過させる。

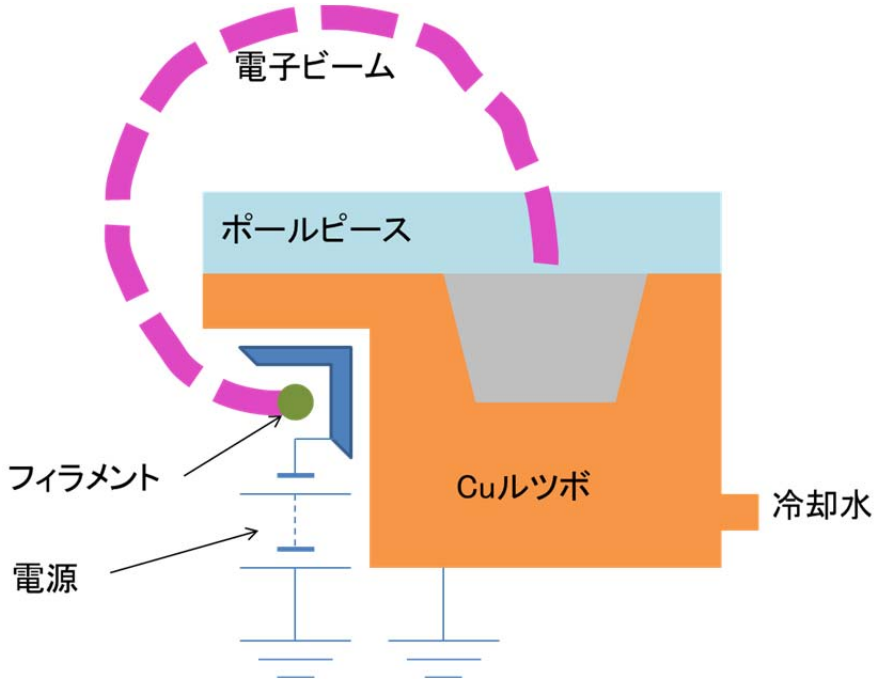


Fig. 1-10　EB蒸着源に使用される電子銃の原理

EB蒸着は抵抗加熱蒸着と比較すると、次のような特徴を有している。

<EB蒸着の特長>
・蒸着速度が大きい。
・蒸着速度のコントロールが容易（エミッション電流の制御による）。
・材料を直接加熱するため熱効率が良い。低消費電力、且つ基板温度が上がりにくい。
・高融点金属・合金・化合物などの蒸着が可能。
・ルツボからの汚染が少ない。
・蒸着源の寿命が長い。

EB蒸着は、このように多くの長所を有しているが、Fig. 1-11に示すように[11]、電子ビームが試料に衝突する際発生するX線や反射電子等のダメージ因子が基板上の下地有機層やTFT素子に悪影響を及ぼすことがあるため、これまで有機EL素子や有機太陽電池のアプリケーションには主に抵抗加熱蒸着が使われてきた。本研究はEB蒸着において、これらダメージ因子を実用レベルまで低減させ、且つ大面積基板、及び走行フィルム基板への成膜手法を確立することを目的としている。

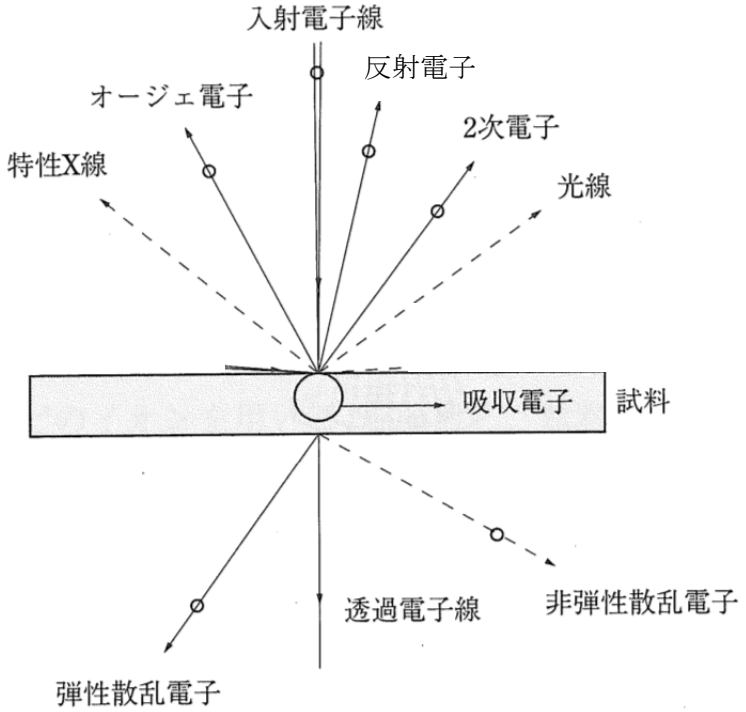


Fig. 1-11　電子ビーム（入射電子）衝突時の試料表面付近での現象

６．マグネトロンスパッタ

上述のように、マグネトロンスパッタは大面積基板への成膜に向いており、且つ高速成膜可能なことから、あらゆる産業の生産現場で使用されており、本研究でも透明電極の成膜にマグネトロンスパッタを使用している。Fig. 1-12はRFマグネトロンスパッタ装置の構造を模式的に示したものである。

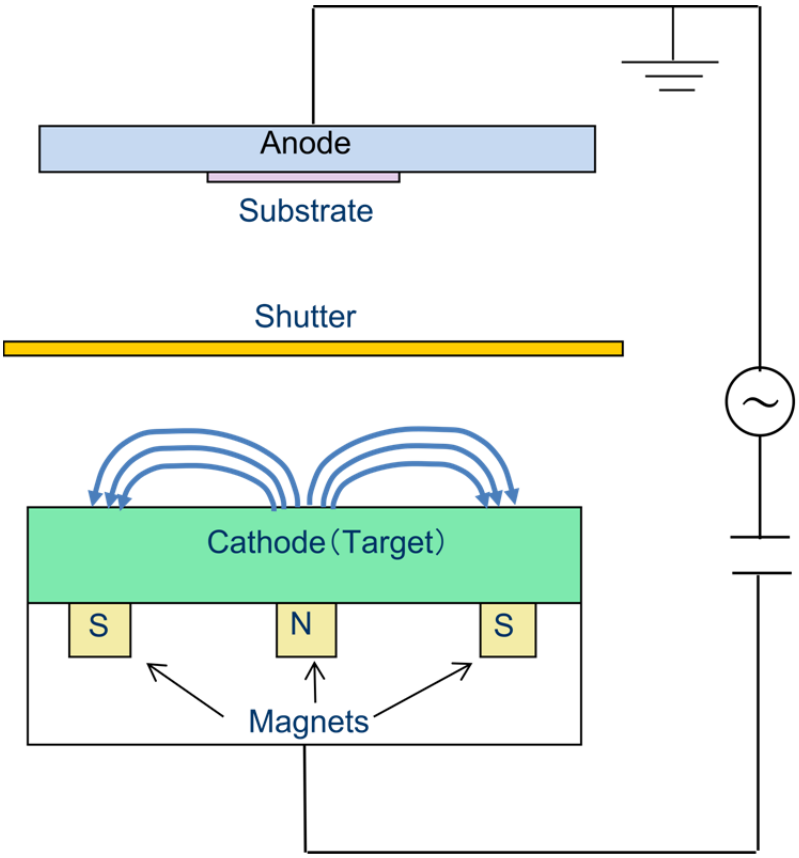


Fig. 1-12　RFマグネトロンスパッタ装置の構造

電極上に配置されたターゲット材料に、真空中でArイオンが衝突し、ターゲットの原子を飛び出させ、対向する基板上に付着させる。しかし、従来のグロー放電によって発生させたプラズマを利用するだけのスパッタ方式では、成膜速度が遅く、Fig. 1-13に示すように[12]、ターゲット表面から叩き出された2次電子（γ-電子）によって基板にダメージが入りやすいという問題があった。マグネトロンスパッタ法では、ターゲット表面に磁場を印加して、この2次電子をローレンツ力で捉えてサイクロイドまたはトロコイド運動させることによりArガス

とのイオン化衝突の頻度を増大させ、ターゲット付近に高密度プラズマを生成させることでダメージが低減し、成膜速度の高速化が可能になった。さらに、電子が磁場による束縛から逃れて基板に入射するまでにイオン化衝突による運動エネルギー低減が十分なされるために、高エネルギー電子の基板衝撃は起こらず、それに伴う基板へのダメージが抑制されるという利点もある。

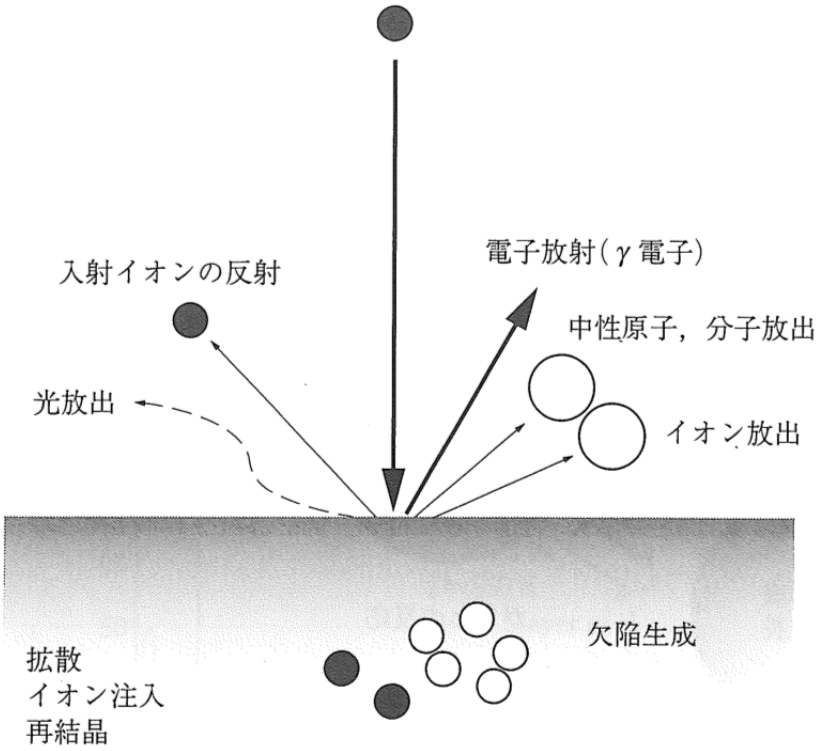


Fig. 1-13　Arイオン入射時のターゲット表面での現象

スパッタの放電方式は、一般的にDC放電とRF放電の2方式がある。DC放電の使用はターゲットが導電性材料の場合に限定される。ターゲットが絶縁性材料の場合、DC放電ではターゲット表面がチャージアップし放電が持続しない。現在実用化されている透明電極成膜プロセスで使われる放電方式はDC放電が主流である。これは、透明電極材料が導電性であり、DC放電のほうが装置が単純で制御性が良く、低コストだからである。一方、RF放電の場合、電力効率を高めるためRF電源とターゲットとの間にコイルとコンデンサーで構成されるインピーダンス整合回路を設置する必要があるため装置コストが高くなるが、RF放電ではプラズマ密度が高く、放電電圧が低くなるため結晶性が向上し、特性の良好な膜が得られる傾向にある。また、ターゲット材料が絶縁性の場合でも、RF 放

電ではターゲット表面にイオンと電子が交互に衝突するためチャージアップはみられず、放電は持続する。

以上のように、DC放電の方がコスト面と制御性において有利であるが、RF放電はプラズマ密度が高く放電電圧が低くなるため、ダメージ低減には有利であり、結晶性が向上し、特性の良好な膜が得られる。有機デバイスにおいては、ダメージが特に重要な問題となるため、本研究ではRF放電方式のマグネトロンスパッタを使用した。

マグネトロンスパッタはグロー放電スパッタと比較すると、次のような特徴を有している。

<マグネトロンスパッタの特徴>

・成膜速度が大きい。
・高真空での成膜が可能→高純度の成膜が可能。
・基板付近のプラズマ密度が低く、ダメージを受けにくい。
・ターゲットの減り方にムラができる。

このように、マグネトロンスパッタは比較的基板にダメージの入りにくい方式ではあるが、有機EL素子や有機太陽電池の製造プロセスにおいて有機層上に成膜を行う場合には、さらにプラズマによるダメージを低減しなければならない。本研究は、マグネトロンスパッタにおけるプラズマによるダメージのさらなる低減を目的として行われた。

７．電極材料

金属電極材料の候補として、Al、 Ag（+ Mg）、Au、Cu、Ca等が挙げられるが、その中で唯一、低抵抗、高反射、低コスト、蒸着のしやすさ、の４条件を兼ね備えているAlを選択した。

透明電極材料については現在主流のITO（Indium Tin Oxide）ではなく、ZnO系を選択した。これは、Inが希少金属であり高価なため、その代替材料の研究が盛んに行われており、その中で最も有望と考えられているのがZnO系材料だからである。また、既存の透明電極形成設備を、最小限の変更により使用できるのも大きな理由の一つである。

ZnO系透明電極材料で現状最も実用化に近い材料は、AZO（Al添加ZnO）とGZO（Ga添加ZnO）である。抵抗率と対環境耐久性能において、ITOには一歩及ばないものの、着実に改善されてきている。本研究では、GZOよりも低コストであるAZOを選択した。

８．本研究の概要

本研究は、実用性の高い成膜方法を使用し、有機EL素子や有機太陽電池等の有機デバイスの有機層上に電極を形成する場合のダメージ低減手法の確立を目的としたものであり、次のような研究成果を上げた。

（１）EB蒸着による有機EL素子のAl電極成膜において、ダメージ因子を明確にしたうえでダメージの低減を図り、実用レベルの成膜速度と素子性能を得ることができた。また、大面積基板、及び走行フィルム基板対応の目処を得た。

（２）マグネトロンスパッタによる有機層上へのAZO透明電極成膜において、ダメージ因子を明確にしたうえでダメージの低減を図り、その方向性を示すことができた。

本章に続き、これらの研究成果を各章に記した。

第２章では、EB蒸着におけるダメージの低減方法を説明し、その実験結果について記す。

第３章では、EB蒸着を大面積基板、及び走行フィルム基板へ適用するための手法を説明し、そのシミュレーション結果について記す。

第４章では、マグネトロンスパッタにおけるダメージの低減方法を説明し、その実験結果について記す。

第５章は総括であり、有機EL素子や有機太陽電池等の有機デバイスの有機層上に電極を形成する場合のダメージ低減方法とその結果をまとめ、残された課題と今後の研究の方向性について述べる。

９．結言

本章においては、有機デバイスの製造技術に関する研究開発の重要性について説明し、以下の結論を得た。

（１）近年，資源環境対策の観点から、地球環境にやさしい科学・技術が求められており、有機デバイス開発の重要度が増している。有機デバイスの多くは機能性薄膜の積層で構成されているため、薄膜の成膜技術が有機デバイス製造プロセスの中でのコア技術の一つとなっている。

（２）薄膜の成膜技術には、真空中で行うドライプロセスと、塗布法を始めとするウェットプロセスがあるが、有機デバイスの製造プロセスにおいては当面の間、ドライプロセスが主流とみる。

（３）代表的な有機デバイスに有機EL、有機太陽電池、及び有機TFTがあり、今後の市場拡大が見込まれる。

（４）有機デバイスの製造プロセスにおいては、有機層上への電極層の真空、且つ低ダメージの成膜技術が必要不可欠となる。

（５）実用面を考慮すると、金属電極の成膜においてはEB蒸着、透明電極の成膜においてはRFマグネトロンスパッタのブラッシュアップが重要課題であると判断し、本研究のテーマとした。

（６）金属電極材料には最も一般的に使用されているAlを、透明電極材料には資源問題からAZOを選択した。

References

[1] J. Shinar (Ed.), Organic Light-Emitting Devices: A Survey; Springer-Verlag New York, Inc., 2004.
[2] S.-S. Sun, N. S. Sariciftci (Ed.), Organic PhotoVoltanics: Mechinisms, Materials, and Devices; CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 2005.
[3] W.Brutting (Ed.), Physics of Organic Semiconductors; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2005.
[4] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 913.
[5] SAMSUNG mobile, http://jp.samsungmobile.com/pc/lineup/SC-02Bfeature.html
[6] Display Search Q2'09 Quarterly OLED Shipment and Forecast Report, http://www.displaysearch-japan.com/release/images/090716.png
[7] 日経エレクトロニクス 2008.11.3号
[8] OLED Lighting Market Dynamics; OIDA Reports (2008).
[9] 平本昌宏, 応用物理 77 (2008) 539.
[10] 八瀬清志, 応用物理 77 (2008) 56.
[11] 権田俊一監修、21 世紀版　薄膜作製応用ハンドブック、株式会社　エヌ・ティー・エス (2003) 27.
[12] 権田俊一監修、21 世紀版　薄膜作製応用ハンドブック、株式会社　エヌ・ティー・エス (2003) 307.

第２章　EB 蒸着法による Al 薄膜成膜中の有機 EL 層へのダメージ低減

１．緒言

EB 蒸着法は、抵抗加熱蒸着法と比べると、多種多様な材料を高速で成膜できる手法として、光学部品や包装材料等、様々な分野で使用されている[1, 2]。しかしながら、最近、次世代のデバイスとして注目されている OLED（有機 EL 素子）や有機太陽電池等の有機層上の成膜用途には、スパッタ蒸着法と同様に殆ど使用されていない。これは、有機層上へ直接スパッタ蒸着や EB 蒸着を行うと、有機層にダメージが入ってしまうからである。このダメージの主因子は、スパッタ中に発生するプラズマや、材料への EB 照射時に材料表面から発生する反射電子、及び X 線と考えられている。したがって有機層上へ EB 蒸着を行うためには、これらダメージ因子の低減が必要不可欠となり、課題克服のための研究が進められている[3]。

Al（アルミニウム）は有機デバイスの電極材料として一般的に用いられている[4]。現在、上述理由により有機層上への Al 成膜には主に蒸着速度の遅い抵抗加熱蒸着法が使用されている。Al 層と有機層の間に抵抗加熱蒸着法で薄い透明導電層を成膜し、Al 成膜時のダメージ因子から有機層を保護する方法も試みられているが[5]、電子の輸送性が悪くなるのと、成膜プロセスが増え、製造コストが上がるため、やむなく使用している。このような状況から、有機層上に低ダメージで Al を高速成膜する方法の確立が求められており、EB 蒸着法による有機層への Al 層の低ダメージ蒸着が、有機デバイス量産のための重要な研究課題となっている。また、有機 EL 層上への透明電極の低ダメージ成膜も、トップエミッション式 OLED の生産に重要な課題となっている[6]。それゆえ、有機層上への低ダメージ EB 蒸着技術の早期確立が望まれている次第である。

上述したように、EB 蒸着時の主なダメージ因子は反射電子、及び X 線と考えられている[7]。本論文で筆者らは、これらダメージ因子の低減方法として EB 加速電圧の低減効果、EB 源まわりの磁場の最適化、及び材料を投入するルツボの断熱構造改善に関し報告を行う。使用した有機 EL 材料は Alq_3（tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium）である。Alq_3 は、有機 EL 素子の ETL（電子輸送層）に良く使われるモデル材料である[8]。 Alq_3 層上に Al を EB 蒸着する前後において、Alq_3 の PL 強度[9]を測定し、抵抗加熱蒸着法と比較することによりダメージの評価を行った。さらに筆者らは、Alq_3 層を発光層とする一般的な有機 EL 素子に加え、ホスト/ドープ型の発光材料を用いた素子も作成し、その EL 特性の比較評価をおこなった。

２．実験

Al 層の成膜には日新技研製の NEG-06NF 型 EB ガンを搭載した EB 蒸着装置を使用した。Fig. 2-1 に NEG-06NF 型 EB ガンと従来の EB ガンを示す。

NEG-06NF 型 EB ガンは、ルツボ周りの磁場を最適化することにより、従来の EB ガンよりも基板へ入射する反射電子量を低減したタイプの EB ガンである。

EB 蒸着装置の概略図を Fig. 2-2 に示す。主排気の真空ポンプにはクライオポンプを使用し、10E-4 Pa にて蒸着を行った。

従来の EB 源は 2 kV 以上の加速電圧しか設定できない。これは、2 kV 未満においては EB のビームを絞り込むことが困難となり、且つ高いエミッション電流を確保できなくなるためである。したがって、通常 4～6 kV の加速電圧が使用されている。

筆者らと日新技研は、この EB 源に手を加え、1.5 kV 程度の低加速電圧下でもビームが拡がり難く、且つ高エミッション電流が確保できる低加速電圧対応 EB 蒸着源の共同開発に成功した。主な改造内容を以下に示す。

（１）電子のエミッティングエリアを拡大。

（２）電界レンズの最適化により、電子ビームの拡散を抑制。

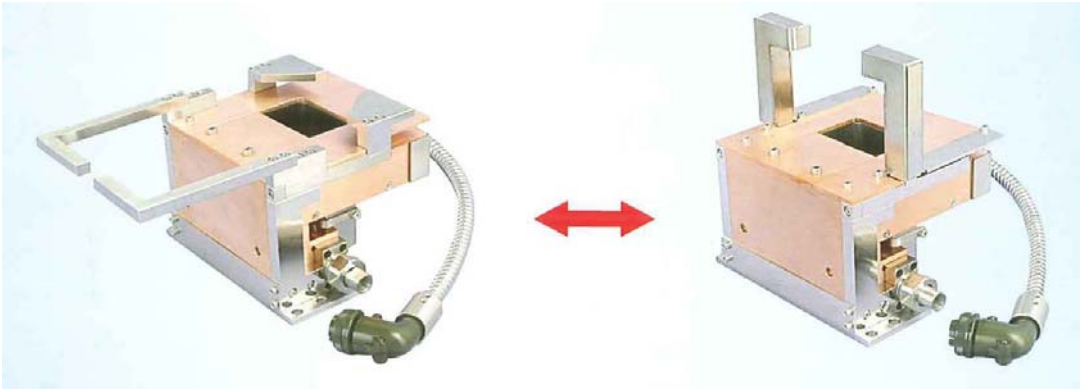


Fig. 2-1　NEG-06NF 型 EB ガン（左）と従来型の EB ガン（右）

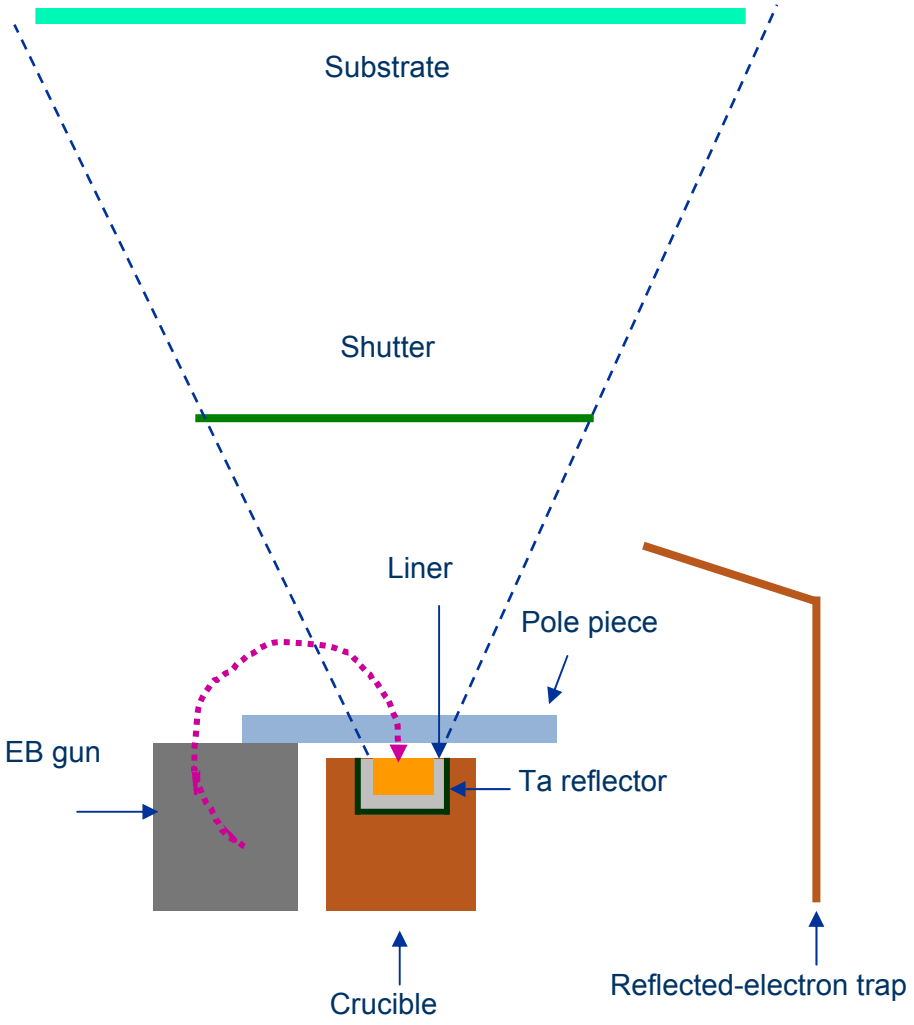


Fig. 2-2　EB 蒸着装置の概略図

しかしながら、低加速電圧では蒸着速度も低下してしまい、本来 EB がもつアドバンテージを生かすことができなくなるため、筆者らは新型ルツボを導入し、高速蒸着を達成した。ルツボは Cu 製であり、この中に PBN(Pyrolytic Boron Nitride)コーティングした焼結 C（カーボン）ハースライナー（ビットテック製）を設置し、その中に Al 材料を入れた。PBN コーティングの目的は、Al と C の反応を防止するためである。ルツボとハースライナーの間に 0.1 mm 厚の Ta（タンタル）製リフレクタを重ね合わせて挿入し、断熱効果を持たせた。 Ta は高融点（大気圧下で 3027 ℃）であり、高融点金属の中で曲げ加工性が良いことから選択した。Fig. 2-3 にルツボの断面図を、Fig. 2-4 にハースライナーと Ta リフレクタの写真を示す。

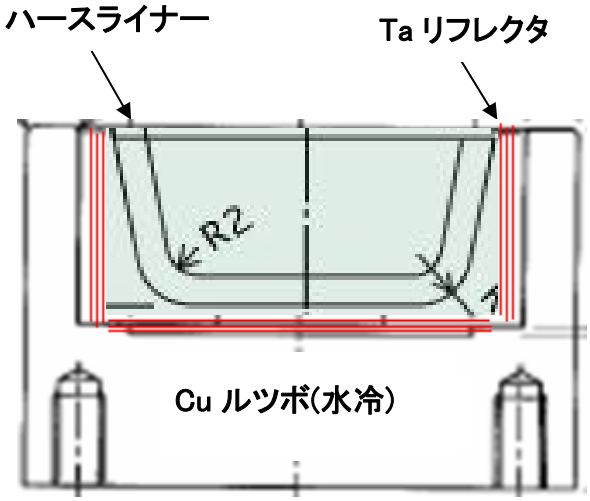


Fig. 2-3　ルツボの断面図

Fig. 2-4　ハースライナーと Ta リフレクタ

さらに、反射電子によるダメージを低減させるため、反射電子トラップを設置した（Fig. 2-5）。

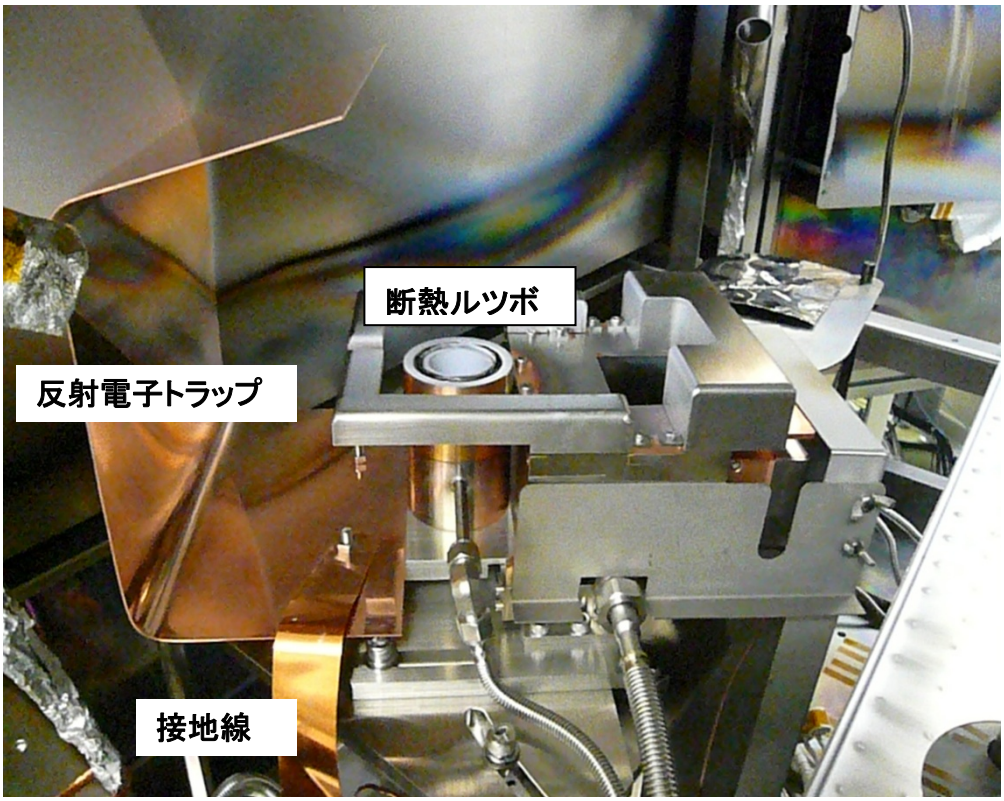
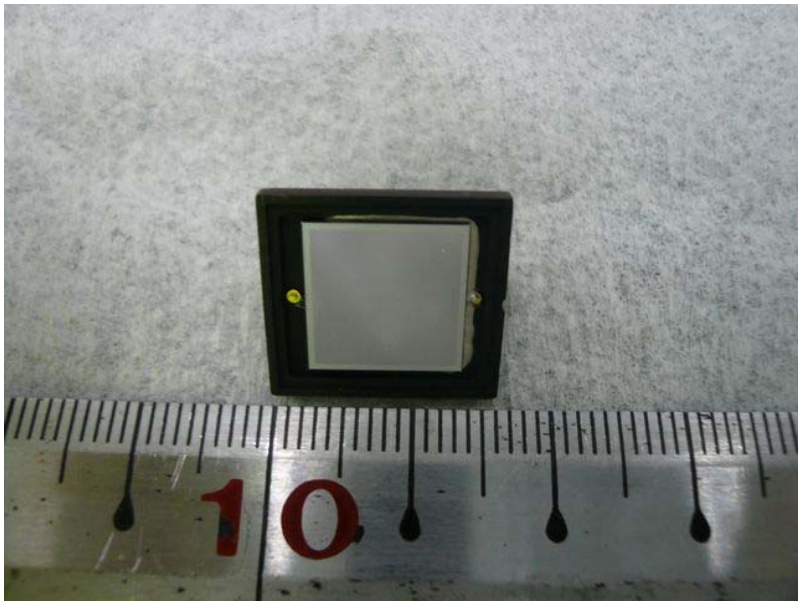


Fig. 2-5　NEG-06NF 型 EB ガンに断熱ルツボと反射電子トラップを設置

筆者らは､EB 加速電圧とエミッション電流を変化させて Al の蒸着を行った。膜厚の測定には触針式の段差計を使用し、蒸着時間で割ることにより蒸着速度を求めた。比較のため、抵抗加熱蒸着源でも Al の蒸着を行った。蒸着後の基板温度を日油技研製のサーモラベル（ヒートラベル）にて測定した。

基板へ入射する反射電子量を測定するため、銅の平板で作られた電流測定子を使用した。また、基板へ入射する X 線量を測定するため、IRD 社製のフォトダイオード（AXUV-100A14）[10]と長瀬ランダウア製の放射線被爆量測定バッジ（Luxel P type） [11]を検出器として使用した。これらの X 線検出器を Fig. 2-6 に示す。



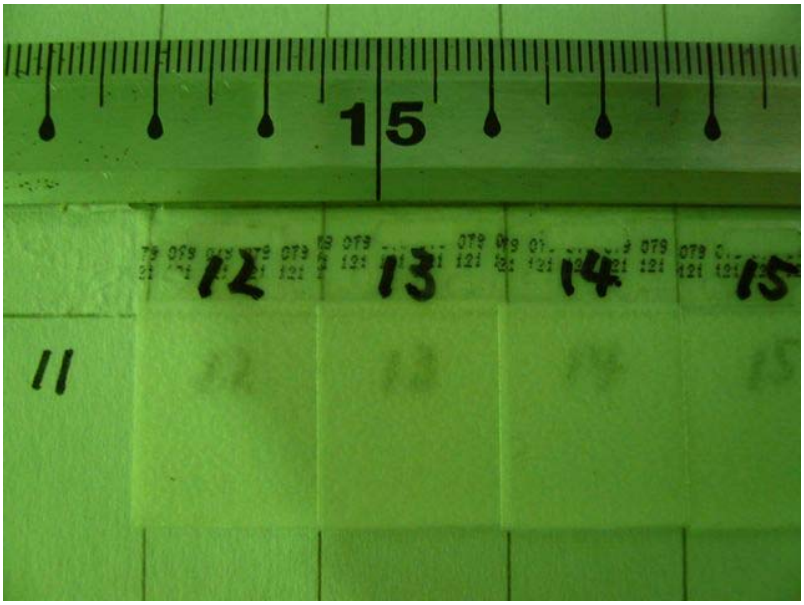


Fig. 2-6　フォトダイオード（上）　放射線被爆量測定バッジ（下）

各検出器の測定原理と特徴を以下に述べる。

[フォトダイオード]

pn 接合界面の空乏層近傍に X 線が入射すると、自由電子-正孔対が生成し、空乏層の外側に移動することにより、X 線強度に比例した電流が流れる。一度 X

線量計で較正を行えば、リアルタイム計測が可能となる。プローブは比較的高価（～15 万円）である。

[放射線被爆線量測定バッジ]

炭素添加α酸化アルミニウム粉末を塗布したバッジに X 線が入射すると、電子が励起され、格子欠陥や不純物準位に一旦トラップされるが、その後、光刺激を与えると、X 線量に比例したルミネセンスを発生する。X 線量計として使用。安価であるが、リアルタイム計測不可。

検出器に入射する反射電子をカットし、且つ検出器への Al 蒸着粒子の付着を防ぐため、13 μm 厚の Al 箔で検出器をカバーした。この Al 箔の X 線透過率は 1.5～2 keV のエネルギー領域において約 0.25 である。 フォトダイオードに流れる電流量を、放射線被爆量測定バッジで測定した X 線量で一度較正することにより、以後はフォトダイオードで X 線量を測定した。蒸着源から基板、及び検出器までの距離は 400 mm 固定とした。

EB 蒸着により有機層に入るダメージを評価するために、有機層の PL 強度測定（JASCO の分光蛍光光度計 : FP-6500 を使用）と OLED の EL 強度測定を行った。PL（photo luminescence）強度測定には、抵抗加熱蒸着により Alq_3 を 80 nm 成膜したガラス基板を使用し、ガラス基板側から励起光を入射させて測定を行った（Fig. 2-16 参照）。　また、EL 強度測定には、Alq_3 を発光層、α-NPD（N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine）をホール輸送層とする一般的な低分子有機 EL 素子[Type-1]に加え、ホスト/ドープ型の発光材料を用いた素子[Type-2]も作成し、その特性の比較評価をおこなった。以下にその構成と、Alq_3 の分子構造（Fig. 2-7）、及び α-NPD の分子構造（Fig. 2-8）を示す。

[Type-1]

ITO(150 nm)/α-NPD(50 nm)/Alq3(60 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)

[Type-2]

ITO(150 nm)/HI-A(30 nm)/HT-B(40 nm)/BH-C(30 nm):BD-D(2 nm)/ ET-E(30 nm)/LiF(1 nm)/Al(200 nm)

ここで、HI はホール注入層、HT は ホール輸送層、BH は ブルーホスト層、BD はブルードーパント層、 そして ET は電子輸送層である。これら全有機材料は出光興産より購入したものである。

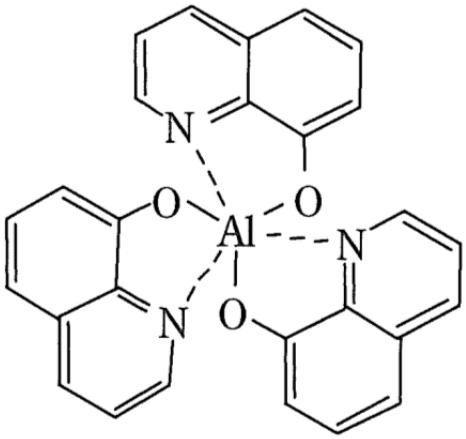


Fig. 2-7　Alq_3 の分子構造

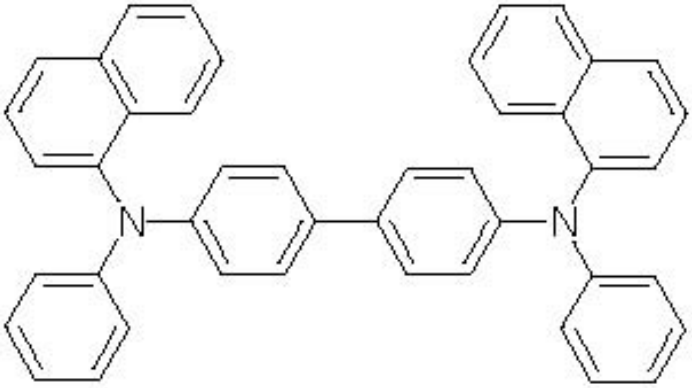


Fig. 2-8　α-NPD の分子構造

３．結果と考察

３－１．基板に入射する反射電子の低減

EB 蒸着源の Al 材料から放射される反射電子の分布を、ルツボからの仰角 0～180°間で測定した。Fig. 2-9 にルツボ周りの磁場最適化前後の反射電子量の比較を示す。

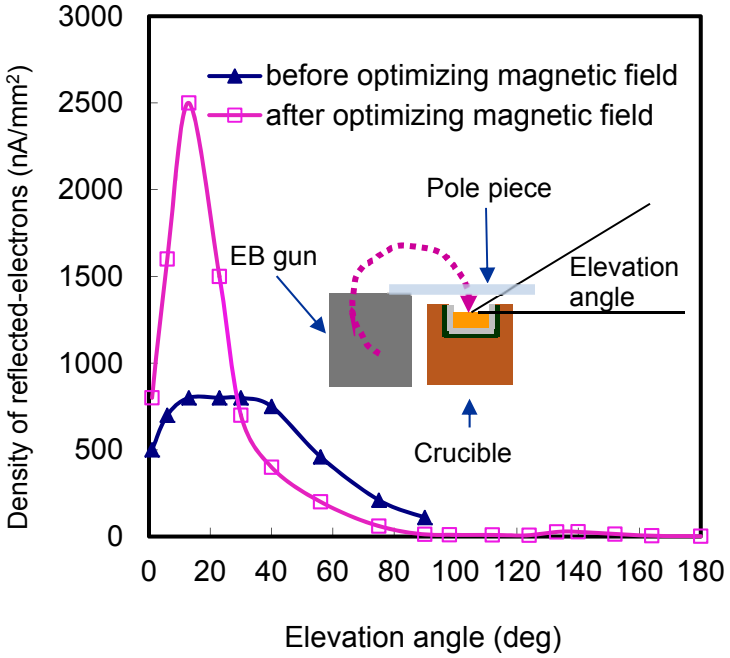


Fig. 2-9　ルツボ周りの磁場最適化前後の反射電子量

反射電子量は仰角 30°以下の領域を除き減少し、仰角 90°方向では、約 1/5 に低減されている。

筆者らは、さらに反射電子量を低減させるため、反射電子トラップを使用した。このトラップはチャンバー内で接地線に接続されている（Fig. 2-5 参照）。Fig. 2-10 に示すように、反射電子トラップありの場合、反射電子量はさらに減少し、仰角 90°では約 1/2 に低減されており、トラップが基板に入射する電子量を低減させるのに効果的であることがわかる。仰角 135°付近に見られる小さなピークは、チャンバー内での反射電子の再反射によるものと思われる。

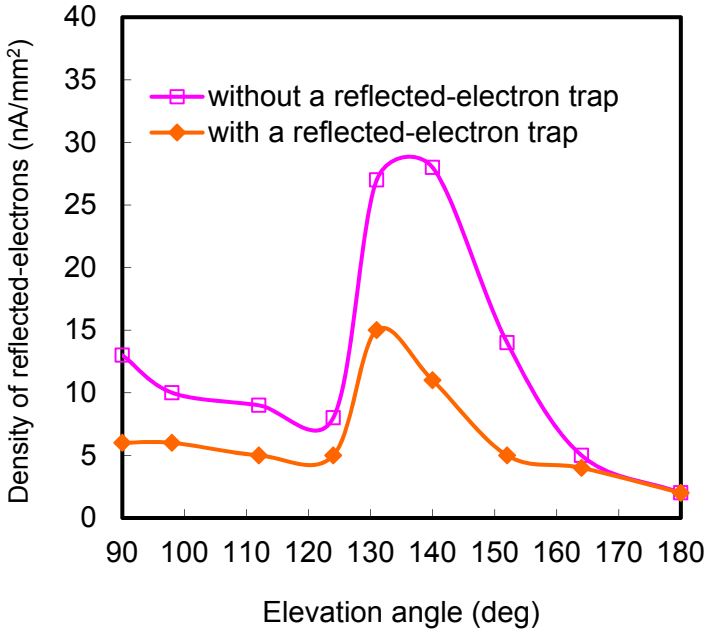


Fig. 2-10　反射電子トラップの反射電子量低減効果

このように、ルツボ周りの磁場最適化と反射電子トラップを併用すると、仰角 90°方向の反射電子量を約 1/10 に低減させることが可能になる。

３－２．基板へ入射する X 線量の低減

筆者らは、X 線量の EB エミッション電流、及び加速電圧依存性をフォトダイオード検出器により測定した。Fig. 2-11 に従来の EB 蒸着源から基板に入射する X 線量を示す。

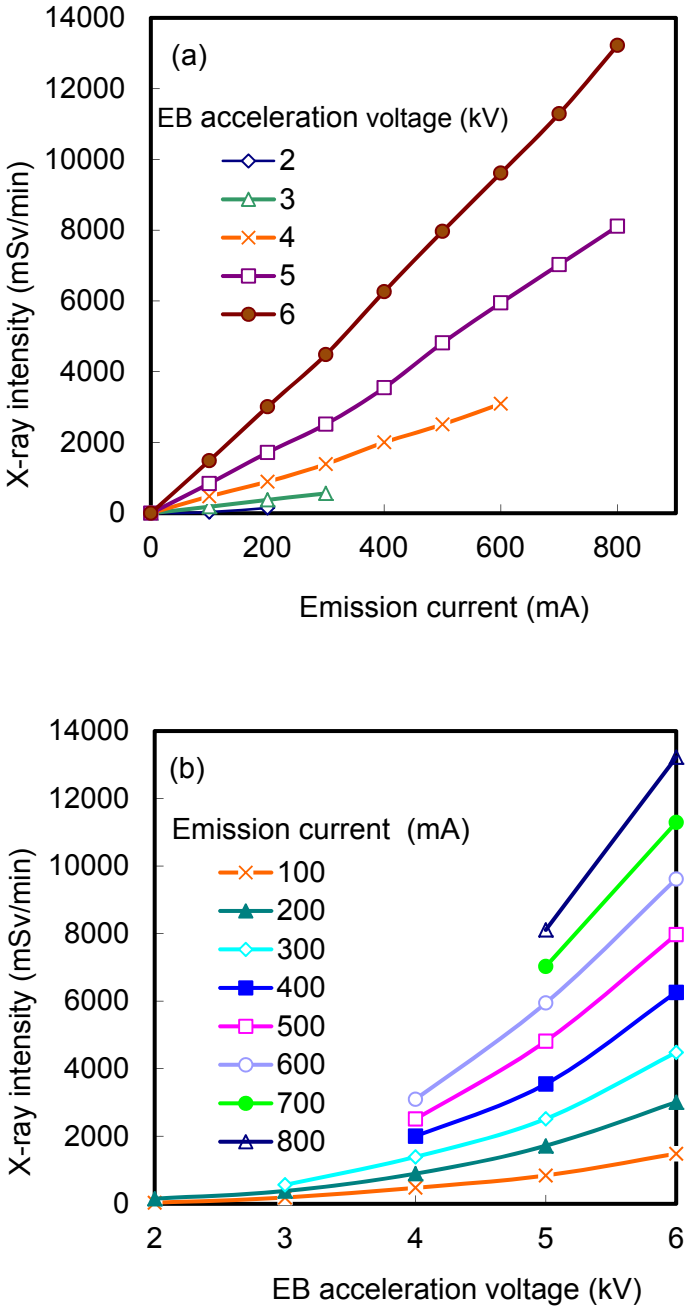


Fig. 2-11　従来の EB 蒸着源から基板に入射する X 線量

X 線量は Fig. 2-11 (a)のように、ほぼエミッション電流に比例することがわかった。一方、X 線量は Fig. 2-11 (b)のように、エミッション電流が 200 mA の場合、加速電圧が 2 kV から 6 kV に増加すると、150 mSv/min から 3,000 mSv/min まで指数関数的に増加することがわかった。後述するように、有機層へのダメージ回避のためには X 線量を 30 mSv/min 以下に抑える必要があり、Fig. 2-11 (b)

は加速電圧の低減が低 X 線量での Al 蒸着のキーになることを示している。それゆえ筆者らは、EB 加速電圧を 2 kV 以下でコントロールできるような EB 源の開発を試み、1.5 kV 程度の低加速電圧下でもビームが拡がり難く、且つ高エミッション電流が確保できる低加速電圧対応の EB 源を完成させることができた。

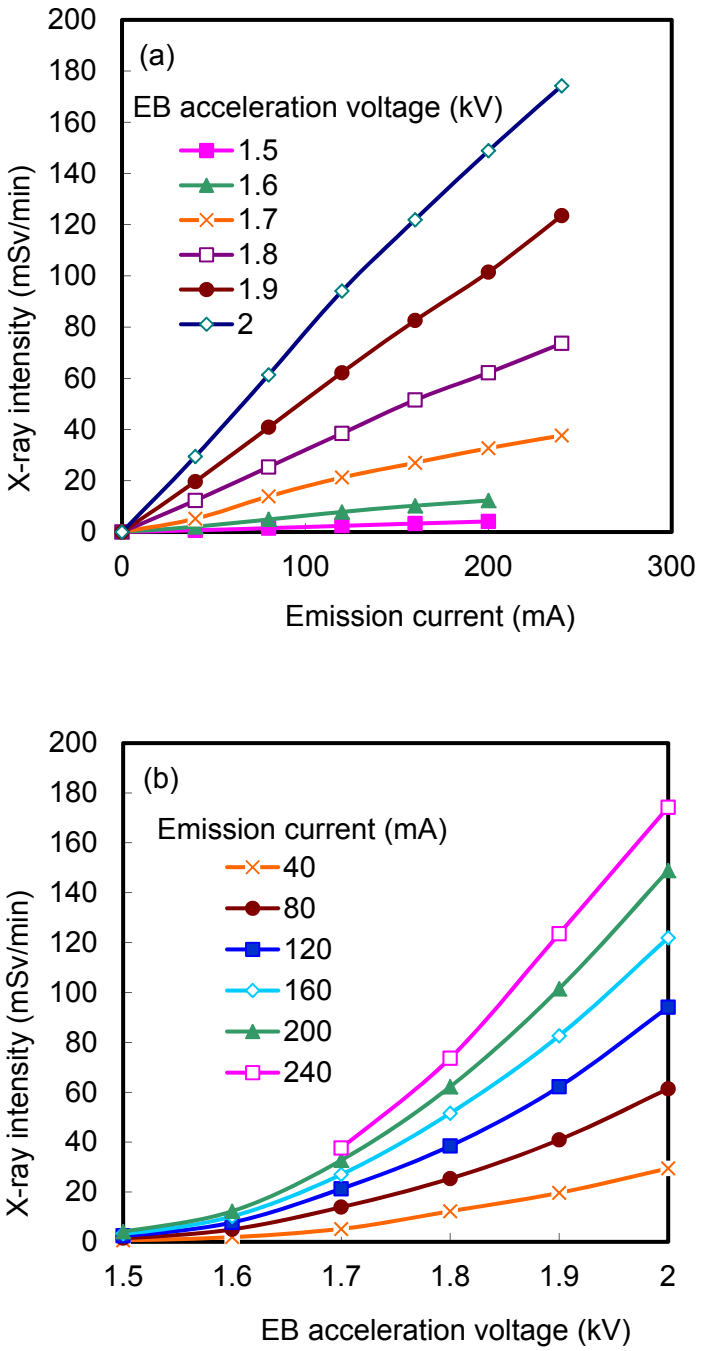


Fig. 2-12　低加速電圧対応 EB 蒸着源から基板に入射する X 線量

Fig. 2-12 に低加速電圧対応 EB 蒸着源から基板に入射する X 線量を示す。Fig. 2-12 (a)に示すように、エミッション電流が 200mA の場合、加速電圧を 2.0 kV から 1.5 kV まで落とすと、X 線量は 150 mSv/min から 4.1 mSv/min まで減少することがわかった。

３－３．低加速電圧での Al の EB 蒸着高速化

一般的に、Al 蒸着速度は加速電圧の低下と共に減少する。筆者らは、低加速電圧下においても高蒸着速度を維持するために、断熱性を改良した新型ルツボを導入した。前述したように筆者らは、Cu 製ルツボの中に PBN コーティングした C ハースライナーを設置して、その中に Al 材料を入れ、さらにルツボとハースライナーの間に Ta 製リフレクタを重ね合わせて挿入し、断熱効果を持たせた。Fig. 2-13 に加速電圧 1.7 kV、エミッション電流 240 mA におけるリフレクタの重ね合わせ枚数と Al 蒸着速度との関係を示す。

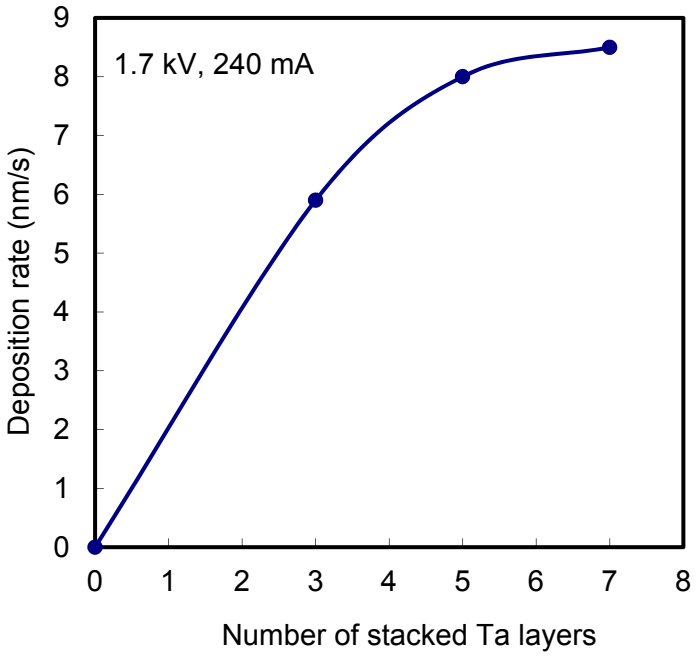


Fig. 2-13　リフレクタの重ね合わせ枚数と Al 蒸着速度との関係

重ね合わせ枚数 5 枚で、ほぼ蒸着速度が飽和することから、今後の実験にお

いてリフレクタの重ね合わせ枚数を 5 枚とした。

この新型ルツボを使用し、加速電圧 : 1.5～1.7 kV にて Al を蒸着したときの蒸着速度のエミッション電流依存性を Fig. 2-14 に示す。

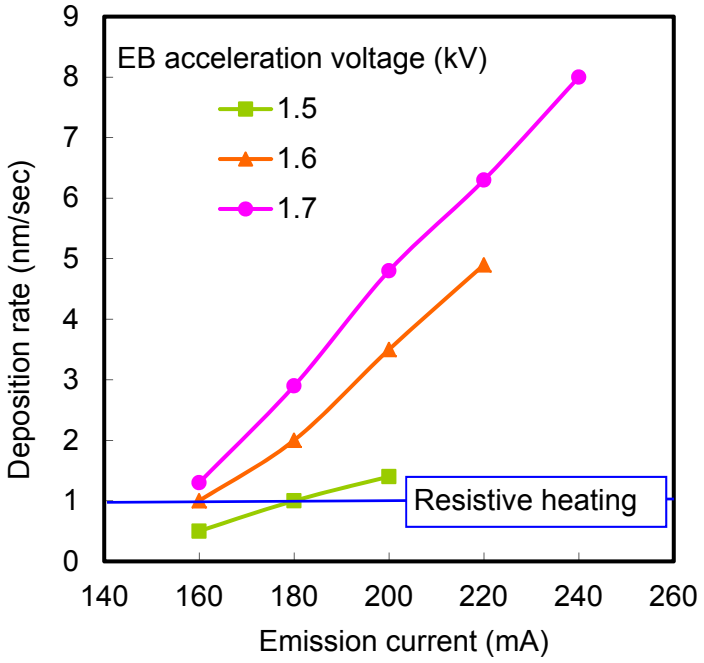


Fig. 2-14　Al 蒸着速度の加速電圧、及びエミッション電流依存性

加速電圧 1.7 kV、エミッション電流 240 mA にて得られた Al 蒸着速度 : 8 nm/s は、抵抗加熱蒸着法の Al 蒸着速度 1 nm/s よりはるかに高速で実用的なものである。上記条件にて 150 nm 厚の Al を 8 nm/s で蒸着したときの基板温度をヒートラベルにて測定したところ、40 ℃未満であることがわかった。一方、抵抗加熱蒸着法では 1 nm/s で約 60 ℃であった。これらの結果は、低加速電圧 EB 蒸着法が抵抗加熱蒸着法と比較して基板への熱ダメージの点で有利であることを示している。

Fig. 2-15 は、新型ルツボを使用し、加速電圧 1.5～1.7kV にて Al を 150 nm 厚蒸着したときの基板に入射する X 線量のエミッション電流依存性を示したものである。

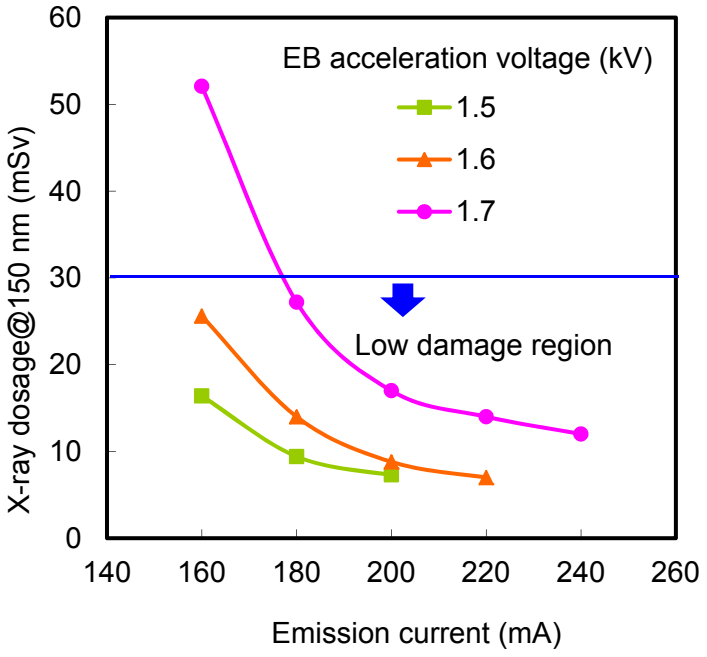


Fig. 2-15　基板に入射する X 線量の加速電圧、及びエミッション電流依存性

X 線量はエミッション電流増加と共に減少した。なぜなら、エミッション電流増加に伴い X 線量も増加するが、それ以上に蒸着速度が増加するからである。後述するように、有機層へのダメージ回避のためには X 線量を 30 mSv 以下に抑える必要があるが、この条件を加速電圧 1.7 kV 以下で容易に得ることができた。

３－４．30 mSv レベルの X 線量によって Alq_3 層と OLED に入るダメージ

筆者らは、30 mSv レベルの X 線量が有機層の特性に大きな影響を与えないことを確認するため、蛍光特性がダメージに敏感である Alq_3 をモデル材料として使用し、EB 蒸着中の X 線による蛍光特性の変化を測定した。　Fig. 2-16 に、150 nm 厚 Al 蒸着時の照射 X 線量と 80 nm 厚 Alq_3 基板の PL 強度スペクトルの関係を示す。

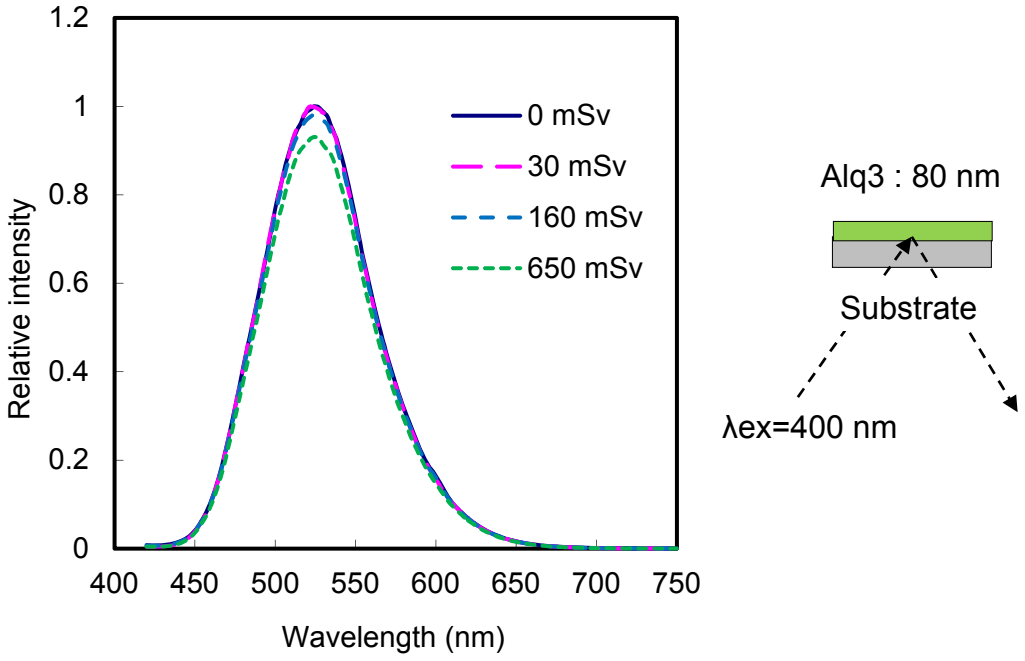


Fig. 2-16　Al 蒸着時照射 X 線量と Alq_3 基板の PL 強度スペクトルの関係

ガラス基板の裏面から励起光を Alq_3 に照射し、PL 強度を測定した。本実験においては、基板に入射する反射電子をカットし、且つ基板への Al 蒸着粒子の付着を防ぐため、基板を 13 μm 厚の Al 箔でカバーした。この Al 箔の X 線透過率は 1.5～2 keV のエネルギー領域において約 0.25 である。Fig. 2-16 によると、160 mSv 以上の X 線量にて PL 強度の減衰がみられ、650 mSv にて約 7%の減衰となった。一方、30 mSv 以下では PL 強度の減衰は見られなかった。

さらに筆者らは、Alq_3 を発光層とする OLED（Type 1）を作製し、X 線の影響を評価した。加速電圧 1.7 kV、エミッション電流 240 mA の条件にて Al 層を EB 蒸着し、抵抗加熱蒸着との比較を行った。このときの X 線量は 20 mSv であった。結果を Fig. 2-17 と Fig. 2-18 に示す。

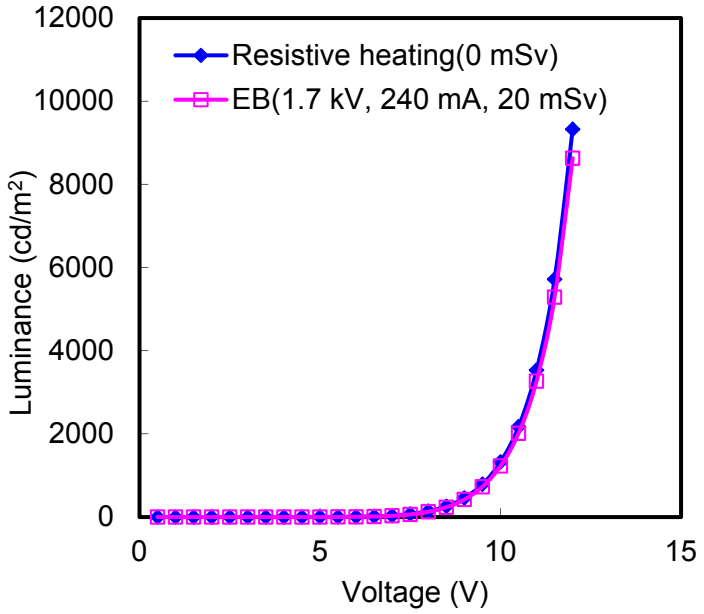


Fig. 2-17　OLED（Type 1）の輝度-電圧特性

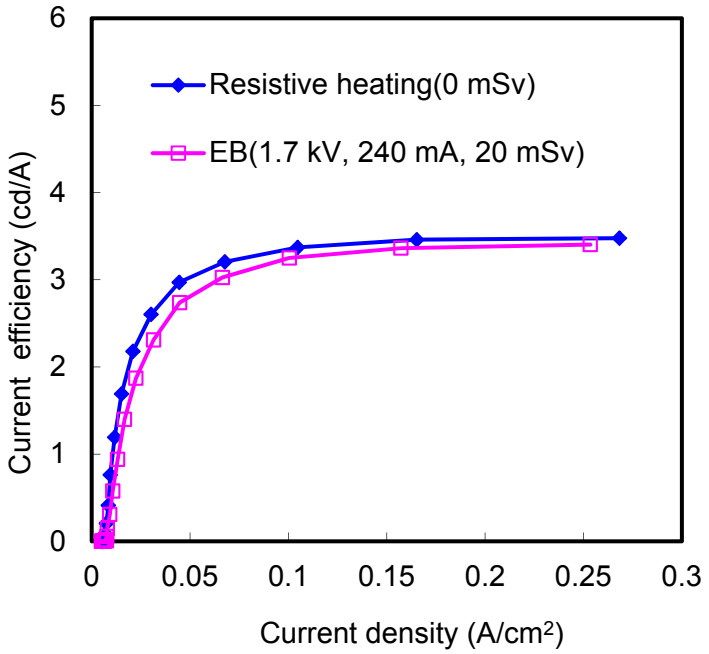


Fig. 2-18　OLED（Type 1）の輝度電流効率-電流密度特性

両者は、ほぼ同等の輝度-電圧特性（Fig. 2-17）と輝度電流効率-電流密度特性

（Fig. 2-18）を示した。一方、従来の EB 蒸着源を用いて OLED を作製すると、これらの特性は顕著に悪化した。これらの結果より、新型ルツボと低加速電圧 EB 源の組み合わせにより、高蒸着速度を維持したまま有機層への低ダメージ Al 蒸着が可能なことがわかった。EB 蒸着時に基板へ入射する反射電子に関しては、後述のように磁場最適化によって OLED 特性に影響のないレベルまで低減できていることがわかった。

３－５．ホスト/ドープ型の発光材料を用いた OLED へのダメージ評価

最先端の OLED は多層からされており、発光層には通常、数%の発光性分子がドープされている。前述した ITO/HI-A/HT-B/BH-C(BD-D)/ET-E/LiF/Al で構成される OLED（Type-2）は、実用化に向けて開発中のデバイスである。このデバイスは、Type-1 と比較すると、固有の機能を担っている分子の数がはるかに少ないため、よりダメージを受けやすくなると考えられる。そこで筆者らは、このタイプの OLED への Al 蒸着の影響を調査した。 抵抗加熱蒸着と EB 蒸着を使用して、200 nm 厚の Al を成膜した。EB 蒸着時の照射 X 線量を 30 mSv と 160 mSv の 2 水準とした。Fig. 2-19 は、この青色発光デバイスの輝度電流効率-電流密度特性を示したものである。

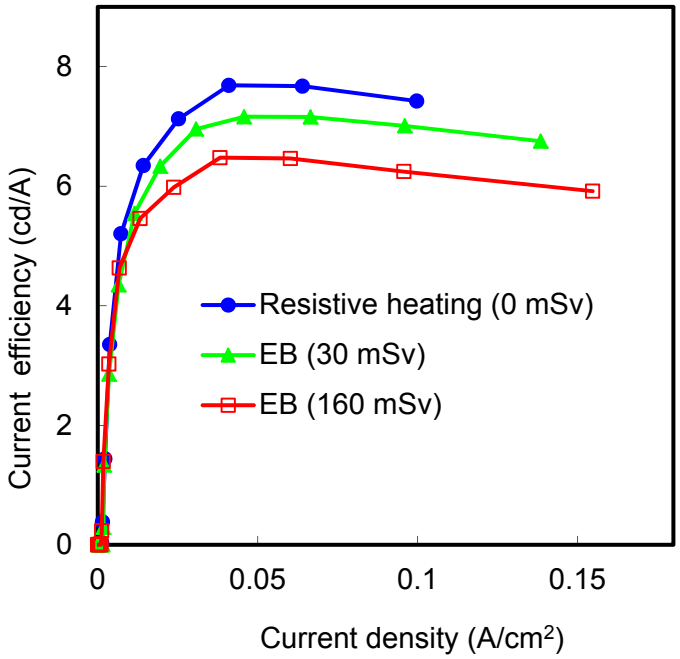


Fig. 2-19 OLED（Type-2）の輝度電流効率-電流密度特性

抵抗加熱のデータを基準とすると、EB で 160 mSv の X 線量を照射した場合、約 15%の特性悪化が見られた。一方、30mSv の X 線量を照射した場合は、僅か約 5%の特性悪化に留まった。この程度の変化は OLED 作製時の特性ばらつきの範囲内と考える。電流-電圧特性を測定した結果では、160 mSv の X 線量を照射した場合でも抵抗加熱に対する特性悪化が見られなかった。

以上より、2 種 OLED の特性の違いは、Type-2 に使用されているブルードーパントの不安定性によるもの考えられる。すなわち、有機層に微量にドープされた発光性分子が X 線により解離し、励起されたホスト分子から発光性分子へのエネルギー輸送効率が減少したものと思われる。

これらの結果は、OLED 電極用途に Al 層の蒸着を行う場合、照射 X 線量を 30 mSv 程度に低減できる改良型 EB が有用であることを示している。ここで重要なのは、このときの Al 蒸着速度（8 nm/s）が抵抗加熱蒸着よりはるかに高速であるということである。

最後に筆者らは、改良型 EB で Al を蒸着したときの OLED（Type-2）への電子衝突の影響を調査した。加速電圧 1.7 kV、エミッション電流 240 mA の条件にて 200 nm 厚の Al を蒸着したときの OLED の特性を、反射電子トラップ有りと無しの場合で比較した。このときの照射 X 線量は 30 mSv であった。Fig. 2-20 に OLED の輝度電流効率-電流密度特性を示すが、両者に顕著な差異は見られなかった。

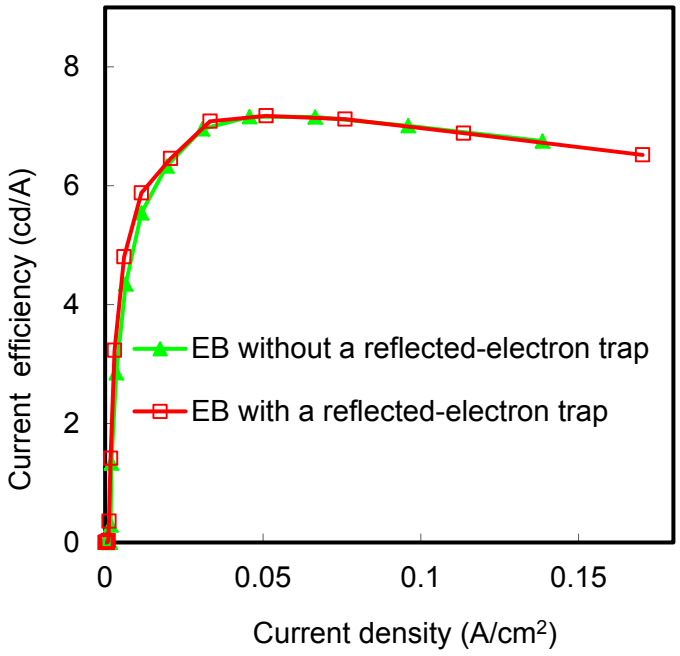


Fig. 2-20　輝度電流効率-電流密度特性への反射電子トラップの影響

一方で、Fig. 2-10 によると、トラップによる反射電子低減効果が確認されている。この結果は、このレベルの反射電子の衝突は X 線照射により生じるダメージと比較してOLED特性に大きな影響及ぼさないことを示している。すなわち、この OLED においては反射電子トラップを用いなくても、ルツボ周りの磁場最適化（Fig. 2-9）のみで十分であると考えられる。

４． 結言

本章においては、日新技研と共同開発した低加速電圧 EB 蒸着装置を使用して有機層上へ Al 電極を成膜するときのダメージ低減のための条件を調査し、以下の結果を得た。

（１）X 線量低減のために EB の加速電圧を下げ、反射電子量低減のためにルツボ周りの磁場を最適化し、反射電子トラップを設置した。さらに、C ハースライナーと Ta リフレクタを用いて Cu ルツボの断熱性を改善することにより、高蒸着速度を維持した状態でダメージを顕著に低減することができた。

（２）改良型 EB を使用することにより、8 nm/s にて 150 nm-厚の Al を蒸着する間に基板へ照射される X 線量を 600 mSv から 30 mSv 以下に低減させることができた。

（３）改良型 EB にて Al を蒸着し作製した OLED の EL 特性は、抵抗加熱にて作製したものとほぼ同等であったが、EB による Al の蒸着速度は、抵抗加熱による蒸着速度の約 8 倍を得ることができた。

（４）EB による Al 蒸着は、抵抗加熱に比べ蒸着時の基板温度上昇を抑制できることがわかった。

（５）平成 18 年の NEDO「高分子有機 EL 発光材料プロジェクト」（事後評価）分科会報告[3]によると、EB ダメージ低減対策により、X 線量を従来の 644 mSv から 54 mSv へ低減できたとの報告があるが、これは比較的ダメージを受けにくい高分子有機材料に対しての成果である。本研究はダメージを受けやすい低分子有機材料に対する取り組みであり、X 線量をさらに NEDO 成果の約 1/3 に低減できたことは大きな成果と言える。

References

[1] A. Feuerstein, V. Bauer, H. Lammermann, M. Mayer, H. Ranke, Proceedings of the Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters (1985) 42.

[2] F. Hegner, A. Feuerstein, Solid State Technology 21 (1978) 49.

[3] NEDO,「高分子有機 EL 発光材料プロジェクト」（事後評価）分科会 (2006), http://www.nedo.go.jp/iinkai/kenkyuu/bunkakai/18h/jigo/16/1/index.html

[4] C.-H. Chung, Y.-W. Ko, Y.-H Kim, C.-Y. Sohn, H. Y. Chu, S.-H. Ko Park, J. H. Lee, Thin Solid Films 491 (2005) 294.

[5] B. J. Chen, X. W. Sun, S.C. Tan, Opt. Express 13 (2005) 937.

[6] G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2606.

[7] S. Mayo, K. F. Galloway, T. F. Leedy, IEEE Trns. Nucl. Sci. 23 (1976) 1875.

[8] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D.Roitman, and A. Stocking, Science 273 (1996) 884.

[9] M. Matsumura and Y. Jinde, Synth. Metals 91 (1997) 197.

[10] S. Hussain, S. Ahmad, Mehboob Sadiq, P. Lee, M. Zakaullah, A. Waheed, J. Fusion Energy 28 (2009) 124.

[11] M. S. Akselrod, N. Agersnap Larsen, S. W. S. McKeever, Radiat. Meas. 32 (2000) 215.

第３章　EB 蒸着の大面積基板への適用

１．諸言

第２章では、EB 蒸着の低ダメージ化について述べたが、ここで使用した基板のサイズは 50 mm 角であった。有機 EL ディスプレイ、有機 EL 照明、有機太陽電池等の有機デバイスを生産する場合、生産性を上げるため、基板サイズを大きくし、且つ処理速度を上げることが一般的に行われる。基板サイズを大きくすると、基板１枚から取れる製品数が増え、生産性が上がるからである。静止成膜の場合、１枚当たりの処理時間（タクトタイム）=2 min が一般的である。フレキシブル基板の場合、ロールツーロールの走行式成膜装置を使用し、さらに生産性を上げることができる[1]。これらデバイスの当面の目標として、500～1000 mm 程度、数年後の目標として、1000～2000 mm 程度のサイズが設定されている。

EB 蒸着源は、ハースライナー内径が約 30 mm と小さく、上記サイズに対してほぼ点蒸着源とみなせるため、基板への均一な成膜を行うには次の３つの手法が考えられる。

①蒸着源から基板までの距離（T/S）を遠ざける。
②蒸着源の位置を基板センターからずらし、基板を回転させる（ロールツーロールを除く）。
③蒸着源の数を増やす（マルチ EB 蒸着）。

①の手法は、成膜速度が低下して生産性が下がり、且つ蒸着チャンバーのサイズが大きくなって装置コストがアップしてしまうデメリットがある。
②の手法は、回転部からのパーティクル発生が懸念され、基板サイズが大きくなると、基板保持、回転機構が大がかりになる。また、ロールツーロール走行成膜には使用できない。
③の手法は、蒸着源追加のコストはかかるが、成膜速度への影響は比較的小さく、また回転部がないため、パーティクル発生の懸念もない。さらにロールツーロール走行成膜にも適用できる。

以上より、筆者らはメリットの多い③の蒸着源数を増やす手法を選択したが、蒸着源が複数になるため、これら成膜速度のコントロールが重要な課題となる。基板静止の場合、最終膜厚を基板面内で均一にすればよいので、成膜中の成膜速度コントロールは重要でないが、基板が走行する場合は、複数蒸着源の成膜速度を常に一定に保持しなければならなくなるため、成膜中の成膜速度コント

ロールが非常に重要となる。

本章では、第２章で述べた改良型 EB 蒸着源を２基使用し、Al 成膜速度コントロールの最適化を行った結果を報告する。また、EB 蒸着源を１～４基使用した場合の 370×470 mm 基板内膜厚分布と成膜速度の実測を行い、その結果を基にシミュレーションを行い、500～1000 mm サイズの基板で得られる膜厚分布と成膜速度の予測を行ったので、その結果も合わせて報告する。

２．EB 蒸着源２基による成膜速度コントロール

Fig. 3-1 は、EB 蒸着源２基をチャンバー内に設置した写真である。各蒸着源には専用の膜厚センサを設置した。基板サイズは 370×470 mm である。

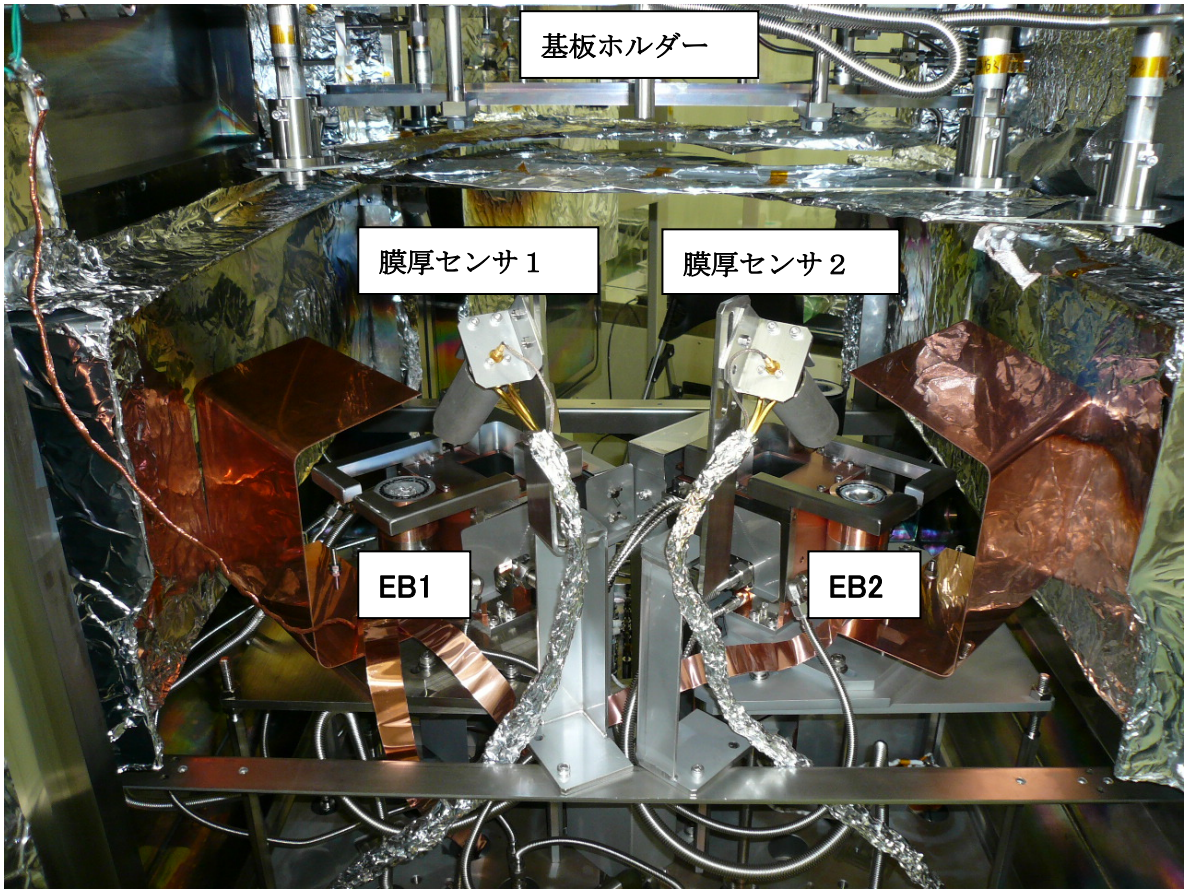


Fig. 3-1　マルチ EB 蒸着システム

ULVAC の成膜コントローラ CRTM-9000 を使用して成膜速度をモニターし、EB のエミッション電流を PI（Proportional-Integral）制御することにより、成膜速度を一定値にコントロールした。Fig. 3-2 にその制御フローを示す。EB1 と EB2 は独立制御とした。EB1 の成膜速度に EB2 を追従させる従属制御の条件だしも行ったが、追従性が悪く、数秒の遅れが生じたため採用を見送った。
Fig. 3-3 にその結果を示す。EB の加速電圧を 1.7 kV、成膜速度を 4 nm/s 一定とした。PI 制御パラメータを最適化することにより、EB 間の成膜速度のばらつき、及び各 EB の成膜速度の時間変動値を±1%以下とすることができた。EB1 と EB2 において、エミッション電流値に若干の差異がみられるが、これは Ta リフレクタが手作りのため、ルツボ断熱性にばらつきが生じたことが原因と考えられる。この結果より、静止成膜の場合はもちろん、ロールツーロール走行成膜の場合でも、膜厚変動の小さい安定した成膜を行える目処を得た。

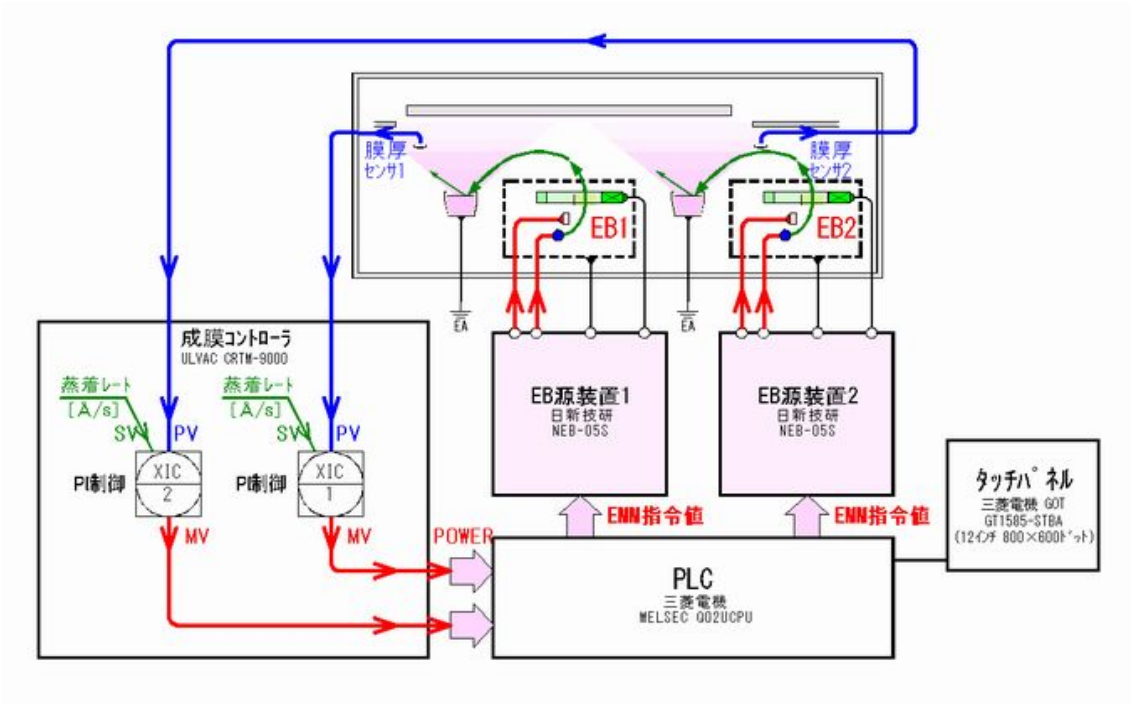


Fig. 3-2　マルチ EB 蒸着速度制御フロー

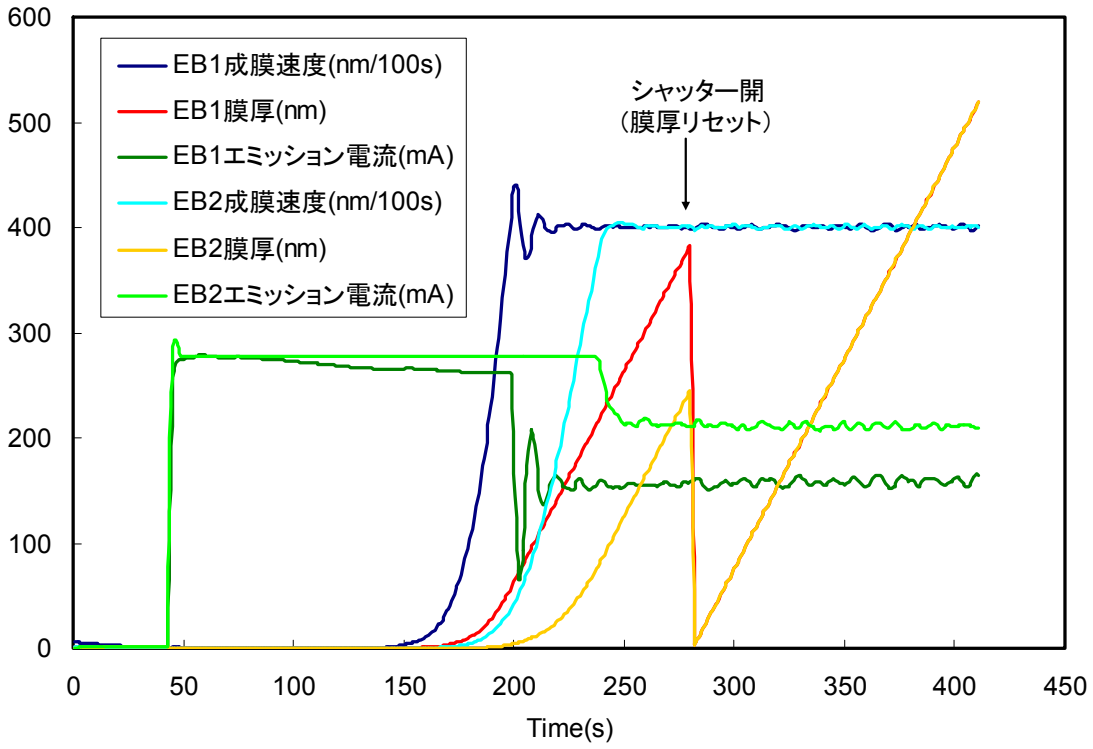


Fig. 3-3　マルチ EB 蒸着速度制御データ

３．膜厚分布シミュレーション

シミュレーション計算を行うため、以下の条件を仮定する。

①蒸着源から蒸発する粒子は $\cos^n\theta$ 則に従う。
②蒸着源を点とする。
③基板への成膜速度は$(T/S)^2$ に逆比例する。
④蒸着粒子は基板に付着するまで衝突しない。

ここで、べき乗数 n（n 値）は蒸発粒子の指向性を表し、n 値が大きいほど指向性が高い[2]。
蒸着源が 1 基で T/S=400 mm のとき、上記仮定の下に計算した膜厚分布と、実際に加速電圧 1.7 kV、エミッション電流 240 mA の条件で 300 mm 角基板に Al を EB 蒸着した時の膜厚分布を Fig. 3-4 に示す。膜厚は基板センター値でノーマライズした。

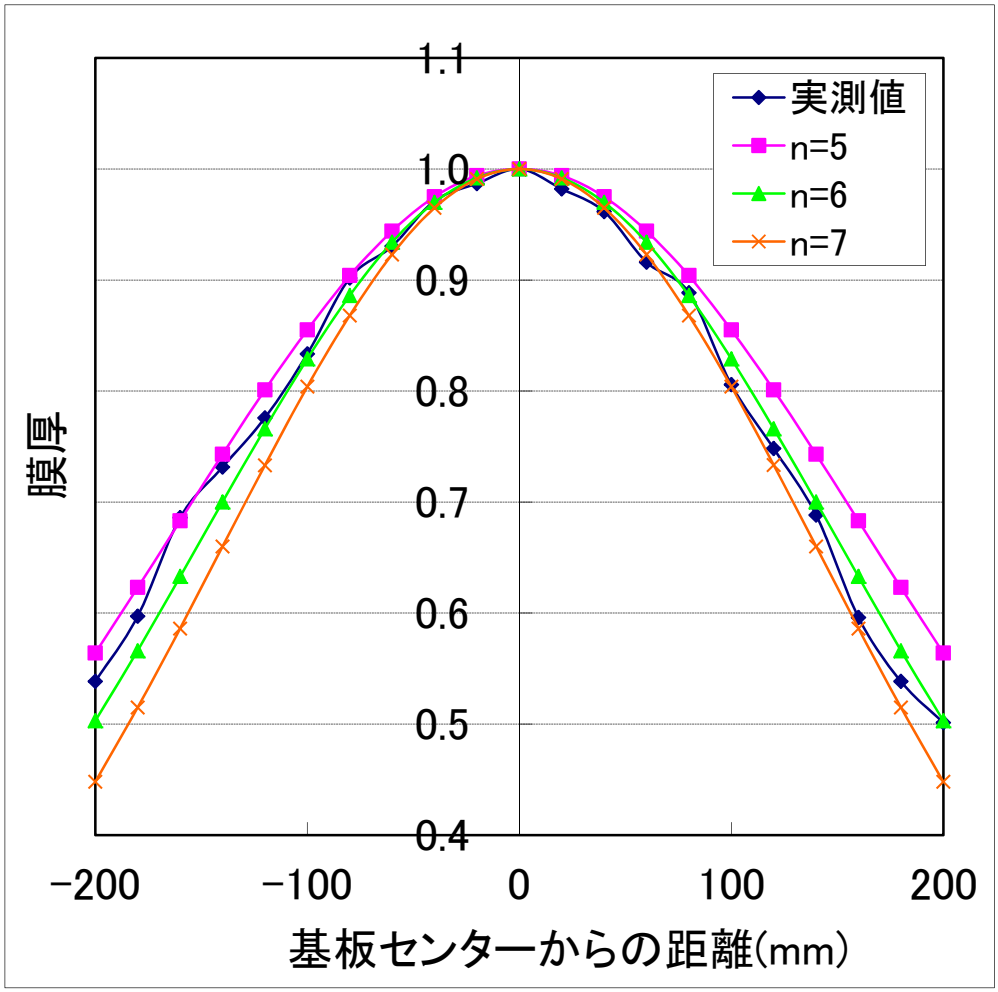


Fig. 3-4　Al を EB 蒸着した時の膜厚分布（計算値と実測値）

計算値と実測値を比較すると、n=6 のとき、良くフィッティングしていることがわかる。以後の膜厚分布計算には n=6 を使用する。

次に、EB 蒸着源を 4 基設置した時の 370×470 mm 基板上周辺 10 mm カットの膜厚分布、成膜速度の計算値と実測値の比較を行った。T/S=400 mm とし、膜厚分布が最小になるように EB 蒸着源と基板の水平方向の位置関係をパラメータとして変化させた結果、基板センターから基板長辺方向の距離が 200 mm、短辺方向の距離が 190 mm のとき、膜厚均一性が最小の±5%となり、成膜速度は 8 nm/s となった。 Fig. 3-5 に膜厚分布の計算結果を示す。

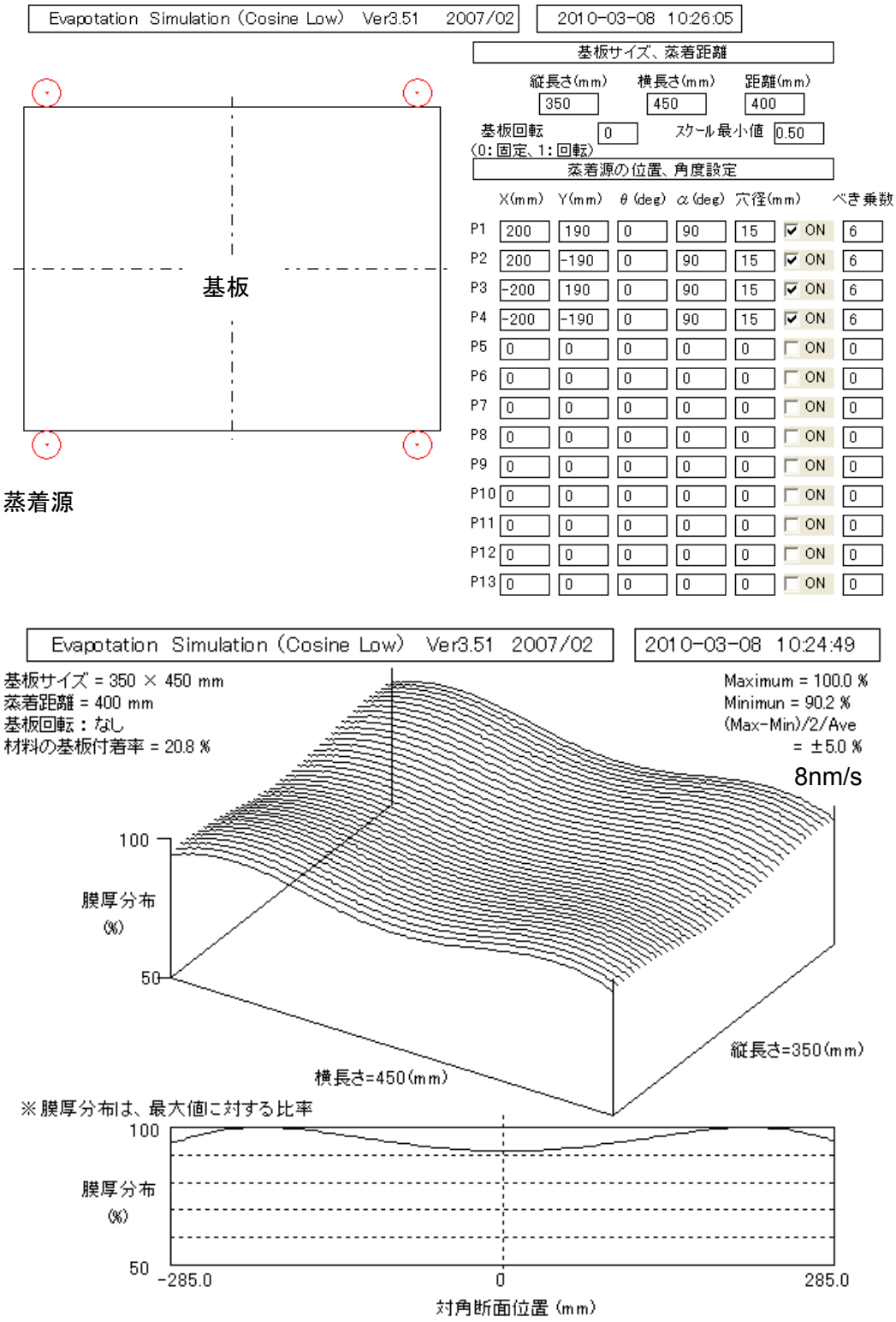
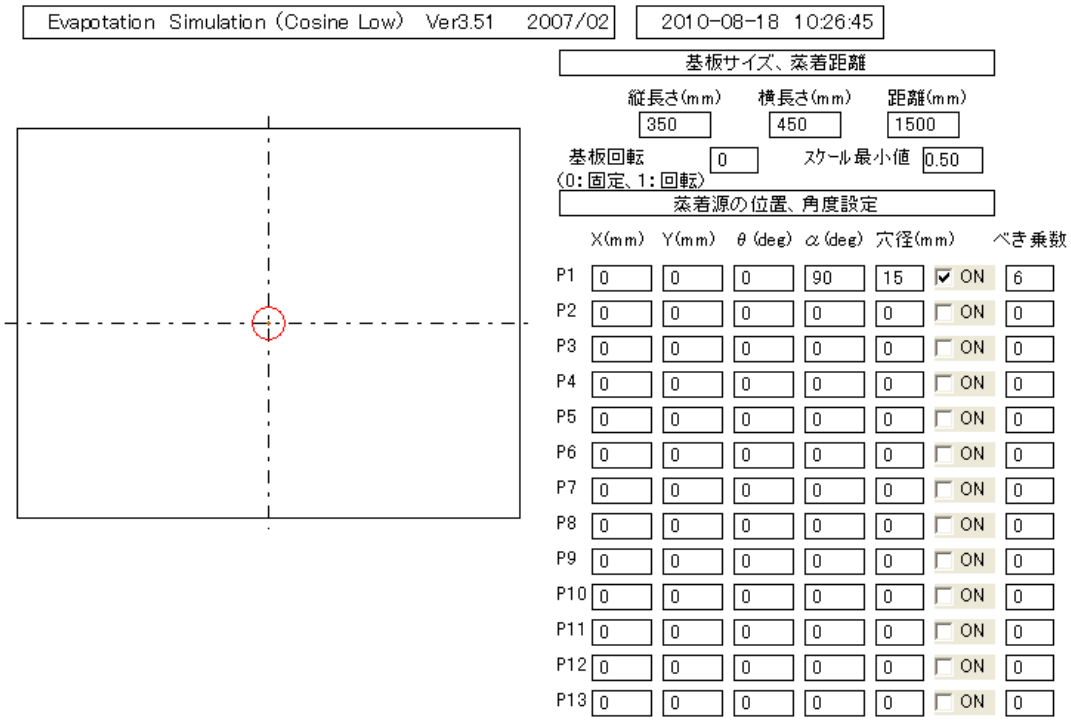


Fig. 3-5　膜厚分布と蒸着速度の計算結果
（370×470 mm 基板、T/S=400 mm、EB 蒸着源 4 基設置）

実測にはEB蒸着源２基を使用して一定時間蒸着し、基板を180°回転させた後、さらに同じ時間蒸着した。こうすることによりEB蒸着源を４基設置した時とほぼ同じデータの取得が可能となる。実測値は膜厚分布：±6%、成膜速度8 nm/sとなり、シミュレーションによる計算結果とほぼ一致した。

以上より、以後はシミュレーション計算のみで成膜データを算出することとした。

比較のために、EB蒸着源を１基設置したとき、膜厚分布が±5%台となるような蒸着源の配置を、基板静止の場合について算出した結果をFig. 3-6に示す。T/S=1500 mm、成膜速度=0.6 nm/sとなり、装置のチャンバーサイズが大きくなり、且つ処理速度が低下するため、実用性に乏しい装置となってしまうことがわかる。



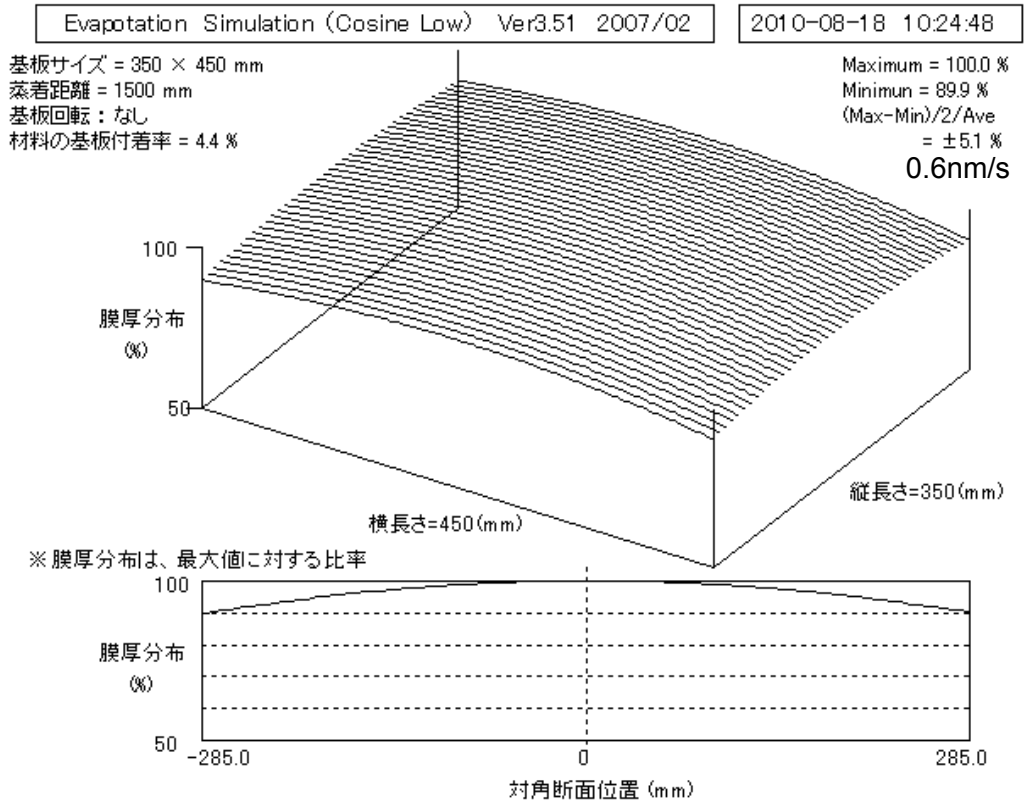


Fig. 3-6　T/S と蒸着速度の計算結果
（370×470 mm 基板、膜厚分布～±5%、EB 蒸着源 1 基設置）

４．大面積基板への対応

基板サイズをスケールアップし、730×920 mm 基板に４基の EB 蒸着源で蒸着した場合の計算結果を Fig. 3-7 に示す。膜厚分布については、金属電極の一般的な仕様である±10%以下を目標とした。結果は T/S=650 mm、膜厚分布±9%、成膜速度 4 nm/s となり、実用レベルの範囲内と判断する。

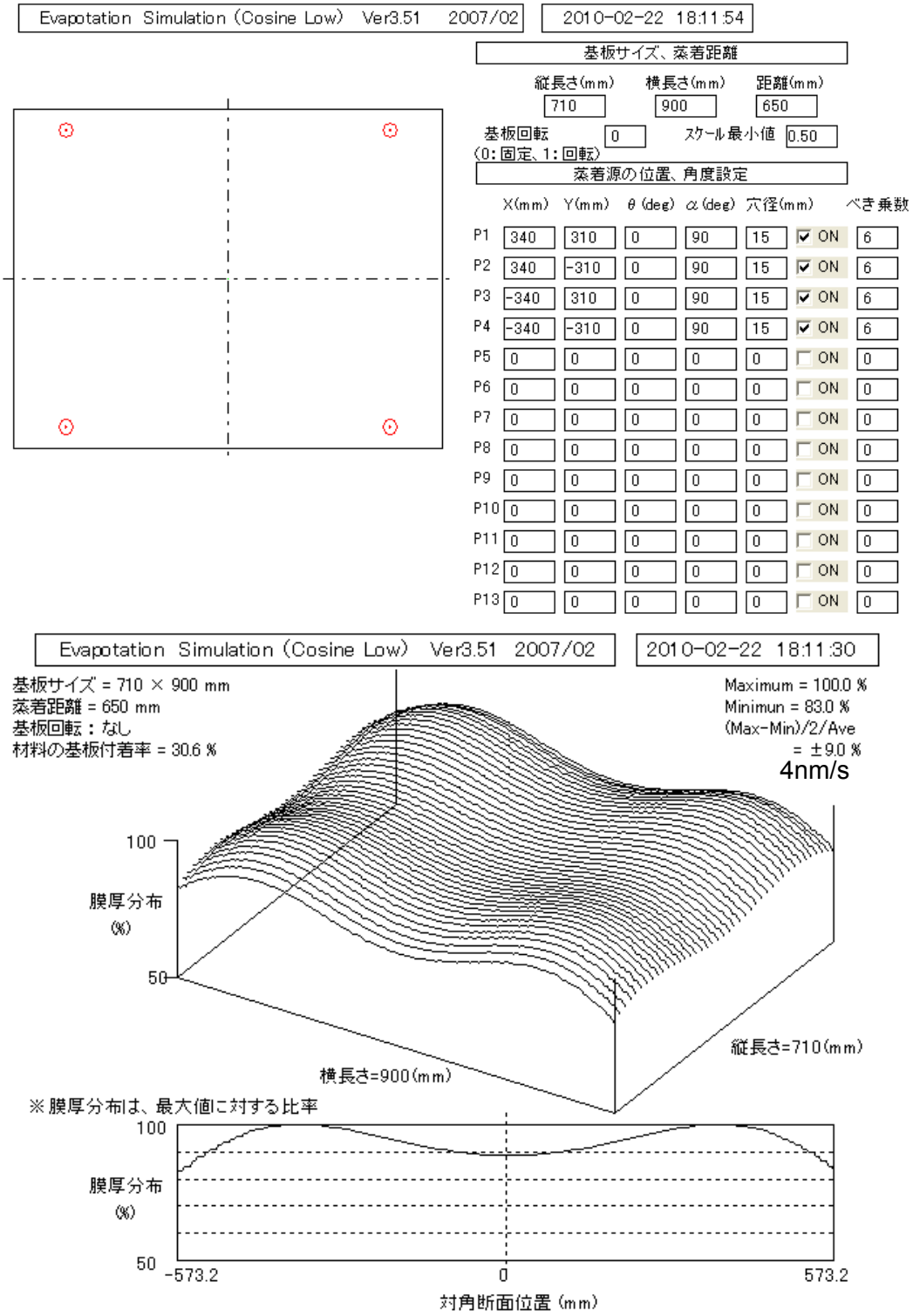


Fig. 3-7　T/S と蒸着速度の計算結果
（730×920 mm 基板、膜厚分布～±9%、EB 蒸着源 4 基設置）

５．ロールツーロール走行成膜への対応

さまざまな電子部品や家電製品が薄型化、軽量化、低価格化されていく中で、部品や製品の基板に関して、従来のガラスをフィルムに変更するニーズが高まりつつある。そこで、フィルムへの成膜手段としてロールツーロール成膜装置の開発が進められている[1]。従来のバッチ式による成膜装置では、ガラス基板、またはフィルムの 1 枚カット品の上に機能性膜を付けていたが、本装置の使用により、ロール巻きフィルムへの連続成膜が可能となり、生産性を高めることができる。基板の幅は、500～1000 mm 程度が一般的である。

Fig. 3-8 に 500 mm 幅フィルム基板対応ロールツーロール走行成膜装置の一例を示す[3]。

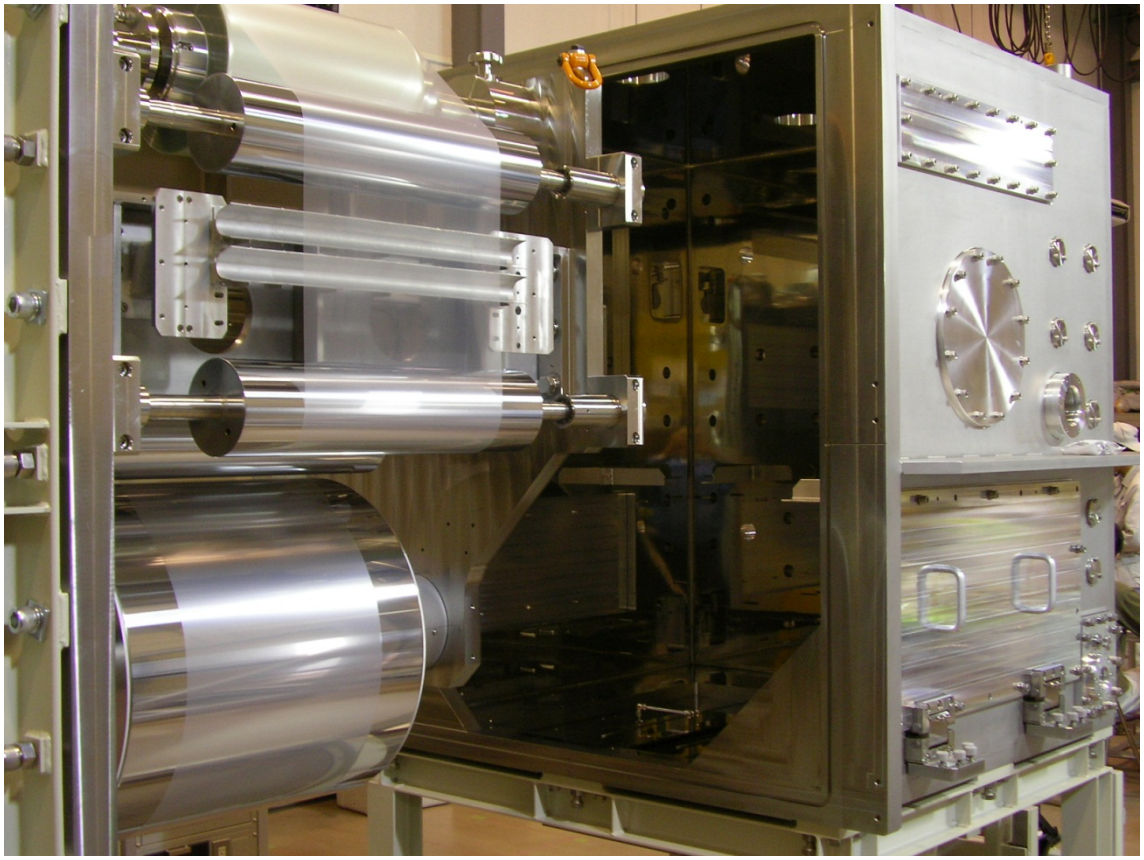


Fig. 3-8　500 mm 幅フィルム基板対応ロールツーロール走行成膜装置

ロールツーロール走行成膜に複数の EB 蒸着源を使用した場合の成膜データの算出を行った。基板の幅を 500 mm とし、 EB 蒸着源を２基設置した場合の結果を Fig. 3-9、３基設置した場合の結果を Fig. 3-10 に示す。

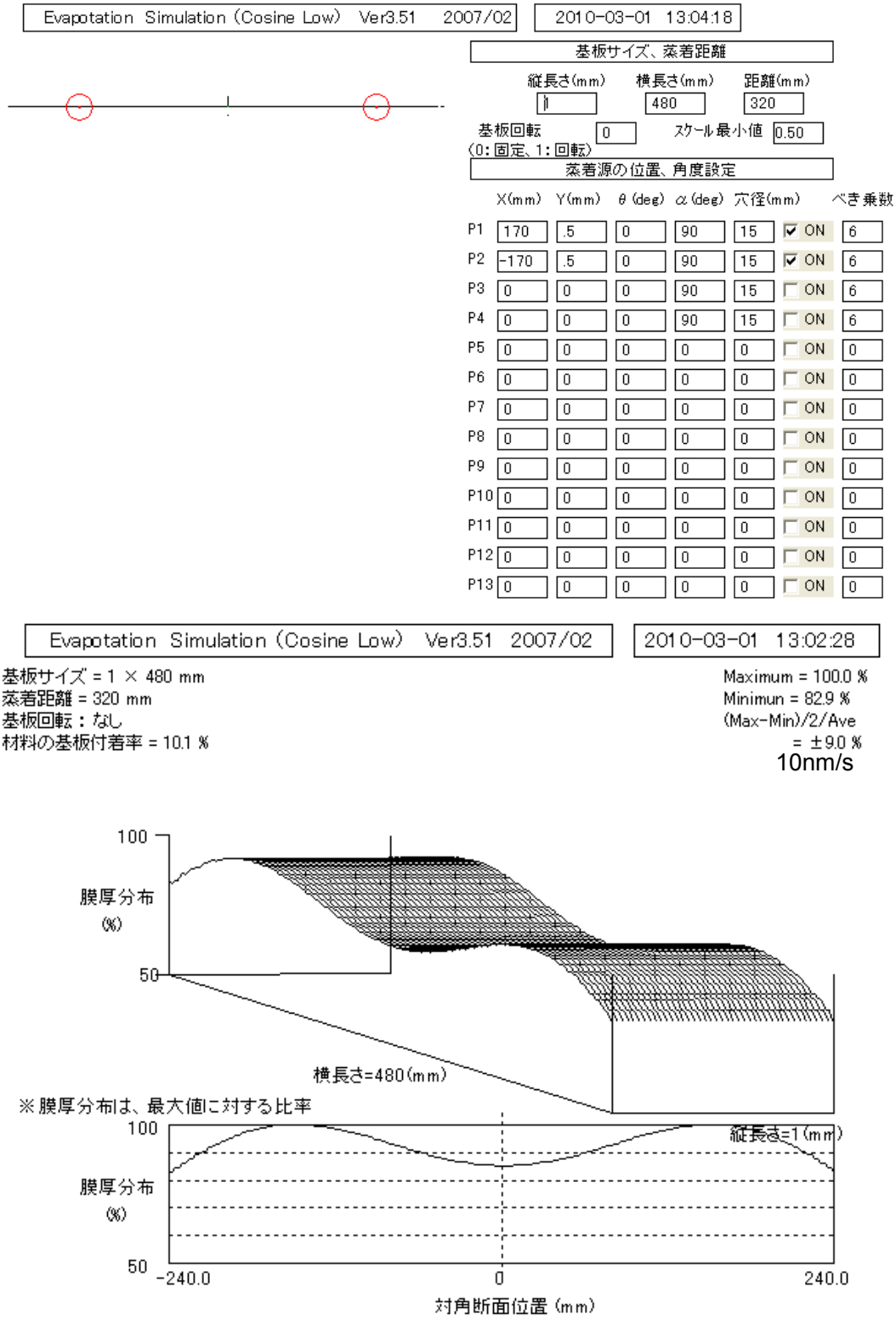
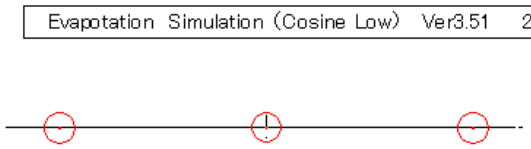


Fig. 3-9　T/S と蒸着速度の計算結果
（基板の幅：500 mm、膜厚分布～±9%、EB 蒸着源２基設置）



Evapotation Simulation (Cosine Low) Ver3.51 2007/02 | 2010-06-18 13:21:34

基板サイズ、蒸着距離

縦長さ(mm)	横長さ(mm)	距離(mm)
1	480	190

基板回転 0 (0:固定、1:回転)　スケール最小値 0.50

蒸着源の位置、角度設定

	X(mm)	Y(mm)	θ(deg)	α(deg)	穴径(mm)		べき乗数
P1	200	.5	0	90	15	☑ ON	6
P2	0	.5	0	90	14	☑ ON	6
P3	-200	.5	0	90	15	☑ ON	6
P4	0	0	0	0	0	☐ ON	0
P5	0	0	0	0	0	☐ ON	0
P6	0	0	0	0	0	☐ ON	0
P7	0	0	0	0	0	☐ ON	0
P8	0	0	0	0	0	☐ ON	0
P9	0	0	0	0	0	☐ ON	0
P10	0	0	0	0	0	☐ ON	0
P11	0	0	0	0	0	☐ ON	0
P12	0	0	0	0	0	☐ ON	0
P13	0	0	0	0	0	☐ ON	0

Evapotation Simulation (Cosine Low) Ver3.51 2007/02 | 2010-06-18 13:20:48

基板サイズ = 1 × 480 mm
蒸着距離 = 190 mm
基板回転：なし
材料の基板付着率 = 19.6 %

Maximum = 100.0 %
Minimun = 83.1 %
(Max-Min)/2/Ave
= ±9.0 %

30nm/s

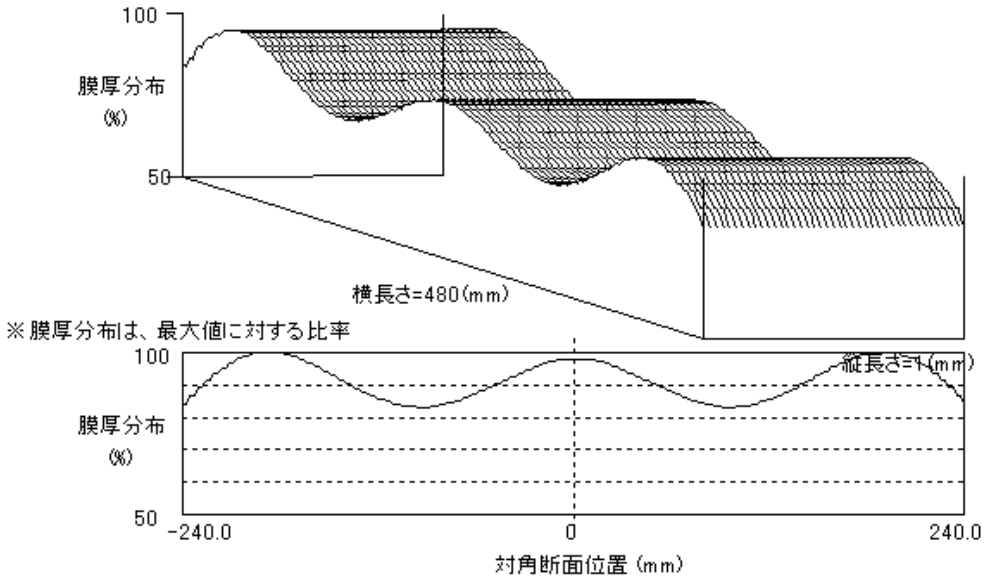


Fig. 3-10　T/S と蒸着速度の計算結果
（基板の幅：500 mm、膜厚分布～±9%、EB 蒸着源 3 基設置）

EB 蒸着源を 2 基設置した場合は T/S=320 mm であるが、３基設置した場合は T/S=190 mm となり、基板静止の状態で成膜速度が 30 nm/s に達する。100 nm 厚の Al を走行成膜する場合、走行方向の蒸着距離を 300 mm とすると、基板の搬送速度は 5 m/min となり、静止成膜と比較すると顕著に生産性が上がる。

６．有機材料蒸着装置とのシステム化

有機材料蒸着に用いられている従来の点蒸着源＋基板回転方式では、蒸着レートが低く生産性が悪い、有機材料の材料収率が低い、大型基板への拡張性がないといった問題点がある。これらの問題点を解決する手段として、日立造船(株)は面蒸発源を搭載する新しいコンセプトの蒸着システムを完成させた[4, 5]。Fig. 3-11に面蒸発源の原理を示す。面蒸発源はセルからのフラックス量をバルブコントロールし、マニホールド上の複数アパーチャより噴出させる方式であり、基板・蒸発源の回転・揺動を行うことなく大型基板に対して優れた膜厚分布（≦±3%）を実現する。

この有機材料の面蒸着装置と電極材料のマルチEB蒸着装置を組み合わせることにより、大型静止基板に対応する有機/電極材料の一貫蒸着システムを構築することができる。さらに、ロールツーロール走行成膜においても、両者の組み合わせにより、フレキシブル基板に対応する有機/電極材料の一貫蒸着システムを構築することができる。

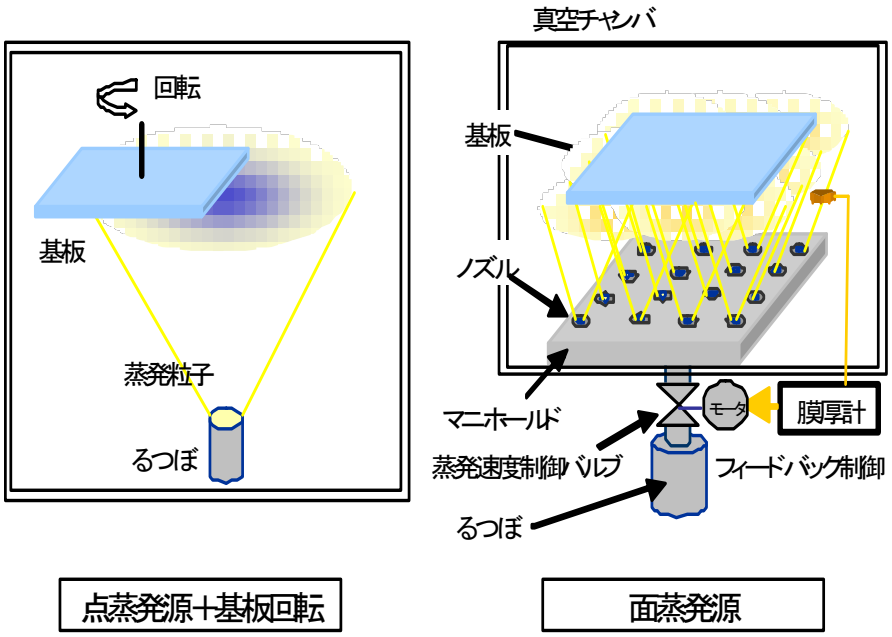


Fig. 3-11　面蒸発源の原理

７．結言

本章においては、高速、低ダメージのマルチ EB 蒸着システムを構築することにより、静止基板、走行フィルム基板の両方に対し、実用レベルの Al 高速成膜が可能なことを示した。得られた結果は以下の通りである。

（１）EB 蒸着源２基間の Al 成膜速度制御

加速電圧 1.7 kV、エミッション電流 240 mA の標準条件において、PI 制御パラメータを最適化することにより、EB 間の成膜速度のばらつき、及び各 EB の成膜速度の時間変動値を±1%以下とすることができた。この結果より、静止成膜の場合はもちろん、ロールツーロール走行成膜の場合でも、膜厚変動の小さい安定した成膜を行える目処を得た。

（２）大面積基板への対応

膜厚分布シミュレーションを使用し、730×920 mm 基板に４基の EB 蒸着源で標準条件にて蒸着した場合の計算結果として、実用的な膜厚均一性±9%と成膜速度 4 nm/s を得た。

（３）ロールツーロール走行成膜への対応

膜厚分布シミュレーションを使用し、500 mm 幅基板に３基の EB 蒸着源で標準条件にて蒸着した場合の計算結果として、実用的な膜厚分布±9%と成膜速度 30 nm/s（基板静止の場合）を得た。

References

[1] 谷口彰敏、ロール to ロール要素技術と可能性　～バッチ処理からの脱却と量産化～、株式会社　日本情報機構 (2008).
[2] 権田俊一監修、21 世紀版　薄膜作製応用ハンドブック、株式会社　エヌ・ティー・エス (2003) 282.
[3] Hitz 日立造船(株)　精密機械本部　システム機械事業部　営業部、Hitz 技報 70-2 (2010) 58.
[4] 藤本英志、大工博之、上川健司、菊地昌弘、松本祐司、藤本恵美子、黒瀬守、中村聡、Hitz 技報 70-2 (2010) 37.
[5] E. Fujimoto, H. Daiku, K. Kamikawa, E. Fujimoto and Y. Matsumoto, SID Digest 46-3 (2010) 695.

第４章　RF マグネトロンスパッタ法による AZO 薄膜成膜中の有機 EL 層へのダメージ低減

１．緒言

有機 EL 素子や有機太陽電池は近年、次世代のデバイスとして非常に高い関心が寄せられている。これらのデバイスは基本的に、透明電極薄膜層、有機薄膜層及び金属電極薄膜層から構成されている。これらの層の中で、電極層の成膜にマグネトロンスパッタ法が多用されている。このマグネトロンスパッタ法は多種多様な材料を大型基板に高速、均一成膜する手段として汎用性が高く、幅広く使用されているが[1]、有機 EL 素子や有機太陽電池の製造プロセスにおいては、電極を有機層上に成膜する場合に、スパッタリングプラズマによる有機層へのダメージが課題となっており、この課題克服のための研究が進められている。透明電極材料の中では現在 ITO が最も使用されているが[2]、最近 AZO (Al 添加 ZnO）に関心が寄せられている。これは、ITO の主成分である In が希少金属で高価であるのに対し、AZO の成分である Zn、Al は埋蔵量が多く低価格なためである。現状 AZO は耐久面で ITO に劣るが、透明電極としての基本性能（抵抗率、光透過性）に関しては ITO と遜色ないレベルに達しているため、環境耐性が改善されれば今後 ITO を代替していくと思われる。透明導電膜の成膜方法に関しては、スパッタ法以外にも、塗布等のウェットプロセスで成膜する方法の開発も進められているが[3]、まだ基本性能が不十分なため、当面はスパッタ法が主流で推移する見込みである。

上述したように、AZO 層のマグネトロンスパッタ成膜は下地の有機 EL 層にダメージを与えやすい。そこで、マグネトロンスパッタ時のダメージ低減が重要な研究課題となっている。AZO 層と有機 EL 層の間に真空蒸着法で薄い透明導電層を成膜し、AZO スパッタ時のプラズマから有機 EL 層を保護する方法も試みられているが[4]、電子の輸送性が悪くなるのと、成膜プロセスが増え、製造コストが上がるため、やむなく使用している。このような状況から、有機 EL 層上に低ダメージで AZO をスパッタ成膜する方法の確立が求められている。

ダメージを引き起こす主因子は、高エネルギースパッタ粒子、電子、及びイオンの３種の粒子と考えられている[5,6,7]。本章では、有機 EL 層への AZO のマグネトロンスパッタ成膜において、これら因子を低減させる方法を報告する[8]。筆者らは、カソード磁場強度を増加させ、且つターゲットと基板の間にグリッド電極（グランド電位）を挿入することにより、これら因子の低減を試みた。使用した有機 EL 材料は Alq_3 である。Alq_3 は、有機 EL 素子の ETL（電子輸送層）に良く使われるモデル材料であり[9]、ダメージに敏感である。 Alq_3 層上

に AZO をスパッタ成膜する前後において、Alq_3 の PL 強度[10]、UV-Vis、FTIR、スペクトル、及びラマンスペクトルを測定し比較することによりダメージの評価を行った。

２．実験

AZO 層を成膜するのに使用した RF マグネトロンスパッタ装置（アネルバ製 SPF-210B ）の写真を Fig. 4-1、模式図を Fig. 4-2 に示す。

Fig. 4-1　RF マグネトロンスパッタ装置（アネルバ製 SPF-210B ）

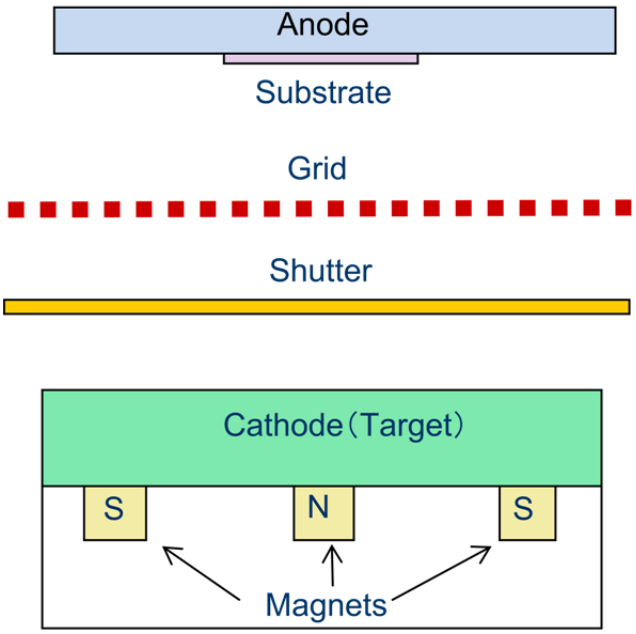


Fig. 4-2　RF マグネトロンスパッタ装置の模式図

トキワ製の円形焼結 ZnO ターゲット(φ = 4 inch, 2 wt% Al_2O_3) を使用した。

Fig. 4-3 に ZnO の結晶構造を示す。ZnO はウルツ鉱型（六方晶系）の結晶構造を持ち、格子定数 a = 3.2407 Å, c = 5.1955 Å である。 ZnO に Al_2O_3 をドープしていくと、Zn が Al に置換され、2 wt%前後の添加量にて比抵抗が最小となる。

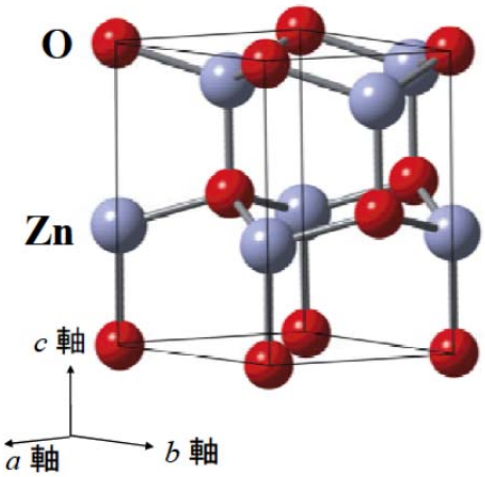


Fig. 4-3　ZnO の結晶構造

基板はターゲットから 5.4 cm の距離にあるステンレス製基板ホルダ(φ=10 cm)上に設置した。RF パワーと Ar ガス圧を変化させ、基板上に AZO をスパッタ成膜した。AZO 層の成膜速度は基板上の AZO 膜厚を触針式の段差計にて測定し、成膜時間で割ることにより計算した。AZO 層の抵抗率は 4 端子法の抵抗率計にて測定した。

プラズマにより発生するダメージを抑制するため、カソード磁場強度を標準磁場（0.02 T）から強磁場（0.1 T）へ増加させ、AZO 層をスパッタ成膜した。強磁場を発生させるため、AZO ターゲット下の永久磁石をフェライト系の標準品からネオジウム系磁石に置換した。ガウスメータを使用し、ターゲット上磁場強度を測定した。ターゲットと基板の間にグリッド電極（接地電位）を挿入し、そのダメージ低減効果を調査した。グリッド電極は SUS304 製でメッシュ開口率は 80%である。実験で使用したスパッタ条件を Table 4-1.にまとめる。

Table 4-1. Sputtering Conditions

RFMS	SPF-210B (ANELVA Corp.)
Target	Disk type sintered AZO (φ = 4 inch, 2 wt.% Al_2O_3)
Ar gas pressure	0.4−20 Pa
RF power	150−350 W
Substrate temperature	≦70 °C
Target-substrate distance	54 mm
Magnetic field intensity on target	0.02 T or 0.1 T
Aperture ratio of grid (SUS304)	80 %

AZO のマグネトロンスパッタ成膜による有機 EL 層へのダメージを、真空蒸着により Alq_3 を 80nm 成膜した基板を用いて評価した。シャッター閉のプリスパッタ条件、及びシャッター開の本スパッタ条件の 2 条件にて Alq_3 層にプラズマ暴露した。その前後で Alq_3 の PL、UV-Vis、FTIR、及びラマンスペクトルを測定し比較することによりダメージ評価を行った。 PL 強度測定には、ガラス基板を使用し、ガラス基板側から励起光を入射させて測定を行った（Fig. 2-16 参照）。FTIR、及びラマンスペクトル測定には、Si 基板を使用した。PL 強度測定には JASCO の分光蛍光光度計：FP-6500、UV-Vis 測定には島津の紫外可視分光計 UV-2500PC、FTIR 測定には IFS-66v/S（Bruker 製）を使用した。

３．結果と考察

３－１．AZO 成膜条件の最適化

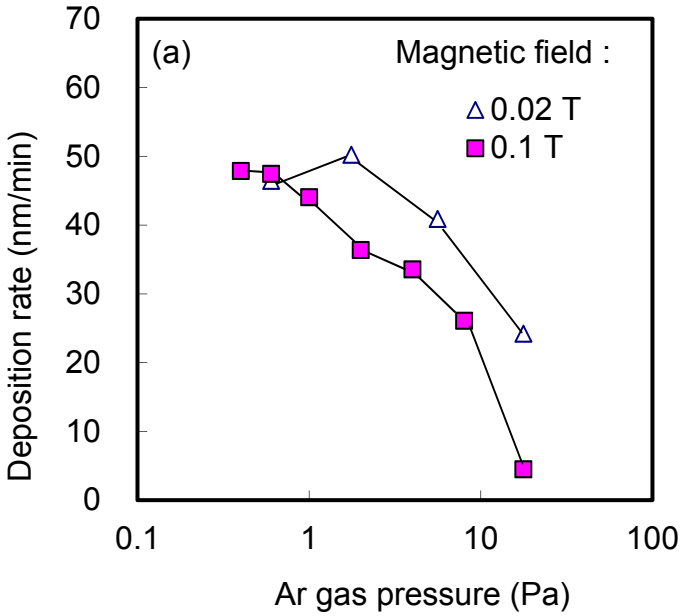
AZO 層の成膜には、高速成膜、低抵抗率、及び高い光透過性が必要条件となる。また、下地有機層へのダメージ低減も有機デバイスの作成においては重要な課題となる。筆者らはダメージ低減手段の一つとして、RF マグネトロンスパッタ装置カソードの強磁場化を行った。

ダメージ評価を行う前に、標準磁場下（0.02 T）と強磁場下（0.1 T）において AZO の成膜速度と体積抵抗率の測定を行った。RF パワーを 350 W 一定とし、Ar ガス圧を 0.4～20 Pa まで変化させた。測定結果を Fig. 4-4 に示す。

Fig. 4-4 (a)に示すように、AZO の成膜速度は Ar ガス圧増加と共に減少した。この現象は、Ar ガス圧が高くなると Ar イオン、電子、及びスパッタ粒子の衝突回数が増加しエネルギーを失うことにより、単位時間当たりに基板に入射する粒子の数が減少することで説明できる。標準磁場下と強磁場下での成膜速度に差異が生じる理由については後述する。

Fig. 4-4 (b)の△記号でに示すように、標準磁場下の AZO の体積抵抗率は Ar ガス圧増加と共に減少した。この現象は、Ar ガス圧が高くなると Ar イオン、電子、スパッタ粒子の衝突回数が増加しエネルギーを失うことにより、基板に入射する粒子のエネルギーが減少し、ダメージが低減したと考えることができる。一方、強磁場下においては低ガス圧側（2 Pa 以下）で体積抵抗率の減少が見られる（Fig. 4-4 (b)の■記号）。これは、強磁場下ではカソード電圧が低下し（後述）、且つ低ガス圧下で AZO 膜の純度が高くなることの効果が相乗して現れているものと考えられる。すなわち、強磁場、且つ低ガス圧下においては、基板へ入射する粒子のエネルギーは低く、且つ Ar 等の不純物粒子の入射も少なくなる。これらの結果は Ishibashi 等の報告と合致している [11]。

Fig. 4-5 (a) は RF パワーを 350 W 一定とし、標準磁場下（0.02 T）と強磁場下（0.1 T）におけるカソード電圧（vs.接地電位）の Ar ガス圧依存性をオシロスコープにて測定した結果であるが、強磁場下においてカソード電圧が顕著に低下していることがわかる。また、Fig. 4-5 (b) は Ar ガス圧を 0.6 Pa 一定とし、標準磁場下（0.02 T）と強磁場下（0.1 T）におけるカソード電圧の RF パワー依存性を示したものであるが、同様に強磁場下においてカソード電圧が顕著に低下している。これらの結果は Ishibashi と Shiokawa の報告と合致している [12]。



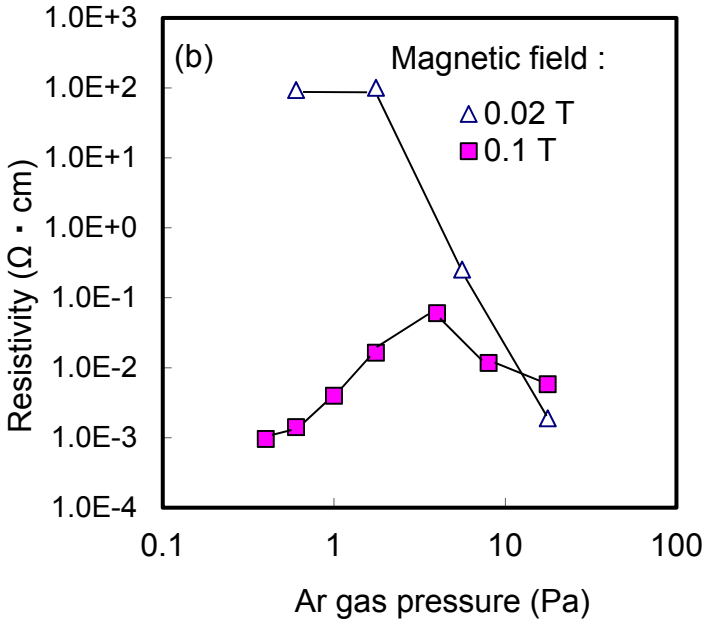


Fig. 4-4　(a)AZO 成膜速度/(b)体積抵抗率の Ar ガス圧/カソード磁場依存性

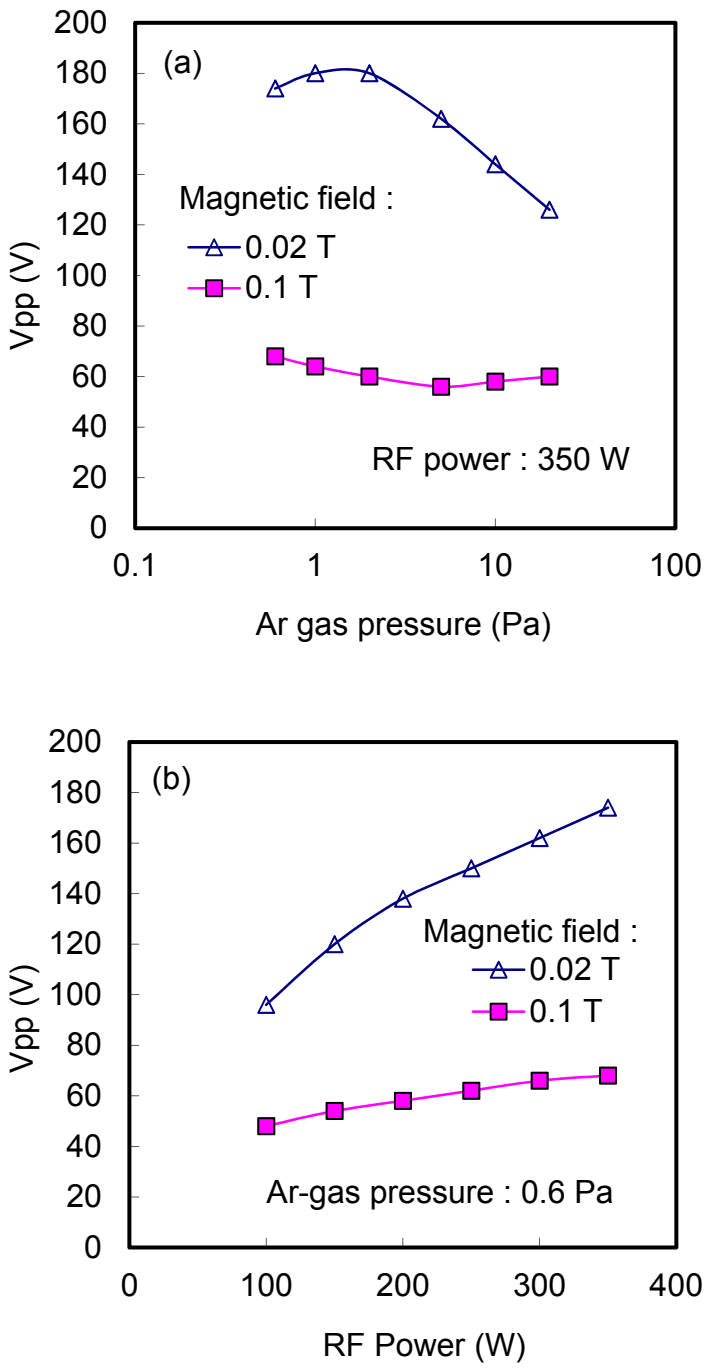


Fig. 4-5　カソード電圧の(a)Ar ガス圧/(b)RF パワー/カソード磁場依存性

Fig. 4-4 (a)において、標準磁場下と強磁場下で成膜速度に差異が生じている。これは、上述の強磁場下においてカソード電圧が低下しているためと思われるが、低ガス圧側で差異がなくなっているのは、強磁場によって Ar 粒子の電離度が高くなり、基板に入射するスパッタ粒子数が低ガス圧領域で相対的に増加したからと考えられる。

以上の結果より、強磁場下の 1 Pa 以下の低ガス圧条件で、AZO 層の高速成膜と低抵抗率が同時に得られることがわかったが、実験に使用した RF マグネトロンスパッタ装置が 0.5 Pa 以下のガス圧で RF 放電が不安定になったため、0.6 Pa、及び 1 Pa において、AZO の成膜速度と体積抵抗率の RF パワー依存性を確認した。本実験装置の最大印加 RF パワーは 500 W であるが、装置の安定性を考慮し 350 W までの印加とした。Fig. 4-6 (a)に示すように、AZO の成膜速度は RF パワー増加と共に増加し、350 W で最大となり、0.6 Pa のほうが速くなった。一方、Fig. 4-6 (b)に示すように、AZO の体積抵抗率は RF パワー増加と共に減少し、350 W で最低となり、0.6 Pa のほうが顕著に低く、また RF パワー依存性が小さいことがわかった。一般に、AZO 層の堆積時の RF パワーを増大させていくと、その強度が極端に強くならない限り、AZO の体積抵抗率が減少することが知られており、Fig. 4-6 (b)の結果もその傾向と一致している。その際、体積抵抗率低下とともにホール移動度が増加することが報告されており[13]、高 RF 条件で堆積された AZO 膜の結晶性が向上することが体積抵抗率の低下の原因になっていると考えられる。

なお、Fig. 4-4 (b)において、低圧条件の方が体積抵抗率が低くなるのは、前述のように AZO 膜中に取り込まれる不純物濃度が低くなるために、ホール移動度が高くなったことによると考えられる。

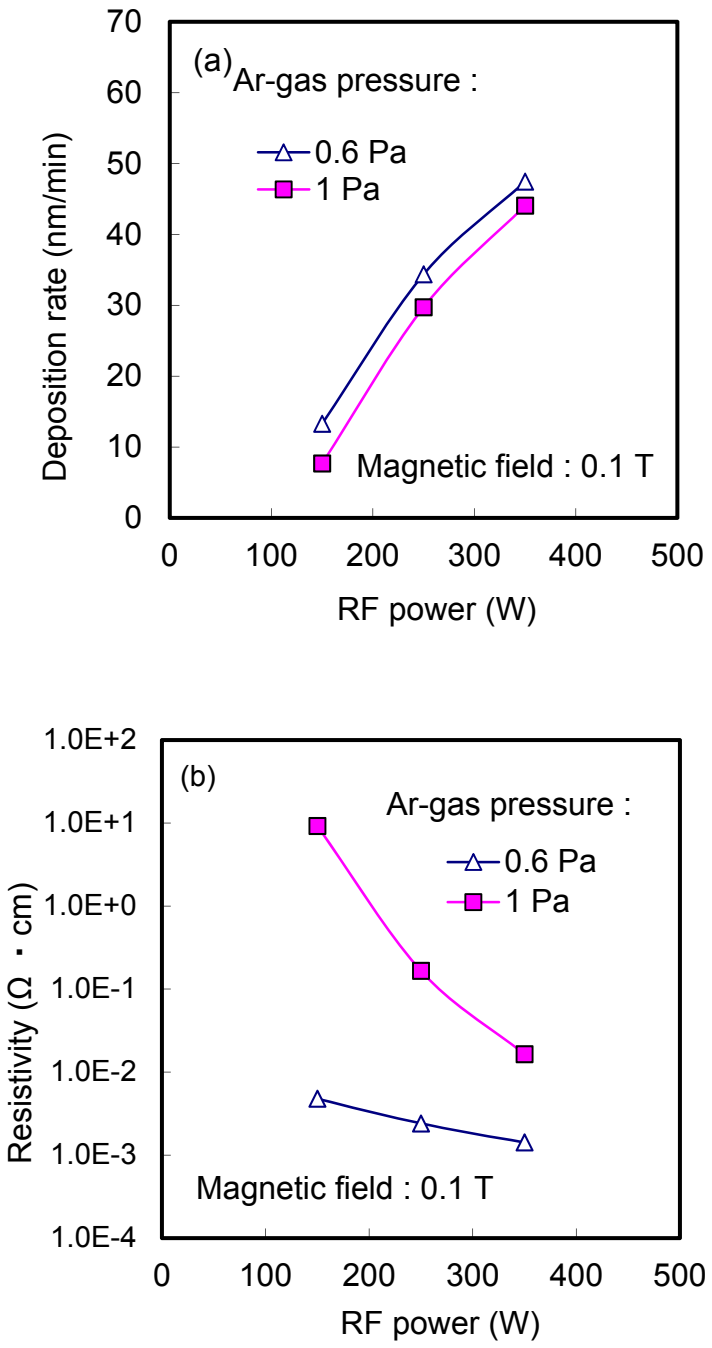


Fig. 4-6　AZO(a)成膜速度/(b)体積抵抗率の RF パワー/Ar ガス圧依存性

これらの結果から、AZO 層のスパッタ成膜における最適条件は、

磁場強度：0.1 T

Ar ガス圧：0.6 Pa

RF パワー：350 W

となった。この条件での AZO の成膜性能は

成膜速度：50 nm/min

体積抵抗率：1.1×10^{-3} Ω・cm

である。この条件での光透過率を測定した結果を Fig. 4-7 に示す。

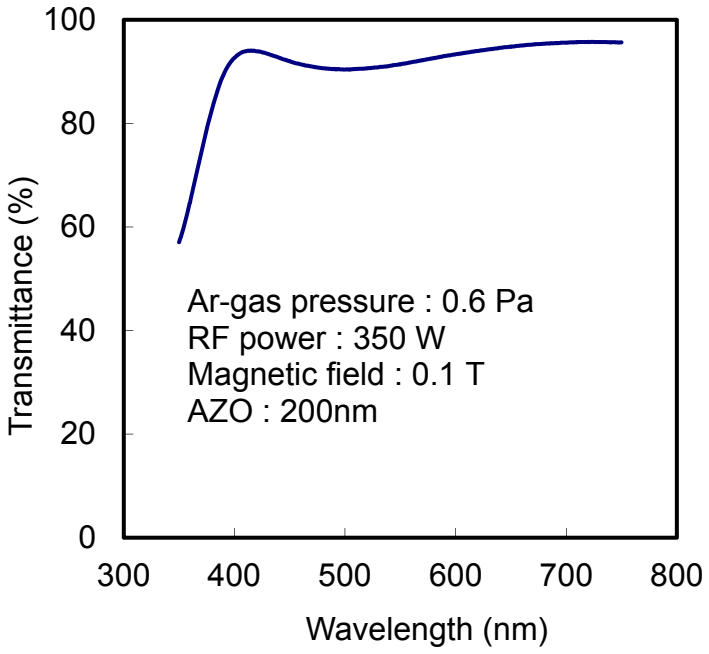


Fig. 4-7　AZO 膜の光透過率

400 nm 以上の波長領域において 90%以上の透過率が得られた。
これらの特性は、多くのアプリケーションにおいて透明電極としての仕様を満たしている。

AZO 膜性能は RF パワーをさら増加させることにより、改善されると思われるが、350 W（4 W/cm^2）以上のパワー印加は基板やターゲットをオーバーヒートさせる危険性があるため、本装置では確認できなかった。以下の実験ではこの条件を基準としてデータの取得を行った。

３－２．有機層へのダメージ

筆者らは有機物質へのダメージを評価するに当たり、蛍光特性がダメージに敏感な有機材料を選択する作業を行った。代表的な有機材料として以下３種材料の PL スペクトル強度の比較を行った。

(1) Alq_3（tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium）
(2) α-NPD（N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine）
(3) BCP（Bathocuproine）

Alq_3、α-NPD、及び BCP の分子構造を、各々Fig. 2-7、Fig. 2-8、及び Fig. 4-8 に示す。

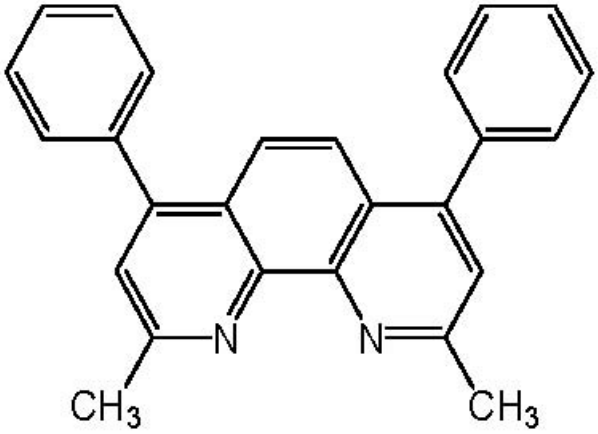


Fig. 4-8　BCP の分子構造

Fig. 4-9、Fig. 4-10、及び Fig. 4-11 は、各々Alq_3、α-NPD、及び BCP 上に RF パワー350W にて AZO を 200nm 成膜する前後の PL スペクトル強度を示したものである。

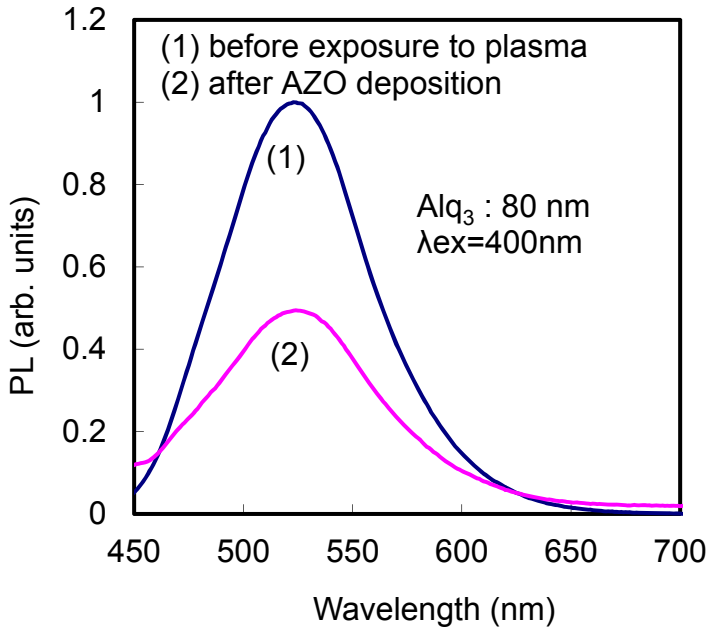


Fig. 4-9　Alq_3 の PL スペクトル強度変化

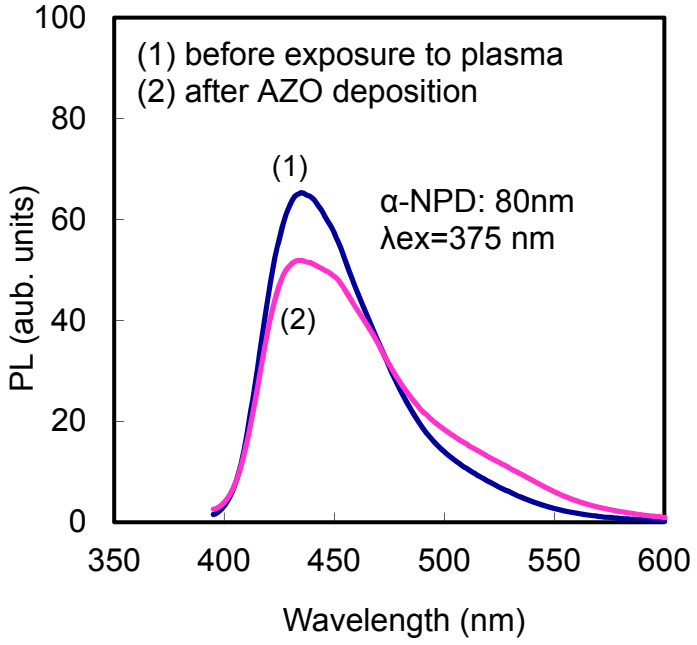


Fig. 4-10　α-NPD の PL スペクトル強度変化

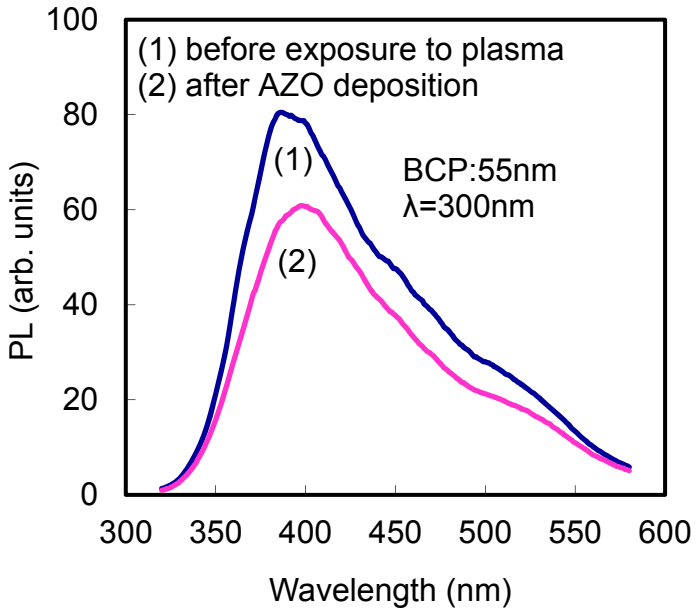


Fig. 4-11　BCP の PL スペクトル強度変化

これら３種材料の中で、Alq_3 が最も PL 強度の減衰が顕著であった。

以上の結果より、Alq_3 をモデル化合物として選択した。Table 4-2 に示される条件で Alq_3 層にプラズマを照射させた。

Table 4-2.　Sputtering conditions

Conditions	Magnetic field (T)	Grid electrode	Period (s)	
			100 nm RF: 150 W	200 nm RF: 350 W
1	0.1	with	833	600
2	0.02	with	500	400
3	0.1	without	500	372
4	0.02	without	300	258

Ar ガス圧は 0.6 Pa 一定とした。照射時間は、RF パワー100 W 印加時には AZO が 100 nm 成膜する時間、RF パワー350 W 印加時には AZO が 200 nm 成膜する時間とした。Fig. 4-12 は 80 nm 厚の Alq_3 層を成膜した基板に、標準磁場下(0.02

T)で RF パワー350 W（Table 4-2 の Condition 4） にてプラズマ照射したときの PL 強度を示したものである。(1)は AZO を 200 nm 成膜した後の PL スペクトル強度、(2)はシャッターを閉じてプリスパッタを行った後の PL スペクトル強度であり、プリスパッタ時間は AZO の成膜時間と同じである。シャッターはスパッタ粒子をほぼ遮蔽するが、プラズマは回り込む程度の大きさとした。

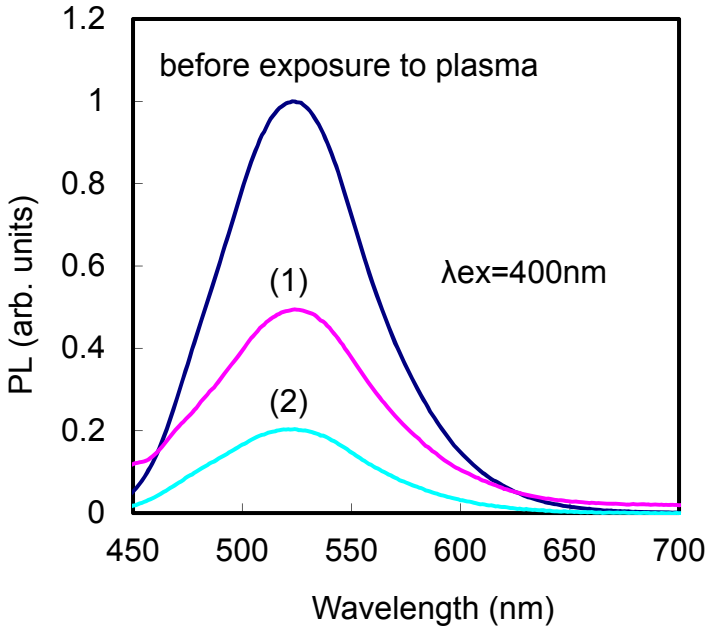


Fig. 4-12　Alq_3 の PL スペクトル強度
(1)：AZO を 200 nm 成膜した後
(2)：シャッター閉にてプリスパッタを行った後

(1)と(2)を比較すると明らかにプリスパッタ後の方が PL 強度の減衰が大きいことがわかる。このことは、Alq_3 層へのダメージを引き起こす主因子が、スパッタ粒子（AZO）ではなく、プラズマ中の荷電粒子であることを示している。荷電粒子の Ar イオンはカソード方向に引き寄せられやすく、一方、電子は基板方向へ引き寄せられやすいため、ダメージの主因子は電子と考えられる。AZO 成膜時は初期に電子が Alq_3 層へ照射されるが、AZO の膜厚が厚くなると、それが保護膜となり Alq_3 層を電子から遮蔽する役割を果たし、その結果プリスパッタのみの場合よりもダメージが入りにくいと考えられる。

以後の実験においては、最もダメージの入りやすいプリスパッタ後の PL 強度

を測定し、各条件の比較を行った。

プラズマダメージによる Alq_3 分子の構造変化を探るため、UV-Vis 吸収スペクトル、FTIR 吸収スペクトル、及びラマンスペクトルの測定を行った。Fig. 4-13 に(1)プラズマ照射前と(2)AZO 成膜後の UV-Vis 吸収スペクトルの比較、Fig. 4-14 に(1)プラズマ照射前と(2)プラズマ照射後（プリスパッタ後）の FTIR 吸収スペクトル(400 - 1,800 cm^{-1})の比較、Fig. 4-15 に(1)プラズマ照射前と(2)プラズマ照射後（プリスパッタ後）のラマンスペクトル(150 – 2,300 cm^{-1})の比較を示す。

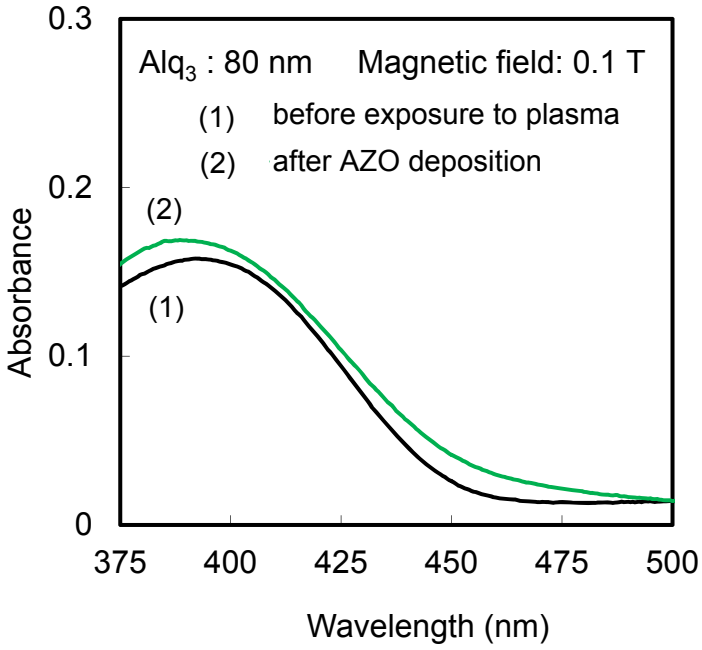


Fig. 4-13　Alq_3 の UV-Vis 吸収スペクトル強度

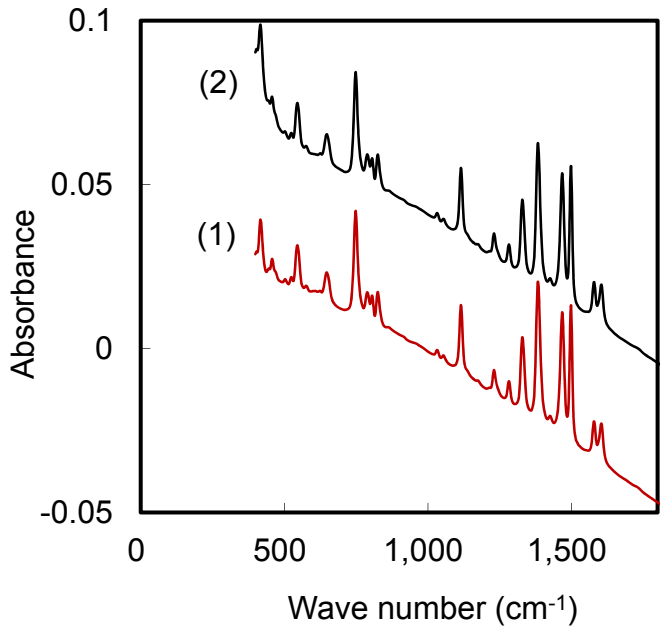


Fig. 4-14　　Alq_3 の FTIR 吸収スペクトル強度
(1)プラズマ照射前、(2)プラズマ照射後（プリスパッタ後）

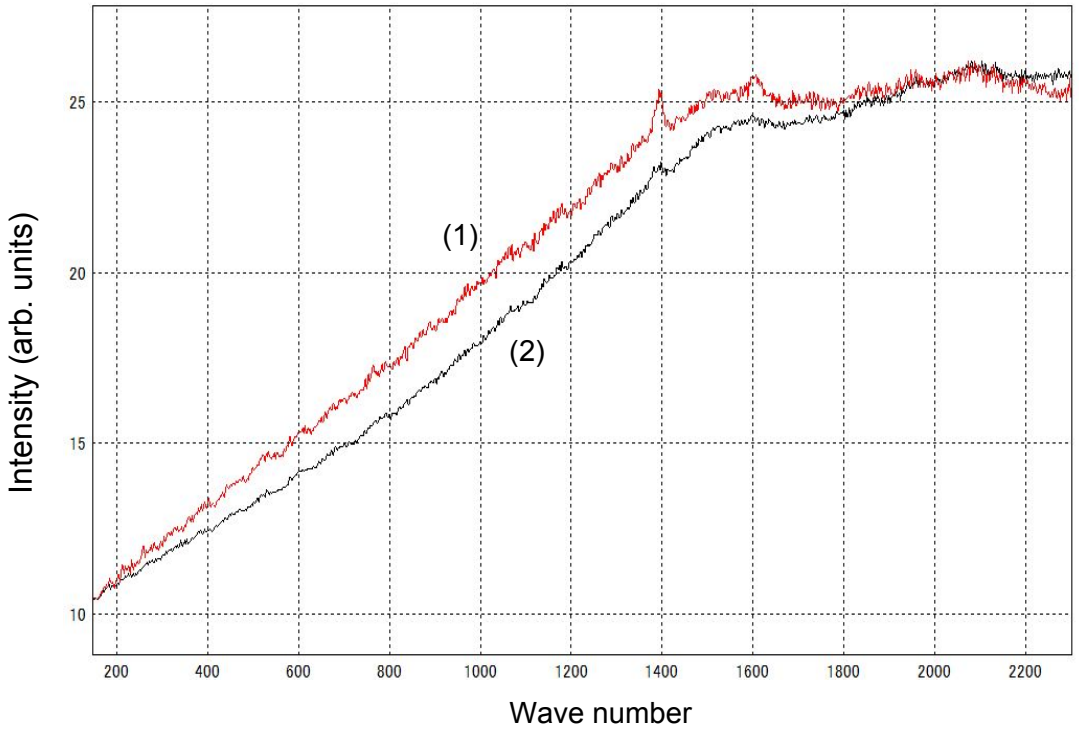


Fig. 4-15　　Alq_3 のラマンスペクトル強度
(1)プラズマ照射前、(2)プラズマ照射後（プリスパッタ後）

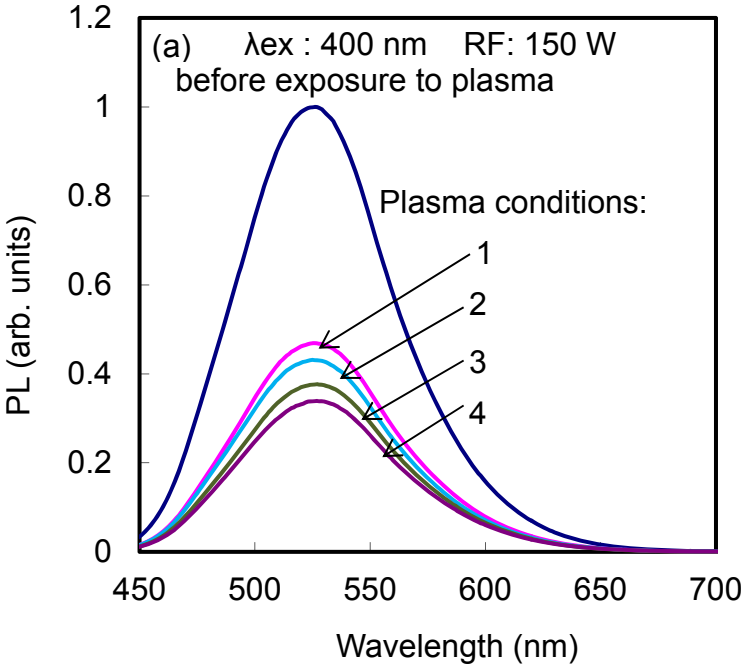
各々両者に顕著な差異は見られなかった。FTIR スペクトルのピークは、プラズマ照射後の 400 – 430 cm^{-1} に見られるピークを除き、Halls と Aroca により報告されたものと同等である[14]。プラズマ照射後の 400 – 430 cm^{-1} に見られるブロードなピークは、プリスパッタ時にチャンバー内壁からの反射等により、シャッターを回り込んで Alq_3 層上に付着した極微量の AZO によるものと考えられる[15]。

以上より、プラズマ照射による Alq_3 分子の顕著な構造変化はないと考えられるが、PL 強度が顕著に減衰することから、高エネルギー荷電粒子（主に電子）の衝突により極少量のキノリノール配位子が Alq_3 分子から脱離し、そのフリーになった配位子が膜中で消光サイトとして働いているのではないかと推測している。このような微小な変化は、UV-Vis や FTIR、さらにラマンスペクトルに影響を与えなかったと思われる。

３－３．磁場強化、及びグリッド電極挿入によるダメージの低減

RF スパッタリング中に起こる有機層へのダメージは、前述したようにカソード磁場を強化してカソード電圧を低減させることで改善が期待される。またさらに、ターゲットと基板の間にグリッド電極を挿入することによっても改善が期待できる。これらの効果を評価するため、筆者らは Table 4-2 の(1)～(4)の条件にて 80 nm 厚の Alq_3 層にプラズマを照射した。ダメージを入りやすくするため、全条件においてシャッター閉とした。チャンバー内の構成は Fig. 4-2 の通りである。

Fig.4-16 (a)と(b)に、各々、ＲＦパワー150 W と 350 W における(1)～(4)条件でのプラズマ照射前後の Alq_3 層の PL スペクトルを示す。Table 4-2 に示すように、プラズマ照射時間は各々の条件で異なる。RF パワー150 W の場合は、シャッターを開けて AZO 層の膜厚が 100 nm になる時間、また RF パワー350 W の場合は AZO 層の膜厚が 200 nm になる時間プラズマ照射した。



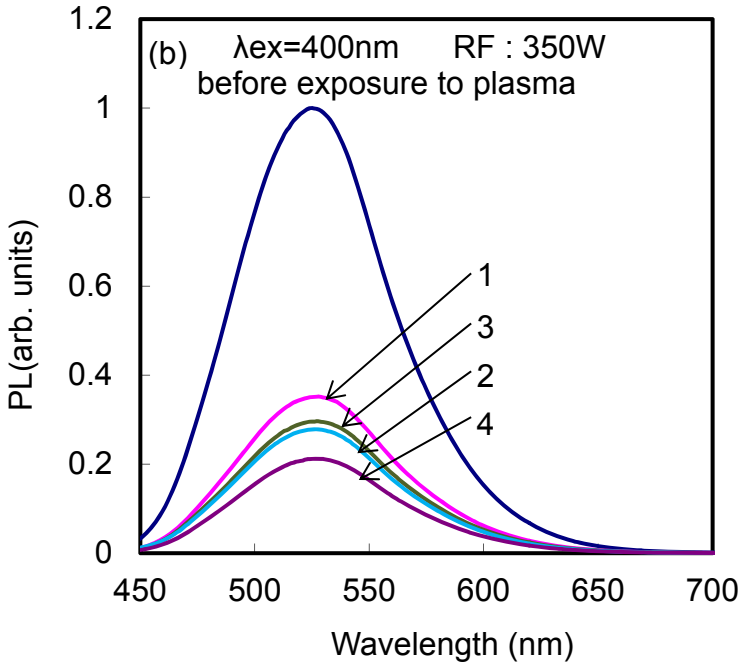


Fig. 4-16　Alq_3 の PL スペクトル強度
RF パワー：(a)150 W/(b)350 W

プラズマ照射後の PL 強度は全ての条件においてプラズマ照射前より減衰したが、その減衰量は RF パワー150 W と 350 W のいずれの場合も磁場強化（条件(1)、(3)）、またはグリッド電極挿入（条件(1)、(2)）により減少し、ダメージが改善されることがわかった。

磁場強化とグリッド電極挿入の効果を確認するため、我々は強磁場下（0.1 T）でグリッド電極を挿入し、Ar ガス圧 0.6 Pa、RF パワー350 W の条件にて 80 nm 厚の Alq_3 層上に 200 nm 厚の AZO をスパッタ成膜し、PL 強度の測定を行った。Fig.4-17 に AZO 成膜前後の PL スペクトルを示す。

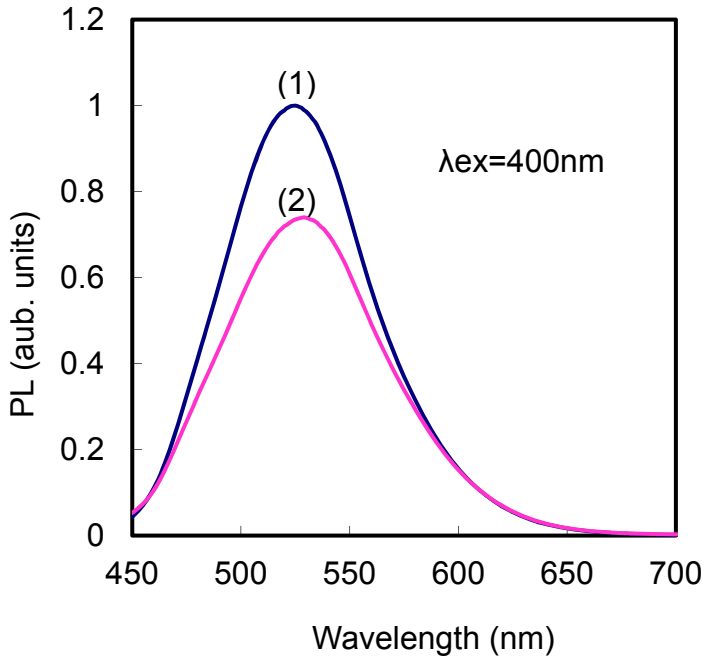


Fig.4-17　AZO 成膜前(1)/後(2)の PL スペクトル強度

AZO 成膜後に PL 強度の減衰は見られるが、標準磁場下（0.02 T）、グリッド電極なしの条件で 80 nm 厚の Alq_3 層上に 200 nm 厚の AZO をスパッタ成膜し測定した PL スペクトル（Fig.4-8）より減衰量が減少し、ダメージが改善されていることがわかった。

これらの結果は、AZO スパッタ成膜時の Alq_3 層へのダメージは、カソード磁場強化、及びターゲット、基板間へのグリッド電極挿入により改善できることを示している。

このようなダメージの改善メカニズムは次のように推測される。

(1) カソード磁場を強化することにより、カソード電極上でトラップされる電子の数が増加し、AZO スパッタ中に Alq_3 基板へ衝突する電子の数が減少する。
(2) Fig. 4-3 で示したように、カソード磁場を強化することによりカソード電圧が低下し、AZO スパッタ中に Alq_3 基板へ衝突する電子のエネルギーが減少する。
(3) ターゲットと基板の間にグリッド電極（接地電位）を挿入すると、そのプラズマシールド効果により AZO スパッタ中に Alq_3 基板へ衝突する電子の数が減少する。

上述した手法により、AZO スパッタ成膜時の Alq_3 層へのダメージが改善できることがわかったが、改善量はまだ不十分であり、AZO 層と Alq_3 層の間にバッファ層を挿入する等、物理的にダメージ因子を遮蔽する手法に頼らざるを得ないのが現状である。しかしながら今回、製造プロセスを増やさずに、カソード磁場強化、及びターゲット、基板間へのグリッド電極挿入という電磁気的手法によっても、透明電極スパッタ成膜時の有機 EL 材料へのダメージが改善できるという方向性を示すことができた。今後は、カソード磁場のさらなる強化やグリッド電位を変化させる等の手法により、ダメージの改善を図る予定である。

４．有機 EL 層上への AZO スパッタ成膜時大気暴露の影響

前節では、RF マグネトロンスパッタ法による AZO 薄膜成膜中の有機 EL 層へのダメージ低減方法について述べた。この中で、プリスパッタ後の PL 強度が、本スパッタ後の PL 強度よりも、その減衰量が大きいことが判明したが、プリスパッタ後に大気暴露し、その後スパッタを行うと、PL 強度が顕著に回復するという興味深い現象が観察された。
本節では、そのメカニズムに関する調査結果について報告する。

強磁場下（0.1 T）、グリッド電極なし、Ar ガス圧：0.6 Pa、RF パワー350 W の条件にて 80 nm 厚の Alq_3 層上に 200 nm 厚の AZO をスパッタ成膜し、PL 強度の測定を行った。Fig. 4- 18 は、プリスパッタ後、連続して AZO をスパッタした場合の PL 強度の変化を示したものである。一方、Fig. 4-19 は、プリスパッタ後に大気暴露し、その後スパッタを行ったときの PL 強度の変化を示したものである。これらの結果より、プリスパッタ後、連続して AZO をスパッタした場合、プリスパッタ後（Fig. 4-19 (2)）よりさらに PL 強度が減衰するが（Fig. 4-18 (2)）、プリスパッタ後に大気暴露し、その後スパッタを行った場合、PL 強度が顕著に回

復していることがわかる（Fig. 4-19 (3)）。

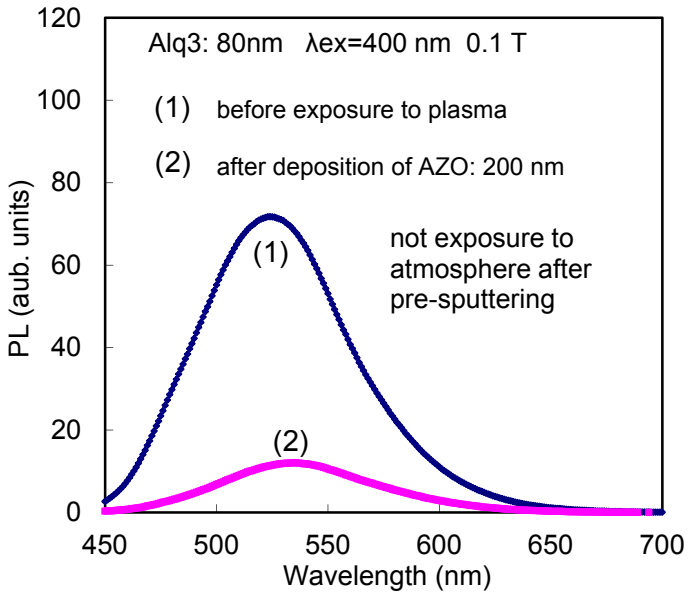


Fig. 4-18　プリスパッタ後、連続して Alq_3 層上に AZO をスパッタしたときの PL スペクトル強度の変化

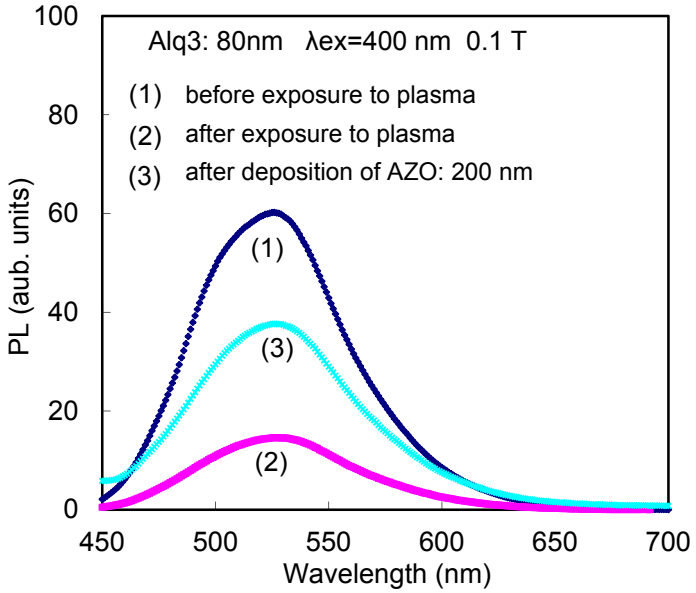


Fig. 4-19　プリスパッタ後に大気暴露し、その後 Alq_3 層上に AZO をスパッタしたときの PL スペクトル強度の変化

このときのサンプル基板の表面は透明ではなく、表面粗れが発生していた。この現象は Alq_3 の代替材料として α-NPD を使用したときにも見られた（Fig. 4-20）。

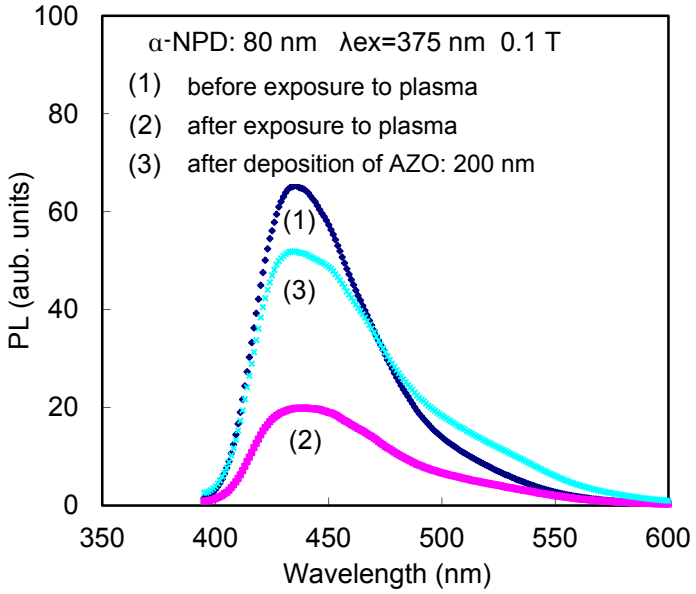


Fig. 4-20　プリスパッタ後に大気暴露し、その後 α-NPD 層上に AZO をスパッタしたときの PL スペクトル強度の変化

Alq_3 の層上に AZO をスパッタし、表面粗れが発生したサンプルの表面状態をレーザ顕微鏡で観察した結果を Fig. 4-21 に示す。

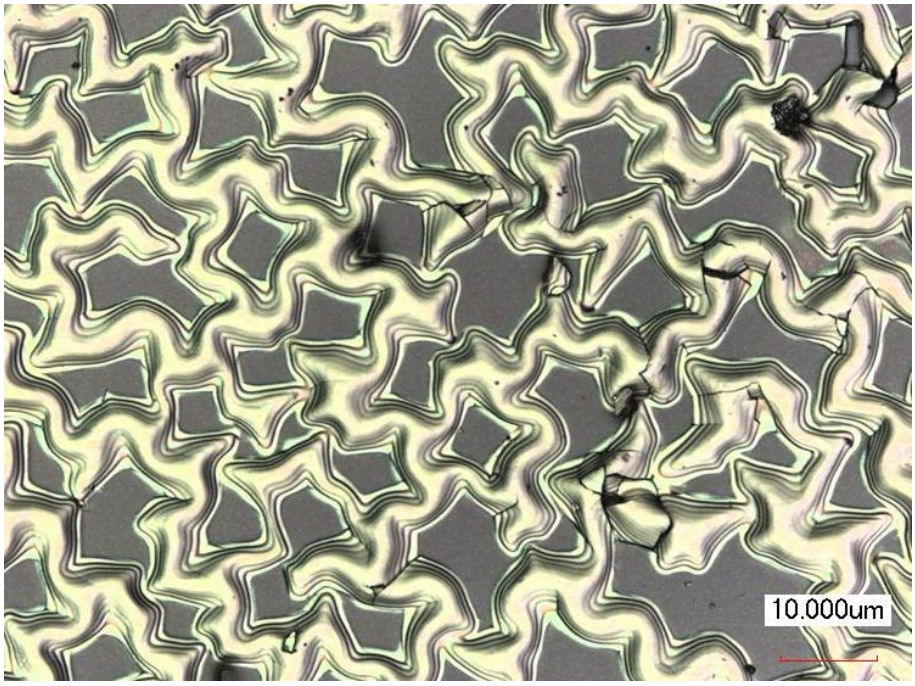


Fig. 4-21　Alq_3 の層上に AZO をスパッタし、
表面粗れが発生したサンプルのレーザ顕微鏡写真

Fig. 4-21 で白く見える部分は、幅～5 μm、高さ～1.5 μm の皺状で凸形状をしていることがわかった。このような皺は、プリスパッタ後に大気に曝したときにだけ発生することより、大気暴露が Alq_3 層、または AZO 層に何らかの変化を引き起こしたと考えられる。この変化がどちらの層に起因するかを確認するため、テープを使用して基板から凸形状を引き剥がし、基板に残った層とテープに付着した層の吸収スペクトルを測定した。その結果、基板側から得られたスペクトルは Alq_3 に由来するピークが支配的であった。一方、テープ側から得られたスペクトルは、AZO に由来するピークが支配的であった。以上より、皺は AZO 層が変化したものであることがわかった。

次に、AZO 層にこのような皺が発生する原因について調査を行った。
50 μm 厚の PET フィルム上に AZO を 200 nm スパッタ成膜し、フィルムの曲がり方を観察した。その結果、AZO 層が凸になる方向にフィルムがカールすることがわかった。このことは AZO 成膜後、基板に圧縮応力が働いていることを示している。

以上の調査結果より、皺の発生メカニズムを次のように考えることができる。プリスパッタ後のダメージを受けた基板表面に大気中の水分、または酸素が吸

着し、この水分、または酸素が潤滑油の役割を果たしてその上に成膜した AZO 層との密着性を悪化させ、AZO 層に発生する圧縮応力が密着力より大きくなったため AZO 層に膜剥がれがおこり、皺が発生したと考えられる。

PL 強度回復のメカニズムに関しては、AZO 層に皺が発生することにより、PL 強度測定時に照射する励起光の一部が Alq_3 層を通過した後、AZO 層表面の皺に起因する干渉効果により Alq_3 層に再入射し、その結果、PL 強度が回復したように見えたと考えることができる。

５．結言

本章においては、RF マグネトロンスパッタ装置を使用し、Alq_3 層上へ AZO を成膜した時の成膜特性を調査し、以下の結果を得た。

（１）カソード磁場を標準の 0.02 T から 0.1 T に強化し、Ar ガス圧を 0.6 Pa まで下げ、RF パワーを 350 W まで増加させることにより、実用的な成膜速度 50 nm/min、体積抵抗率 : 1.1×10^{-3} Ω･cm、光透過率 90%以上の特性を得た。

（２）AZO スパッタ成膜時の Alq_3 層へのダメージは、カソード磁場を標準の 0.02 T から 0.1 T に強化し、ターゲット、基板間へのグリッド電極挿入（接地電位）により改善することができた。

（３）カソード磁場のさらなる強化やグリッド電位を変化させる等の手法により、さらなるダメージ改善の目処を得た。

（４）AZO プリスパッタ後に大気暴露し、その後スパッタを行うと、PL 強度が顕著に回復するという現象は、AZO 層に発生した皺に起因する励起光の干渉効果による可能性が高い。

References

[1] G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2606.
[2] C.-H. Chung, Y.-W. Ko, Y.-H Kim, C.-Y. Sohn, H. Y. Chu, S.-H. Ko Park, J. H. Lee, Thin Solid Films 491 (2005) 294.
[3] 板倉義雄、月刊ディスプレイ 6 月号 (2010) 1.
[4] B. J. Chen, X. W. Sun, S.C. Tan, Optics Exp. 13 (2005) 937.
[5] Y. Onai, T. Uchida, Y. Kasahara, K. Ichikawa, Y. Hoshi, Thin Solid Films 516 (2008) 5911.
[6] H. Lei, K. Ichikawa, M. Wang, Y. Hoshi, T. Uchida, Y. Sawada, IEICE Trns. Electron. E91-C (2008) 1658.
[7] H. Lei, K. Ichikawa, Y. Hoshi, M. Wang, Y. Sawada, T. Uchida, Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 34 (2009) 321.
[8] Hitz 日立造船(株)　エレクトロマシナリ室　営業部、Hitz 技報 66-2 (2005) 38.
[9] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D.Roitman, and A. Stocking, Science 273 (1996) 884.
[10] M. Matsumura and Y. Jinde, Synth. Met., 91 (1997) 197.
[11] S. Ishibashi, Y. Higuchi, Y. Ohta, K. Nakamura, J. Vac. Sci. Technol. A8 (1990) 1403.
[12] K. Ishibashi, Y. Shiokawa, Proceedings of the 3rd International Symposium of Sputtering and Plasma Processes, Tokyo, Japan, November 18, 1995, p. 423.
[13] T. Minami, T. Miyata, H. Tada, J. Vac. Sci. Technol. A, 18 (2000) 1584.
[14] M. D. Halls and R. Aroca, Can. J. Chem. 76 (1998) 1730.
[15] S. G. Motke, S. P. Yawale, S. S. Yawale, Bull. Mater. Sci. 25 (2002) 75.

第５章　総括

有機分子やポリマーといった有機材料を用いた電子デバイス“有機デバイス”は、薄くて軽い、折り曲げられる、印刷によって安価に大量生産できるなど、現在主流のシリコン半導体に代表される“無機デバイス”とは異なる特長を有するデバイスとして、その研究開発が精力的に進められている。

今世紀に入り、有機 EL をはじめ，有機太陽電池、有機 TFT など，さまざまな有機デバイスが研究開発されている。

このような有機デバイスの多くは機能性薄膜の積層で構成されている。このため、薄膜の成膜技術が有機デバイス製造プロセスの中でのコア技術の一つとなっており、これらデバイス製造のための成膜プロセスの確立が重要課題の一つに位置付けられている。これらデバイスに共通するのは、有機層の両側に、電荷を輸送するための電極層が形成されることである。これらの成膜方法には、高性能な機能性薄膜が得られるドライプロセスが主に使用さているが、有機層上に電極層を成膜する際に、有機層にダメージが入りやすいという課題があった。

本研究は、実用性の高い成膜方法として、EB蒸着法とマグネトロンスパッタ法を使用し、有機EL素子や有機太陽電池等の有機デバイスの有機層上に電極を形成する場合のダメージ低減を目的としたものであり、次のような研究成果を上げた。

（１）EB蒸着による有機EL素子のAl電極成膜において、ダメージ因子を明確にしたうえでダメージの低減を図り、実用レベルの成膜速度と素子性能を得ることができた。また、大面積基板、及び走行フィルム基板対応の目処を得た。

（２）マグネトロンスパッタによる有機層上へのAZO透明電極成膜において、ダメージ因子を明確にしたうえでダメージの低減を図り、その方向性を示すことができた。

本研究を通観して、その主要な事項を述べると次の通りである。

第１章では、有機デバイスの製造技術に関する研究開発の重要性について概説した。結果は以下のようにまとめられる。

（１）近年，資源環境対策の観点から、地球環境にやさしい科学・技術が求められており、有機デバイス開発の重要度が増している。有機デバイスの多くは機能性薄膜の積層で構成されているため、薄膜の成膜技術が有機デバイス

製造プロセスの中でのコア技術の一つとなっている。

（２）薄膜の成膜技術には、真空中で行うドライプロセスと、塗布法を始めとするウェットプロセスがあるが、有機デバイスの製造プロセスにおいては当面の間、ドライプロセスが主流とみる。

（３）代表的な有機デバイスに有機EL、有機太陽電池、及び有機TFTがあり、今後の市場拡大が見込まれる。

（４）有機デバイスの製造プロセスにおいては、有機層上への電極層の真空、且つ低ダメージの成膜技術が必要不可欠となっている。

（５）実用面を考慮すると、金属電極の成膜においてはEB蒸着、透明電極の成膜においてはRFマグネトロンスパッタのブラッシュアップが重要課題であると判断し、本研究のテーマとした。

（６）金属電極材料には最も一般的に使用されているAlを、透明電極材料には資源問題からAZOを選択した。

第２章では、日新技研と共同開発した低加速電圧 EB 蒸着装置を使用して有機層上へ Al 電極を成膜するときのダメージ低減のための手法を論じ、以下の結論を得た。

（１）X 線量低減のために EB の加速電圧を下げ、反射電子量低減のためにルツボ周りの磁場を最適化、且つ反射電子トラップを設置し、さらに C ハースライナーと Ta リフレクタを用いて Cu ルツボの断熱性を改善することにより、高蒸着速度を維持した状態でダメージを顕著に低減することができた。

（２）改良型 EB を使用することにより、8 nm/s にて 150 nm-厚の Al を蒸着する間に基板へ照射される X 線量を 600 mSv から 30 mSv 以下に低減させることができた。

（３）改良型 EB にて Al を蒸着し作製した OLED の EL 特性は、抵抗加熱にて作製したものとほぼ同等であったが、EB による Al の蒸着速度は、抵抗加熱による蒸着速度の約 8 倍を得ることができた。。

（４）EB による Al 蒸着は、抵抗加熱に比べ蒸着時の基板温度上昇を抑制できることがわかった。

（５）平成 18 年の NEDO「高分子有機 EL 発光材料プロジェクト」（事後評価）分科会報告によると、EB ダメージ低減対策により、X 線量を従来の 644 mSv から 54 mSv へ低減できたとの報告があるが、これは比較的ダメージを受けにくい高分子有機材料に対しての成果である。本研究はダメージを受けやすい低分子有機材料に対する取り組みであり、X 線量をさらに NEDO 成果の約 1/3 に低減できたことは大きな成果と言える。

第３章では、高速、低ダメージのマルチ EB 蒸着システムを構築することにより、静止基板、走行フィルム基板の両方に対し、実用レベルの Al 高速成膜が可能なことを示した。

（１）EB 蒸着源２基間の Al 成膜速度制御

加速電圧 1.7 kV、エミッション電流 240 mA の標準条件において、PI 制御パラメータを最適化することにより、EB 間の成膜速度のばらつき、及び各 EB の成膜速度の時間変動値を±1%以下とすることができた。この結果より、静止成膜の場合はもちろん、ロールツーロール走行成膜の場合でも、膜厚変動の小さい安定した成膜を行える目処を得た。

（２）大面積基板への対応

膜厚分布シミュレーションを使用し、730×920 mm 基板に４基の EB 蒸着源で標準条件にて蒸着した場合の計算結果として、実用的な膜厚均一性±9%と成膜速度 4 nm/s を得た。

（３）ロールツーロール走行成膜への対応

膜厚分布シミュレーションを使用し、500 mm 幅基板に３基の EB 蒸着源で標準条件にて蒸着した場合の計算結果として、実用的な膜厚分布±9%と成膜速度 30 nm/s（基板静止の場合）を得た。

第４章では、RF マグネトロンスパッタ装置を使用し、Alq_3 層上へ AZO を成膜した時の成膜特性を論じ、有機層へのダメージ低減の方向性を示した。

（１）カソード磁場を標準の 0.02 T から 0.1 T に強化し、Ar ガス圧を 0.6 Pa まで下げ、RF パワーを 350 W まで増加させることにより、実用的な成膜速度 50 nm/min、体積抵抗率 1.1×10^{-3} Ω･cm、光透過率 90%以上の特性を得た。

（２）AZO スパッタ成膜時の Alq_3 層へのダメージは、カソード磁場を標準の 0.02 T から 0.1 T に強化し、ターゲット、基板間へのグリッド電極挿入（接地電位）により改善することができた。

（３）カソード磁場のさらなる強化やグリッド電位を変化させる等の手法により、さらなるダメージ改善の目処を得た。

（４）AZO プリスパッタ後に大気暴露し、その後スパッタを行うと、PL 強度が顕著に回復するという現象は、AZO 層に発生した皺に起因する励起光の干渉効果による可能性が高い。

以上のように、本論文は、有機デバイス製造プロセスにおける、有機層上への電極層の高速、低ダメージ成膜手法を明らかにした。今後、ローコストで、

つ大面積基板に対応できるウェットプロセスの確立が待たれるところではあるが、ウェットプロセスは依然多くの課題を抱えており、その確立には相当な時間を要するとみられているため、本論文で扱ったドライプロセス（EB 蒸着、スパッタ）は当面の間、多くの有機デバイス製造に使用されていくと思われる。

発表論文リスト

（１）”Suppression of damage to organic light-emitting layers during deposition of Al-doped ZnO thin films by radio-frequency magnetron sputtering”
Minoru Yamada, Michio Matsumura and Yasuhiro Maeda
Thin Solid Films, in press.

（２）”Electron Beam Deposition System that Causes Reduced Damage to Organic Substrates”
Minoru Yamada, Michio Matsumura and Yasuhiro Maeda
Thin Solid Films, submitted for publication.

謝辞

本研究の遂行にあたって、終始懇切なご指導、ご鞭撻を賜りました大阪大学大学院基礎工学研究科 松村道雄教授に深甚の謝意を表しますとともに、実験装置の改良に関し、懇切丁寧なご指導をいただきました大阪大学大学院基礎工学研究科 佐田千年長氏に深く感謝の意を表します。

また本研究を遂行するにあたり、ご指導、ご鞭撻を賜るとともに、本論文をまとめる機会を与えていただきました株式会社ヴイテックス専務取締役 前田保裕氏（前 日立造船株式会社理事）に深く御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり、多大なる尽力をいただきました大阪大学大学院基礎工学研究科 山口敦博士、木村昭氏、釜井亮氏、大田淳史氏、および日立造船株式会社の関係者各位に深く感謝いたします。