

Title	薄膜EL素子における誘電体-透明電極接合障壁高さ制御による特性改善
Author(s)	藤川, 久喜
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3155644">https://doi.org/10.11501/3155644</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

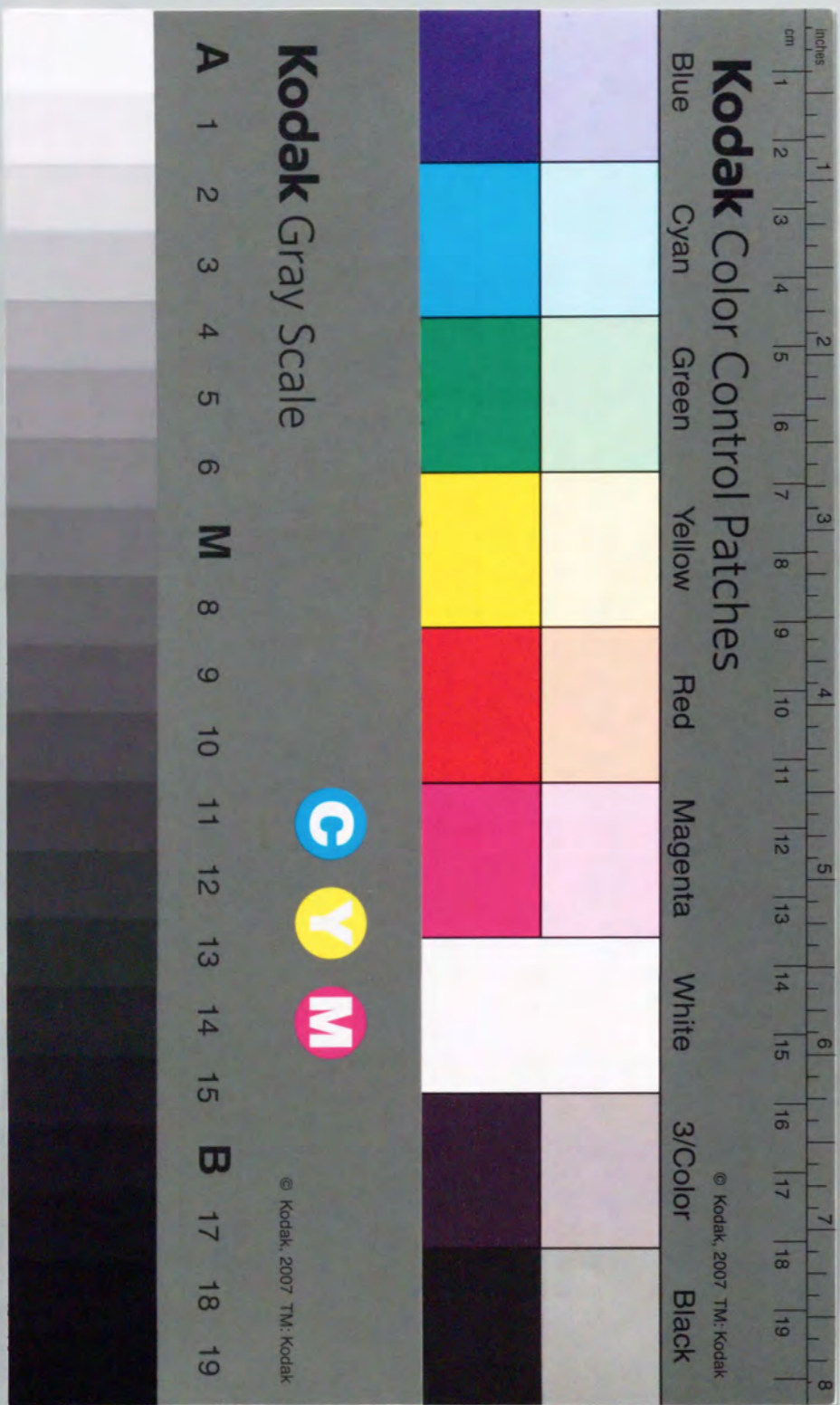
Osaka University



薄膜EL素子における誘電体-透明電極  
接合障壁高さ制御による特性改善

1998年11月

藤川久喜





①

薄膜 EL 素子における誘電体—透明電極  
接合障壁高さ制御による特性改善

1998 年 11 月

藤川 久喜







藤川 久喜

概要

本論文は、著者が株式会社豊田中央研究所において行った薄膜 EL 素子における誘電体—透明電極接合障壁高さ制御による特性改善に関する研究をまとめたものである。

情報処理機器の高速化・大容量化が進み、広範な範囲で普及する中で、マン・マシンインターフェイスである表示素子は、その性能の向上が強く求められている。各種ディスプレイを比較すると、無機・有機 EL ディスプレイは、自発光で視認性が良く、全固体素子であるため過酷な環境に耐えることから、広く普及していくと考えられる。本論文では、無機 EL 素子の高性能化に欠くことのできない絶縁膜の高耐圧化を検討し、高性能の無機EL素子を作製するための ITO 透明電極上への高性能絶縁膜の作製技術を確立すること、ITO 電極/有機膜、金属電極/有機膜でのキャリア注入を解析するとともに、キャリア注入効率の高い電極を新規に提案し、有機EL素子を高性能化することを目的として研究を実施した。これらの性能改善を、ITO 電極と誘電膜との界面での電気的な障壁高さの制御という概念で統一的に解釈しながら検討した。

第 2 章では、無機 EL 素子の絶縁膜として、誘電率の大きい  $Ta_2O_5$  に着目し、スパッタ成膜した  $Ta_2O_5$  膜の成膜条件と電気的特性の関係を把握した結果を述べる。 $Ta_2O_5$  は、比誘電率が 25 程度である高誘電率材料であり、単位面積当りの最大蓄積電荷量が大きい材料である。無機 EL 素子では、基板にガラスを使用するため、ガラスの軟化点である  $500^\circ C$  以下の低温で高い絶縁性を確保しなければならない。そのため、数 eV 程度の高エネルギーでのスパッタ粒子の効果で緻密な膜が形成でき、しかもスパッタガスに酸素を導入することで酸素欠陥を減らすことができる反応性スパッタ法で  $Ta_2O_5$  膜を成膜した。ここでの特性評価は、膜そのものの特性を調べるために、 $Ta_2O_5$  膜を Si 基板上に形成した。まず、絶縁特性に大きな影響を与える酸素欠陥、不純物である残留ガス成分の膜中への取り込みについて、アルゴンと酸素の流量比、堆積速度の観点から調べた。酸素分圧が 30%以上の条件では、膜中に十分酸素が取り込まれるものの、堆積速度が遅くなるため残留ガス中の不純物の取り込み量が多くなる。堆積速度は、酸化物薄膜の場合、酸素分圧が上がるほど遅くなるため、酸化欠陥の減少と不純物の取り込みはトレードオフの関係にあり、最適な酸素分圧が存在した。また、膜密度、膜のマイクロ構造は、基板温度に大きく依存する。絶縁特性は、基板加熱しない室温から  $300^\circ C$  までは、絶縁特性が向上する。しかし、 $300^\circ C$  を超えると微小な結晶粒が成長し、粒



界に沿った漏れ電流が急激に増加するため低下した。このため、300°C付近での条件で最も絶縁特性が良好であった。このような成膜条件の最適化により、非常に緻密であり、O/Ta比も2.5と化学量論組成比に近いTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜が形成できることを示した。

第3章では、第2章で検討した高絶縁性のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の特性が、ITO電極上に形成すると劇的に低下するといった問題点を明らかにした。この絶縁耐圧の低下の原因を漏れ電流の温度依存性から調べた。その結果、ITO電極とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜との電気的な障壁高さが、Si基板上に作製した場合と比べて低下し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜中に電気的なトラップができるため、絶縁耐圧が低下することを明らかにした。この原因として、ITO電極中のInがTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に拡散し、ITOとTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>界面の急峻性が崩れるためであることを高分解能の断面TEM分析から指摘した。

次に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜にTaのイオン半径に近い3価、4価の元素を添加することで絶縁特性を改善できることを見出した。これは、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜中に含まれる酸素欠陥が、5価であるTaのサイトに置換した3価、4価の元素により補償されるためである。効果のあった元素の中でSnを添加したTaSnO絶縁膜は、ITO電極上に形成した場合も非常に優れた絶縁特性を示した。この要因として、Snの添加によりITOからTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>へのInの拡散を防ぐことができ、ITOとTaSnO界面が原子レベルで急峻で、電気的な障壁高さが高いためであることを示した。

第4章では、第3章で示したTaSnO膜をITO電極上に形成した無機EL素子の特性を調べた。従来用いられていたTaAlO膜を用いた素子では、ITOとTaAlO膜との間に素子を安定化させるために、SiO<sub>2</sub>やSiN<sub>x</sub>などを形成する必要があった。本検討で見出したTaSnO膜を絶縁膜に用いるとこれらのSiO<sub>2</sub>やSiN<sub>x</sub>などを形成する必要がなく、作製工程が簡略化できた。さらに、TaSnO膜を用いた無機EL素子の発光開始電圧は、従来のTaAlO絶縁膜を用いた場合より、閾値電圧が30V低下し、閾値電圧から60V電圧を印加したときの輝度も、40%程度向上した。また、1000時間連続駆動後も安定して動作しており、TaSnO膜の絶縁耐圧の低下もほとんどなかった。TaSnO膜を用いた無機EL素子の応用例として、自動車のセンターパネルに用いられた例を示した。

第5章では、最近注目を集めており、一部製品が市販されはじめた有機EL素子の高性能化を試みた結果について述べる。有機EL素子では、ITO電極や金属電極から有機膜中へキャリアを効率よく注入させることが、高効率化の一つの手段となる。はじめに、ITO電極からトリフェニルアミンの多量体である正孔輸送層への正孔注入効率が、正孔輸送層のHighest Occupied Molecular Orbital (HOMO)レベルであるイオン化ポテンシャルとITO電極の仕事関数の差に対応していることを示した。ここで、トリフェニルアミンの多量体では、2量体から3量体になると、イオン化ポテンシャルが小さくなるが、3,4,5量体では、ほとんど変化しなかった。従って、ITOと正孔注入層との正孔注

入の観点からは、3,4,5量体とのどれも同じ特性を示すが、正孔輸送層材料の耐熱性や成膜性が最も良好な4量体が最適な正孔輸送層であることを示した。次に、金属電極として、従来用いられていたMgAg電極にかわる材料としてAlが目ざされている。このAlは、Mgに比べて仕事関数が大きく、電子輸送層(発光層)への電子注入効率が低い。Alと電子輸送層界面に非常に薄くLiFやLi<sub>2</sub>Oのアルカリ金属の化合物を挿入することで、電子注入効率を向上させることができることが既に報告されている。これに対して、新規にアルカリ土類金属の弗化物を電子注入層として検討した結果、電子注入効率を表す電流が立ち上がる電圧は、LiFの素子に比べてやや高いものの、MgAgに比べると低いことが明らかになった。また、電子注入率は、Alと電子輸送層の電気的な障壁高さにより支配され、この障壁高さは、電子注入層の価数を考慮した電気陰性度とよい相関があることを示した。

第6章では、第5章で検討したトリフェニルアミンの4量体(TPTE)を正孔輸送層に用い、電子注入層にアルカリ土類金属弗化物、陰極にAlを用いた有機EL素子の初期特性と寿命特性を示す。これらの素子では、従来のMgAg電極を用いた素子より、発光開始電圧が低く、高輝度であり、その結果、発光効率が非常に高かった。また、寿命特性は、従来から用いられているMgAg電極を用いた素子よりも長寿命であることを示した。

第7章では、第2章から第6章までの研究成果を統括し、本研究で得られた主要な結論についてまとめた。



## 目次

第1章. 緒論	1
1.1 研究の背景	1
1.2 研究の目的と意義	4
1.3 本論文の構成	6
参考文献	9
第2章. 高誘電率 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 絶縁膜の作製と基礎物性	11
2.1 緒言	11
2.2 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 膜の作製方法と評価方法	13
2.2.1 高周波マグネトロンスパッタ法	13
2.2.2 電気・光学的特性の測定方法と分析方法	14
2.3 Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 膜の特性とスパッタ成膜条件との関係	15
2.3.1 電気特性の成膜条件依存性	15
2.3.2 絶縁特性と膜物性との関係	22
2.4 結言	23
参考文献	24
第3章. 添加元素による Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 膜の絶縁耐圧の改善	27
3.1 緒言	27
3.2 ITO 電極上での Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 膜の絶縁特性低下	27
3.3 添加元素による絶縁耐圧の向上	29
3.3.1 添加元素による電気的特性の変化	29
3.3.2 添加元素による絶縁特性向上の要因	32
3.3.3 ITO 電極上での Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +X 膜の絶縁特性	32
3.4 ITO 電極上の Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> と TaSnO 膜の電気伝導機構	35
3.4.1 電気伝導機構の解析方法	36
3.4.2 SnO <sub>2</sub> 添加による電気伝導機構とバンドプロファイルの変化	38
3.4.3 ITO 電極と Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , TaSnO 膜との界面のマイクロ構造分析	43
3.5 結言	47
参考文献	48
第4章. TaSnO 膜の無機 EL 素子への応用	51
4.1 無機EL素子の構造と作製方法	51
4.2 TaSnO 絶縁膜を用いた無機EL素子	52
4.3 結言	59

参考文献	59
第5章. ITO 電極と有機膜界面, 金属電極と有機膜界面でのバンドテイラリング	61
5.1 緒言	61
5.2 ITO 電極と正孔輸送層界面での正孔注入特性の改善	64
5.2.1 高感度イオン化ポテンシャル測定	67
5.2.2 高耐熱性正孔輸送層のイオン化ポテンシャル	69
5.2.3 有機EL素子特性との対応	74
5.3 金属電極と電子輸送層界面での電子注入特性の改善	76
5.3.1 電子注入層にアルカリ土類金属弗化物を用いた素子の電流-電圧特性	77
5.3.2 電子注入効率を支配する電子注入層の物性	79
5.4 結言	82
参考文献	83
第6章. アルカリ土類金属弗化物を電子注入層に用いた TPTE/Alq 有機 EL 素子	87
6.1 有機EL素子の構造と作製方法	87
6.2 アルカリ土類金属弗化物を電子注入層に用いた有機 EL 素子	89
6.3 結言	94
参考文献	94
第7章. 総括	95
謝辞	99
研究業績	100



この報告は、1998年10月1日現在、我が国の主要な産業分野における、主要な企業及び団体の経営状況、生産状況、設備投資状況、研究開発状況、人事状況、財務状況、その他重要な事項について、調査した結果をまとめたものである。調査対象は、主要な産業分野における、主要な企業及び団体の経営状況、生産状況、設備投資状況、研究開発状況、人事状況、財務状況、その他重要な事項について、調査した結果をまとめたものである。

1. 調査の概要	1
2. 主要な産業分野の経営状況	2
3. 主要な産業分野の生産状況	3
4. 主要な産業分野の設備投資状況	4
5. 主要な産業分野の研究開発状況	5
6. 主要な産業分野の人事状況	6
7. 主要な産業分野の財務状況	7
8. その他重要な事項	8
9. 調査のまとめ	9
10. 調査の留意点	10
11. 調査の協力機関	11
12. 調査の問い合わせ先	12
13. 調査の公表時期	13
14. 調査の公表場所	14
15. 調査の公表形式	15
16. 調査の公表言語	16
17. 調査の公表単位	17
18. 調査の公表範囲	18
19. 調査の公表対象	19
20. 調査の公表内容	20
21. 調査の公表方法	21
22. 調査の公表時期	22
23. 調査の公表場所	23
24. 調査の公表形式	24
25. 調査の公表言語	25
26. 調査の公表単位	26
27. 調査の公表範囲	27
28. 調査の公表対象	28
29. 調査の公表内容	29
30. 調査の公表方法	30

この報告は、1998年10月1日現在、我が国の主要な産業分野における、主要な企業及び団体の経営状況、生産状況、設備投資状況、研究開発状況、人事状況、財務状況、その他重要な事項について、調査した結果をまとめたものである。調査対象は、主要な産業分野における、主要な企業及び団体の経営状況、生産状況、設備投資状況、研究開発状況、人事状況、財務状況、その他重要な事項について、調査した結果をまとめたものである。

表 1-1 主要な産業分野の経営状況

産業分野	1998年10月1日現在					
	売上高	営業利益	経常利益	純利益	株主資本	負債総額
製造業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
卸売業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
小売業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
サービス業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
金融業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
不動産業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
運輸業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
情報通信業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
電力・ガス・熱供給業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
水道・下水道業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
建設業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
農業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
漁業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
林業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
鉱業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
採石業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
電力・ガス・熱供給業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
水道・下水道業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
建設業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
農業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
漁業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
林業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
鉱業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
採石業	100.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0



## 第1章 結論

### 1.1 研究の背景

最近の10年間にパーソナルコンピュータ、ワードプロセッサ、カーナビゲーションなどの情報処理機器は、急速な発展を遂げ、生産工場の制御から個人用途に至る広範な分野で普及してきた。これらの情報処理機器の高速化・大容量化に伴い、マン・マシンインターフェイスの表示素子は、性能の向上が強く求められている。最近では、持ち運びが容易なノートパソコンやモバイルコンピュータにみられるように、平面ディスプレイの需要が増している。表1.1に、小型の各種電子ディスプレイの性能比較を示す。また、それぞれのパネルの勢力地図をパネルのサイズという観点からまとめた結果を表1.2に示す<sup>1,2</sup>。ブラウン管(Cathode ray tube, CRT)は、表示品質、動作寿命、価格等の観点からもっとも優れたディスプレイである。このCRTは、主にパーソナルコンピュータや中小型テレビ受像機として14~30インチ程度のものが広く市販されている。しかし、このCRTは、電子ビームを電界でスキャンしながら、蛍光体を励起し発光させるという動作原理から、奥行きのある大きな真空管構造をとっている。このため、他のディスプレイと比べて、かさばり重量が非常に重くなるという致命的な欠点がある。これに対して、薄型のフルカラーの液晶ディスプレイ(LCD)が、最近のノートパソコンやナビゲーションシステムに

用いられている。従来から問題であった視野角が狭いという欠点を新しい液晶材料の開発や液晶に対する電場の印加方法を改良し克服することで、表示性能とコストを満足するパネルとして広く受け入れられている。この液晶ディスプレイは、数インチの小型のパネルが携帯用のモバイルコンピュータ、電子手帳や車のナビゲーションシ

表 1.1 各種電子ディスプレイデバイスの比較

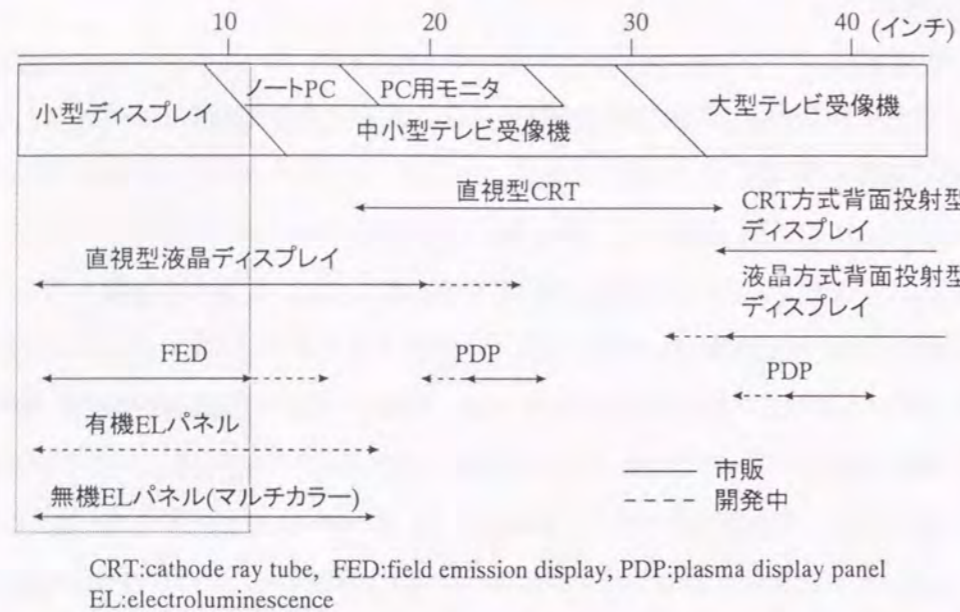
	無機ELD	有機ELD	LCD	CRT	FED
発光形態	発光	発光	受光	発光	発光
動作電圧(V)	AC~200	DC5~20V	AC 2~5	DC~30KV	DC~数KV
消費電流(/cm <sup>2</sup> )	数mA	数十mA	数μA	~1μA	数μA~
消費電力	○	○	◎	○	○
解像度,精細度	○	△	○	○	○
コントラスト	~40	~100	50~80	~100	○
応答時間(μs)	数~50	~1	20~60ms	~1	~10
輝度(cd/m <sup>2</sup> )	70~200	200~300	○	140~500	70~600
表示色	黄橙、緑、赤	フルカラー 緑、黄、青	フルカラー	フルカラー	フルカラー
視野角	○	○	△	○	○
メモリ機能	△	×	×(○*)	×	×
動作寿命	○	△	○	○	△
動作温度範囲	○	○	×	○	○
体積・重量	○	○	○	×	○

(\*:強誘電性液晶)

ELD:electroluminescence display, LCD:liquid crystal display, CRT:cathode ray tube, FED:field emission display



表 1.2 2000 年のディスプレイ勢力地図



システムに広く利用されている。さらに、最近では、20 インチ程度の大型のパネルの開発も進み、オフィスの空間を広く使うという利点を生かすために普及し始めた。

しかし、液晶パネルは、非発光(受光)素子であり、バックライトの光を液晶分子の配向による偏光で輝度を変調させるため、バックライトの輝度を高めた場合に十分なコントラスト比がとれないことや、低温では、分子の動きが悪く応答速度が遅いといった本質的な問題がある。照明や気温が一定のオフィス内では、これらの欠点はなんら問題にならない。しかし、車載用のディスプレイの場合には、走行中に車室内の明るさが、周りの環境に依存して時々刻々と変化するため、液晶パネルは見やすいものとは言えない。また、冬場の早朝の冷え込み時には、車室内の気温も低く、液晶パネルの応答性を下げってしまうという問題もある。

この液晶パネルに対抗し、自発光のパネルとして注目されているものとして、無機 EL 素子がある。(ここでは、この薄膜電界発光素子を後述する有機膜を使った有機電界発光素子と区別するために、無機 EL 素子と呼ぶ。) 1936年にフランスの Destriau が ZnS:Cu 蛍光体の電界発光現象を発見したことが、無機 EL 素子のルーツといえる。その後、透明電極の SnO<sub>2</sub> が開発され、薄膜作製技術が進歩した 1960 年代の後半に、現在の無機薄膜 EL 素子の基本的な構造が考案された<sup>3</sup>。その一つは、1968 年の D.Kahng が考案した ZnS 発光層中の希土類化合物からの電界発光を利用する構造であり、LUMOCEN(LUMinescence from MOlecular CENter)と呼ばれている<sup>4</sup>。希土類元素の化合物の発光を利用することで、高輝度の素子が実現された。もう一つは、1967 年に

Russらによって報告された2重絶縁型交流駆動薄膜 EL 素子<sup>5</sup>の構造である。この2重絶縁型の構造をとることにより、素子の寿命が飛躍的に向上した。この構造は、1974年にシャープの猪口らによって改良され、高輝度、長寿命の橙色発光 ZnS:Mn 素子が開発され、多大な注目を集めた<sup>6</sup>。この無機EL素子は、全固体型の薄膜発光素子であり、上記液晶パネルの欠点を解消する高輝度、高応答性、低温動作可能といった優れた特性を備えている。他のディスプレイにはない全固体型という特徴を持っているため、振動にきわめて強く、車載用のディスプレイとして適していると考えられる。

開発当初は、ZnS:Mn の橙色しか実用レベルの輝度に達していなかったため、希土類元素を発光中心とした多色化や交流 250V 程度の駆動電圧を強誘電体 PbTiO<sub>3</sub> 薄膜<sup>7,8,9</sup>を用いて下げるための研究が盛んに行われた<sup>10,11,12,13</sup>。現在では、ZnS:Mn の橙色に加えて ZnS:TbF の緑色の高輝度素子が実現され、マルチカラーのパネルが実用化されるまでになった。しかし、高輝度の青色発光材料開発が遅れており、フルカラーのパネルは、いまだ市販されていない。このため、色純度が良く高輝度の青色材料開発が、続けられている<sup>14,15,16</sup>。最近になって、アルカリ土類硫化物である SrS や CRT 用の蛍光体として研究されていた三元系のカルシウムチオガレート(CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>)に Ce をドープした素子で、比較的高輝度の青色発光が得られている。特に CaGa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce では、色純度のよい青色発光が得られる<sup>17</sup>ので、非常に注目されている。この材料を使用したフルカラーディスプレイの試作も行われており、今後実用化の検討が急速に進むと考えられる。

一方、1987年にコダックの C.W.Tang らによって、有機の蒸着層を用いた有機EL素子が報告された<sup>18</sup>。これは、ガラス基板上の Indium-Tin-Oxide (ITO)透明電極上にコピー機の電子感光体の一つであるトリフェニルアミンの2量体の有機正孔輸送層とアルミキノリノール錯体の有機電子輸送層(発光層)を真空蒸着し、その上に金属電極を形成した構造となっている。この素子に 10V 程度の直流電圧を印加し、電流を注入することで、アルミキノリノール錯体の蛍光色である緑色の高輝度の発光が得られる。1960年代にすでに、アントラセンなどの有機材料の電界発光現象が報告されていたが、C.W.Tang らのこの発明により、有機薄膜からの発光を制御できるようになった。この報告をきっかけに、国内でも有機EL研究が本格化した<sup>19,20</sup>。

この有機EL素子は、直流電流駆動で発光し、発光輝度は、素子に注入する電流密度にほぼ比例する。10mA/cm<sup>2</sup>での発光輝度は、200~500cd/m<sup>2</sup>であり、大電流を流した場合の最高輝度は、数万~十万 cd/m<sup>2</sup>と非常に明るい。素子に印加する電圧は、5~15V 程度であり、無機のEL素子に比べて、駆動回路は簡単である。開発当初は、輝度の半減寿命が非常に短かったが、素子動作の理解<sup>21,22,23,24</sup>が進むとともに、有機膜や金属電極の劣化の原因である水分と酸素を素子作製と封



止工程から除去することで、1995年にパイオニアの脇本らにより、初期輝度  $200\text{cd/m}^2$  で 10,000 時間以上の半減寿命が達成された<sup>25</sup>。最近では、ガラス転移温度が高く、耐熱性に優れた有機材料を合成することで、使用条件の過酷な車載化のための研究が進んでいる<sup>26</sup>。カラー化に関しては、レーザー色素や塗料・顔料において、紫外から赤外までいろいろな波長の発光色を示すことからわかるように、材料の選択や新規な材料合成によって、フルカラー化が比較的容易に実現できる可能性がある。現に、出光興産の細川らは、ジスチル誘導体を用いた青色発光の 5 インチ 256 階調モノクロテレビ表示ディスプレイの試作品を 1997 年に報告した<sup>27</sup>。現在のところ、3 原色発光材料を用いる方法、色変換層を導入する方法などにより、フルカラー化の検討が進んでいる。

また、有機材料は、溶媒に容易に解けるため、一般的な半導体技術で使われるフォトリソグラフィによる湿式法での加工ができないといった問題点があった。これに対して、メタルマスクによる成膜方法を改善したり、隔壁型の厚いレジストを用いることで微細化に対応し、数百  $\mu\text{m}$  程度の加工が可能になった。このように開発・研究が進み、1997 年後半に、FM 多重の文字放送受信用のモノカラー緑色モニターが、パイオニアから市販されるまでになった<sup>28</sup>。

走行中に室内の明るさが刻々と変わったり、車内の温度が氷点下から  $85^\circ\text{C}$  近くまで変動するような悪条件では、自発光で視認性がよく、コントラスト比が高く、しかも、過酷な環境に耐える表示パネルが車載用のパネルとして要求されている。これらの無機・有機 EL パネルの特徴を生かせる分野の一つが車載用のディスプレイであると言える。

## 1.2 研究の目的と意義

無機・有機 EL 素子の基本的な動作機構を図 1. 1 に示す。無機 EL 素子は、ZnS 等の II-VI 族化合物半導体の母材に数 at.% の遷移金属や希土類金属弗化物を添加した発光層を絶縁層で挟み、その両側に交流印加のための透明電極と金属電極が形成された構造となっている。この素子は、交流駆動のため、発光層、絶縁層はそれぞれキャパシタとして動作し、キャパシタが直列に接続されたモデルで表される。素子の発光時には、発光層に  $1\sim 2\text{MV/cm}$  と非常に高い電界が印加されており、絶縁層には、発光層に有効に電界が印加されるように比誘電率が高く、漏れ電流が少なく絶縁耐圧が高いことが必要される。要求される発光色と発光輝度から、発光層材料、膜厚が決定されるので、素子の駆動電圧を下げるためには、絶縁層の膜厚を薄くするか、比誘電率の高い材料を用いる必要がある。また、素子の駆動電圧範囲が広く、パネル画素の微小な絶縁破壊がなく、安定化・長寿命化を達成させるためにも、漏れ電流が少なく、絶縁耐圧の高い絶縁層を用いる必要がある。素子の輝度の電圧特性や輝度の経時変化が、絶縁層の性能で大きく影響を受ける。ここで、下部絶縁

膜は、ITO 透明電極上に作成されており、多結晶である ITO 透明電極上に、ITO と絶縁膜の界面を制御し、特性の優れた絶縁膜を形成することが非常に重要な技術であることがわかる。しかし、今まで、ITO 電極上に高性能の絶縁膜を形成するといった研究例は、ほとんどないのが現状である。

一方、有機 EL 素子は、無機 EL 素子と同様にガラス基板上に成膜された ITO 透明電極上に、有機材料の正孔輸送層と電子輸送層が真空蒸着され、さらに金属電極が形成されている。ITO 電極から正孔が注入され正孔輸送層中を移動し、金属電極から注入されて電子輸送層(発光層)中を移動してきた電子と正孔輸送層と電子輸送層界面で再結合し、分子を励起させることで素子が発光している。図 1. 1 に有機 EL 素子の動作機構を示す。現在のところ、有機 EL 素子の発光機構や電気伝導機構は、素子の構造と特性との関係から理解されている程度にすぎず、詳細な理解までには至っていない。しかし、ITO 電極や金属電極から、キャリアを持たない絶縁性の有機膜中に効率よくキャリアを注入することが、素子特性向上のために重要な技術のひとつであることがわかる。さらに、このキャリア注入特性は、素子の初期特性のみならず、素子の電流-電圧特性や抵抗成分に直接的に関与するので、素子の発光効率やジュール熱発生による素子の劣化に関係する。ITO 透明電極や金属と有機膜界面でのキャリア注入特性の理解を深め、キャリアの注入特性を改善できれば、有機 EL 素子の特性の改善に大きく寄与すると考えられる。

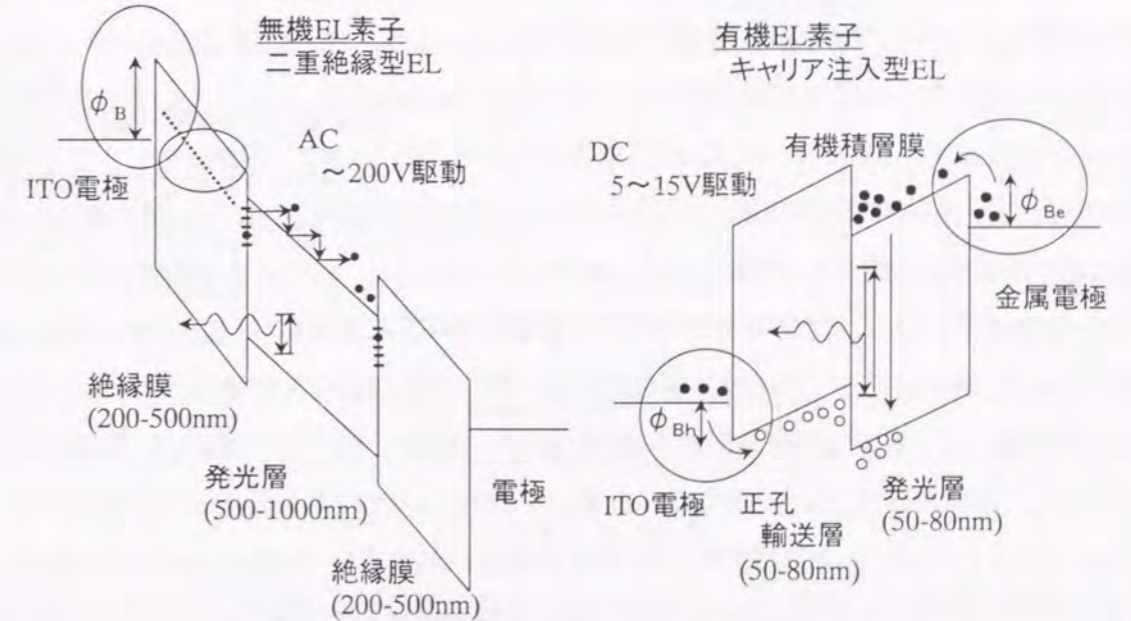


図 1. 1 無機 EL 素子と有機 EL 素子の動作機構

以上の観点から、本研究では、



1)電子デバイスや無機EL素子の高性能化に欠くことのできない絶縁膜の高耐圧化を検討し、高性能の無機EL素子を作製するためのITO電極上への高性能絶縁膜の作製技術を確立すること、  
 2)ITO電極/有機膜、金属電極/有機膜でのキャリア注入を解析するとともに、キャリア注入効率の高い電極を新規に提案し、有機EL素子を高性能化すること、  
 を目的として研究を実施した。

無機EL素子では、ITO電極から絶縁層に流れる漏れ電流を極力減らす必要がある。これに対して、有機EL素子では、ITO電極から有機膜へのキャリアの注入効率を上げる必要がある。これらは、ITO電極と誘電膜との界面での電気的な障壁高さの制御という概念で統一的に解釈することができる。

### 1.3 本論文の構成

図1.2に、本論文の構成図を示す。本章に引き続き、第2章では、無機EL素子の絶縁膜として、誘電率の大きいTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に着目し、スパッタ成膜したTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の成膜条件と電気的特性の関係を把握した結果を述べる。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>は、比誘電率が25程度である高誘電率材料であり、単位面積当りの最大蓄積電荷量が大きい材料である。無機EL素子では、基板にガラスを使用するため、ガラスの軟化点である500°C以下の低温で高い絶縁性を確保しなければならない。そのため、数eV程度の高エネルギースパッタ粒子の効果で緻密な膜が形成でき、しかもスパッタガスに酸素を導入することで酸素欠陥を減らすことができる反応性スパッタ法でTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を成膜した。ここでの特性評価は、膜そのものの特性を調べるために、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜をSi基板上に形成した。まず、絶縁特性に大きな影響を与える酸素欠陥、不純物である残留ガス成分の膜中への取り込みについて、アルゴンと酸素の流量比、堆積速度の観点から調べた。酸素分圧が30%以上の条件では、膜中に十分酸素が取り込まれるものの、堆積速度が遅くなるため残留ガス中の不純物の取り込み量が多くなる。堆積速度は、酸化物薄膜の場合、酸素分圧が上がるほど遅くなるため、酸化欠陥の減少と不純物の取り込みはトレードオフの関係にあり、最適な酸素分圧が存在した。また、膜密度、膜のマイクロ構造は、基板温度に大きく依存した。絶縁特性は、基板加熱しない室温から300°Cまでは、基板温度が上がるに伴い絶縁特性が向上した。しかし、300°Cを超えると微小な結晶粒が成長し、粒界に沿った漏れ電流が急激に増加した。このため、300°C付近での条件で最も絶縁特性が良好であった。このような成膜条件の最適化により、非常に緻密であり、O/Ta比も2.5と化学量論組成に近いTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜が形成できた。

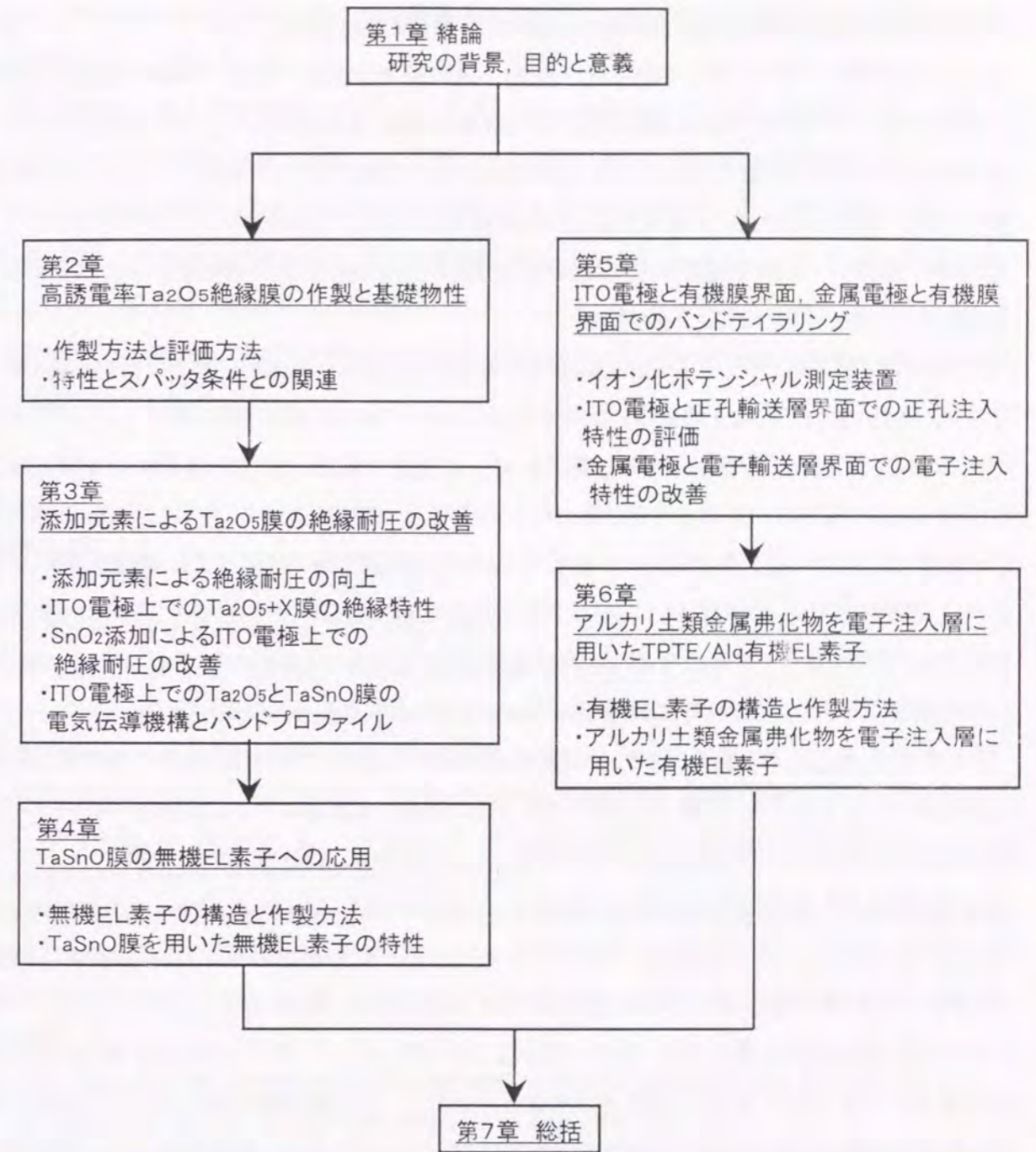


図1.2 本論文の構成

第3章では、第2章で検討した高絶縁性のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の特性が、ITO電極上に形成すると劇的に低下するといった問題点を明らかにした。この絶縁耐圧の低下の原因を漏れ電流の温度依存性から調べた。その結果、ITO電極とTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜との電気的な障壁高さが、Si基板上に作製した場合と比べて大きく低下し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜中に電気的なトラップができるために、絶縁耐圧が低下することを明らかにした。障壁高さの低下の原因として、ITO電極中のInがTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に拡散することによるITOと



Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 界面での格子の乱れを高分解能の断面 TEM 分析から指摘した。

次に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜に Ta のイオン半径に近い 3 価、4 価の元素を添加することで絶縁特性を改善できることを見出した。これは、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜中に含まれる酸素欠陥が、5 価である Ta のサイトに置換した 3 価、4 価の元素により補償されるためである。効果のあった元素の中で Sn を添加した TaSnO 絶縁膜は、ITO 電極上に形成した場合も優れた絶縁特性を示した。この要因として、Sn の添加により ITO から Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> への In の拡散が防ぐことができ、ITO と TaSnO 界面の急峻性が保たれ、電気的な障壁高さが高いためであることを示した。

第 4 章では、第 3 章で示した TaSnO 膜を ITO 電極上に形成した無機 EL 素子の特性を調べた。従来用いられていた TaAlO 膜を用いた素子では、ITO と TaAlO 膜との間に素子を安定化させるために、SiO<sub>2</sub> や SiN<sub>x</sub> などを形成する必要があった。本検討で見出した TaSnO 膜を絶縁膜に用いることで SiO<sub>2</sub> や SiN<sub>x</sub> などを形成する必要がなく、作製工程が簡略化できた。さらに、TaSnO 膜を用いた無機 EL 素子の発光開始電圧は、従来の TaAlO 絶縁膜を用いた場合より、閾値電圧が 30V 低下し、閾値電圧から 60V 電圧を印加したときの輝度も、40%程度向上した。また、1000 時間連続駆動後も安定して動作しており、TaSnO 膜の絶縁耐圧の低下もほとんどなかった。TaSnO 膜を用いた無機 EL 素子の応用例として、自動車のセンターパネルに用いられた例を示す。

第 5 章では、最近注目を集めており、一部製品が市販されはじめた有機 EL 素子の高性能化を試みた結果について述べる。有機 EL 素子では、ITO 電極や金属電極から有機膜中へキャリアを効率よく注入させることが、高効率化の一つの手段となる。はじめに、ITO 電極からトリフェニルアミンの多量体である正孔輸送層への正孔注入効率が、正孔輸送層の Highest Occupied Molecular Orbital (HOMO) レベルであるイオン化ポテンシャルと ITO 電極の仕事関数の差に対応していることを示した。ここで、トリフェニルアミンの多量体では、2 量体から 3 量体になると、イオン化ポテンシャルが小さくなるが、3,4,5 量体では、ほとんど変化しなかった。従って、ITO と正孔注入層との正孔注入の観点からは、3,4,5 量体のどれも同じ特性を示すので、正孔輸送層材料の耐熱性や成膜性が最も良好な 4 量体が最適な正孔輸送層であることを明らかにした。次に、金属電極として、従来用いられていた MgAg 電極にかわる材料として Al が注目されている。この Al は、Mg に比べて仕事関数が大きく、電子輸送層(発光層)への電子注入効率が低い。Al と電子輸送層界面に非常に薄く LiF や Li<sub>2</sub>O のアルカリ金属の化合物を挿入することで、電子注入効率を向上させることができることが既に報告されている。これに対して、新規にアルカリ土類金属の弗化物の電子注入層としての効果を検討した結果、電子注入効率を表す電流が立ち上がる電圧は、LiF の素子に比べてやや高いものの、MgAg に比べると低いことが明らかになった。また、電子注入効率は、Al と電子輸送層の電

気的な障壁高さにより支配され、この障壁高さは、電子注入層の価数を考慮した電気陰性度とよい相関があることを示した。

第 6 章では、第 5 章で検討したトリフェニルアミンの 4 量体(TPTE)を正孔輸送層に用い、電子注入層にアルカリ金属弗化物、陰極に Al を用いた有機 EL 素子の初期特性と寿命特性を示す。これらの素子では、従来の MgAg 電極を用いた素子より、発光開始電圧が低く、発光輝度が高い。このため、発光効率が非常に高かった。また、寿命特性は、従来から用いられている MgAg 電極を用いた素子よりも長寿命であることを示した。

第 7 章では、第 2 章から第 6 章までの研究成果を統括し、本研究で得られた主要な結論についてまとめる。

#### 参考文献

- 1 松本正一, 電子ディスプレイ (オーム社, 1995)
- 2 山下勝己, 仲森智博, NIKKEI ELECTRONICS no.688, 87 (1997. 5.5.)
- 3 J. I. Pankove, Electroluminescence (Springer-Verlag, 1977)
- 4 D. Kahng, Appl. Phys. Lett. 13, 210 (1968)
- 5 M. J. Russ and D. I. Kennedy, J. Electrochem. Soc. 114, 1066 (1967)
- 6 T. Inoguchi, M. Takeda, Y. Kakihara, Y. Nakata and Y. Yoshida, 1974 SID Int. Symposium Digest of Tech. Papers, 84 (1974)
- 7 M. Okuyama, H. Seto, M. Kojima, Y. Matsui, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 225 (1982)
- 8 M. Kojima, M. Okuyama, T. Nakagawa, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 22, 14 (1983)
- 9 Y. Matsui, M. Okuyama, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 20, 23 (1981)
- 10 K. Okamoto and Y. Hamakawa, Appl. Phys. Lett. 35, 508 (1979)
- 11 K. Okamoto, Y. Nasu, and Y. Hamakawa, IEEE Trans. Electron Devices ED-28, 698 (1981)
- 12 T. Suyama, N. Sawara, K. Okamoto, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 21, Suppl. 21-1, 383 (1982)
- 13 Y. Ohishi, T. Kato, and Y. Hamakawa, Japan Display '83, 570 (1983)
- 14 S. Tanaka, H. Morita, K. Yamada, and H. Kobayashi, Conf. Record 11th Int. Display Research Conf. 137, (1991)
- 15 V. P. Singh and D. C. Morton, IEEE Trans. Electron Devices ED-39, 1331 (1992)



- <sup>16</sup> D. Poelman, R. Vercaemst, R. L. V. Meirhaeghe, W. H. Laflere, and F. Cardon, Jpn. J. Appl. Phys. 32, 3477 (1993)
- <sup>17</sup> W. A. Barrow, R. C. Coover, E. Dickey, C. N. King, C. Laakso, S. S. Sun, R. T. Tuenge, R. Wentross, and J. Kane, 1993 SID Int. Symposium Digest of Tech. Papers, 761 (1993)
- <sup>18</sup> C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
- <sup>19</sup> C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, and S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L269 (1988)
- <sup>20</sup> 筒井哲夫, 応用物理 66, 109 (1997)
- <sup>21</sup> E. Aminaka, T. Tsutsui, and S. Saito, J. Appl. Phys. 79, 8808 (1996)
- <sup>22</sup> M. Matsumura, Y. Jinde, T. Akai, and T. Kimura, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 5735 (1996)
- <sup>23</sup> M. Matsumura, and Y. Jinde, Synthetic Metal 91, 197 (1997)
- <sup>24</sup> P. E. Burrows, Z. Shen, V. Bulovic, D. M. McCarty, S. R. Forrest, J. A. Cronica, and M. E. Thompson, J. Appl. Phys. 79, 7991 (1996)
- <sup>25</sup> T. Wakimoto, R. Murayama, K. Nagayama, Y. Okuda, H. Nakada, and T. Tohma, 1996 SID Int. Symposium Digest of Tech. Papers, 849 (1996)
- <sup>26</sup> S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, and Y. Taga, Appl. Phys. Lett. 69, 878 (1997)
- <sup>27</sup> C. Hosokawa, M. Eida, M. Matsuura, K. Fukuoka, H. Nakamura, and T. Kusumoto, 1997 SID Int. Symposium Digest of Tech. Papers, 1073 (1997)
- <sup>28</sup> パイオニア カーAV&オーディオカタログ '98 Vol.1 "DRIVING BRAIN CARROZZERIA by PIONEER" (1997.12)

## 第2章. 高誘電率 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 絶縁膜の作製と基礎物性

### 2.1 緒言

無機 EL 素子は、2重絶縁型構造をとり、絶縁膜の性能で素子特性が大きく変化する<sup>1</sup>。絶縁膜の性能で最も重要であるのが、素子の発光輝度や発光開始電圧を決める最大蓄積電荷量である。これは、絶縁膜が絶縁破壊せずにどれだけの電荷をためることができるかを表しており、絶縁膜の性能を表す指数となり、絶縁破壊電界強度と誘電率の積で表される。また、絶縁膜は、ITO透明電極、金属電極、発光層と積層されており、互いの界面での化学的な安定性が要求される。微小な絶縁破壊が発生した場合、それが次々と広がり一画素すべてが破壊してしまうとディスプレイとして成立しない。微小な破壊のまま進行しない自己修復型の破壊であることも必須の条件となる。さらに、ガラス基板を用いるので、ガラスの軟化点(500℃)以下で低温形成でき、しかも、粒界での漏れ電流がないように、非晶質である緻密で均一な膜が必要となる。

一般に使用されている絶縁膜の電気的な特徴を表 2.1 にまとめた<sup>2,3</sup>。比誘電率の非常に大きい材料である SrTiO<sub>3</sub> や PbTiO<sub>3</sub> などは多結晶体である。これらの絶縁破壊モードは、伝播型であり、また、成膜温度も 600℃ と非常に高く、無機 EL 素子の絶縁膜として不適である。BaTa<sub>2</sub>O<sub>6</sub> は、比較的誘電率が高く、破壊モードも自己修復型であるが、成分元素に拡散しやすい Ba を含んでおり、望ましい絶縁材料ではない。これに対して、破壊モードが自己修復型であり、低温で非晶質の均一な膜

表 2.1 無機 EL 素子用絶縁膜の電気的特性

薄膜材料	作製法	基板温度 (°C)	膜構造	比誘電率 $\epsilon_r$	絶縁耐圧 $E_{bd}$ (MV/cm)	性能指数 $\epsilon_0 \epsilon_r E_{bd}$ ( $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ )	破壊モード
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SP	<300	非晶質	23-25	1.5-3	4-7	S
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	EB	<300	非晶質	12	3-5	3-5	S
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SP(EB)	<300	非晶質	8	5	4	S
SiO <sub>2</sub>	SP(EB)	<300	非晶質	4	6	2	S
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	SP(CVD)	<300	非晶質	8	6-8	4-6	S
SiAlON	SP	<300	非晶質	8	8-9	5-6	S
BaTa <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	SP	<300	多結晶	22	3.5	7	S
SrTiO <sub>3</sub>	SP	600	多結晶	140	1.5-2	19-25	P
PbTiO <sub>3</sub>	SP	600	多結晶	150	0.5	7	P

EB:電子ビーム蒸着法  
SP:スパッタ法  
CVD:化学気相成長法

S:自己修復型  
P:伝播型



が形成される  $Ta_2O_5$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Si_3N_4$ などは、どれも絶縁耐圧が高く、無機 EL 素子の絶縁膜として適した材料である。このなかで、 $Ta_2O_5$  は、比誘電率が約 25 と最も大きく、また、性能指数も大きいので、無機 EL 素子の駆動電圧を下げ、発光輝度を上げるという観点から最も適している。

この  $Ta_2O_5$  の特徴として、2 元素の化合物であるため、組成の制御が比較的容易であり、古くから陽極酸化法を用いて、高誘電率・高絶縁耐圧の  $Ta_2O_5$  薄膜が形成できることが報告されている<sup>4</sup>。高絶縁性を確保するためには、微結晶や多結晶状態のように粒界がある構造ではなく、膜のマイクロ構造が均一な薄膜が要求される。確かに、 $Ta_2O_5$  膜の絶縁耐圧も、結晶化すると粒界を流れる漏れ電流が増加することが知られている<sup>5</sup>。ここで、基板全面に単結晶薄膜形成するのは、非常に困難であるため、非晶質な膜を形成する手法をとる。つまり、成膜時の基板温度を結晶化温度以下に制御して、非晶質の膜を形成する必要がある。 $Ta_2O_5$  薄膜は、非晶質状態であっても比誘電率が比較的高いので、高絶縁性と高誘電率を満たすことのできる材料であるといえる。この  $Ta_2O_5$  の欠点として、単結晶の物性が、ほとんど調べられていないため、薄膜の電気的な特性を改善するための指針が得られにくいことが挙げられる<sup>6</sup>。

このように  $Ta_2O_5$  は、無機 EL 素子の絶縁膜に適した材料であるとともに、集積化の進んだ Si 電子デバイスの熱酸化  $SiO_2$  膜に代わる絶縁膜として、成膜方法・電気的特性等が 1980 年代の後半から、多く報告されてきた<sup>7,8,9</sup>。

10 年程前に、神力と中田らは、キャパシタ膜に  $Ta_2O_5$  膜を用いて 64Mbit の DRAM(dynamic random-access memory)の試作に成功した<sup>10</sup>。このような Si デバイス作製では、トレンチや積層構造への段差被覆性の良さから、化学気相蒸着(CVD)法で  $Ta_2O_5$  膜が成膜されている。そして、オゾンや酸素ガス中での高温度熱処理で、キャパシタ膜として必要な漏れ電流レベルまで、漏れ電流を減少させている<sup>11,12</sup>。

また、これらの用途以外に薄膜トランジスタ(thin film transistor, TFT)のゲート絶縁膜へも、 $Ta_2O_5$  膜の応用展開が試みられている。一般に、漏れ電流の少ない  $Ta_2O_5$  膜を作製するためには、高温度での熱処理が必要であるが、基板の材質や作製工程上の問題で、高温度のプロセスが適用できない場合、スパッタ法等の低温成膜手法で、高絶縁性の  $Ta_2O_5$  膜を成膜する必要がある。通常のスパッタ法で作製した  $Ta_2O_5$  膜は、絶縁性が低く電子デバイスへの応用は不可能であったが、野村と小川らは、反応性スパッタ法で作製した  $Ta_2O_5$ - $Al_2O_3$  複合膜が、基板温度 200°C の低温成膜にもかかわらず、実用上十分高い絶縁性を持つことを示した<sup>13,14</sup>。つまり、 $Ta_2O_5$  に酸化物を添加する

ことが、低温で高絶縁性の膜を作製する際に、効果的な手法のひとつであることが示されている。

ここで、無機 EL 素子用の絶縁膜に要求される性能は、DRAM や TFT のキャパシタ膜やゲート絶縁膜に対する要求と異なる点がある。それは、無機 EL 素子では、数 MV/cm の非常に高い電界においても漏れ電流が少なく、絶縁耐圧が高い必要があることである。DRAM の電源電圧は数 V であり、また、TFT にしてもゲート電圧は、高々 30V 程度であり、数百 kV/cm 以下の電界しか印加されない。従って、本研究で要求される無機 EL 素子用の絶縁特性は非常に厳しいものであることがわかる。さらに、Si 基板を用いた電子デバイスでは、800°C 以上の高温での熱処理による特性の優れた膜が形成できればよい。しかし、ガラス基板を用いる無機 EL 素子作製では、高温プロセスが利用できないので、低温でも特性の優れた膜が形成できる手法を用いる必要があり、スパッタ法による  $Ta_2O_5$  膜形成の検討を実施した。スパッタ法では、高エネルギーのスパッタ粒子を利用した成膜であるため、緻密な膜が形成でき、また、スパッタガスに酸素を混合した反応性スパッタによって、酸素欠陥を減少させることができる<sup>15,16</sup>ことが期待される。そこで、本章では、 $Ta_2O_5$  膜の電気的特性とスパッタ条件の関係について検討した。

## 2.2 $Ta_2O_5$ 膜の作製方法と評価方法

### 2.2.1 高周波マグネトロンスパッタ法

本研究は、四元独立高周波マグネトロンスパッタ装置を用いて実施した。スパッタ装置の概略図を図 2.1 に示す。この装置には、永久磁石が埋め込まれたマグネトロンスパッタガンが 4 基備わっており、それぞれのスパッタガンに印加する高周波電源の位相を揃えることで、それぞれのスパッタガンが干渉することなく、同時スパッタ成膜ができる。この装置の基板ホルダーとターゲット間距離は 170mm であり、均一な組成・膜厚の複合膜を得るために、一般的な装置より長くなっている。銅製のバックングプレートに焼結した  $Ta_2O_5$  セラミック基板を接着し、ターゲットとして用いた。Sb ドープの (100)Si ウエハを基板に用いた。そして、チャンバーを

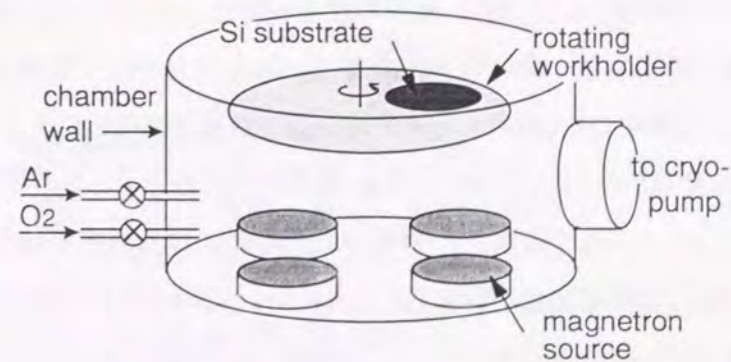


図 2.1 高周波スパッタ装置の概略図



2x10<sup>-6</sup> Torr 以下に真空排気した後、アルゴンと酸素の混合スパッタガスを導入して成膜した。この装置では、基板とターゲット間の距離が通常のスパッタ装置より長いので、基板の到達する高エネルギーのスパッタ粒子や電子・負イオンが少ない。そのため、膜へのダメージは少なくなるという利点があるが、基板との密着力が弱く、また、密度の小さな膜ができてしまうという問題がある。さらに、堆積速度が遅く、不純物の取り込みが多くなるといった問題もある<sup>15,16</sup>。

以下では、アルゴンと酸素の流量比、基板温度、ターゲットへの投入電力を変えて成膜し、成膜条件と膜特性の関係を調べた。

### 2.2.2 電気・光学的特性の測定方法と分析方法

本章の検討では、膜そのものの特性を議論し、Si デバイスへの応用も考慮して Si 基板上に Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を成膜した。作製した試料の断面図を図 2. 2 に示す。基板として Sb ドープの比抵抗が 0.02 Ω·cm のものを用いた。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の膜厚は、80nm 以下の膜厚で主に検討し、無機 EL 素子への応用を考慮して 100~400nm の膜厚の試料も検討した。電気的特性を測定するために、ドットの Al 電極 (0.2mm<sup>2</sup>) を Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜上にステンレスマスクを介して真空蒸着し、金属 (Al) / 絶縁膜 (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) / 半導体 (Si) の MIS 構造の試料を作製した。なお、Si ウエハ裏面の自然酸化膜は、機械研磨により除去し、全面に Al のオーミック電極を成膜した。

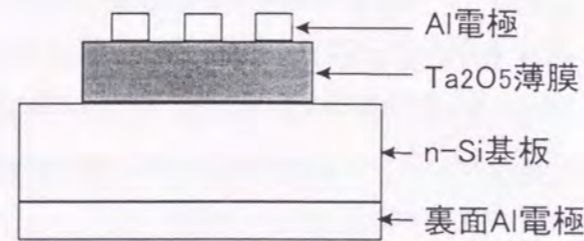


図 2. 2 電気的特性評価用試料

膜の特性評価として、電流-電圧特性を半導体パラメータ解析装置 (HP4145B) で測定し、絶縁破壊電界強度 (E<sub>bd</sub>) を、漏れ電流密度が 1 μA/cm<sup>2</sup> のときの印加電界強度と定義して求めた。この定義は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を DRAM のキャパシタ膜として必要な絶縁性に対応する。また、さらに、1MHz の容量測定装置 (HP4280) で測定した容量-電圧特性の蓄積モードの容量から、見かけ上の比誘電率を算出した。さらに、性能指数<sup>17</sup> を、誘電率と絶縁破壊電界強度の積で定義する。この値は、膜中に蓄えられる最大蓄積電荷量と等価であり、キャパシタ膜としての性能を示す。

膜厚・屈折率は、エリプソメーターで測定した。測定に使用する入射光の波長は 540nm とした。また、酸素とタンタルの原子数比は、ラザフォード後方散乱法 (RBS)、電子線プローブマイクロ分析法 (EPMA) で求めた。さらに、X線回折 (XRD) により結晶構造を調べ、表面形態、マイクロ構造を電界放

出型の走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) や透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察した。組成と不純物は、オージェ電子分光法 (AES) と二次イオン質量分析 (SIMS) で分析した。

### 2.3 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の特性とスパッタ成膜条件との関係

#### 2.3.1 電気的特性の成膜条件依存性

堆積速度は、スパッタガス中の酸素流量比と投入電力により変化する。堆積速度と投入電力、スパッタガス中のアルゴンと酸素の流量比との関係を図 2. 3 に示す。投入電力が増加するに従い、堆積速度が上昇している。また、スパッタガス中の酸素分圧が増加するに従い、堆積速度が低下する。このとき、酸素分圧が 20% を超えるまで、堆積速度は急激に低下するが、30% 以上では、一定の堆積速度に漸近し、緩やかに変化する。これは、一般的な酸化物薄膜をスパッタ成膜するときの傾向と一致する。スパッタガス中の酸素分圧が増加するに従い、ターゲット表面の組成が、金属状態か酸化物状態かの違いで、ターゲット表面でのスパッタ収量が変わるので、堆積速度が変化することに対応する<sup>15,16</sup>。

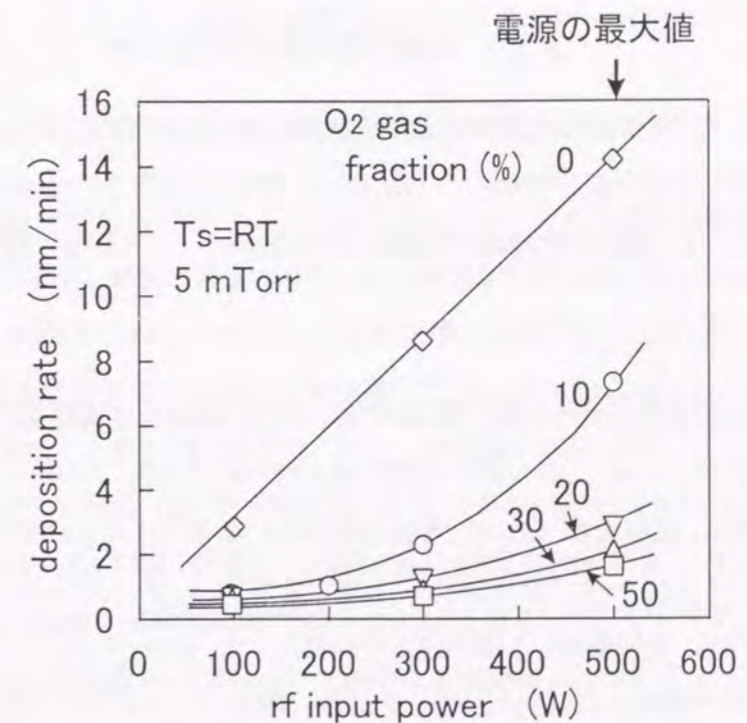


図 2. 3 堆積速度の投入電力依存性

図 2. 4 に示すように、酸素分圧が 5% 以下の場合に成膜される Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜は、着色しており、酸素欠陥が非常に多い抵抗膜であった。膜中の酸素とタンタルの組成比を AES や RBS で分析すると、酸



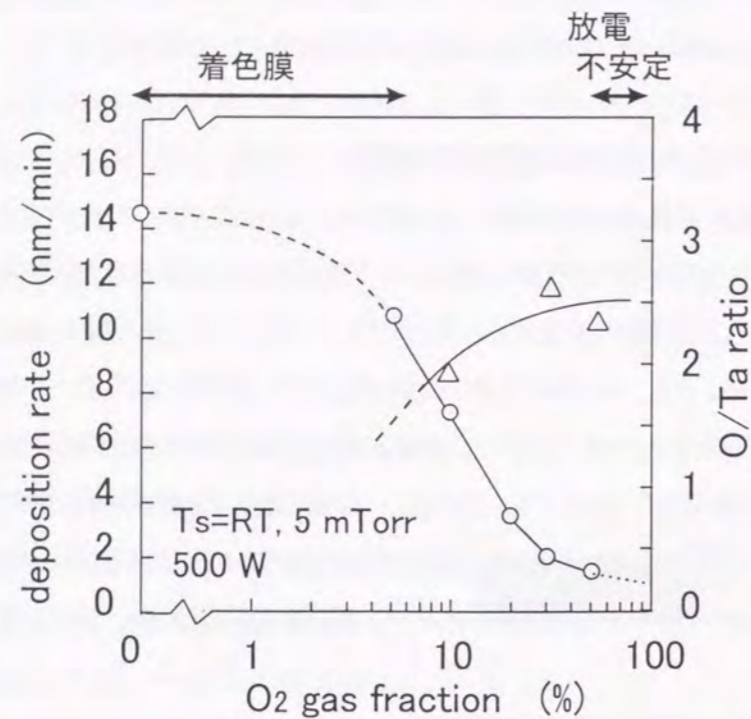


図 2.4 堆積速度の酸素分圧依存性

酸素分圧が 10%では、O/Ta 原子数比が 2.5 より小さいが、30~50%では、O/Ta 原子数比が 2.5 に近く、化学量論組成に近い膜が得られている。さらに、酸素分圧が 50%を超えると高周波放電が不安定になった。従って、絶縁特性の良好な膜は、酸素分圧が 10~50%の領域で成膜できると推測できる。

図 2.5に、絶縁破壊電界強度と堆積速度との関係を示す。絶縁破壊電界強度は、スパッタガス中の酸素分圧に強く依存しており、30、50%の酸素分圧で作製したとき、1MV/cm 以上の値を示している。さらに、この値は、基板温度 300°C、堆積速度が速い条件(より大きい投入電力で成膜した条件)で成膜すると大きくなる。一方、酸素分圧が 10%の場合には、ターゲットへの投入電力を 100、300、500W と上げても、今回検討した堆積速度の範囲内では、0.8MV/cm にとどまっている。

次に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の不純物を AES により分析した。膜表面の hidrocarbon 等の汚染層をアルゴンイオンエッチングで取り除いた後、Ta、O、C を、それぞれの MNN, KLL, KLL 遷移で検出した。図 2.6 に、いろいろな条件で作製した膜の C/(Ta+O)の AES 信号ピーク強度比を示す。ここで、この C/(Ta+O)比は、感度補正をしていない相対的な値である。酸素分圧が同じとき、不純物の C の混入量は、堆積速度の低下にともなって増加している。これは、成膜時に基板に到達する Ta、O と

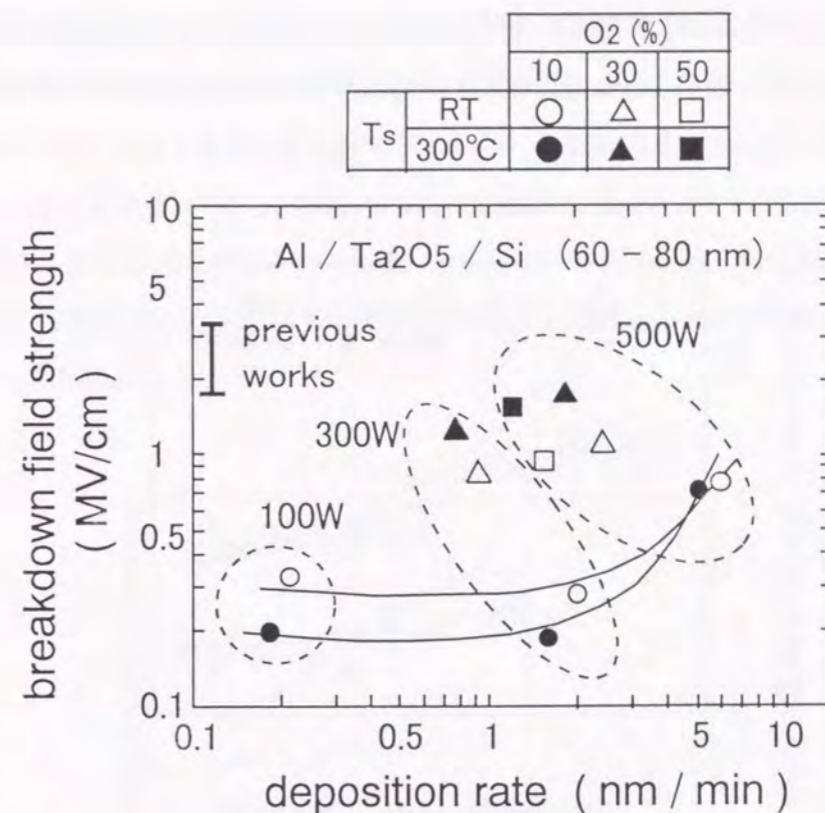


図 2.5 絶縁破壊電界強度の堆積速度依存性

残留ガス中の C の粒子数比に対応していると考えられる。スパッタ装置中の残留ガスの四重極質量分析結果を図 2.7に示す。装置の残留ガス中に C の起源と考えられる CO, CO<sub>2</sub>が検出されている。Hashimoto らは、絶縁特性がスパッタターゲットの純度に依存することを報告し<sup>18</sup>、スパッタターゲット中の不純物が、絶縁特性の低下を招くことを指摘している。本検討における C もこれらの不純物と同様に、絶縁特性を低下させると考えられる。さらに、本装置の残留ガス圧力は、10<sup>-6</sup>Torr 台であり、主な残留ガスの水分の分圧は CO や CO<sub>2</sub> より一桁以上高い。従って、水の膜中への混入も考慮しなければならない。Ohshio らは、真空中で Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を加熱して水を検出し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜からの水の放出は 350°C 付近から始まり、650°C 程度で完了することを報告している<sup>19,20,21,22</sup>。本検討での成膜試料は、650°C 以上での熱処理をしておらず、成膜中に取り込まれた水は、そのまま、膜中に存在すると考えられる。確かに、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜中には、SIMS 分析で約 1%の H<sup>+</sup>イオンが検出された。この H<sup>+</sup>イオンは、OH<sup>-</sup>イオンや水の成分と考えられる。これらの OH<sup>-</sup>イオンや水が Ta 原子と不安定に結合し、漏れ電流の原因のひとつになっている可能性もある。

従って、高絶縁性の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を形成するためには、膜中への残留ガスの取り込み量を減らすため



に、堆積速度を速くすること、酸素欠陥を減らすために、スパッタガス中の酸素分圧を増加させる必要があることがわかる。図 2. 5から、投入電力 500W, 酸素分圧 30%が、最適条件とみなせる。

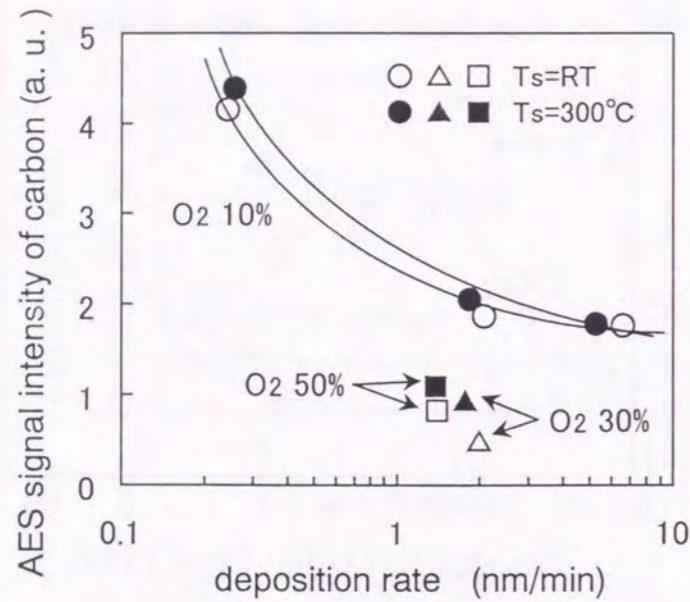


図 2. 6 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜中のカーボン不純物量の堆積速度依存性

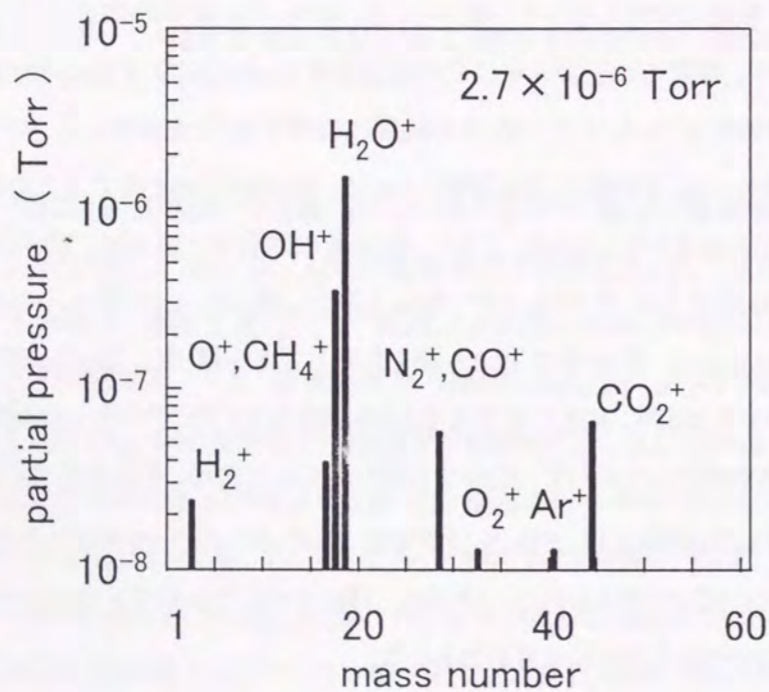


図 2. 7 スパッタ装置中の残留ガス成分の分圧

図 2. 8に絶縁破壊電界強度の基板温度依存性を示す。酸素分圧 30%, ターゲットへの投入電力が 500W の条件で成膜した。基板温度が室温から 300°C に上がるにつれて、絶縁破壊電界強度は、1MV/cm から 1.8MV/cm と上昇し最大値を示す。しかし、基板温度が 500°C では、絶縁破壊電界強度が、0.5V/cm と逆に低下した。これは、500°C で成膜した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は、微結晶状態であり<sup>23</sup>、粒界を經由しての漏れ電流が増加するためである。これに対して、300°C 以下で成膜した膜は、非晶質であった。また、性能指数も絶縁破壊電界強度の成膜温度依存性とほぼ同じ傾向をとり、基板温度 300°C で最も性能指数が大きくなる。

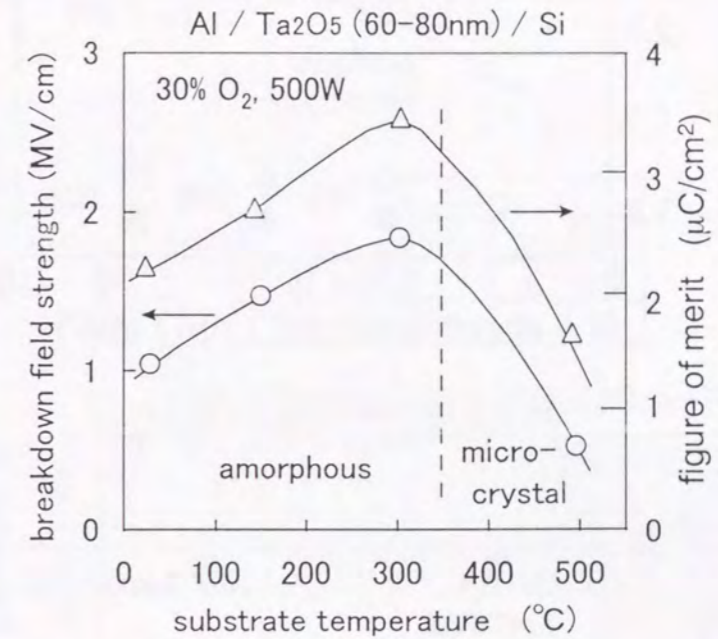


図 2. 8 絶縁破壊電界強度と性能指数の基板温度依存性

図 2. 9に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の屈折率の堆積速度依存性を示す。屈折率は、基板温度に強く依存し、基板温度 300°C で成膜すると、室温で成膜するより大きくなっている。また、堆積速度が速くなるに従い、その値は徐々に増加している。屈折率は、膜の密度と正の相関があり<sup>24</sup>、300°C 程度に基板加熱し、堆積速度の速い条件で成膜すると密度の高い膜が得られることがわかる。これは、図 2. 8 で示した基板温度が室温から 300°C まで上がるに従い、絶縁破壊電圧強度が上昇する傾向に一致する。

図 2. 10に、酸素分圧 30%, 基板温度 300°C, ターゲットへの投入電力 500W で成膜した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の比誘電率の膜厚依存性を示す。Si 基板上に Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を成膜すると、Si と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜界面に SiO<sub>2</sub> が成膜中の酸素プラズマのために成長する。従って、ここで示した比誘電率は SiO<sub>2</sub> と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の積層膜の見かけ上の比誘電率を示している。そこで○で示した実験値を、SiO<sub>2</sub>の比誘電率を 3.9,



膜厚を2.0nmとして、実線に示すようにフィッティングすると、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の真の比誘電率は26.5であると算出できる。いままでの報告例<sup>25,26</sup>と同等の比誘電率の膜が得られている。

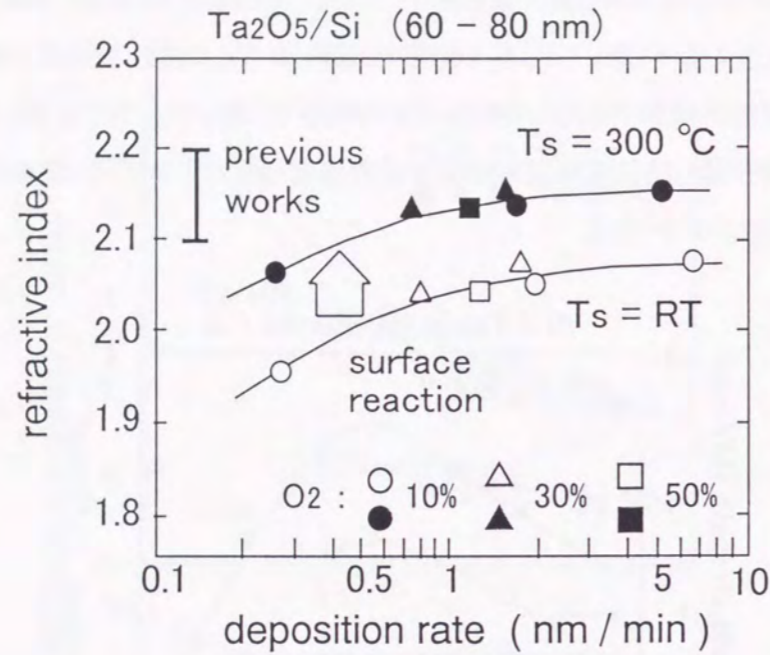


図 2.9 屈折率の堆積速度依存性

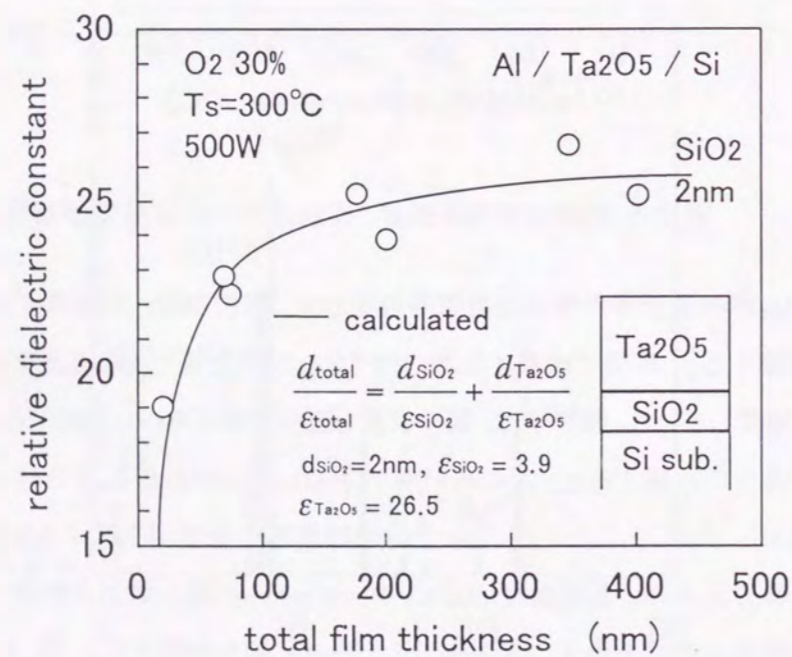


図 2.10 比誘電率の膜厚依存性

絶縁膜としての特性を示す指標として、性能指数が一般的に用いられる。図 2. 11に、性能指数の堆積速度依存性を示す。比誘電率は、今回の成膜条件の範囲では、19~23 であり、成膜条件を変えても敏感には変化していない。このため、性能指数は、図 2. 5に示した絶縁破壊電界強度と同様な変化の傾向を示す。酸素分圧と基板温度が同一の条件では、堆積速度が増加するにつれて性能指数が向上しているが、ターゲットに印加できる高周波電力に制限(それぞれの条件での堆積速度の上限を図中の点線で示す。)があるため、最大の投入高周波電力(500W)のときに、最も性能指数が大きくなっている。従って、本研究で用いたスパッタ装置では、基板温度 300°C、酸素分圧 30%、高周波電力 500W の成膜条件が、電氣的に優れた Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を得るための最適条件であることが明らかになった。

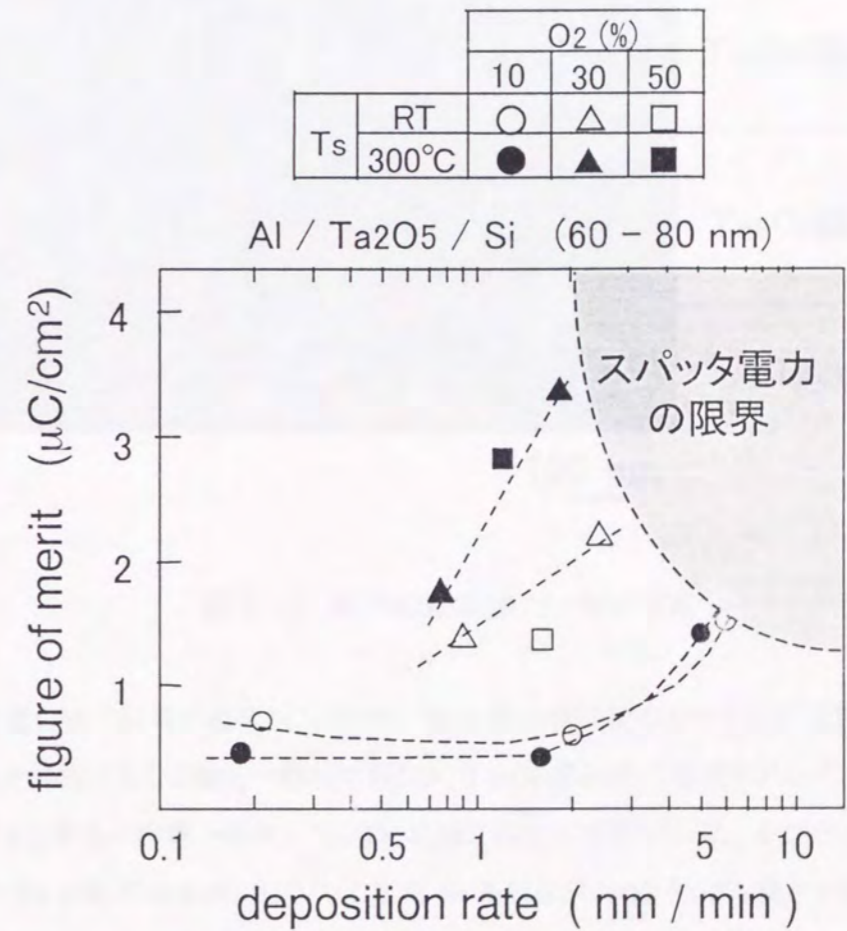


図 2.11 性能指数の堆積速度依存性



### 2.3.2 絶縁特性と膜物性との関係

2.3.1 で最適化された条件(酸素分圧 30%, 基板温度 300°C, ターゲットへの高周波の投入電力 500W, スパッタガス圧 5.0mTorr)で成膜した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜のマイクロ構造と組成の分析を行った。

膜のマイクロ構造を図 2. 12 に示す。膜の表面, 断面ともにほとんど構造が観察できないほど緻密な膜になっていることがわかる。スパッタ成膜では, 高エネルギーのスパッタ粒子による衝撃のため, 基板表面でのマイグレーションが活発になり, 300°C の低温成膜でも膜が緻密になったと考えられる<sup>27,28</sup>。膜構造と絶縁破壊電界強度を対応させると, 膜の断面方向の構造がほぼ均一あり, 非常に緻密であることが, 漏れ電流が少ないことの要因になっていると思われる。

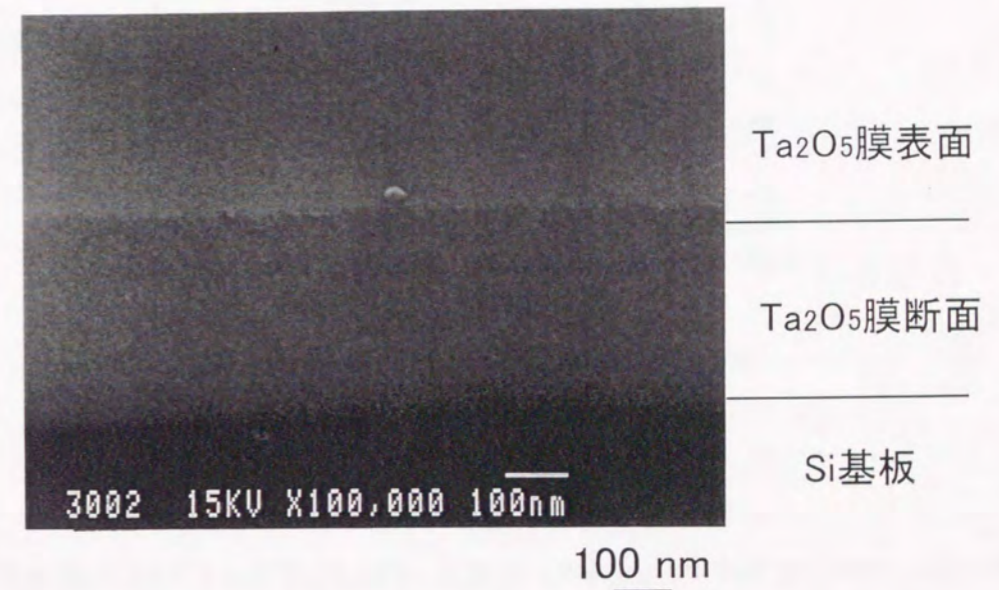


図 2. 12 膜の表面・断面 FE-SEM 写真

Ta と O の定量分析の結果を図 2. 13 に示す。Ta と O の組成比の分析として, XPS を用いて, 表面での組成比を分析するのが最も一般的であるが, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜試料の表面をアルゴンガスでスパッタクリーニングすると容易に酸素が脱離してしまい正確な測定ができなかった。そこで, RBS 法により, 膜全体の O と Ta の組成比を測定した<sup>29</sup>。ここで, Si 基板を用いると Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜中の酸素と信号が重なるため, 酸素より軽いカーボン焼結体板の表面を研磨したものを基板として使用した。図中の測定点からのシュミレーションにより O/Ta 比を算出した。その結果, この膜の O/Ta の組成比は, 化学量論組成に近い 2.5 であることが明らかになった。従って, 最適化したスパッタ条件で成膜した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜は, 非常に緻密であり, しかも組成的にも化学量論組成に近いものが得られていることが明



らかになった。

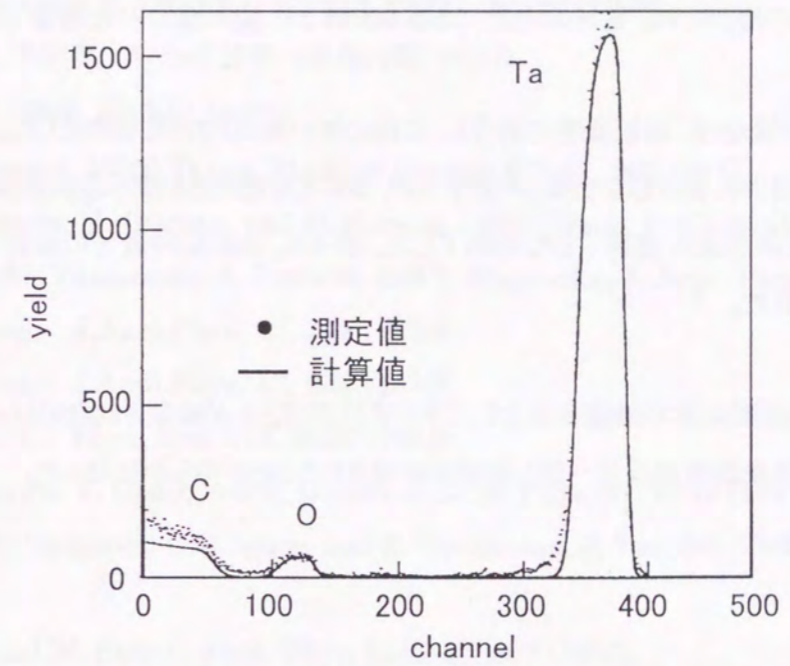


図 2.13 RBS による O/Ta 組成比の測定結果

#### 2.4 結言

高誘電率絶縁膜のひとつである  $Ta_2O_5$  膜を、高周波マグネトロンスパッタ法で作製し、その電気的特性を評価した。 $Ta_2O_5$  は、比誘電率が 25 程度である高誘電率材料であり、単位面積あたりの最大蓄積電荷量が大きい材料である。無機 EL 素子では、基板にガラスを使用するため、ガラスの軟化点である  $500^\circ\text{C}$  以下の低温工程で、高絶縁性を確保しなければならない。そのため、数 eV 程度の高エネルギースパッタ粒子の効果で緻密な膜が形成でき、しかもスパッタガスに酸素を導入することで酸素欠陥を減らすことができる反応性スパッタ法で  $Ta_2O_5$  膜を成膜した。ここでは、膜そのものの特性を調べるために、 $Ta_2O_5$  膜を Si 基板上に形成し、膜の特性を評価した。

以下に結果をまとめる。

(1) 絶縁特性に大きな影響を与える酸素欠陥、不純物である残留ガス成分の膜中への取り込みについて、酸素分圧、堆積速度の観点から調べた。酸素分圧が 30% 以上の条件では、膜中に十分酸素が取り込まれ、堆積速度が小さいと残留ガス中の不純物の取り込み量が多くなることを示した。



Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の堆積速度は、一般的な酸化物薄膜の成膜と同じように、酸素分圧が多くなるほど小さくなるため、酸化欠陥の減少と不純物の取り込みはトレードオフの関係にあり、最適な酸素分圧(30%)が存在した。また、堆積速度は、ターゲットに投入する高周波電力に伴い速くなり、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の性能指数も向上した。ここでの検討では、電源の限界である500Wが、投入電力の最適値であった。

(2)膜密度、膜のマイクロ構造は、基板温度に依存し、これに伴い電気的特性も変化した。性能指数は、基板加熱をしない室温から300°Cまでは、向上するが、300°Cを超えると微細な結晶粒が成長し、粒界に沿った漏れ電流が急激に増加するため低下した。従って、300°C付近での条件で最も性能指数の大きい膜が得られた。

(3) (1)と(2)に示した成膜条件の最適化により、マイクロ構造がほとんど観察されないほど緻密であり、O/Ta比が2.5の化学量論組成比に一致した膜が成膜されることが明らかになった。

#### 参考文献

- 1 猪口敏夫, エレクトロルミネッセントディスプレイ (産業図書, 1991)
- 2 Shibani K. Tiku and Sam H. Rustomji, IEEE Transactions on Electron Devices ED-36, 1947 (1989)
- 3 吉田 勝, 日本学術振興会薄膜第131委員会第166会研究会資料 p.7 (1993.4.2)
- 4 H. Matsumoto, A. Suzuki, T. Yabumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 71 (1980)
- 5 S. Kimura, Y. Nishioka, A. Shintani, and K. Mukai, J. Electrochem. Soc. 130, 2414 (1983)
- 6 A. Fukumoto and K. Miwa, Phys. Rev. B55, 11155 (1997)
- 7 加藤隆, 伊東隆司, 日本金属学会会報 28, 22 (1989)
- 8 西岡泰城, 神力博, 応用物理 58, 1622 (1989)
- 9 G. S. Oehrle and A. Reisman, J. Appl. Phys. 54, 6502 (1983)
- 10 H. Shinriki and M. Nakata, IEEE Trans. Electron Devices ED-38, 455 (1991)
- 11 H. Shinriki, T. Kisu, S. Kimura, Y. Nishioka, Y. Kawamoto, and K. Mukai, IEEE Trans. Electron Devices ED-37, 1939 (1990)
- 12 S. Tanimoto, M. Matsui, M. Aoyagi, K. Kamisako, K. Kuroiwa, and Y. Tarui, Jpn. J.

Appl. Phys. 30, L330 (1991)

- 13 K. Nomura and H. Ogawa, J. Electrochem. Soc. 138, 3701 (1991)
- 14 K. Nomura and H. Ogawa, J. Appl. Phys. 71, 786 (1992)
- 15 和佐清孝, 早川茂, スパッタ技術 (共立出版 1988)
- 16 吉田貞史, 薄膜 (培風館, 1990)
- 17 W. E. Howard, IEEE Trans. Electron Devices ED-24, 903 (1977)
- 18 C. Hashimoto, H. Oikawa, and N. Honma, IEEE Trans. Electron Devices 36, 14 (1989)
- 19 S. Oshio, M. Yamamoto, J. Kuwata, and T. Matsuoka, J. Appl. Phys. 71, 3471 (1992)
- 20 P. L. Young, J. Appl. Phys. 47, 235 (1976)
- 21 P. L. Young, J. Appl. Phys. 47, 242 (1976)
- 22 C. M. Mead, Phys. Rev. 128, 2088 (1962)
- 23 Y. Nakagawa, Y. Gomi, and T. Okada, J. Appl. Phys. 61, 5012 (1987)
- 24 S. Seki, T. Unagami, O. Kogure, and B. Tsujiyama, J. Vac. Sci. Technol. A5, 1771 (1987)
- 25 C. Isobe and M. Saitoh, Appl. Phys. Lett. 56, 907 (1990)
- 26 S. Seki, T. Unagami, O. Kogure, and B. Tsujiyama, J. Vac. Sci. Technol. A5, 1771 (1987)
- 27 日本学術振興会薄膜第131委員会編, 薄膜ハンドブック (オーム社, 1983)
- 28 John L. Vossen and Werner Kern, Thin Film Process II (Academic Press, 1991)
- 29 K. Shimizu, M. Katayama, H. Funaki, E. Arai, M. Nakata, Y. Ohji, and R. Imura, J. Appl. Phys. 74, 375 (1993)







### 第3章 添加元素による Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の絶縁耐圧の改善

#### 3.1 緒言

第2章では、スパッタ成膜した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の特性改善に関する検討を実施した。スパッタ条件と膜特性との関係を系統的に調べることで、成膜条件を最適化し性能指数の高い Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を得た。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の光学的なバンドギャップが 4.0~4.5eV 程度あるので、電極との接合が理想的であれば、2eV 以上の電氣的な障壁高さが存在することになる<sup>1</sup>。この障壁高さから絶縁破壊電界強度を見積ると、5MV/cm 程度になっても矛盾はない。しかし、第2章で検討した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の絶縁破壊電界強度は、この値に達しておらず、微量の酸素欠陥や不純物等が存在し、絶縁性を低下させている可能性がある。このような問題に対して、野村らは、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加した複合膜を作製することで、絶縁特性の向上を達成している<sup>2,3,4</sup>。また、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の複合化によって、全く新しい物性を示すことが、R. C. Cava ら<sup>5,6</sup>によっても示された。彼らは、セラミックの焼結体を使った材料の合成により、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と TiO<sub>2</sub> 系の複合化によって、組成が 10%程度のところ、異常に誘電率が高くなることを見いだした。本章では、これらの例にみられるように Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に第3元素を添加する複合化の手法を用いて、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の絶縁特性を向上させた。

無機 EL 素子は、ガラス基板上に成膜された ITO 透明電極上に積層され、ITO 電極上に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> などの絶縁膜が形成された構造となる。既に報告されている Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の電氣的特性に関する報告は、表面の状態が原子レベルで解明され、表面の洗浄方法が確立されている Si 基板上での特性がほとんどである。本章で検討する ITO 透明電極上での Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 絶縁膜形成に関する議論はほとんどない<sup>7,8</sup>。ここでは、無機 EL 素子への応用を目的として、ITO 電極への Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の作製における絶縁特性の低下について指摘し、ITO 電極と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜との界面での原子レベルの安定性と絶縁特性の関係について検討した。

#### 3.2 ITO 電極上での Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の絶縁特性低下

ITO 電極上に形成された Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の絶縁特性を検討した。熱酸化の SiO<sub>2</sub> 膜が約 100nm 形成された Si 基板上に、ITO 電極を形成する。ITO 電極は、3"φ の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+5wt.% SnO<sub>2</sub> の高密度焼結体ターゲットを用い、スパッタガス Ar+1%O<sub>2</sub>, 3.0mTorr, 投入電力 300W, 基板温度 300°C の条件で、約 100nm 成膜した。堆積速度は、約 10nm/min であった。この ITO 電極上に第2章に示した最適な条件で Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を 100~400nm 形成した。なお、比較のために、n-Si 上へも同じ条件で Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を形成した。さらに、この上に 500μm φ のドット状の Al 電極を真空蒸着して、電氣的特性



を評価した。評価試料の断面模式図を図 3. 1に示す。漏れ電流測定では、下地の電極、基板の影響がより明確にわかるように、n-Si や ITO 電極から、電子が注入されるように、Al 電極に対して、負の電圧が印加されるようにした。

図 3. 2に示すように、Si 基板上に Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を形成した場合には、3~4MV/cm と非常に高い絶縁耐圧を示すが、ITO 電極上に形成した場合には、一桁以上低い値を示す。ITO 電極は、基板温度 300°Cで成膜しているため多結晶状態であり、表面荒さ(R<sub>a</sub>)は、数 nm であった。この表面荒さに対して、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の膜厚は、100nm 以上と非常に厚いため、特性低下の原因が表面の凹凸のためのみとは考えられない。また、ITO 電極と n-Si 基板の仕事関数は、どちらも約 5eV であるので<sup>9,10</sup>、ITO 電極から Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> への電子注入に大きな差があるとも考えられない。以上のことを考慮すると、絶縁耐圧の低下の原因として、ITO と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> との相互拡散が漏れ電流増加のひとつの要因と考えられる。以下では、この絶縁耐圧の低下を添加元素により向上させることを検討する。



図 3. 1 評価試料の断面模式図

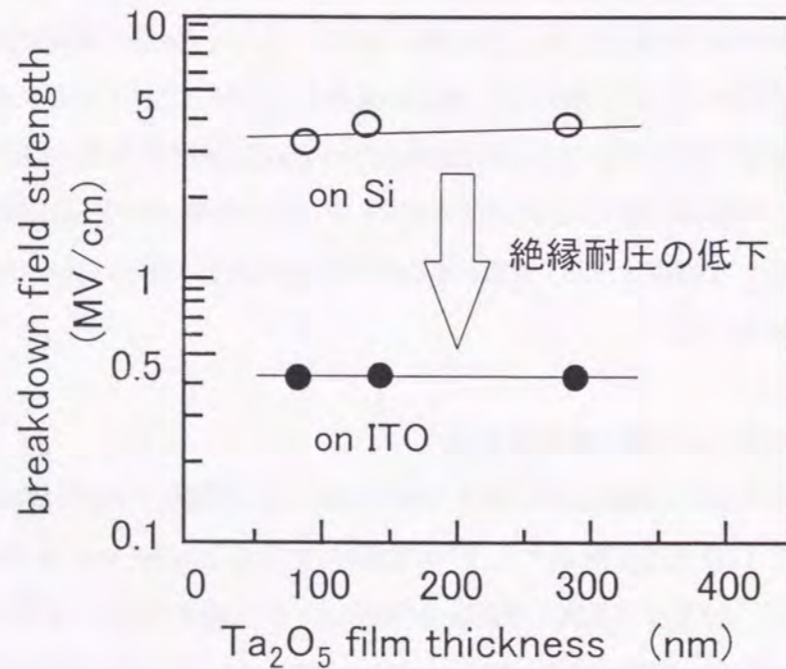


図 3. 2 ITO 電極上での Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の絶縁特性

### 3.3 添加元素による絶縁耐圧の向上

#### 3.3.1 添加元素による電気的特性の変化

ITO 電極上に形成した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の電気的特性を改善させるために、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜中にいろいろな酸化物を添加した複合膜を作製した。この複合膜の作製は、添加する酸化物の焼結体ターゲットと Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>焼結体ターゲットとの同時スパッタ法で行ない、ターゲットへの投入電力を変化させることで添加量を制御した。また、複合膜の作製条件は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の最適な条件である基板温度 300°C、アルゴンに対する酸素の流量比 30%、スパッタガス圧 5.0mTorr とした。見かけ上の比誘電率の変化をさせるために、膜厚を 60~80nm に固定した。

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の絶縁特性が低下する原因として、酸素欠陥、不純物や Ta-Ox のポイドが、トラップやドナーを形成しているためと考えられる<sup>11</sup>。これらの原因を取り除く方法として、添加元素による電荷補償により、トラップやドナーを電気的に不活性にする必要がある<sup>12</sup>。さらに、酸素欠陥や Ta-Ox のポイドを減らすことで、膜の密度が上がり緻密になり、ITO 電極との相互拡散も防げると考えられる。そこで、

- 1) Ta の 5 価に対して、価数の異なる元素(主に、3 価と 4 価の酸化物)
- 2) Ta との置換を考慮して、Ta イオンとイオン半径の異なる元素
- 3) 酸素や水に対する親和性(電気陰性度)の異なる酸化物
- 4) 単純に酸化物の誘電率、絶縁耐圧の大きい酸化物

などの元素の物性<sup>13</sup>を考慮して添加酸化物を選定した。

選定した酸化物は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub> であり、この中から、ひとつの添加元素を選び、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>との複合膜を n-Si 基板上に作製した。WO<sub>3</sub>の添加量は約 3at.%であり、その他の酸化物の添加量は約 30at.%である。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の評価と同様に、これらの複合膜の電気的特性を MIS 型構造で評価した。

まず、図 3. 3に、これらの複合膜の絶縁破壊電界強度と比誘電率を示し、点線で性能指数を示す。酸化物を添加していない Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の特性は白抜き丸で示し、複合膜の特性は添加元素の元素記号を丸の中に記している。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と SiO<sub>2</sub>の添加は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の絶縁破壊電界強度を向上させるのに効果的であり、比誘電率を向上させるには、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が効果的であることがわかる。しかし、これらの複合膜の性能指数は Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の値と同程度であり、また、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、GeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>の添加においても電気的特性の改善はみられなかった。一方、SnO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と WO<sub>3</sub>は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の比誘電率を、ほとんど低下させずに絶縁破壊電界強度を向上させており、それらの性能指数は Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の 2 倍以上に向上している。



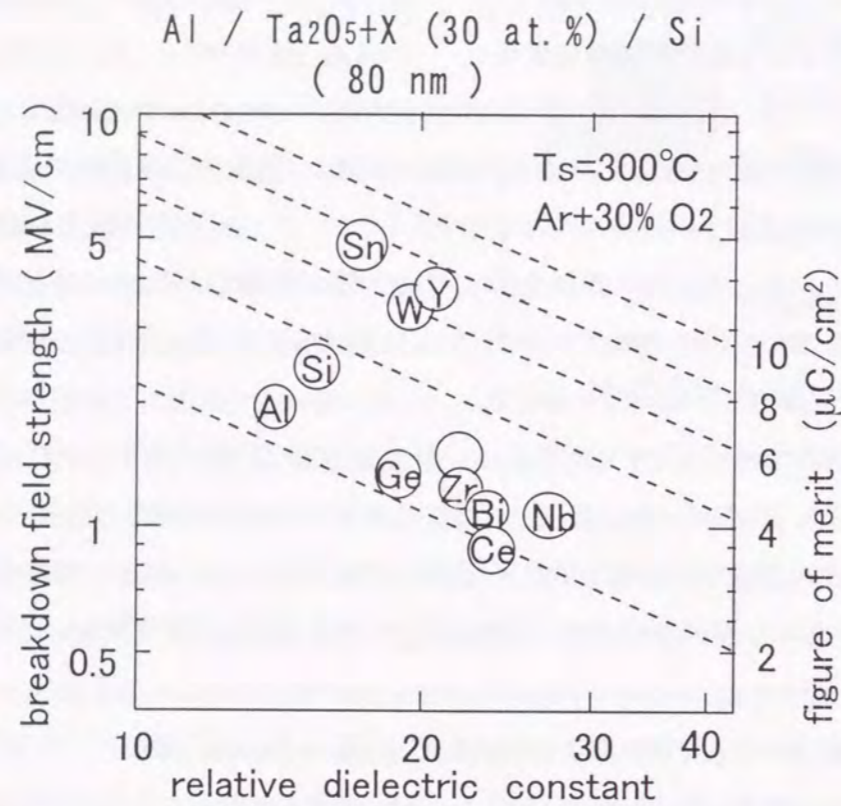


図 3.3 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+X 膜の電気的特性, ○の中に添加元素の元素記号を示し, 記入のない○は, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の特性を示す。

ここで, 電気的特性の向上に効果的であった SnO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>と WO<sub>3</sub>を添加した複合膜に関して, 電気的特性の添加量依存性を調べた。添加量の制御は, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と添加する酸化物ターゲットに印加する投入高周波電力を調整することで, 添加量を変化させた。

その結果を図 3. 4に示す。なお, 添加量は, 酸化物中の金属元素の原子数比で示し, 図中の点線で Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の電気的特性を示した。複合膜中の金属原子数比の測定は, RBS ならびに EPMA で測定した。

図 3. 4に示すように, 絶縁破壊電界強度の観点から, Sn, Y と W の最適な添加量がそれぞれ 2-40at.%, 10-30at.%と 2-6at.%であることがわかる。TaSnO 膜と TaYO 複合膜の場合, 最適な添加量の範囲が非常に広い。また, TaWO 複合膜の場合, 少量の W の添加とともに急峻に絶縁破壊電界強度が高くなり, W の濃度が約 3at.%で 4MV/cmと最大値をとる。さらに, 添加量が増すと急激に絶縁破壊電界強度が低下する。

また, これらの複合膜の比誘電率は, 添加量が増加するに従い, 単調に変化し添加酸化物の比誘

電率の値に近づいている。複合膜における比誘電率の添加量に対する変化は, 緩やかであるので, 性能指数は, 絶縁破壊電界強度に強く依存している。性能指数においても, Sn, Yと W の最適な添加量範囲, それぞれ 2-40at.%, 10-30at.%と 2-6at.%の範囲で最適値をとり, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>単膜の 3.2 μC/cm<sup>2</sup>に比べて, 2倍以上の 6-8.5 μC/cm<sup>2</sup>の特性を示す。以上の結果より, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に第 3 元素を添加することによる複合化により, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と添加元素酸化物の単膜の特性以上の複合膜が形成できることが明らかになった。

ここで, 図 3.2 に示した Si 基板上に成膜した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の絶縁破壊電圧が, 図 3.3, 図 3.4 より高いのは, 成膜時期が異なるためポンプの排気能力等が変動し, スパッタガス圧が若干変動したためである。スパッタガスが下がった場合に, 絶縁破壊電界強度が大きくなる傾向にあった。

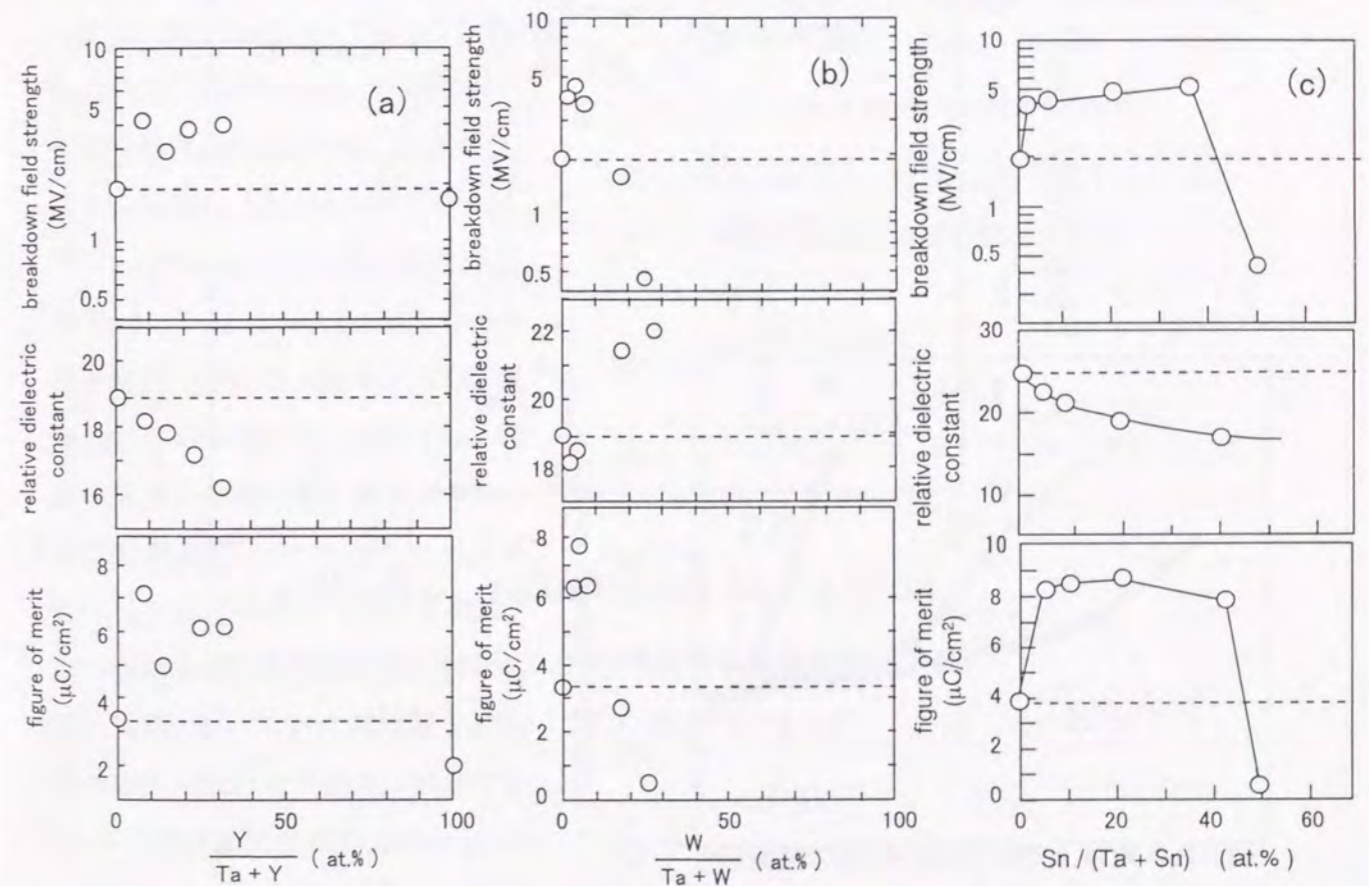


図 3.4 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>+X 膜の電気的特性の添加量依存性 (a):TaYO, (b):TaWO, (c):TaSnO



### 3.3.2 添加元素による絶縁特性向上の要因

ここで、絶縁破壊電界強度をTaイオン半径( $R_{Ta}$ )に対する添加元素のイオン半径( $R_x$ )の比でプロットしたものを図3.5に示す。データにばらつきがあるものの3価、4価の元素について、添加元素のイオン半径とTaイオン半径比が1に近いときに、絶縁破壊電界強度が最も大きくなっていることがわかる。これは、Taイオンの半径に近い元素では、添加元素がTaのサイトに置換しやすく、また、置換した際に、Taの5価より価数の小さい3,4価数の元素の場合には、酸素欠陥が原因で形成されたダングリングボンドを減らすことができるために、絶縁耐圧が向上すると推測できる。なお、XPS等の機器分析の手法で、 $Ta_2O_5$ 複合膜中の酸素欠陥を測定することはできなかった。

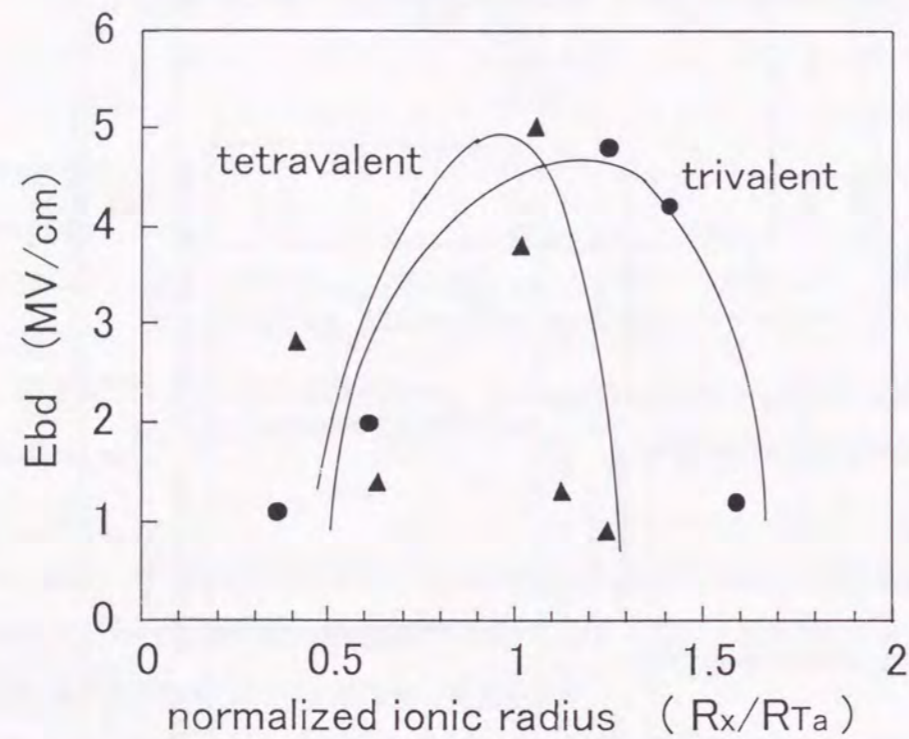


図3.5 絶縁破壊電界強度と添加X元素のイオン半径( $R_x$ )のTaイオン半径( $R_{Ta}$ )に対する比との関係

### 3.3.3 ITO電極上での $Ta_2O_5+X$ 膜の絶縁特性

ITO電極上に、n型Si基板上への形成により性能指数の向上がみられ、しかも、最適濃度の範囲が広がったTaYOとTaSnO膜を成膜した。さらに、絶縁膜膜上に、 $500\mu m$ φのドット状のAl電極を、真空蒸着でステンレスマスクを介して成膜し、図3.1に示した構造の試料を作製し、絶縁破壊電界強度を測定した。これらの複合膜の絶縁耐圧と膜厚との関係を図3.6に示す。比較のために

図3.2に示した $Ta_2O_5$ 膜の結果も併せて示す。TaYO膜の絶縁破壊電界強度は、Si基板上では、 $3\text{--}4\text{MV/cm}$ であったが、ITO電極上では、 $1\text{MV/cm}$ 以下に耐圧が低下した。このTaYO膜は、 $Ta_2O_5$ 膜と同様にITO電極上では、絶縁耐圧が1桁程度低下した。これに対して、TaSnO膜では、 $100\sim 400\text{nm}$ と広い膜厚範囲で、 $3\text{--}4\text{MV/cm}$ の絶縁耐圧を示している。 $Ta_2O_5$ に見られたITO電極上での絶縁耐圧の低下は、 $SnO_2$ の添加によって防止できることが明らかになった。

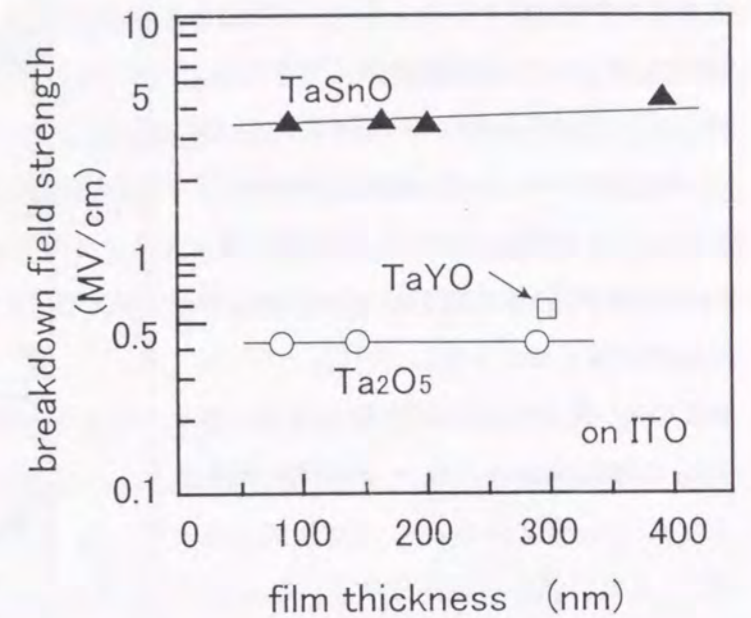


図3.6 ITO電極上に成膜したTaYO, TaSnO膜の絶縁破壊電界強度の膜厚依存性

図3.7に、 $Ta_2O_5/Si$ ,  $Ta_2O_5/ITO$ ,  $TaSnO/ITO$ 試料の漏れ電流密度-印加電界強度特性を示す。Si基板上の $Ta_2O_5$ 膜は、 $4\text{MV/cm}$ 以下の電界では、 $10^{-9}\text{A/cm}^2$ 台の漏れ電流レベルで、 $4\text{MV/cm}$ を超えると漏れ電流密度が増加し始めている。また、ITO電極上の $Ta_2O_5$ 膜では、 $0.5\text{MV/cm}$ 程度の電界で急激に漏れ電流が増加しており、絶縁膜として役立たないことがわかる。これに対して、TaSnO膜は、ITO電極上でも $2\text{MV/cm}$ 程度までは、漏れ電流のレベルが非常に低く、この電界以上で漏れ電流密度が増加するものの、漏れ電流密度が $1\mu\text{A/cm}^2$ になる絶縁破壊電界が、 $4\text{MV/cm}$ と非常に高い。

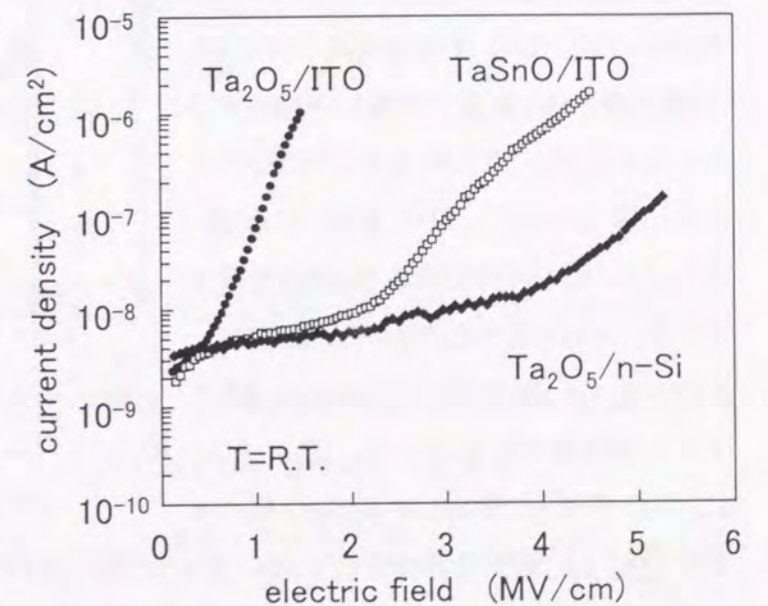


図3.7  $Ta_2O_5/Si$ ,  $Ta_2O_5/ITO$ ,  $TaSnO/ITO$ 試料の漏れ電流密度-印加電界強度特性



図 3. 8 (a)に、ITO 電極上に形成した TaSnO 膜の絶縁破壊電界強度の Sn 濃度依存性を示す。膜中の Sn と Ta の組成比は、EPMA によって、金属原子数に対する Sn 原子数比(Sn/(Ta+Sn) at.%)で求めた。また、参考のために、n-Si 基板上での特性も示す。n-Si 基板上に成膜した場合には、Sn の濃度が 40at.%までは、4-5MV/cm の絶縁破壊電界強度を有し、それ以上の Sn 濃度では、急激に絶縁破壊電界強度が低下し、0.5MV/cm になる。一方、ITO 電極上では、Sn 濃度が 0at.%, つまり、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜は、非常に低い絶縁耐圧を示した。しかし、3at%と少量の Sn を添加することで、劇的に耐圧が向上し、40at.%の濃度まで、3-4MV/cm の高耐圧を示し、それ以上の濃度では、急激に耐圧が低下した。これは、Sn 量が多い場合には、基板温度が 300°Cでも結晶化が進み、粒界での漏れが増加するためであることが、TEM 観察で確認されている。図 3. 8(b)に、ITO 電極上に形成した TaSnO 膜の比誘電率の Sn 濃度依存性を示す。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜の比誘電率は、25であり、添加する Sn 量が増加するに従い、ゆるやかに比誘電率が低下している。図 3. 8 (c)に、ITO 電極上に形成した TaSnO 膜の性能指数の Sn 濃度依存性を示す。Sn 濃度が 3~40at.%の TaSnO 膜の性能指数は、5.5-7.5  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の性能指数の 7-9 倍である。

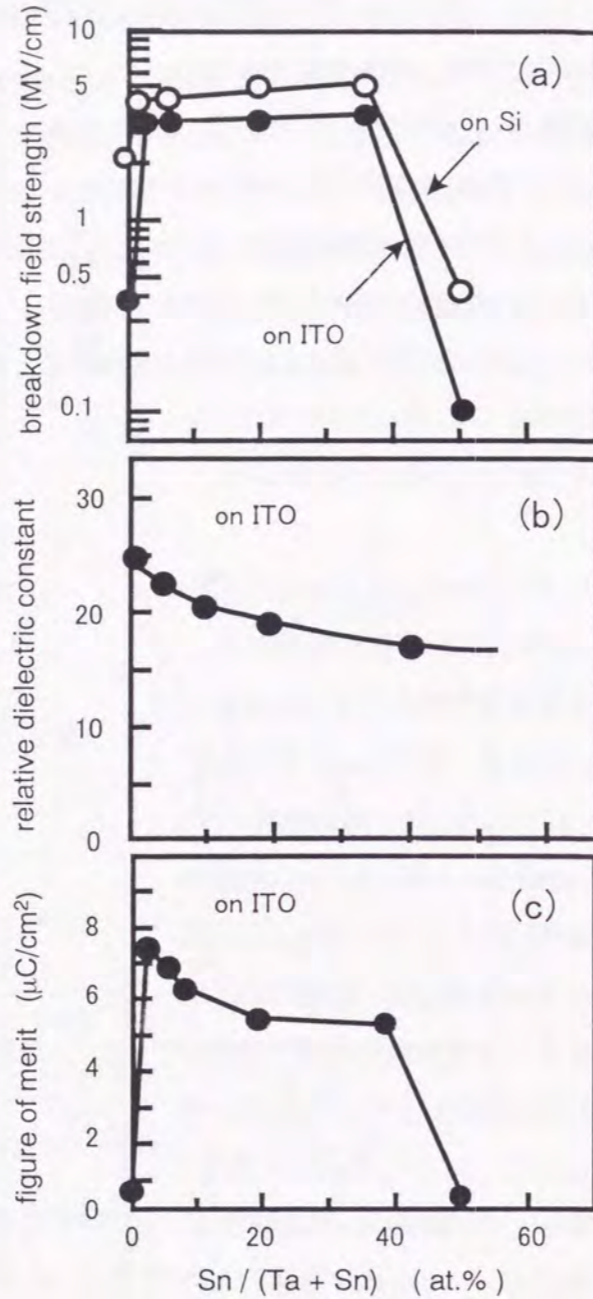


図 3. 8 ITO 電極上に形成した TaSnO 膜の電気的特性の Sn 添加量依存性

### 3.4 ITO 電極上の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と TaSnO 膜の電気伝導機構

陽極酸化法、CVD、スパッタ法で作製された Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜の漏れ電流の温度依存性から電気伝導機構が解析されている<sup>14,15,16,17,18,19,20,21</sup>。漏れ電流の温度依存性と電界依存性を分離することで、絶縁膜の電気伝導機構が議論されることが多い<sup>22,23</sup>。ここでは、このような議論に基づいて、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜と TaSnO 膜の電気伝導機構を解析した。また、絶縁膜中のトラップやドナーの情報を得る方法として、分光した光を試料に照射し、絶縁膜中に捕獲されているキャリアを励起させることで、光電流の変化を捕らえる方法(光電流分光法)<sup>24</sup> や低温で光照射により絶縁膜中にキャリアを捕獲させ、一定の速度で試料温度を上昇させることで変化する電流を観測する方法<sup>25</sup> (熱刺激電流法)なども知られている。

ここで、高電界が印加された固体誘電体中を流れる電気伝導機構について以下にまとめる<sup>26,27</sup>。誘電体バルク内の電子電流(I<sub>b</sub>)と電極からの注入電流(I<sub>c</sub>)の関係から、これらの電気伝導は、大きく 2 つに分けられる。

I<sub>c</sub> < I<sub>b</sub> の場合は、電子放出電流によって、誘電体内の電流が制限されている。その中で、電位障壁をトンネリングするのが Fowler-Nordheim 電流で、電位障壁を飛び越えるのが Schottky 電流である。I<sub>c</sub> > I<sub>b</sub> の場合は、Space Charge Limited Current (空間電荷制限電流)と Poole-Frenkel 電流によって誘電体の電流が制限される。特に、Poole-Frenkel 電流は、誘電体内のトラップ準位の捕らえられたキャリアが、そのトラップの電位障壁高さを飛び越える伝導で、内部 Schottky 伝導と呼ばれている。

これらの電流の流れるようすのモデル図は、図 3. 9 のように表される。また、これらの電気伝導は、以下のように記述される。

$$(1) \text{ Fowler-Nordheim 伝導: } J = \frac{q^2 E^2}{8\pi h \phi_B} \exp\left(-\frac{8\pi(2m^* \phi_B^3)^{1/2}}{3qhE}\right) \quad \dots(\text{式 3-1})$$

ここで、 $q$  は素電荷量、 $E$  は電界、 $h$  はプランク定数、 $\phi_B$  は電極と誘電体との界面の電気的な障壁高さ、 $m^*$  は電子の有効質量を示す。 $m^*$  として、 $0.42m_0$  ( $m_0$ : 自由電子の質量)を用いた<sup>19</sup>。

$$(2) \text{ Schottky 伝導: } J = A^* T^2 \exp\left(\frac{-q(\phi_B - n\sqrt{qE/4\pi\epsilon_i})}{kT}\right) \quad (n=1) \quad \dots(\text{式 3-2})$$

ここで、 $A^*$  はリチャードソン定数、 $T$  は温度、 $\epsilon_i$  は誘電体の誘電率、 $k$  はボルツマン定数を示す。さらに、Schottky 伝導の場合、 $n=1$  となる。



(3) Poole-Frenkel 伝導:  $J = \sigma(0)E \exp\left(\frac{-q(\phi_t - n\sqrt{qE/\pi\epsilon_i})}{kT}\right)$  ( $1 < n < 2$ ) ... (式 3-3)

ここで、 $\sigma(0)$ は低電界での電気伝導率、 $\phi_t$ はトラップの障壁高さを示す。さらに Poole-Frenkel 伝導の場合、 $n$  は 1~2 の間の値をとる。一般的に誘電体中のトラップ密度が大きいほど、 $n$  の値が 2 に近づくと理論的に考察されている<sup>28,29</sup>。

(4) Space Charge Limited Current:  $J = \frac{8\epsilon_i\mu V^2}{9d^3}$  ... (式 3-4)

ここで、 $\mu$  は誘電体中でのキャリアの移動度、 $V$ は印加電圧、 $d$ は誘電体(薄膜)の厚さを示す。

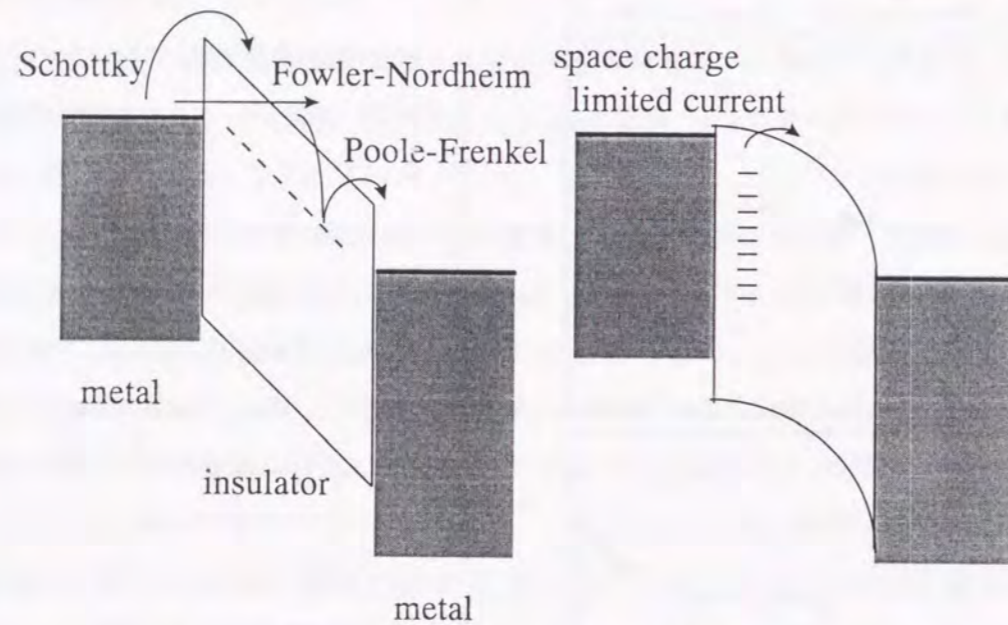


図 3.9 高電界での固体誘電体の電気伝導機構の概念図

### 3.4.1 電気伝導機構の解析方法

電気伝導機構を明らかにするために、ステンレス製の真空容器中で温度を変えながら電流-電圧特性を測定した。この真空容器には、小型の簡易プローバを備えた試料台とこれを冷却・加熱する液体窒素溜とシースヒータが備えられている。試料台は、熱伝導性のよい窒化ボロン(BN)板を介して、電気的に絶縁された状態で真空容器に接続されており、測定中の電氣的ノイズを減少させている。プローバからの信号は、真空容器に接続されたBNC端子を経由して測定機器に接続されている。また、試料台に取り付けられたクロメル・アルメル熱電対ので温度をモニターしている。装置の概略図を図 3. 10 に示す。

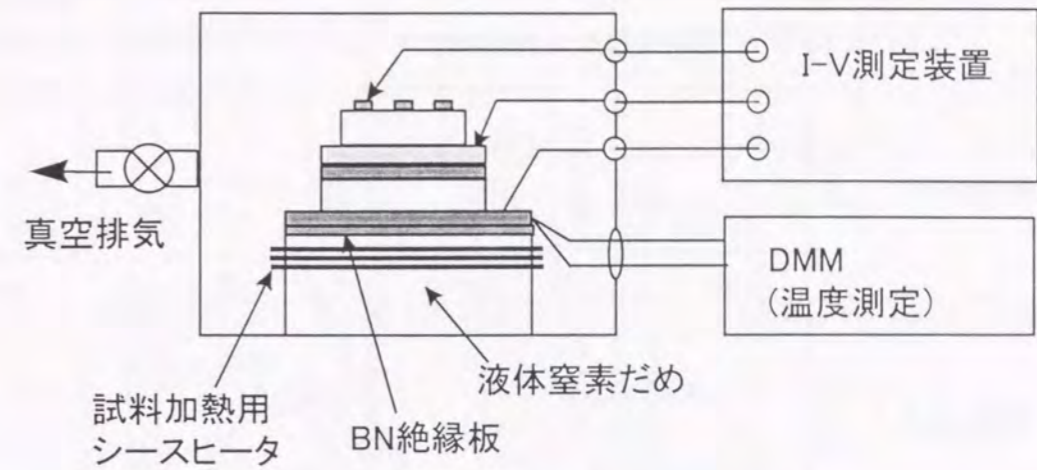


図 3. 10 漏れ電流の温度依存性測定用システム

測定の際には、試料をセットした後、ロータリーポンプで  $10^{-2}$ Torr 以下に真空排気する。液体窒素の導入で、100K 以下に試料台を冷却し、徐々に温度を上げながら電流-電圧特性を測定する。試料に階段状の電圧を 0.1-0.2V おきに印加し、変位電流をさけるために、電圧印加 0.1 秒後の漏れ電流を測定した。試料に印加する最大電圧は、繰り返し測定での注入電荷量で、膜の電氣的特性を変化させないレベルとした。このような漏れ電流-印加電圧特性を 100K から 330K まで、5K ごとに繰り返し測定した。試料の温度は、約  $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$  程度の速度で上昇するように、シースヒータの加熱電流を調整した。

3.4 に示したように、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜の電気伝導機構として、(1)Fowler-Nordheim 伝導、(2)Schottky 伝導、(3)Poole-Frenkel 伝導、(4)Space Charge Limited Current などが考えられる。(1)~(4)までの伝導機構の特徴を比べると(2)と(3)の Schottky 伝導と Poole-Frenkel 伝導は、電流が、 $\exp(1/kT)$ に比例しており、温度依存性があることがわかる。これに対して、(1)と(4)の Fowler-Nordheim 伝導と Space Charge Limited Current では、温度に依存する項がない。この温度依存性を調べることで、まず、(1)の Fowler-Nordheim 伝導、または、(4)の Space Charge Limited Current か、(2)Schottky 伝導、または、(3)Poole-Frenkel 伝導かを判断する。さらに、ある温度での電界依存性がどのモデルと一致するかを判断することで、(1)と(4)、または、(2)と(3)を区別し、電気伝導機構を区別することができる。このとき、温度依存性の活性化エネルギーの値やモデル式でプロットしたグラフ上での直線部分の傾きから、電極界面での電氣的な障壁高さや膜中のトラップ準位を解析する。これらの解析の手順を図 3. 11 に示す。



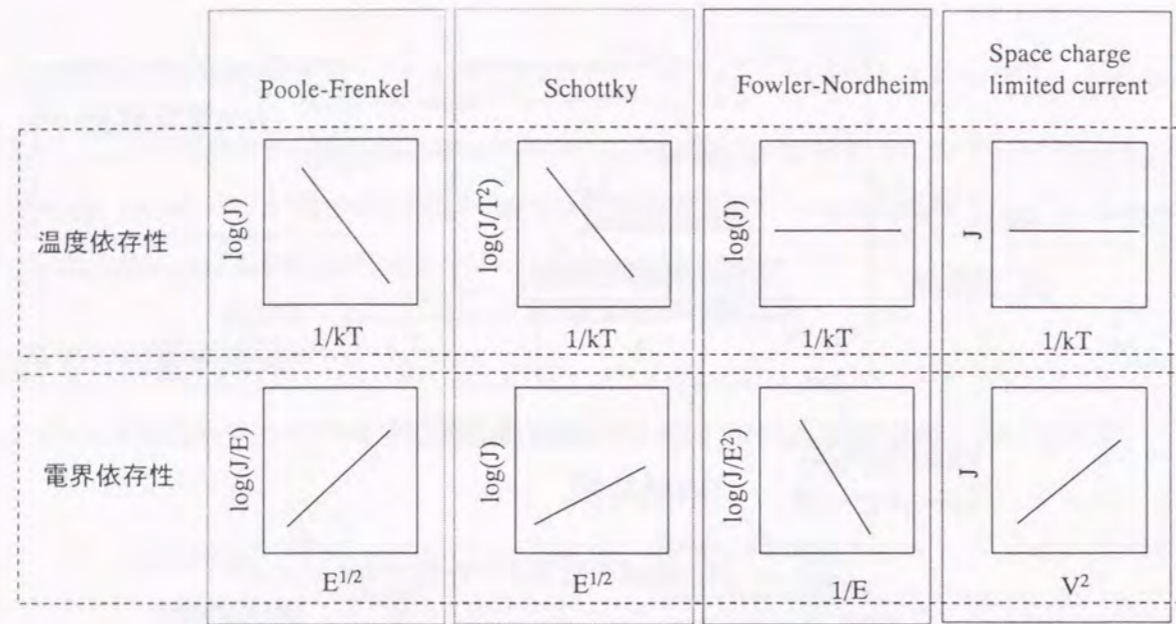


図 3.11 電気伝導機構解析の手順

### 3.4.2 SnO<sub>2</sub> 添加による電気伝導機構とバンドプロファイルの変化

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO, TaSnO/ITO 試料の漏れ電流密度( $J$ )の温度依存性( $T$ ) (Arrhenius プロット ( $\log(J) - 1/kT$ ) を図 3.12 に示す。どの試料とも、室温付近を境界として、漏れ電流の活性化エネルギー( $E_a$ )が異なり、高温側では、低温側より活性化エネルギーが大きくなっている。ここでは、比較のために室温付近で、電界 1.5MV/cm の漏れ電流の  $E_a$  に注目してみる。図に示すように、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si と TaSnO/ITO の  $E_a$  は、それぞれ 0.007, 0.11eV であるが、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO は、0.34eV と大きい値を示している。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO の室温での漏れ電流は、他の試料に比べて、熱的に励起された電流により支配されている。また、無機 EL 素子を構成した場合にも、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 構造では、室温より高い温度で、急激に漏れ電流が増加しており、素子の不安定性につながると考えられる。

図 3.13 に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si と TaSnO/ITO 試料における高電界での漏れ電流密度の温度依存性を示す。これらの試料では、5MV/cm と非常に高電界でも、200K 以下の低温領域で、漏れ電流の温度依存性がない。さらに、図 3.12 から、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 試料でも、1.5MV/cm で、200K 以下での低温領域では、漏れ電流に温度依存性がほとんどないことがわかる。従って、低温における漏れ電流は、トンネル電流が支配的であるとと考えられ、比較的厚い絶縁膜で、しかも高電界印加時の電気伝導は、(1)式で表される Fowler-Nordheim 型のトンネル伝導に従う。図 3.14 に、110K で測定した漏れ電流を Fowler-Nordheim プロットした結果を示す。どの試料とも、高電界領域では、 $J/E^2$  と  $1/E$  が直線関係になっている。この傾きから、電気的な障壁高さ( $\Phi_b$ )を求めると、 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si : 2.1eV ,

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO : 0.27eV, TaSnO/ITO : 1.5eV となる。なお、(4)式で表される Space Charge Limited Current も温度依存性がないが、これらの試料の電気伝導機構には、一致しなかった。

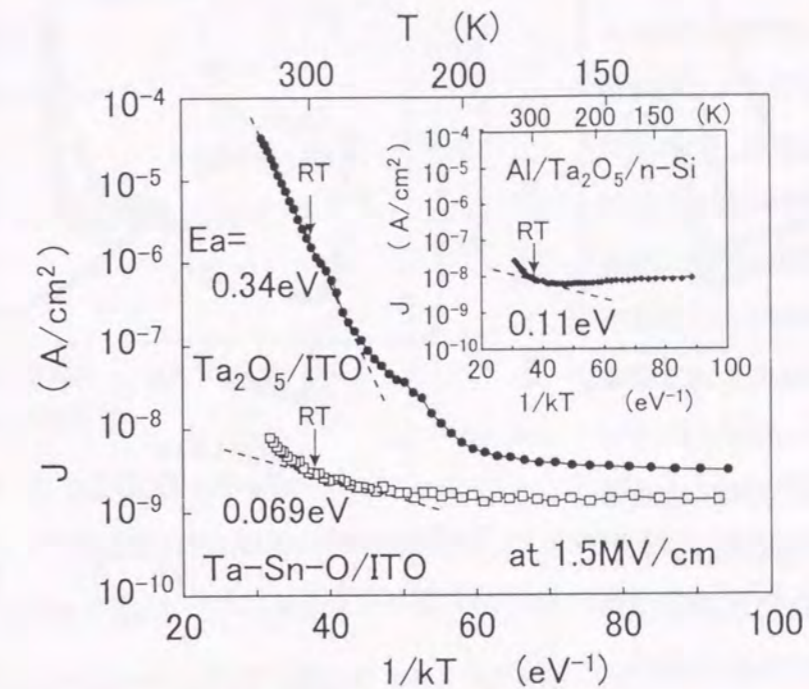


図 3.12 漏れ電流の温度依存性

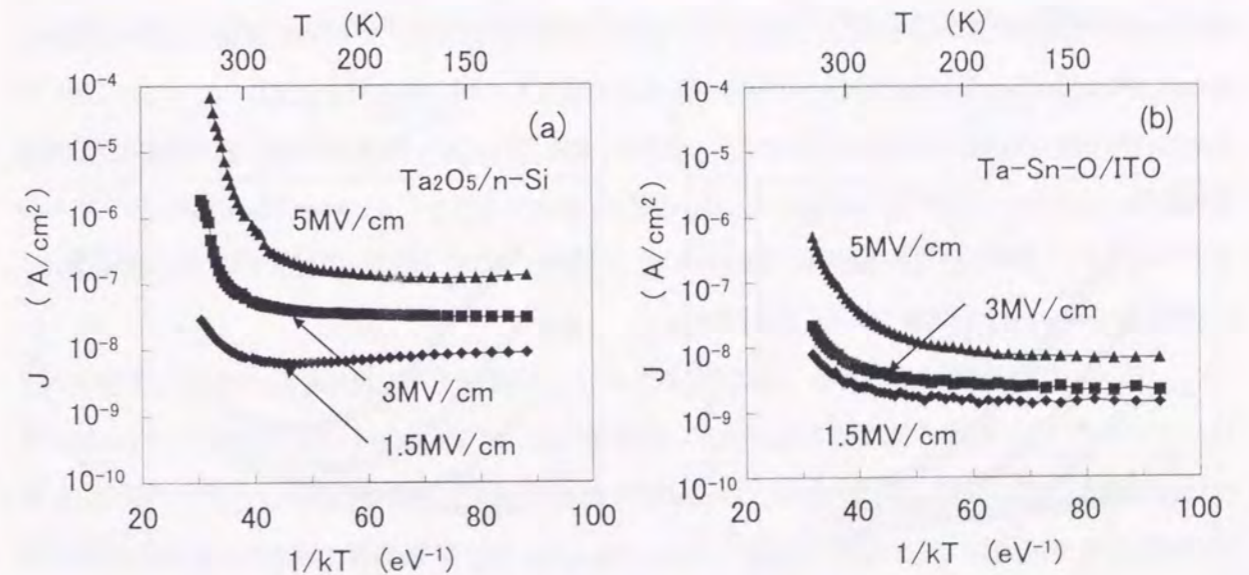


図 3.13 高電界印加時の漏れ電流の温度依存性 (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si, (b) TaSnO/ITO



TaSnO/ITO 試料では、 $\Phi_B$ の値が 1.5eV と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si 試料とほとんど同じであり、しかも、その値が

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜のバンドギャップ(約 4eV)の半分に近い。このことから、TaSnO/ITO 界面の障壁高さは、十分に高く、漏れ電流が少なく絶縁耐圧が高いことを示している。これに対して、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO では、 $\Phi_B$ の値が 0.27eV と小さいことから、熱的に励起された電子がこの障壁を越える確率が高く、図 3. 12 で示したように、室温付近での漏れ電流の  $E_a$  が大きくなったとみなせる。Si 上に成膜した場合の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜は、高い絶縁耐圧を有するものの、ITO 電極上に成膜したとき

には、この  $\Phi_B$ の値が小さいために、図 3. 14 110K での漏れ電流の Fowler-Nordheim プロット耐圧が低下すると考えられる。

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si と TaSnO/ITO 試料では、室温付近での漏れ電流の活性化エネルギーが小さく、つまり、絶縁膜と電極間の障壁高さが高いことを以上の解析から示した。さらに、室温付近での、漏れ電流の Fowler-Nordheim プロットを図 3. 15 に示す。TaSnO/ITO 試料では、やや漏れ電流の温度依存性がみられ、Fowler-Nordheim プロットの傾きも温度依存性をもつが、室温付近において、式(1)に示した Fowler-Nordheim トンネルのモデルによく一致する。また、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si 試料では、漏れ電流の温度依存性がほとんどなく、室温付近においても、 $\Phi_B$ の値が、1.8eV と大きく、Fowler-Nordheim トンネルのモデルにもよく一致する。このことから、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si と TaSnO/ITO 試料の室温での電気伝導機構は、Fowler-Nordheim トンネルであることがわかる。

次に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 試料では、図 3. 12 に示されたように、室温付近で、漏れ電流の温度依存性が大きい。このように、漏れ電流の温度依存性が大きい絶縁膜には、式(3)に示されるような Poole-Frenkel 型の伝導機構がよくみられる。図 3. 16 に、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 試料の  $J/E$  と  $E^{1/2}$  の関係と  $J$  と  $E^{1/2}$  の関係を示す。室温付近では、広い印加電界の範囲で Poole-Frenkel 型の電気伝導で示される直線の関係が得られている。また、容量値から算出した比誘電率の値を用いて、式(3)から  $n$ の値を求めた。その結果、 $n$ の値は 1.6 になり、この値は室温付近での伝導が、Poole-Frenkel 型であることが推測される。また、

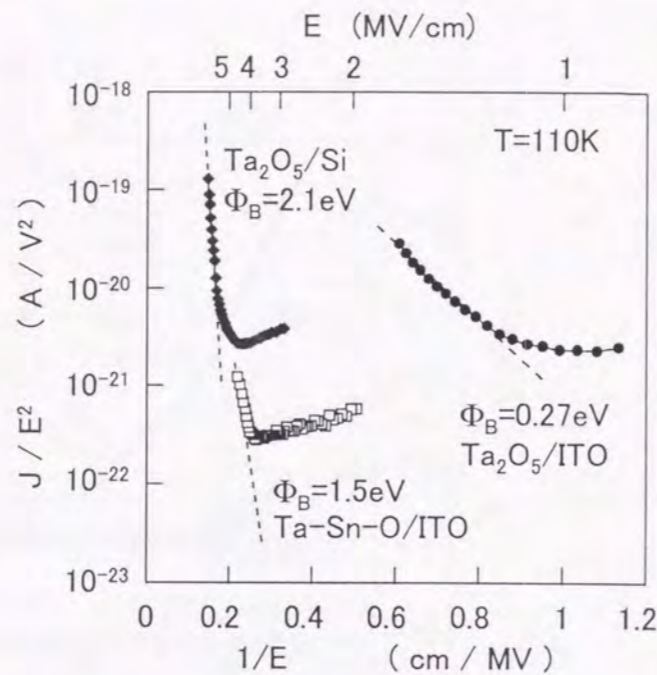


図 3. 14 110K での漏れ電流の Fowler-Nordheim プロット

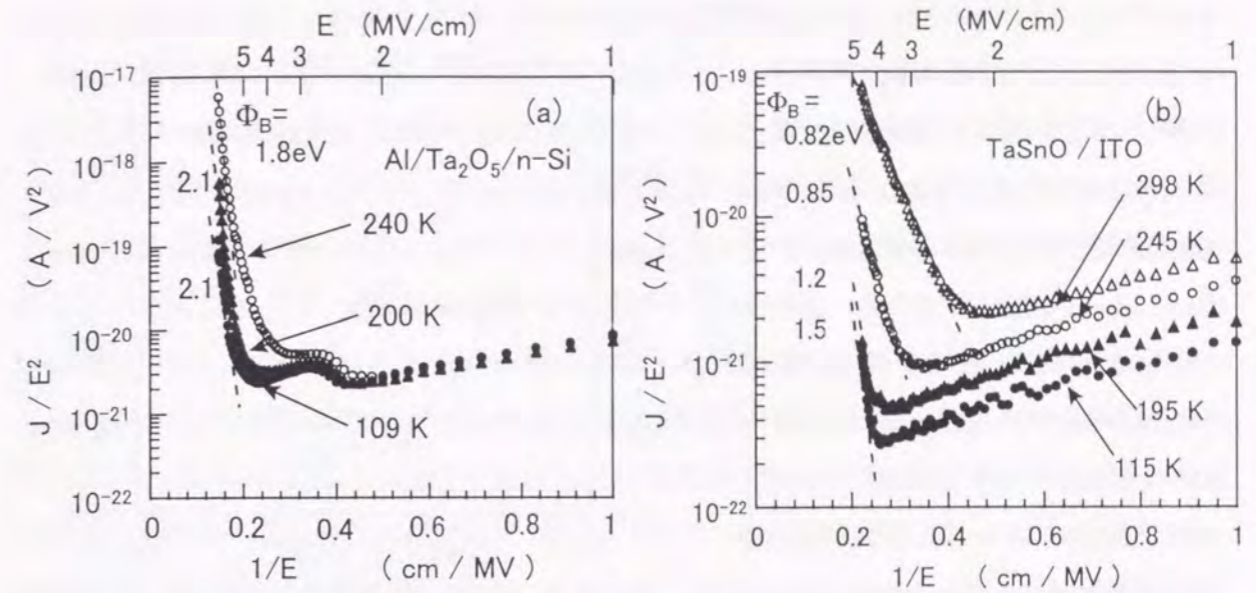


図 3. 15 漏れ電流の Fowler-Nordheim プロット (a):Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si, (b):TaSnO/ITO

Schottky プロットした場合にも比較的広い電界範囲で  $J$  と  $E^{1/2}$  の関係が、図 3. 16 (b)にあるように直線関係にある。しかし、傾きから求めた  $n$ の値が室温付近で 3.6 であり、モデルから求めた  $n=1$  と大きくかけ離れている。

この Poole-Frenkel 伝導と Schottky 伝導は、式(2)と(3)に示されるように、漏れ電流の温度依存性、電界依存性の項が非常によく似ている。そこで、以下にその違いを考察した。Schottky 伝導の特徴である  $J_0/T^2$  と  $1/kT$  の関係と Poole-Frenkel 型の特徴である  $J_0/E$  の  $1/kT$  の関係<sup>30</sup>を図 3. 17 に示す。ここで、 $J_0$ は、図 3. 16 での直線部分を電界強度が 0 になるように外挿したときの漏れ電流密度である。

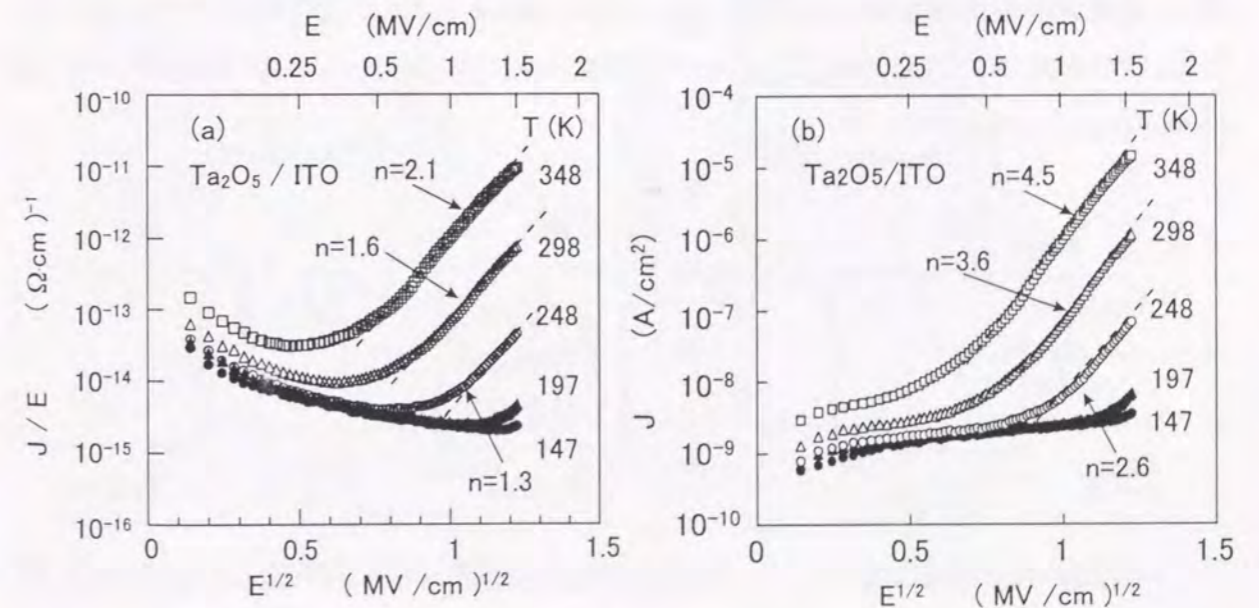


図 3. 16 Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 試料の漏れ電流の(a)Poole-Frenkel プロットと(b)Schottky プロット



それぞれのグラフの傾きは、 $\Phi_B$ や $\phi_t$ に対応する。ここで、Schottky プロットの  $J_0/T^2$ と  $1/kT$ の傾きは、温度が上がるにつれて、急峻になっており、Schottky の理論式を満たさない。さらに、 $A^*$ の Richardson 定数を求めると  $10^{-10}$ ~ $10^{-12}$ (A/K<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>) になり、理論値の 120(A/K<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>) や文献値の 30 ~ 160(A/K<sup>2</sup>cm<sup>2</sup>)と大きくかけ離れており、この  $A^*$ の値の不一致も、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 試料の伝導が Schottky でないことを強く示唆している。これに対して、Poole-Frenkel 型の特徴である  $J_0/E$ の  $1/kT$

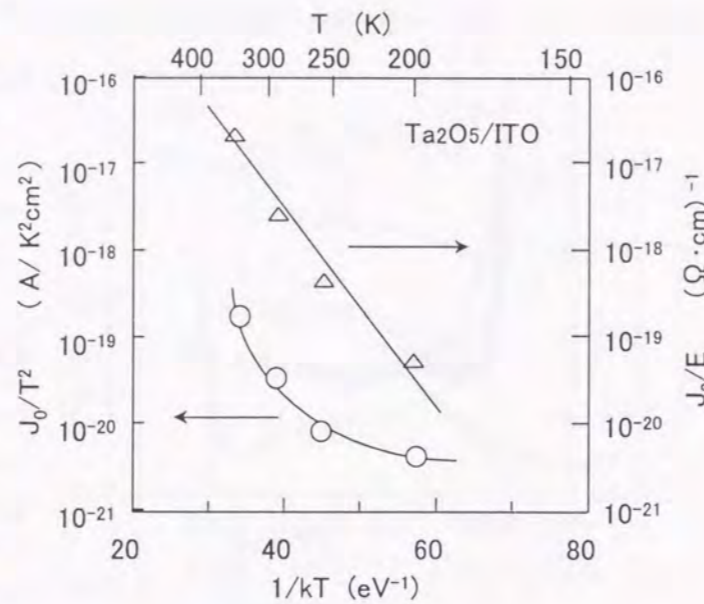


図 3.17  $J_0/T^2$ と  $J_0/E$  の温度依存性

のグラフからは、直線の関係が得られており、図 3.16 (a)から求めた  $n$ の値がいままでの報告例と一致することを併せると、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 試料では、Poole-Frenkel 伝導が主な伝導機構であることがわかる。さらに、室温付近の漏れ電流の活性化エネルギー(0.34eV)から、トラップの障壁高さ( $\phi_t$ )は、0.67eVと算出できる。報告例の中で、漏れ電流の多い Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜のトラップレベル<sup>18,31</sup>に一致している。

以上の測定結果から、電極/絶縁膜界面付近の電気的なモデル図を図 3.18に示す。

TaSnO/ITO 界面の $\Phi_B$ は、1.5eVと大きく、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Siと同等である。また、漏れ電流の電気伝導機構は、絶縁特性が良好な膜にみられる Fowler-Nordheim トンネル型である。これに対して、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 試料では、界面の $\Phi_B$ が、0.27eVと非常に小さく、膜中にトラップの多い絶縁膜にみられる Poole-Frenkel 伝導を示す。

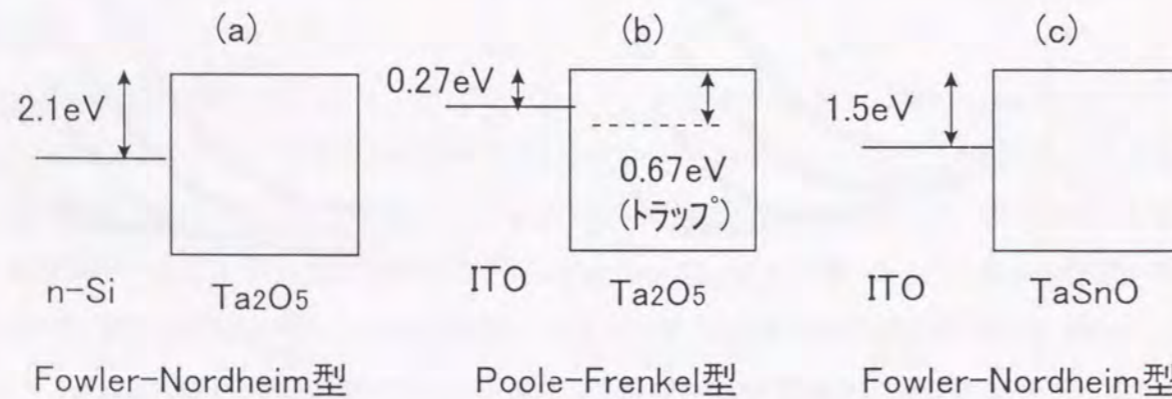


図 3.18 絶縁膜/電極界面のバンドプロファイル (a):Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si, (b):Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO, (c):TaSnO/ITO

### 3.4.3 ITO 電極と Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaSnO 膜との界面のマイクロ構造分析

電極膜と絶縁膜の相互拡散は、界面での電子状態を乱し、電気的な障壁高さを下げると考えられる。また、この相互拡散で絶縁膜中に拡散した元素によって、電気的なトラップが形成される可能性がある。ここでは、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、または、TaSnO 膜と ITO 電極との電極界面での界面での相互拡散のようすをマイクロ構造解析や深さ方向の元素分析をした結果を示す。さらに、熱処理前後での界面状態の変化から、熱的な安定性と電気絶縁特性との関連を調べる。

分析試料として、n-Si 基板の上に ITO 膜を 20nm 形成し、その上に Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、または、Sn 濃度が 10at.% の TaSnO 膜を 200nm 作製した。それぞれの薄膜の成膜条件は、電気的特性評価用の試料と同じである。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜、TaSnO 絶縁膜と ITO 電極間の界面での相互拡散を透過電子顕微鏡 (TEM)、2 次イオン質量分析 (SIMS) により調べた。断面 TEM 像は、JEOL JEM-2000EX 電子顕微鏡で、加速電圧 200KV で観察した。断面観察の試料は、通常のイオンリング法で作製した。SIMS 分析は、PHI 社製モデル 6650 質量分析装置で行なった。ここで、分析元素は、Ta, Sn, In, Si と O とした。試料表面に Cs<sup>+</sup>プライマリイオンビームを照射し、2 次イオンの強度は、(Cs<sub>2</sub>)<sup>+2</sup> 次イオンの強度で校正した。

図 3.19に、熱処理前(as-depo.状態)の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO と TaSnO/ITO の SIMS プロファイルを示す。それぞれの試料は、絶縁膜と ITO 電極の界面は、非常に急峻に元素プロファイルが変化しており、どちらの界面も元素の拡散は観察されていない。

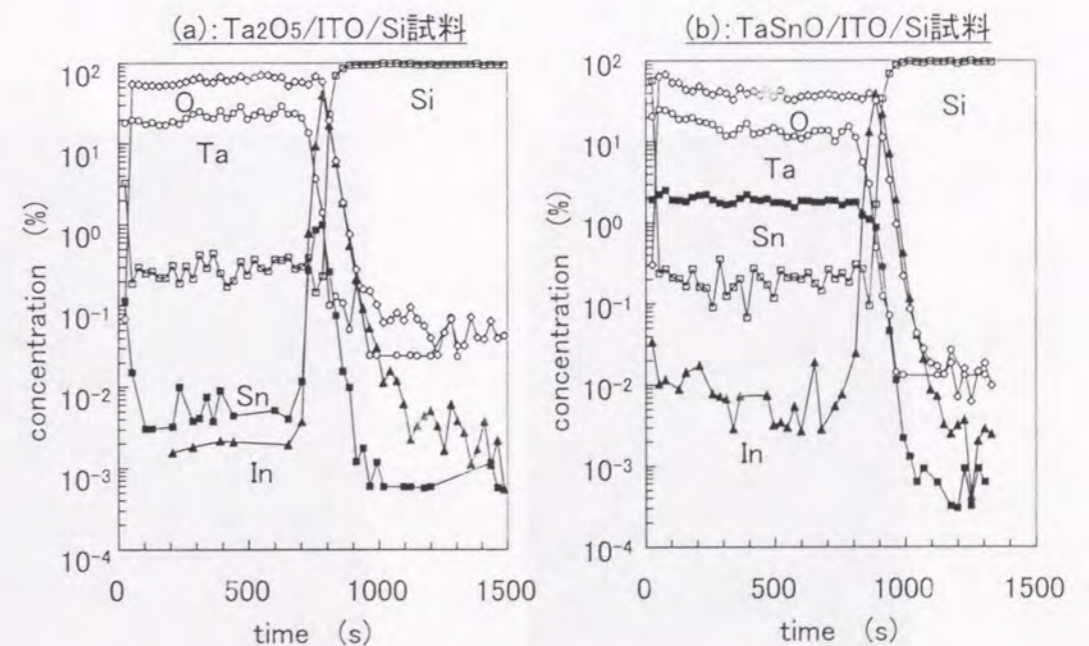


図 3.19 熱処理前試料界面の SIMS 分析結果 (a):Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO, (b):TaSnO/ITO



高分解能の断面 TEM 観察の結果を図 3. 20に示す。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si 界面では、よく知られたように非常に薄い SiO<sub>2</sub> が形成されており、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、SiO<sub>2</sub>、Si が、それぞれ、非常に急峻な界面を形成している。このような界面の急峻性が、Si 基板上での高絶縁性の要因であると考えられる。熱処理前では、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜は、非晶質であることがわかる。ITO 電極上に形成した場合にも、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と TaSnO 膜は、どちらも非晶質であり<sup>32・33・34</sup>、ITO は多結晶であることがわかる。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 界面で、ITO の格子間が、やや開き乱れている。これに対して、このような ITO の格子像の乱れは、TaSnO/ITO 界面では観察されていない。この結果から、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 界面では、SIMS 分析での元素分析の急峻性からは検出できなかった短距離での拡散が起きていることがわかる。

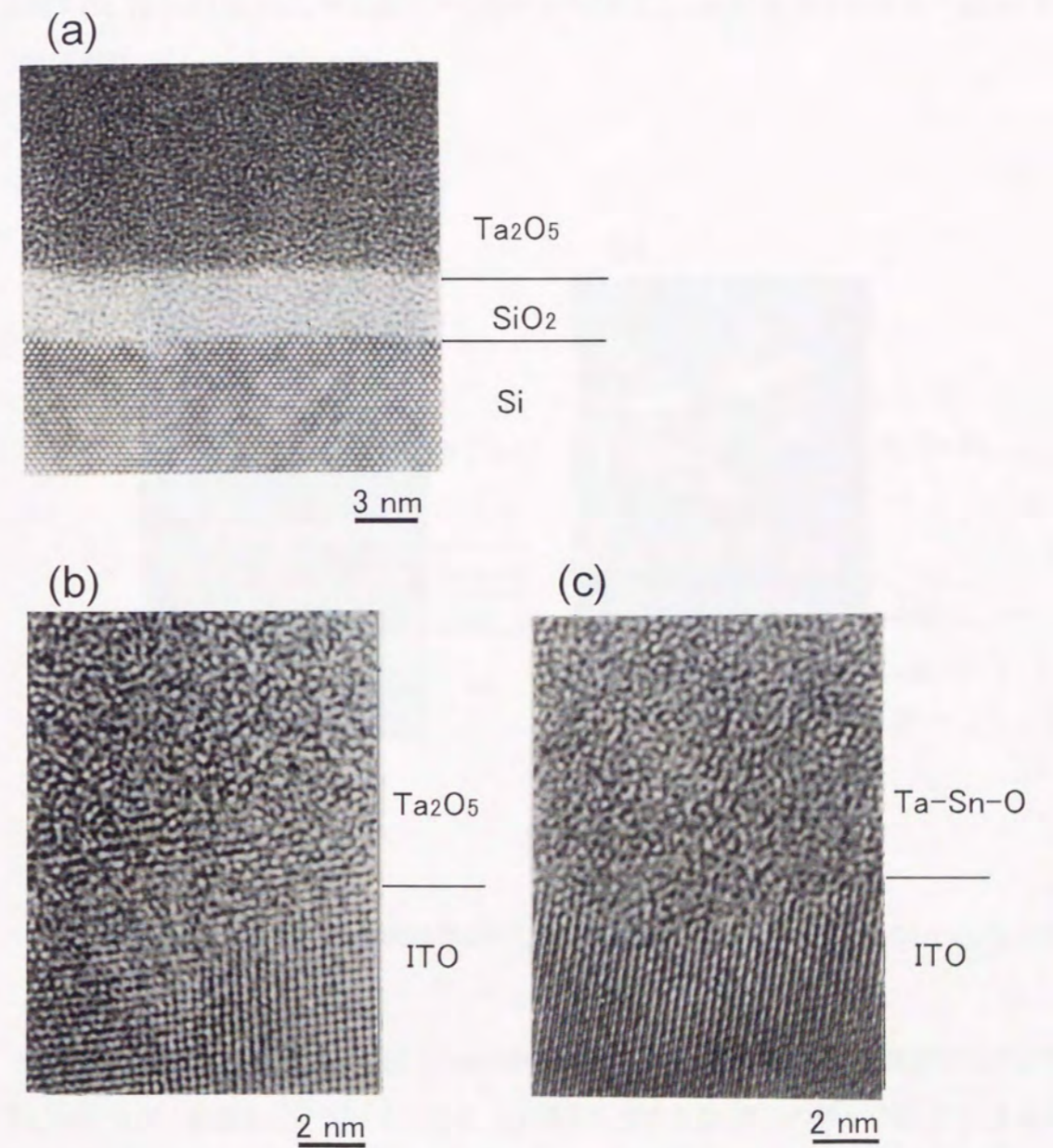


図 3. 20 熱処理前試料界面のマイクロ構造解析 (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Si, (b) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO, (c) TaSnO/ITO



さらに, Sn 組成が, 60at.%の TaSnO 膜では, 基板温度 300°Cでの成膜においても, 結晶化することが観察された。結晶粒界を通じての漏れ電流が増加するために, 40at.%以上の Sn 組成の領域で, 急激に絶縁破壊電界強度が低下したと考えられる。

さらに, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITOとTaSnO/ITO 試料の界面での安定性を確認するために, 熱処理をすることで, 界面での拡散を加速した。熱処理温度は, 700°Cで, 30 分間, 窒素中で熱処理した。

図 3. 21に TEM の暗視野像を示す。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と TaSnO 膜は, この熱処理で結晶化しており, どちらも六方晶系の  $\delta$ -(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)相であった<sup>35</sup>。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と ITO 界面では, 反応層が成長しているのが観察され, Taリッチの Ta-In-O の準安定層(Q-phase)であることがわかる<sup>36</sup>。これに対して, TaSnOと ITO 界面では, TaSnO 膜中に, 非晶質相で報告のある<sup>32</sup>細孔(pore)が多くみられるが, TaInO 相のような反応層は, 全くみられなかった。

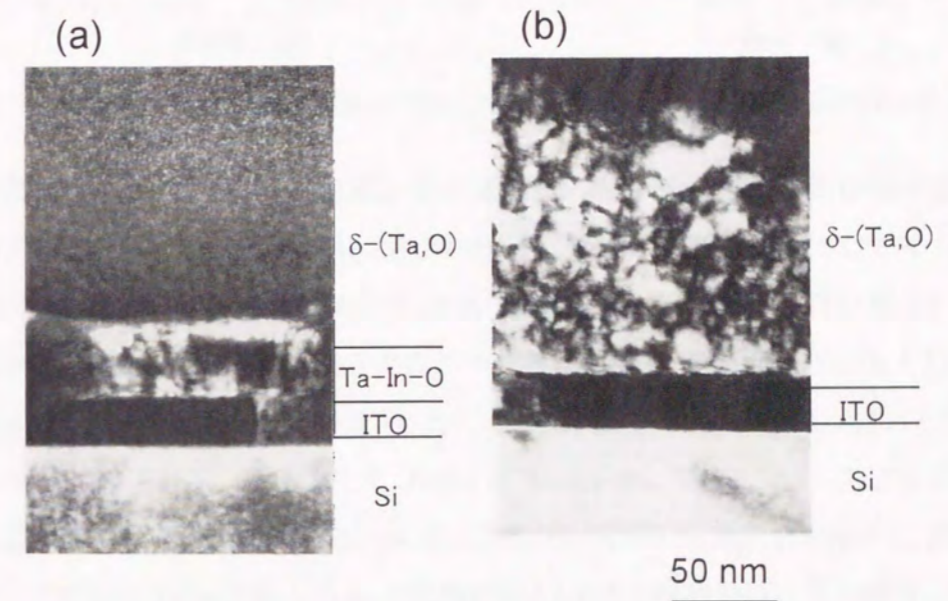


図 3. 21 700°C熱処理試料界面のマイクロ構造解析 (a) Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO, (b) TaSnO/ITO

これら試料の SIMS 分析結果を図 3. 22に示す。In 原子は, 界面の TaInO 準安定相だけでなく, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜全体に拡散していることがわかる。Ta 原子に対する In 原子の原子の割合は, 5-8at.%以上である。これに対して, TaSnO/ITO 試料では, 700°Cの熱処理をしても, 熱処理前試料と SIMS



プロファイルに変化がなく、In の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜への拡散は、みられていない。

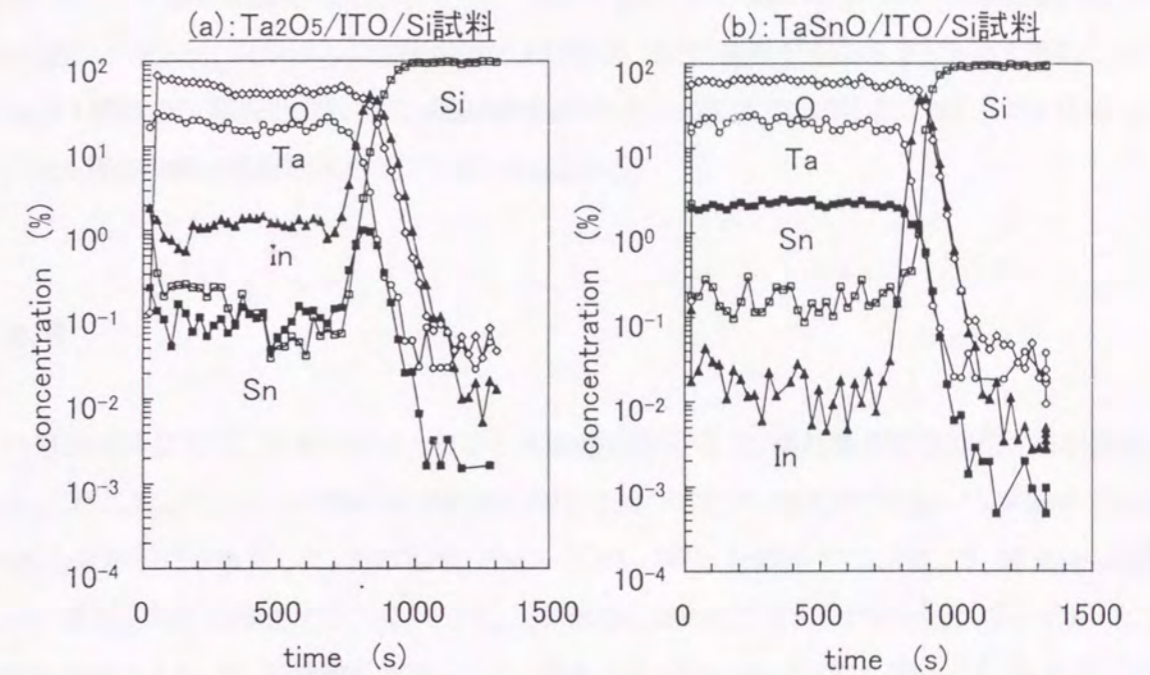


図 3.22 700°Cで熱処理した試料のSIMS分析結果 (a):Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO, (b):TaSnO/ITO

これらの分析結果から、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 界面と TaSnO/ITO 界面では、熱的な安定性に違いがあり、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 界面は、非常に不安定であることがわかった。つまり、基板温度 300°Cでスパッタ成膜した Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 界面で短距離の拡散が起こり、断面 TEM 像にみられるような ITO 格子に短距離の乱れが生じたと考えられる。この ITO 格子の乱れや拡散した In 原子により、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と ITO 界面での電子状態が変化し、接合障壁高さが低下したり、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜中でトラップが生成されるため、漏れ電流が増加すると考えられる。これに対して、SnO<sub>2</sub> を Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中に加えることで、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜中の酸素欠陥や Ta-Ox ボイドが電荷補償されるとともに、相互拡散の原因となる欠陥が減少し、膜が緻密になったことで、ITO から TaSnO 膜への In の拡散が抑えられたと推測できる。その結果、界面でのマイクロ構造の安定性が増し、元素の相互拡散が抑制され、高い電気絶縁性が実現できたと考えられる。

さらに、酸化物の標準生成エネルギーという観点で、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と ITO との界面の安定性を考察する。SnO<sub>2</sub> や In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の標準生成自由エネルギーは、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> より大きく、つまり、酸化物として、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> より不安定である。このため、ITO 中の酸素原子は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 中に拡散し、ITO 中の酸素空孔が増加すると考えられる。このように、酸素空孔が増加した状態になると、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>と ITO 界面が不安定になり、In 等の拡散が起こると推測できる。逆に、TaSnO では、SnO<sub>2</sub> の添加により、TaSnO 膜の酸化能力が





低下し, ITO からの酸素原子の拡散が減少し, 界面が安定化する。しかし,  $Y_2O_3$  を添加した  $TaYO$  膜では,  $Y_2O_3$  の標準生成自由エネルギーは,  $Ta_2O_5$  より小さく,  $TaYO$  膜では,  $Ta_2O_5$  膜より, さらに酸化能力が増加し, ITO からの酸素の吸い上げと In などの拡散が増加すると予想できる。このため,  $TaYO$  膜は, Si 基板上では, 高い絶縁特性を示したが, 図 3. 6 に示したように, ITO 電極上では,  $Ta_2O_5$  膜と同様に絶縁耐圧が低下したと考えられる。

### 3.5 結言

(1) 一般的な手法では, 酸素やオゾン中での高温度の熱処理で, 漏れ電流を低減化する手法がとられる。これに対して, スパッタ法の低温成膜の利点を活かすため, 酸化物添加という手法で  $Ta_2O_5$  膜の高絶縁耐圧化を検討した。その結果,  $SnO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $WO_3$  を添加することにより, 従来から問題であった漏れ電流を低減化することができた。3,4 価の元素のなかで, イオン半径が Ta イオンに近いものを添加することで, 絶縁耐圧が向上した。酸素欠陥や Ta-Ox ボイドにより生じた Ta のダングリングボンドが, Ta のサイトに置換した 3,4 価の元素によって減少し, 電荷補償がなされたために, 絶縁特性が向上したと考えられる。このなかで,  $SnO_2$  を添加した  $TaSnO$  膜は, ITO 電極上でも優れた絶縁耐圧を示した。また, Sn 量の最適値は, 数 at.% ~ 40at.% であり, プロセスマージンが広いという利点がある。

(2)  $TaSnO$  膜が  $Ta_2O_5$  膜に比べて, ITO 電極上で優れた絶縁耐圧を有することの要因を探るために,  $Ta_2O_5/n-Si$ ,  $Ta_2O_5/ITO$ ,  $TaSnO/ITO$  試料の漏れ電流の温度依存性を測定した。その測定結果から, 絶縁膜/電極界面の電気的な障壁の高さ( $\Phi_B$ )と膜の電気伝導機構を求めた。それらをまとめると以下のようになった。

表 3. 1 電気的特性のまとめ

	障壁高さ( $\Phi_B$ ) (eV)	電気伝導機構
$Ta_2O_5/n-Si$	2.1	Fowler-Nordheim 型
$Ta_2O_5/ITO$	0.27	Poole-Frenkel 型
$TaSnO/ITO$	1.5	Fowler-Nordheim 型



(3) 絶縁膜/電極界面の断面 TEM の観察結果から, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si 界面では, SiO<sub>2</sub> が 2nm 程度形成されており, それぞれの界面での元素分布は, 非常に急峻であることがわかった。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/n-Si 試料では, 界面にバンドギャップの非常に広い SiO<sub>2</sub> が形成されることやそれぞれの界面が非常に急峻であることから, 電氣的な障壁高さも 2.1eV と大きかったと考えられる。また, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO と TaSnO/ITO 界面は, 非晶質の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaSnO と結晶質の ITO の積層であり, TaSnO/ITO 界面では, 結晶質の ITO の上に遷移層を介することなく, 非晶質の TaSnO が形成されている。これに対して, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 界面では, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と ITO 界面に, 数 nm の ITO の格子が乱れた界面層があることがわかる。ここで, 乱れた層のある Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/ITO 界面の  $\Phi_B$  の値は, 界面の急峻な TaSnO/ITO の値より非常に小さくなっている。Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に添加した SnO<sub>2</sub> によって, 酸素欠陥や Ta-Ox ボイドが減少し膜が緻密になることで, ITO 中の In の拡散が防止され, 急峻な界面が形成されたことで, 電氣的な障壁高さ  $\Phi_B$  が, 高い状態で維持されると考えられる。

#### 参考文献

- 1 西澤潤一, 半導体研究 XX II p.204 (工業調査会, 1985)
- 2 K. Nomura and H. Ogawa, and A. Abe, J. Electrochem. Soc. 134, 922 (1987)
- 3 K. Nomura and H. Ogawa, J. Electrochem. Soc. 138, 3701 (1991)
- 4 K. Nomura and H. Ogawa, J. Appl. Phys. 71, 736 (1992)
- 5 R. C. Cava, W. F. Pech, Jr., and J. J. Krajewski, Nature 377, 215 (1995)
- 6 R. C. Cava, W. F. Pech, Jr., J. J. Krajewski, G. L. Roberts, B. P. Barber, H. M. O'Bryan, and P. L. Gammel, Appl. Phys. Lett. 70, 1396 (1997)
- 7 H. Kozawaguchi, B. Tsujiyama, and K. Murase, Jpn. J. Appl. Phys. 21, 1028 (1982)
- 8 J. Mita, M. Koizumi, H. Kanno, T. Hayashi, Y. Sekido, and K. Nihei, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L541 (1987)
- 9 D. E. Eastman, Phys. Rev. B2, 1 (1970)
- 10 Y. Yang and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1245 (1994)
- 11 S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed. (Wiley, New York, 1981)
- 12 S. Tanimoto, M. Matsui, K. Kamisako, K. Kuroiwa, J. Electrochem. Soc. 139, 320 (1992)
- 13 飯田修一 編, 物理定数表 (朝倉書店, 1969)

- 14 J. H. Thomas III, J. Appl. Phys. 45, 835 (1974)
- 15 J. H. Thomas III, J. Appl. Phys. 45, 5349 (1974)
- 16 Peter L. Young, J. Appl. Phys. 47, 235 (1976)
- 17 Peter L. Young, J. Appl. Phys. 47, 242 (1976)
- 18 H. Matsumoto, A. Suzuki and T. Yabumoto, Jpn. J. Appl. Phys. 19, 71 (1980)
- 19 S. Zaima, T. Furuta, Y. Koide, Y. Yasuda, and M. Iida J. Electrochem. Soc. 137, 2876 (1990)
- 20 S. Zaima, T. Furuta, Y. Yasuda, and M. Iida, J. Electrochem. Soc. 137, 1297 (1990)
- 21 S. Banerjee, B. Shen, I. Chen, J. Bohlman, G. Brown, and R. Doering, J. Appl. Phys. 65, 1140 (1989)
- 22 C. A. Mead, Phys. Rev. 128, 2088 (1962)
- 23 S. M. Sze, J. Appl. Phys. 38, 2951 (1967)
- 24 K. Miyairi, Thin Solid Films 177, 1 (1989)
- 25 W. S. Lau, J. Appl. Phys. 79, 8841 (1996)
- 26 電気学会編, 誘電体現象論 (オーム社, 1973)
- 27 K. C. Kao and W. Hwang, Electrical Transport in Solids, (Pergamon Press, 1981)
- 28 J. G. Simmons, Phys. Rev. 155, 657 (1967)
- 29 H. Seki, Phys. Rev. B2, 4877 (1970)
- 30 S. Ezhilvalavan and Tseung-Yuen Tseng, J. Appl. Phys. 83, 4797 (1998)
- 31 W. K. Choi and C. H. Ling, J. Appl. Phys. 75, 3987 (1994)
- 32 P. Chang and H. Liu, Thin Solid Films 258, 56 (1995)
- 33 U. Teravaninthorn, Y. Miyahara and T. Morizawa, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 347 (1987)
- 34 E. Atanassova, T. Dimitrova and J. Koprinarova, Vacuum 46, 889 (1995)
- 35 N. Terao, Jpn. J. Appl. Phys. 6, 21 (1967)
- 36 S. S. Plotkin and V. E. Plyushchev, Sov. Powder Metall. & Met. Ceram. 11, 137 (1972).







## 第4章. TaSnO 膜の無機 EL 素子への応用

### 4.1 無機 EL 素子の構造と作製方法

無機 EL 素子の基本的な構造は、図 4. 1 に示すように、ZnS に数 at.% の Mn や希土類弗化物を発光中心としてドーブした発光層を絶縁層ではさみ、その両側に透明電極と Al の金属電極が形成された構造となっている。これらの電極に、交流 250V 程度を印加することで、発光が得られる。この二重絶縁型の無機 EL 素子の開発によって、高輝度、高安定性の実現<sup>1,2</sup>、研究開発が進んだ<sup>3,4</sup>。これは、二重絶縁構造をとることにより、発光層を流れる抵抗成分電流(漏れ電流)を遮断し、発光中心を励起できる高電界が、安定して印加できたためである。

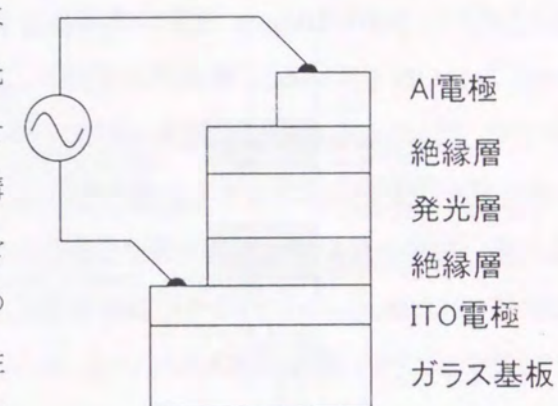


図 4. 1 無機 EL 素子の基本的な構造

無機 EL 素子の簡単な等価回路を 図 4. 2 に示す。絶縁層の絶縁耐圧が十分に高く、漏れ電流が少ない場合には、発光層に有効に電界が印加され、発光に寄与する電流が発光層のみを流れる(a)の等価回路のモデルで解釈できる<sup>5</sup>。しかし、絶縁層の絶縁耐圧が低い場合には、発光層に有効に十分な電界が印加されずに、発光に寄与しない漏れ電流が多く流れるので、(b)で表される等価回路になる。漏れ電流の少ない(a)の等価回路で表される素子の場合、ある一定の電圧(クランプ電圧)以上の電圧が、発光層に印加されると、それ以上の電圧は、発光層に印加されなくなる。つまり、発光開始後は、素子全体への印加電圧のなかで、絶縁層に印加される電圧の比率が増加することとなる。

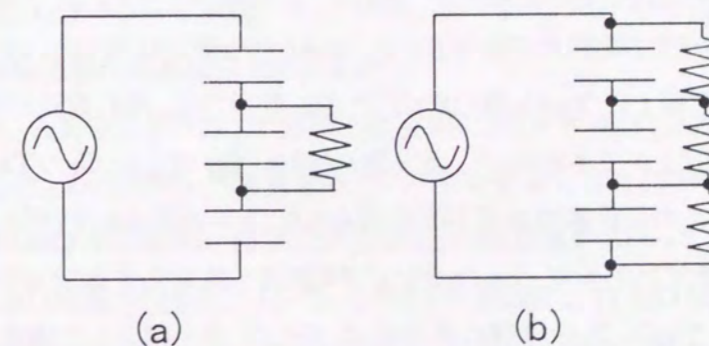


図 4. 2 無機 EL 素子の等価回路

(a):絶縁層の絶縁耐圧が高い場合, (b):絶縁耐圧が低い場合



発光層の膜厚は、十分な輝度を得るために500~1000nm必要である。発光層にZnSを用いると、クランプ電界<sup>6</sup>は、約1MV/cm程度であるから、発光層に50~100Vの電圧が印加されることとなる。また、発光層にクランプ電界以上の印加されるように、絶縁層には、十分な絶縁耐圧を持つ必要があることがら、200~500nm程度の膜厚が必要とされている。一般的な絶縁材料である比誘電率が4~8のSiONを用いると、発光開始電圧は、200~250V程度となる。

ここで、この発光層に有効に電界が印加され、発光開始電圧を低下させるために、絶縁層のキャパシタ容量が大きくなるようにする必要がある。このために、比誘電率の大きい材料を用いたり、絶縁耐圧の高い材料を用いて絶縁層を薄くする必要がある。また、無機EL素子では、ZnS層中の高電界で加速されたホットエレクトロンが、ZnS層中のMnや希土類弗化物に衝突した際に、その発光中心を励起することで、発光が得られている。ホットエレクトロンの起源は、発光層と絶縁層との界面での界面準位から放出される電子である。界面に蓄えられる電荷量が多いほど、発光中心を励起する電子数が増えるため、高輝度のEL素子が構成される。このためにも、界面に蓄積される電荷量が多くなるように、比誘電率の大きい材料を用いたり、高耐圧の絶縁膜を用いて膜厚を薄くすることで、キャパシタ容量を増加させる必要がある<sup>7</sup>。

従って、最大蓄積電荷量(誘電率と絶縁破壊電界強度の積)を増加されることが、無機EL素子の高輝度化に必要であり、駆動電圧の低電圧化も可能となる。絶縁耐圧の大きい絶縁層を用いることは、素子の破壊電圧が高くなり、駆動電圧のマージンが大きくなるので、素子の安定化にも役立つ。このように、絶縁層は、素子の特性を左右する非常に重要な役割を担っており、いろいろな視点から研究されている<sup>8,9,10,11,12,13,14,15</sup>。

#### 4.2 TaSnO絶縁膜を用いた無機EL素子

緑色発光するTbF<sub>3</sub>を数at.%添加したZnS層を発光層にした緑色発光の無機EL素子を作製した。作製した素子の断面の模式図を図4.3に示す。絶縁層として、第3章で新規に開発したTaSnO膜を用いた。また、比較用の素子として、従来から一般的に用いられているTaAlO膜を用いた。ここで、ITO電極上にTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜を形成したEL素子では、漏れ電流が多く、EL素子の輝度-電圧特性を測定することができなかった。第3章の検討において、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>への添加により、比誘電率が低下するものの絶縁破壊電界が改善されることが確認されている。また、膜のマイクロ構造観察から、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の添加の効果で、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜のマイクロ構造が緻密化することがわかっている。ここで、ZnS発光層と上部Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系絶縁層の界面には、SiON層を挿入した構造となっている。また、TaAlO膜を用いた素子では、漏れ電流を減らしたり、界面での密着性を向上させるために、SiON

膜をITO電極/TaAlO膜とTaAlO膜/上部電極の界面にも形成している。

ここで、部絶縁膜とZnS:TbF<sub>3</sub>との界面に挿入したSiON膜は、素子特性の安定性(閾値電圧変動の防止)を確保するために、省略することができないが、残りのSiON膜は、絶縁膜にTaSnO膜を用いることで省略できる。

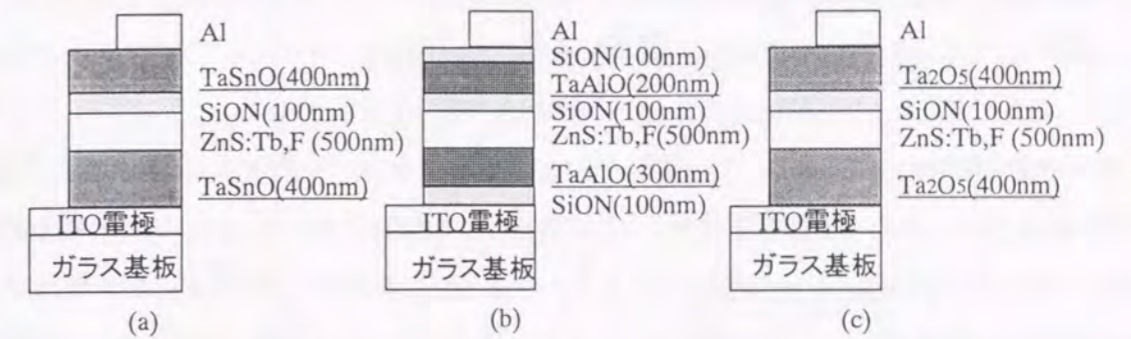


図4.3 無機EL素子の構造  
絶縁膜の種類(a):TaSnO膜,(b):TaAlO膜,(c):Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜

以下に素子作製の手順を示す。基板の前処理として、ITO透明電極をパターンニングしたガラス基板を洗浄し乾燥させた。

素子(b)の場合は、はじめに、下部絶縁膜用のメタルマスクが固定されたガラス基板を絶縁膜用スパッタ装置にセットした。そして、300℃に基板加熱し、3×10<sup>-6</sup>Torr以下まで真空排気した後、Siターゲットを用い、ArとO<sub>2</sub>の混合スパッタガスでSiON膜を100nm成膜した。そして、その上に、300℃に加熱したまま、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が混合されたTaAlOの焼結体ターゲットを用い、ArとO<sub>2</sub>の混合ガスでTaAlO膜を300nmスパッタ成膜した。

基板を冷却後、一度、大気中に取り出し、発光層用のメタルマスクを取り付け、発光層用スパッタ成膜装置にセットした。ZnS:TbF<sub>3</sub>のターゲットを用い、基板温度250℃、ArとHeの混合ガス(25mTorr)でZnS:TbF<sub>3</sub>を500nm成膜した。その後、同一チャンパー中で、真空中550℃の熱処理を行いZnS:TbF<sub>3</sub>発光層の結晶成長を促進させた。

基板を再度冷却後、大気中に取り出して上部絶縁層用のメタルマスクに交換し、再度絶縁膜用スパッタ装置にセットした。ZnS:TbF<sub>3</sub>や上部電極との界面を安定化させるために、上部絶縁膜は、SiONが100nm、TaAlOが200nm、SiONが100nmの積層構造になっており、発光層と上部絶縁層との界面には、SiON膜が成膜されている。このときのSiONとTaAlO膜の成膜方法は、下部絶縁膜形成の場合と同じである。そして、電極用のメタルマスクに交換し、Alを450nmスパッタ成膜した。



素子(a)の場合には、ITO 付きガラス基板上を 300°C に加熱し、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に SnO<sub>2</sub> が 10mol.% 添加された焼結体ターゲットを用いて、Ar+30%O<sub>2</sub> の混合ガスを 1.5mTorr まで導入し、400nm スパッタ成膜した。その後、250°C に基板加熱した基板に、ZnS:TbF<sub>3</sub> を 500nm 成膜した。さらに、上部絶縁膜として、SiON 膜を 100nm、TaSnO 膜を 400nm 成膜し、上部絶縁膜として Al を 450nm 成膜した。発光層や SiON 膜の成膜の方法やマスク交換の手順などは、素子(b)の作製と同じであった。また、素子(c)では、素子(a)の TaSnO 膜の代わりに、スパッタターゲットに Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 焼結体を用いて Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を成膜した。その他の作製工程は、素子(c)の場合と同じであった。

素子作製と同時に、TaSnO、TaAlO、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の絶縁膜単膜の評価用試料もあわせて作製した。ITO 基板上に、これらの絶縁膜を成膜し、上部電極として Al を蒸着した。また、これらの絶縁膜の評価は、EL 素子の駆動に近い条件である 1kHz の正弦波で実施した。絶縁層に漏れ電流がない理想的な場合、電荷量(Q)は、印加電圧(V)に比例し、Q-Vカーブは、直線となる。しかし、絶縁膜に漏れが生じると Q-Vカーブにヒステリシスが生じる。このヒステリシスが生じるときの電界強度を交流での絶縁破壊電界強度とした。この値は、DC で測定した場合と同様の傾向を示すが、値そのものは一致していない。評価結果を図 4. 4 に示す。無機 EL 素子の駆動条件に近い交流による絶縁特性の評価においても、TaSnO の絶縁破壊電界強度は、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> や TaAlO より高い。また、性能指数も TaAlO の約 3 倍の特性を示した。

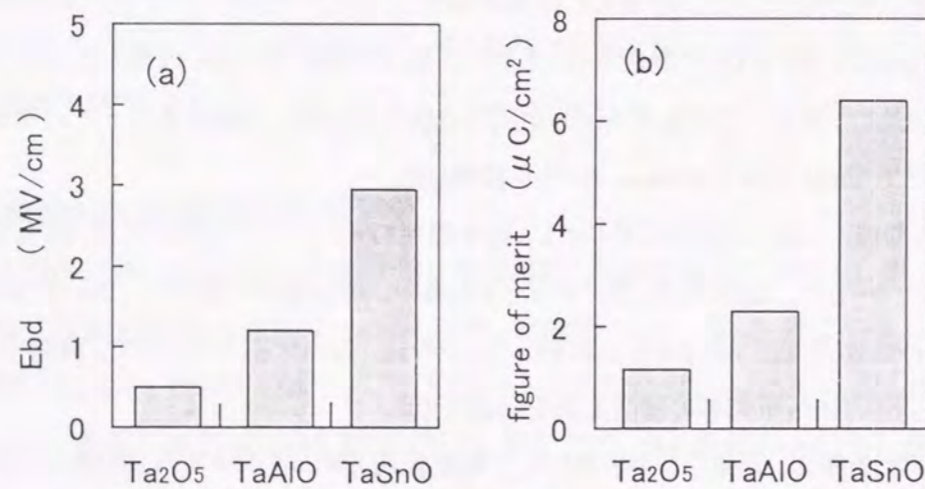


図 4. 4 交流電圧印加による Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TaAlO と TaSnO 膜の電気的特性  
(a):絶縁破壊電界強度, (b):性能指数

周波数 450Hz の矩形波を用いて、作製した素子の初期の発光特性を評価した。それぞれの素子の輝度-印加電圧特性を図 4. 5 に示す。また、発光輝度が 1cd/m<sup>2</sup> になるときの電圧である閾値電圧

(V<sub>th</sub>)と、閾値電圧に 60V 電圧印加したときの発光輝度(L<sub>60</sub>)を表 4. 1 にまとめた。なお、素子構造(c)の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 膜を用いた素子では、低電圧からの漏れ電流が多く、発光する前に破壊したため、特性を測定することができなかった。

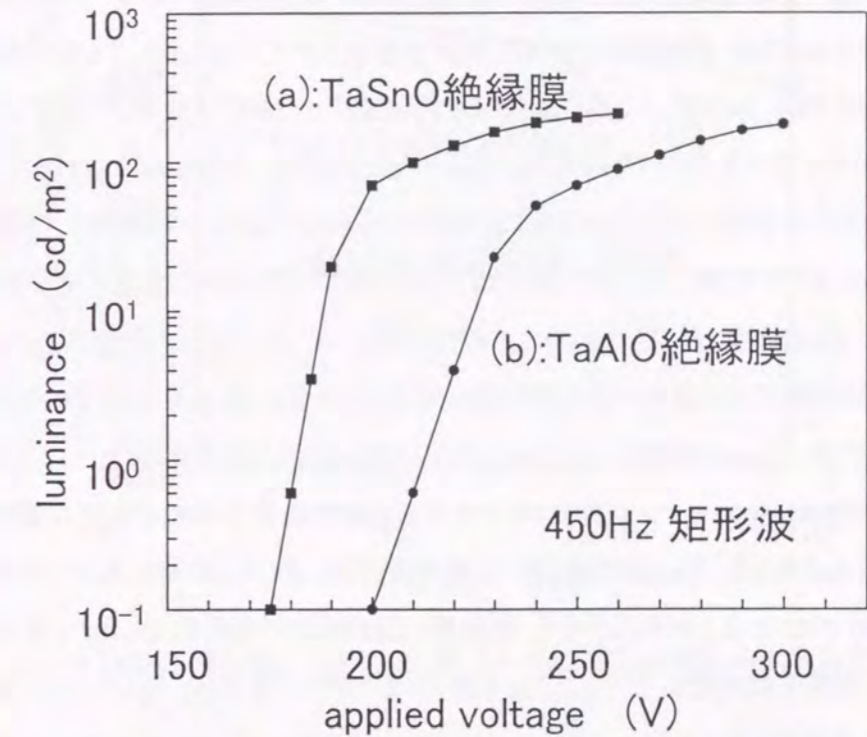


図 4. 5 TaAlO 膜と TaSnO 膜を絶縁層に用いた無機 EL 素子の発光輝度-電圧特性  
(a):TaSnO 絶縁膜, (b):TaAlO 絶縁膜

表 4. 1 初期の閾値電圧(V<sub>th</sub>)と閾値電圧+60V の輝度(L<sub>60</sub>)

素子構造	V <sub>th</sub> (V)	L <sub>60</sub> (cd/m <sup>2</sup> )
(a) TaSnO 絶縁膜	179	198
(b) TaAlO 絶縁膜	217	145
(c) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 絶縁膜	非発光	

450Hz パルス駆動

素子構造(b)の素子では、絶縁膜に TaAlO 膜を用いており、そのため、ITO 電極や Al 電極と TaAlO 絶縁膜の界面には、漏れ電流の低減化、密着性や安定性を向上させるために、比誘電率が 6 程度の SiON 絶縁膜が用いられている。これに対して、TaSnO 膜を用いた素子構造(a)の素子



では、ITO 電極と Al 電極との界面での SiON 膜を省略しても漏れ電流が少なく、絶縁耐圧の高い素子が作製できている。

TaAlO 膜を用いた素子(b)の発光の閾値電圧は、217V である。発光開始後、電圧に対して緩やかに輝度が上昇し、閾値電圧+60V(L<sub>60</sub>)の発光輝度は、145cd/m<sup>2</sup> である。これに対して、TaSnO 膜を用いた素子(a)では、低誘電率の SiON 層が 2 層省かれていることと、TaSnO 膜の比誘電率は、約 20 と TaAlO 膜の 14 と比べて高いことから、閾値電圧が 189V と約 30V 低下している。また、輝度の電圧に対する立ち上がりが急峻であり、L<sub>60</sub> の発光輝度は、198cd/m<sup>2</sup> であった。輝度の電圧に対する立ち上がりが急峻であることと閾値電圧が下がったことから、パネルとして駆動する電圧は、素子(b)の 250-270V に対して、素子(a)では、200-220V と約 50V 低電圧化できている。さらに、TaSnO 膜は、TaAlO 膜より、絶縁膜の性能指数が図 4. 4 に示すように、3 倍以上に向上しているため、発光層と絶縁層界面に蓄積できる電荷量が増加し、つまり、発光中心の Tb を励起するキャリア数が増加するため、L<sub>60</sub> の輝度が、145cd/m<sup>2</sup> から 198cd/m<sup>2</sup> と約 40% 向上している。

ここで、初期特性測定(エージング処理)時に発生した評価素子中の微小な光学顕微鏡が観察できる破壊点は、1cm<sup>2</sup>あたり、TaAlO 膜を用いた素子(b)では、25 点と非常に多かったが、TaSnO 膜を用いた素子(a)では、2 点と非常に少なく、絶縁膜の面内の均一性も向上したことを示している。

次に、1000 時間連続駆動後の V<sub>th</sub> と L<sub>60</sub> を表 4. 2 に示す。素子(a), (b)ともに、1000 時間連続駆動後の V<sub>th</sub> の変動もほとんどなく、また、L<sub>60</sub> の輝度が 20% 程度低下しているが、一般的な無機 EL 素子が示す連続駆動特性と同程度の変化であり、なんら問題ない。パネルとして問題となる数百 μm 径の破壊も生じていなかった。

表 4. 2 1000 時間連続駆動後の V<sub>th</sub> と L<sub>60</sub>

素子構造	V <sub>th</sub> (V)	L <sub>60</sub> (cd/m <sup>2</sup> )
(a) TaSnO 絶縁膜	173	148
(b) TaAlO 絶縁膜	214	113
(c) Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 絶縁膜	非発光	

450Hz パルス駆動

図 4. 6 に TaSnO 膜を使った素子(a)の絶縁耐圧の変化を示す。250V で連続駆動したときの、素子の完全破壊電圧の変化をプロットしたものである。初期の完全破壊電圧は、400V 以上であり、1000 時間連続駆動後は、やや耐圧が低下するものの 380V 以上の耐圧を有する。駆動電圧が

200-220V 程度であることから、十分な絶縁耐圧を連続駆動後も確保している。

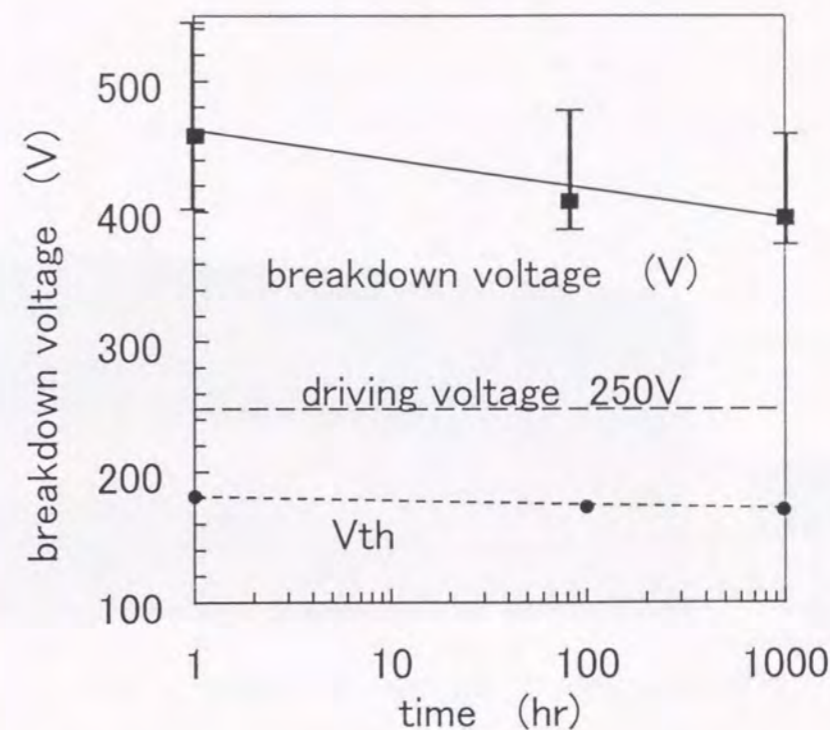


図 4. 6 TaSnO 膜を用いた無機 EL 素子の絶縁耐圧の駆動時間依存性

以上の検討で、TaSnO 絶縁膜を用いた無機の EL 素子は、従来の絶縁膜を用いた素子に比べて、初期特性、連続駆動による耐久試験においても優れた特性を示すことが明らかになった。以下では、この新規に開発した TaSnO 膜を用いて、(株)デンソー ディスプレイ事業部で試作された無機 EL パネル<sup>16</sup>を示す。

図 4. 7 は、車の速度計、距離計やウォーニングの信号を表示させたインストルメンツ・パネルである。このパネルは、車のダッシュボードの中心部に設置されている。このパネルは、緑(ZnS:Tb)、橙(ZnS:Mn)、赤(ZnS:Mn とフィルタとの組み合わせ)の 3 色のマルチカラーパネルとなっており、最近注目されているセンターメータ用に試作されたものである。'98 年 7 月から発売されているトヨタ製ビスタには、マルチインフォメーションシステムとして TaSnO 絶縁膜を用いた橙色(ZnS:Mn)の無機 EL 素子が搭載されている。また、図 4. 8 に、4 インチ型の透明な橙色(ZnS:Mn)無機 EL 素子の例を示す。無機 EL 素子の背面電極を ITO 電極や ZnO 電極などの透明電極にし、素子が発光していないときには、背景が透過するパネルができる。この場合には、背景の花がパネルの向こう側に見えており、それに重なって左折を示す矢印が橙色に点灯している。このような透過型のパネルは、他に類似のものがなく、今後、新しい分野への応用が広がっていくと考えられる。



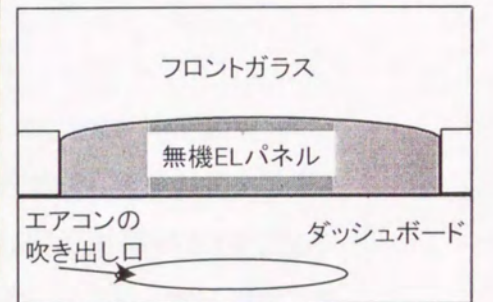


図4. 7 無機ELパネルを使ったインスツルメント・パネル



図 4. 8 4インチ型の透明な無機 EL パネル



### 4.3 結言

(1) TaSnO 膜を用いた無機 EL 素子を作製し、その初期特性を測定した。TaSnO 膜を絶縁層に用いた EL 素子では、従来の TaAlO 系の絶縁膜を用いるよりも、初期過程での微小破壊が生じる割合が減少した。また、SiON 層を省くことが可能になり、さらに、TaSnO 膜の比誘電率が TaAlO 膜より大きいため、駆動電圧を 50V 程度低減することができた。駆動電圧 250V から 200V 以下にすることは、駆動回路、電源回路用の IC 作製が容易になるといった利点もある。また、絶縁膜に蓄積される電荷量が増加したことから、発光輝度も約 40%程度向上した。

(2) TaSnO 膜を用いた素子の連続駆動における素子の耐久性を検討した。1000 時間駆動後は、初期輝度に比べて、約 20%程度発光輝度が低下するものの、一般的な無機 EL 素子が示す挙動と一致し、許容範囲であった。また、TaSnO 膜を用いた素子の完全破壊電圧は、初期の 400V であり、1000 時間連続駆動後も 380V とほとんど変化しなかった。素子の駆動電圧が 200-220V 程度であり、素子の駆動電圧のマージンが非常に広く、非常に余裕のある駆動が可能になった。

(3) 4 インチの透明なパネルや車用のインストルメント・パネルを、TaSnO 絶縁膜を用いた無機 EL 素子で構成し、TaSnO 膜が無機 EL 素子の絶縁膜として優れた特性を示すことを確認した。現在のところ、トヨタ製ビスタのセンターメータの無機 EL パネルに、本研究で開発された TaSnO 膜が採用されている。

### 参考文献

- <sup>1</sup> J. I. Ponkove, Electroluminescence (Springer-Verlag, 1977)
- <sup>2</sup> 猪口敏夫, エレクトロルミネッセントディスプレイ (産業図書, 1991)
- <sup>3</sup> Y. Hamakawa, R. Fukao, and H. Fujikawa, OPTOELECTRONICS-Devices and technologies 3, 31 (1988)
- <sup>4</sup> 応用物理学会編 第 22 回 応用物理学会スクール 発光ディスプレイパネル pp.75-90
- <sup>5</sup> J. Ohwaki, N. Yamauchi, H. Kozawaguchi, and B. Tsujiyama, Jpn. J. Appl. Phys. 26, 1064 (1987)
- <sup>6</sup> K. Hirabayashi, T. Shibata, and H. Kozawaguchi, IEEE Trans. Electron Devices ED-36,



1943 (1989)

<sup>7</sup> 蛍光体同学会編, 蛍光体ハンドブック, pp.85-90 (オーム社,1987)

<sup>8</sup> Y. Fujita, J. Kuwata, M. Nishikawa, T. Tohda, T. Matsuoka, A. Abe, and T. Nitta, Japan Display '83, pp. 76-79

<sup>9</sup> Shibani K. Tiku and Sam H. Rustomji, IEEE Trans. Electron Devices ED-36, 1947 (1989)

<sup>10</sup> J. Mita, M. Koizumi, H. Kanno, T. Hayashi, Y. Sekido, I. Abiko, and K. Nihei, Jpn. J. Appl. Phys. 26, L541 (1987)

<sup>11</sup> J. Ohwaki, H. Kozawaguchi, and B. Tsujiyama, J. Electrochem. Soc. 137, 340 (1990)

<sup>12</sup> T. Nakayama, K. Onisawa, M. Fuyama, and M. Hanazono, J. Electrochem Soc. 139, 1204 (1992)

<sup>13</sup> K. Okamoto and Y. Hamakawa, Appl. Phys. Lett. 35, 508 (1982)

<sup>14</sup> R. Fukao, H. Fujikawa, and Y. Hamakawa, Applied Surface Science 33/34, 1229 (1988)

<sup>15</sup> R. Fukao, H. Fujikawa, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 2446 (1989)

<sup>16</sup> Nikkei Electronics 1997.9.8 (no.698), p12

## 第5章. ITO 電極と有機膜界面, 金属電極と有機膜界面のバンドテイラリング

### 5.1 緒言

有機 EL 素子の代表的な構造を図 5. 1 に示す<sup>1,2</sup>. 有機 EL 素子は, ガラス基板上の ITO 電極上に正孔輸送層, 発光層(電子輸送層)が積層され, さらに, 金属電極が積層された構造になっている。このとき正孔輸送層と発光層の膜厚は, それぞれ 50~80nm であり非常に薄い。図 5. 2 に示す構造のトリフェニルジアミン(TPD)やアルミキノリノール錯体(Alq)といった材料が, 正孔輸送層と発光層に用いられる代表的な材料である<sup>3,4</sup>. 高効率のデバイス作製のために, 発光層中にドーパントを数 vol.% 添加した構造をとるものも多い<sup>5,6</sup>. また, 図 5. 3 に, これらの材料の成膜速度と蒸着温度を示す。これらの材料は, 250~350°C と低温で容易に蒸着させること

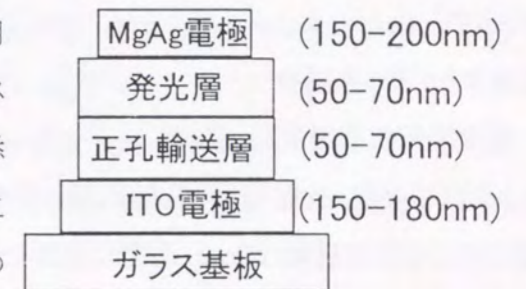


図 5. 1 代表的な有機 EL 素子の構造

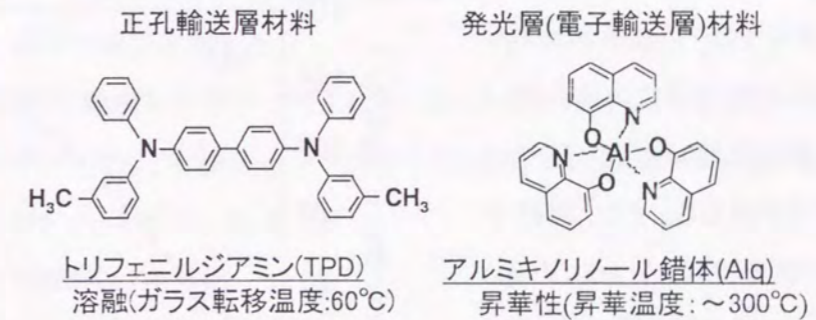


図 5. 2 有機 EL 素子に用いられる材料的な有機物材料

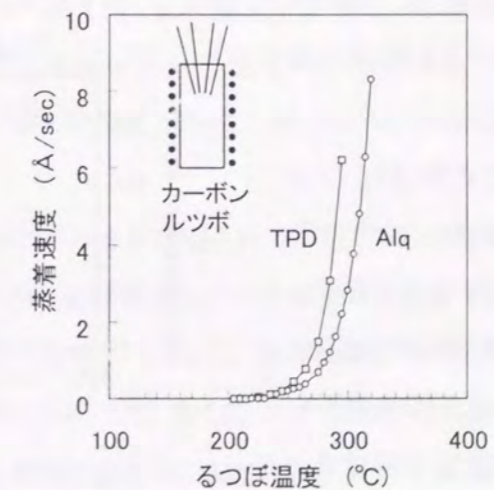


図 5. 3 TPD と Alq の蒸着速度とルツボ温度の関係



ができる。

有機 EL 素子の動作原理を定性的に説明するための模式図<sup>1,8</sup>を図 5. 4に示す。

有機 EL 素子の動作は、

1)正負キャリアの注入(ITO 透明電極から正孔輸送層への正孔注入, ならびに, 金属電極から発光層への電子注入)

2)有機膜中でのキャリアの移動(移動度  $\mu$ :  $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$ )

3)正負キャリアの再結合

4)一重項励起状態の生成と発光

と考えられている。発光は、正孔輸送層と発光層界面における発光層側 20nm 程度の領域で生じる。一般的な無機の発光ダイオードは、正孔と電

子の再結合による直接、間接遷移発光であるが、有機 EL 素子では、再結合のエネルギーが、発光層の有機分子にエネルギー移動し、一重項励起状態が生成し発光に至るのでその過程が異なる。また、無機半導体のキャリアの移動度は、 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  以上であるのに比べて、有機膜では、 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sec}$  と数桁以上遅いこと、また、有機絶縁体にもかかわらず、 $10^3 \sim 10^4 \text{ mA}/\text{cm}^2$  と大電流を流す点も既存の無機の半導体の素子と異なる。

代表的な正孔輸送層と発光層(Alq)の 2 層構造型に、直流電圧を印加したときの素子特性と発光スペクトルを図 5. 5に示す。約 4V 程度で、明るい室内で観察できるレベルの  $1 \text{ cd}/\text{m}^2$  に発光し、電圧印加電圧を上げるに従い、輝度が急激に上昇する。

図 5. 4 有機 EL 素子のエネルギーダイアグラム

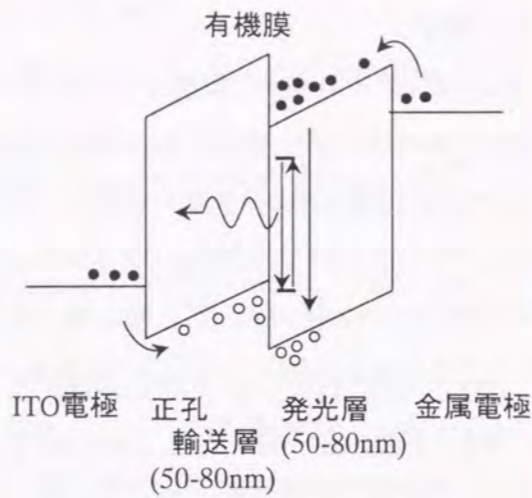


図 5. 4 有機 EL 素子のエネルギーダイアグラム

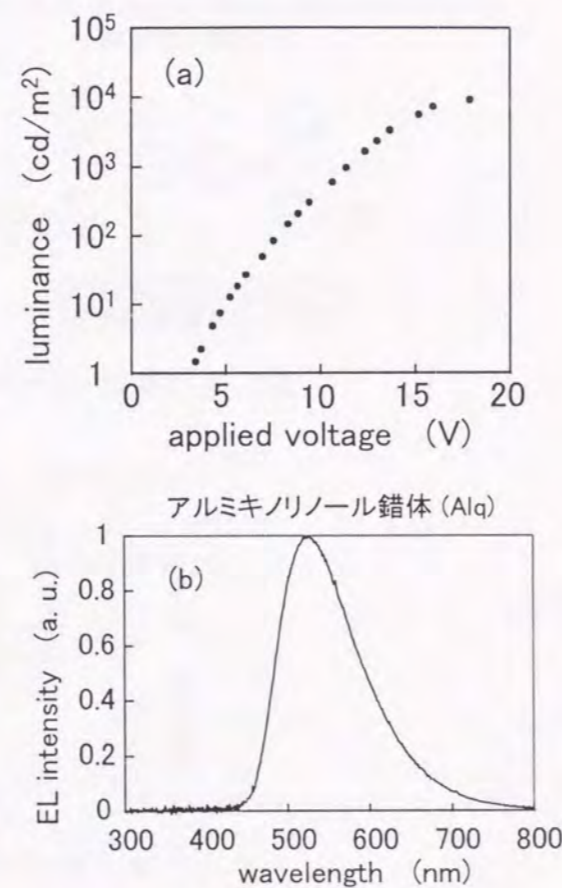


図 5. 5 有機 EL 素子の特性

(a):発光輝度-印加電圧特性, (b):発光スペクトル

10V の電圧印加で、数千  $\text{cd}/\text{m}^2$  の高輝度に発光する。このとき、素子は、数百  $\text{mA}/\text{cm}^2$  と高密度の電流が注入されている。なお、素子が破壊する直前の最高輝度は、数万  $\text{cd}/\text{m}^2$  程度である。また、半値幅が 130nm 程度と広い緑色に発光し、Alq の紫外線励起の蛍光色に近いスペクトルを示す。

この有機 EL 素子の利点として、

- ・低電圧(5~15V)の直流駆動
- ・高輝度、高効率
- ・多色化が容易<sup>9,10,11</sup>(緑◎, 青○, 赤△: 緑と青に関しては、輝度と耐久性ともに実用レベル, 赤に関しては、色純度、輝度、寿命に関して問題が残っている。)

・作製方法が容易(高真空中での抵抗加熱蒸着, 蒸着温度  $200 \sim 350^\circ\text{C}$ )

であることが、列挙できる。特に、低電圧の直流駆動で、数万  $\text{cd}/\text{m}^2$  程度の高い発光が容易に得られることが、研究開発の原動力になっている。

また、有機膜を使用しているため、無機のデバイスにはない以下のような欠点がある。

・耐熱性に乏しい<sup>12</sup>(正孔輸送材料で、初期に使用されていたトリフェニルアミンの 2 量体(TPD)を用いた素子では、 $60^\circ\text{C}$  で短絡破壊する。)

・微細加工が困難(有機膜を半導体の加工によく用いられるフォトリソを用い、酸・アルカリや有機溶媒でのエッチングでは、有機膜全面が剥離してしまう。また、プラズマを使ったエッチングでは、有機膜そのものがダメージを受ける。)

・大気中の水分や酸素による劣化

・動作機構が、完全には解明されていないこと

しかし、ここに列挙した欠点の中で、耐熱性の向上、微細加工化、素子劣化の防止に関しては、

・耐熱性の高い材料の使用<sup>13,14,15</sup>(例えば、正孔輸送材料では、トリフェニルアミンの多量体)

・高精度のメタルマスクや隔壁型の厚膜レジストの使用<sup>16</sup>

・作製プロセス中の酸素や水の混入を防ぎ、さらに、封止ガス中から酸素や水を完全に除去する作製工程の確立<sup>16</sup>

などの改良で、素子特性が実用レベルまで改善されている。このような改善によって、緑色単色であるが、1997 年末に、パイオニアから道路情報などの文字情報を受信する FM 多重放送用の小型有機 EL パネルが市販されるまでになった<sup>17</sup>。しかし、動作機構の解明といった問題に対しては、従来の無機の半導体デバイスを理解するのは、全く異なった視点からの検討が必要であり、まだ、不明な点が多く残されている。特に、有機 EL 素子では、有機膜が ITO 電極や金属電極と電氣的に接合



しているが、これらの有機膜と無機材料である ITO 電極や金属電極での接合特性は、詳しく理解されていない。

本章では、有機膜とITO電極、金属電極の電気的接合状態と素子特性との相関を把握した。まず、5.2節では、ITO電極から正孔輸送層への正孔注入効率に関して、イオン化ポテンシャルがその電気的な接合を定性的に説明する上で重要であることを示す。トリフェニルアミンの4量体(TPTE)には、ITOとの電気的な障壁高さが低いこと、耐熱性や成膜の容易であるといった利点があり、正孔輸送材料として、最適な材料であることを示す。

次に、5.3節では、今度は、Al金属電極と代表的な発光層であるAlqとの界面に着目し、界面に非常に薄く(0.5~1.0nm)、アルカリ土類金属の弗化物層を挿入することで、電子注入効率が向上し、発光開始電圧が低下することを示す。さらに、一連の弗化物を検討することで、価数を考慮した電気陰性度が、電子注入層材料選択の指針となることを示す。

## 5.2 ITO電極と正孔輸送層界面での正孔注入特性の改善

いろいろな環境で利用するディスプレイに要求される項目のひとつに耐熱性があげられる。有機EL素子の構成材料のなかで最も耐熱性の低いのは、正孔輸送層である。時任と田中らは、この材料にガラス転移温度の高いトリフェニルアミンの多量体を用いることで、素子の耐熱性を向上させることに成功している<sup>18,19,20,21</sup>。これらのトリフェニルアミン(TPA)の多量体を正孔輸送層に用いた素子の発光特性や耐熱性は、詳細に検討されているが、発光効率や立ち上がり電圧と強い相関のあるイオン化ポテンシャルや移動度といった物性は、測定されていない。特にイオン化ポテンシャルは、有機材料の物性把握の強力な手段であり、以下の項目がイオン化ポテンシャル値より推測でき、素子特性の解明に役立つ<sup>2,22</sup>。

### 1) キャリアの注入特性

イオン化ポテンシャルは、有機膜のHOMO(Highest Occupied Molecular Orbital)準位と等価であり、ITO電極や金属電極の仕事関数を併せて測定することで、電極/有機膜、有機膜/有機膜の接合のプロファイルを見積もることができる。接合での障壁高さとキャリア注入特性は、強く関連しているため、イオン化ポテンシャルの測定で、キャリア注入特性が把握できる。

### 2) 発光効率

イオン化ポテンシャルは、有機膜の電子授受の容易さを表すものであるため、化学的な反応が予測できる。正孔輸送層と発光層との界面から発光層より約20nmの領域で、有機EL素子が発光しており、この界面での有機膜間の化学的な反応、つまり、電荷移動錯体の生成予測から量子効率

の優劣が推定ができる。

### 3) 素子の耐久性・寿命

素子の駆動に際して、高密度の電流が有機膜に注入され、酸化・還元を繰り返して電流が輸送されていると考えられている。イオン化ポテンシャルは、その酸化・還元の安定性を示す指標となり、素子の寿命推定もイオン化ポテンシャルを用いて可能になる<sup>23</sup>。

一般的に、イオン化ポテンシャルは、紫外線励起光電子分光法(UPS)や理化学研究所で開発された大気中で紫外線を試料に照射して、放出される光電子の収量を測定する方法(理研計器, AC-1)などで測定される<sup>24,25</sup>。しかし、UPSでは、価電子帯の状態がわかるが、励起光源として高輝度の紫外線が必要であり、測定装置を構築するのが容易ではない。また、大気中での測定では、試料表面が汚染される可能性が大きく、正確な測定ができないといった問題がある。そこで、真空中に試料をセットし、石英窓から分光した重水素ランプの紫外光を照射することで、放出される光電子の収量を測定するイオン化ポテンシャル測定装置を新たに試作した。本装置では、電流の増幅率が $10^6 \sim 10^7$ の電子増倍管(村田製作所, セラトロン)を用い、パルスカウント法で光電子収量を測定することで、感度の高い測定が可能になった。

本研究で用いた正孔輸送材料であるトリフェニルアミンの多量体は、時任と田中らにより合成され、それを用いた素子特性が明らかになっている<sup>18,19,20,21</sup>。以下、その内容をまとめる。トリフェニルアミンの多量体の構造とそれらのガラス転移温度を図5.6と図5.7に示す。図5.6からわかるように、トリ

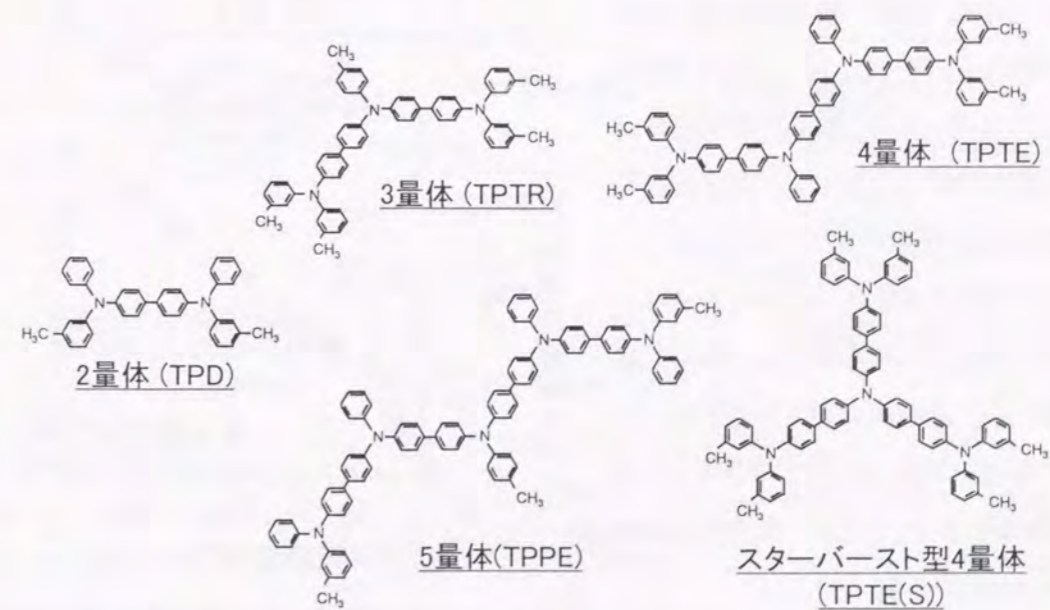


図 5.6 正孔輸送材料として用いたトリフェニルアミンの多量体の構造



フェニルアミンがパラ位結合した構造をとっている。4量体に関しては、直鎖型とスターパースト型の2種類がある。

ここで、トリフェニルアミンの体量体は、多量度が増すにつれて、ガラス転移温度が上昇する。2量体で60°Cだったものが、4量体では、130°Cになっている。また、4量体のスターパースト型は、直鎖型に比べて、ややガラス転移温度が低い。トリフェニルアミンの多量体をガラス上に蒸着すると非晶質の薄膜が形成される。ガラス転移温度は、これらの非晶質の膜が凝集し、結晶化する温度と対応する。結晶化により、漏れ電流が増加し、やがて素子の破壊につながる。

図5.8では、トリフェニルアミンの多量体とAlqを用いた有機EL素子の耐熱温度とガラス転移温度の関係を示している。素子の耐熱温度は、素子を駆動させながら、測定温度を上昇させたときに、急激に発光輝度低下が生じる温度(図中の↓)とした。Alqのガラス転移温度が160°Cと高いため、素子の耐熱温度は、正孔輸送層のトリフェニルアミン多量体膜のガラス転移温度に依存することがわかる。

以下では、新たに試作したイオン化ポテンシャル測定装置について説明し、さらに、耐熱性に優れた正孔輸送材料であるトリフェニルアミンの多量体のイオン化ポテンシャルを測定した結果を示す。さらに、素子特性との対応について考察する。

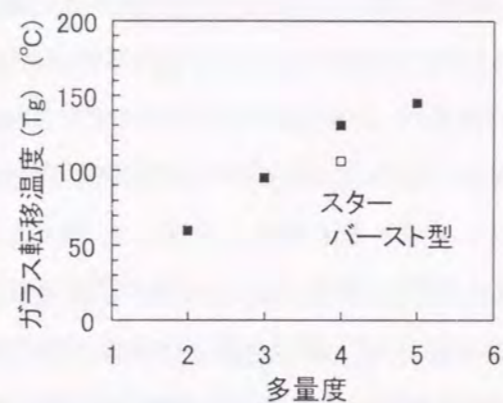


図5.7 ガラス転移温度と多量度の関係

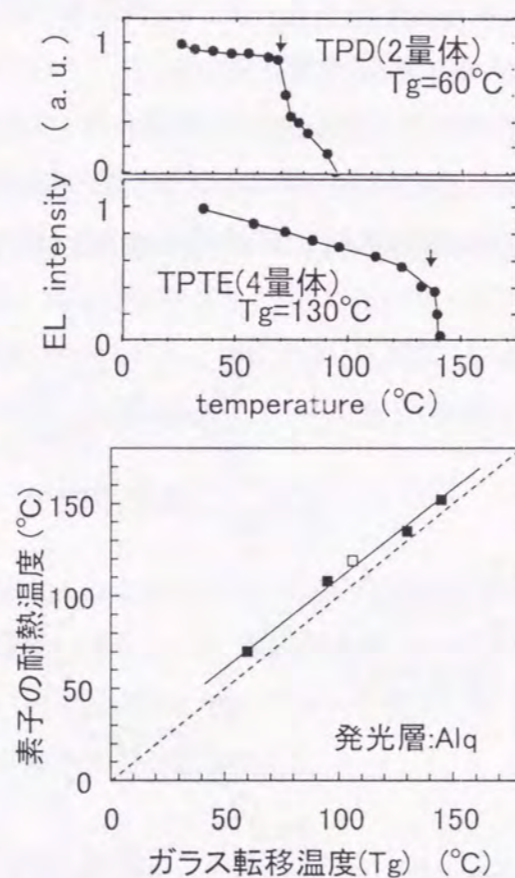


図5.8 素子の耐熱性と正孔輸送層のガラス転移温度との関係(上図は、耐熱温度の測定例)

## 5.2.1 高感度イオン化ポテンシャル測定

イオン化ポテンシャル測定装置の概略図を図5.9に示す。真空チャンバー内に測定試料をセットし、石英窓を通して、分光器(日本光学製, P-250)で分光した重水素ランプ(浜松フォトニクス製, L5499-50)の紫外光を照射する構造となっている。そして、紫外線で励起される光電子の収量を電子増倍管(村田製作所製, セラトン EMS-6081B)で増幅し、パルスカウンタ法で増幅された電荷を検出して、紫外光のエネルギーと励起される光電子の収量のデータをパソコンに取り込むシステムになっている。イオン化ポテンシャルの値は、光電子の収量が立ち上がるころの照射紫外線のエネルギーを算出することで求められる。

さらに、電子増倍管用の高電圧印加回路と信号取り出し回路(図中の High Voltage Source と Pre-Amplifier 部)の概略図を図5.10に示す。セラトンの3つの端子へ異なる高電圧を印加するが、ひとつの高圧電源の電圧をバリスタを用いて分割している。信号の取り出しは、セラトンの端子に高圧が印加されているので、高耐圧のキャパシタを介して、パルス信号のみを検出する。さらに、検出される信号のパルス幅は、約20nsecであるので、帯域が100MHz程度のアンプで信号を増幅し、パルスカウンタユニットでパルス数を計測する。このパルス数が光電子の収量と対応する。このとき、選別するパルスの電圧高さをノイズレベルより上に設定することで、高いS/N比を実現することができる。

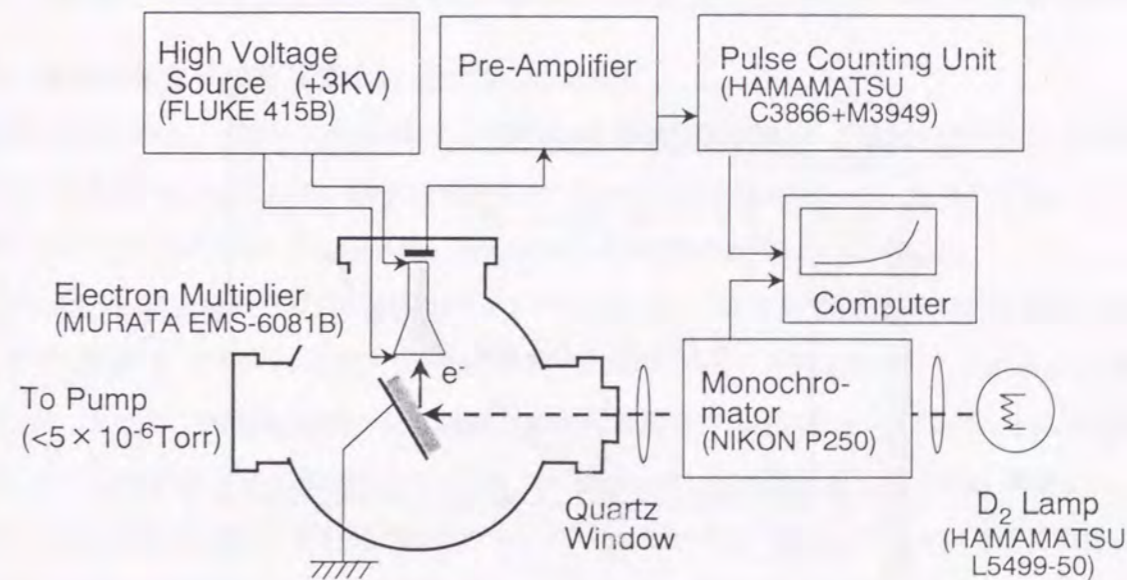


図5.9 イオン化ポテンシャル測定装置の概略図



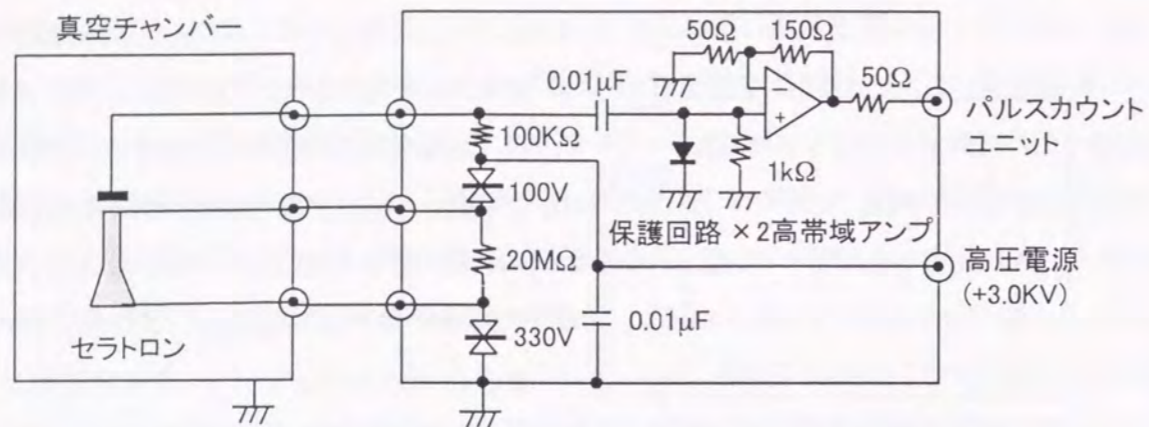


図 5.10 電子増倍管(セラトロン)用高圧印加, 保護, 信号増幅回路

いろいろな測定手法で測定され、しかも材料的に安定であるスパッタ成膜の多結晶 Au 膜と面方位(100)のp型 Si の光電子収率の入射光のエネルギー依存性を本試作装置で測定した。測定結果を図 5.11と図 5.12に示す。ここで、固体中で励起された光電子が金属中や表面から真空中へ放出するときの散乱過程の理論的な考察から、単位光量子あたりの光電子の収率( $Y$ ), 材料のイオン化ポテンシャル( $\Phi$ ), 入射紫外光のエネルギー( $h\nu$ )の関係は,

$$Y^n \propto h\nu - \Phi \quad (\text{式 5-1})$$

と記述され、金属の場合,  $n=0.5$ , 半導体の場合,  $0.4 < n < 1.0$  と報告されている<sup>26</sup>。ここでは、金属 Au と半導体 Si が、 $n=0.5$  であるとして、光電子の収率の 0.5 乗と入射光エネルギーの関係をプロット

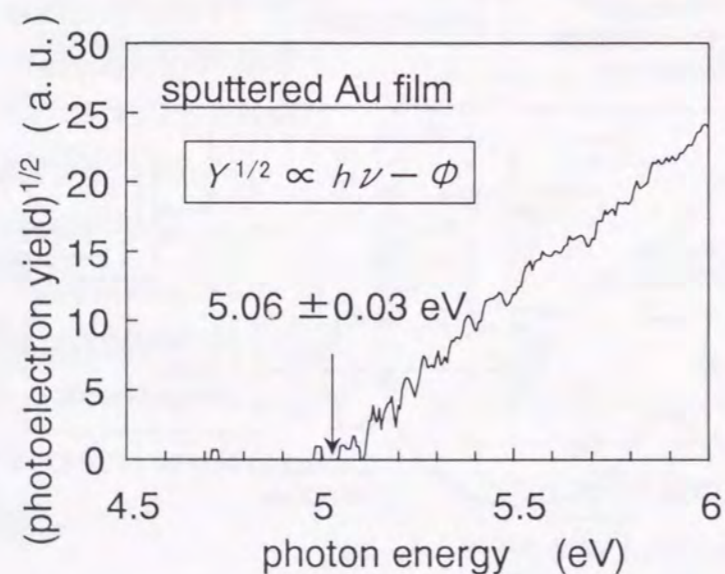


図 5.11 スパッタ成膜した Au 膜の光電子収率と励起エネルギーの関係

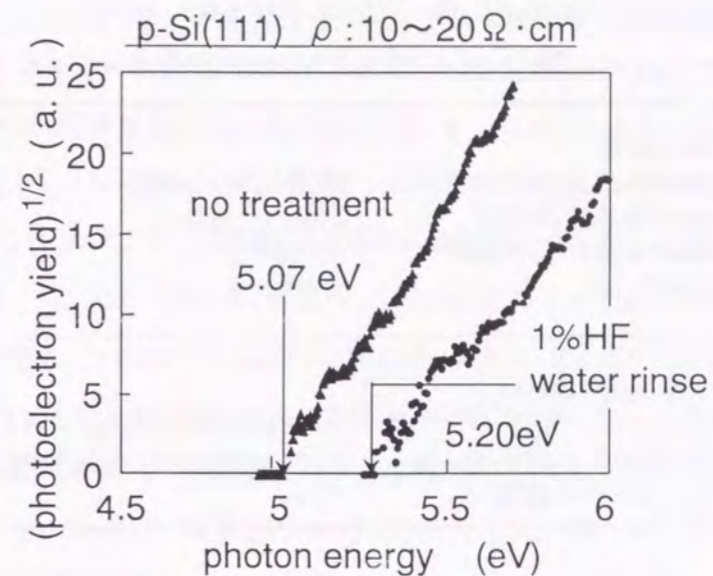


図 5.12 p 型 Si の光電子収率と励起エネルギーの関係

トしている。Au 膜の光電子収率が立ち上がる入射光のエネルギーは、 $5.06 \pm 0.03 \text{ eV}$  と算出される。この値は、D.E.Eastman の報告例<sup>24</sup>の  $5.1 \pm 0.1 \text{ eV}$  と一致している。また、Si の場合には、表面に自然酸化膜がある場合と、希弗酸処理により自然酸化膜を除去した状態では、光電子の収率が立ち上がる入射光エネルギーが異なることが知られている<sup>25</sup>。ここでも、自然酸化膜の有無で、5.07 と 5.20 eV の値が得られており、表面の非常に薄い酸化膜による光電子収率の変化を高分解能で測定することができる。

### 5.2.2 高耐熱性正孔輸送層のイオン化ポテンシャル

本節の検討では、一般的に使用されているトリフェニルアミン(TPA)の 2 量体の TPD と、有機 EL 素子の耐熱性向上のために、新規に合成したトリフェニルアミンの 3,4,5 量体(TPTR, TPTE, TPPT)のイオン化ポテンシャルを評価した。これらの分子構造は、図 5.6に示した。

これらの正孔輸送材料をガラス基板(コーニング7059)上に、真空蒸着装置(真空理工製)で蒸着した。ガラス基板は、有機アルカリ(フルウチ化学製, セミコクリーン), 純水, アセトン, メタノールで超音波洗浄し、約 90°C で乾燥させた。正孔輸送材料を昇華用の穴つきのタングステンボートに約 30mg 入れ、 $2 \times 10^{-4} \text{ Pa}$  以下まで真空排気をした後、2~4nm/min の堆積速度で約 70nm 蒸着した。

これらの正孔輸送材料薄膜を測定装置チャンパー中にセットし、 $5 \times 10^{-6} \text{ Torr}$  以下まで真空排気した後、イオン化ポテンシャルの測定を行なった。測定の代表的な条件を表 5.1に示す。



表 5. 1 イオン化ポテンシャルの測定条件

(光学系の設定)	
・分光器の入出カスリット幅	:0.05/0.05 (mm)
・分光器の測定波長範囲	:350 → 200nm
・分光器の波長の送り速度	:15nm/min
・入射光のしぼり	:2-5mm φ
(光電子検出器の設定)	
・電子増倍管印加電圧	:3.0KV(増幅率:約10 <sup>7</sup> )
・パルスカウンターのディスクリメータレベル	:160mV(増幅前の信号強度,-1.28mV)
・パルスカウンターのゲート時間	:1sec

図 5. 13に、有機膜の測定例として、トリフェニルアミンの 2 量体(TPD)と 4 量体(TPTE)膜から放出される光電子の収量と入射紫外光のエネルギーの関係を示す。ここで、単位光量子あたりの光電子の収率( $Y$ )、材料のイオン化ポテンシャル( $\Phi$ )、入射紫外光のエネルギー( $h\nu$ )の関係は、式 5-1 で表される。有機膜の場合、 $n$  の値についての明確な報告例は少ない<sup>27</sup>。本検討での有機膜の測定では、金属や半導体と同じである  $n=0.5$  として解析した。式 5-1 の関係を使って、立ち上がりの直線部分のデータから最小自乗法で求めたイオン化ポテンシャル( $\Phi$ )の値は、5.42eVとなる。また、トリフェニルアミンの4量体 TPTE では、TPD より低い入射光エネルギーから光電子収量が立ち上が

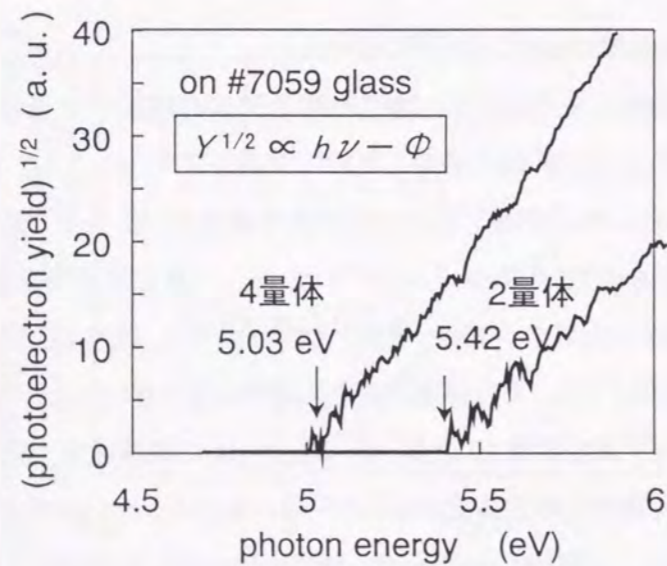


図 5. 13 トリフェニルアミンの 2, 4 量体の光電子収量と励起エネルギーの関係

り、イオン化ポテンシャルは、5.03eV と算出され、TPD より約 0.4eV 低い値となっている。

この 2, 4 量体膜と同じ手続きで求めたトリフェニルアミンの 3, 5 量体(TPTR, TPPE)と ITO 電極のイオン化ポテンシャル(仕事関数)をまとめた結果を表 5. 2に示す。また、正孔注入特性と関連のある ITO の仕事関数と正孔輸送層のイオン化ポテンシャルとの差をあわせて示す。ITO 電極の仕事関数、TPD 膜のイオン化ポテンシャルの値は、多くの研究機関から報告されており、ITO 電極は、4.4~5.0eV(なかでも 4.6~4.8eV の報告例が多い)、TPD 膜は、5.3~5.8eV(なかでも 5.3~5.5eV の報告例が多い)と報告されている<sup>28-37</sup>。試料の成膜条件、純度の違いなどによって、イオン化ポテンシャルの値が異なっていると考えられる。また、成膜後、測定用のチャンバーまで試料を運ぶ際の試料の汚染、水分の影響なども、データのばらつきの要因であると考えられる。今回得られた ITO の 4.91eV、TPD の 5.42eV の値は、報告されている代表的な値に一致している。

トリフェニルアミンの 3,4,5 量体では、イオン化ポテンシャルの値が、5.00~5.03eV でほぼ同じ値をとっている。この値は、2 量体の TPD の 5.42eV と比べて、どれも 0.4eV 程度低い。また、ITO 膜の仕事関数との差を算出すると、TPD では、0.51eV と大きい、3, 4, 5 量体では、0.09~0.12eV と小さくなっている。従って、3 量体以上の正孔輸送材料を用いることで、ITO 電極からの正孔注入に対する障壁高さが、TPD を用いる場合より大幅に低下し、正孔注入効率が向上することが期待できる。

表 5. 2 トリフェニルアミン多量体のイオン化ポテンシャル

TPA多量度	材料	$I_p$ (eV)	$I_p - \Phi_{ITO}$ (eV)
2	TPD	5.42	0.51
3	TPTR	5.00	0.09
4	TPTE	5.03	0.12
4	TPTE(S)	5.03	0.12
5	TPPE	5.02	0.11
-	ITO	4.91*	-
-	Alq	5.51	-

$\Phi_{ITO}$ : ITOの仕事関数, \*:仕事関数

これらの試料の可視領域での吸収スペクトルを図 5. 14に示す。これらのトリフェニルアミンの多量体は、多量体化に伴って吸収ピークが長波長側へシフトし、3 量体以上ではその波長シフトが小さくなる傾向にあることがわかる。また、蛍光スペクトルも同様な傾向にあることが報告されている<sup>21</sup>。この



波長シフトは、共役系の発達を示唆するものであり、2量体と3量体では、その共役系の発達に伴い、イオン化ポテンシャルが大きく低下したものと考えられる。それに対して、それ以上の4, 5多量体では、吸収ピークと蛍光ピークの波長シフトが小さくなることから、共役系の発達がそれ以上進まず、イオン化ポテンシャルも5.00~5.03eVと変化しないと考えられる。

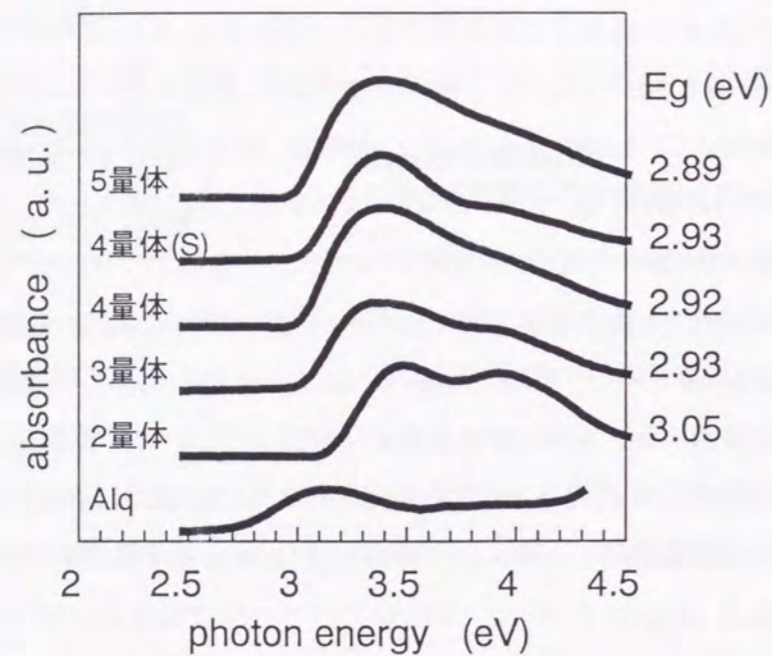


図 5.14 トリフェニルアミン多量体薄膜の可視吸収スペクトル

また、正孔輸送層の可視光領域での吸収スペクトルから、光学的なバンドギャップ(HOMO と LUMO(Lowest Unoccupied Molecular Orbital)のエネルギー差に対応)を求めると、TPD の3.05eVに対して、トリフェニルアミンの3, 4, 5量体は、2.93~2.89eVであり、0.15eVほど小さい値をとる。3,4,5量体のなかでは、5量体が、やや3, 4量体より小さい値である。

表5.2と図5.14でのイオン化ポテンシャル(HOMOレベルに対応)と光学的なバンドギャップから、エネルギーダイアグラムをまとめたものを図5.15に、発光層にAlqを用い、正孔輸送層にTPDとTPTEを用いた場合の2層構造のEL素子でのエネルギーダイアグラムを図5.16に示す。図5.15から、HOMO、LUMOレベルのトリフェニルアミンの多量度による変化をみてみると、2量体から3量体では、HOMOレベルで0.4eV、LUMOレベルで0.3eVと大きく変化しているが、3~5量体の多量度の範囲では、ほぼ同じ値をとっており、HOMOレベルが5.0eV、LUMOレベルが2.1eVの値に近づいていることがわかる。

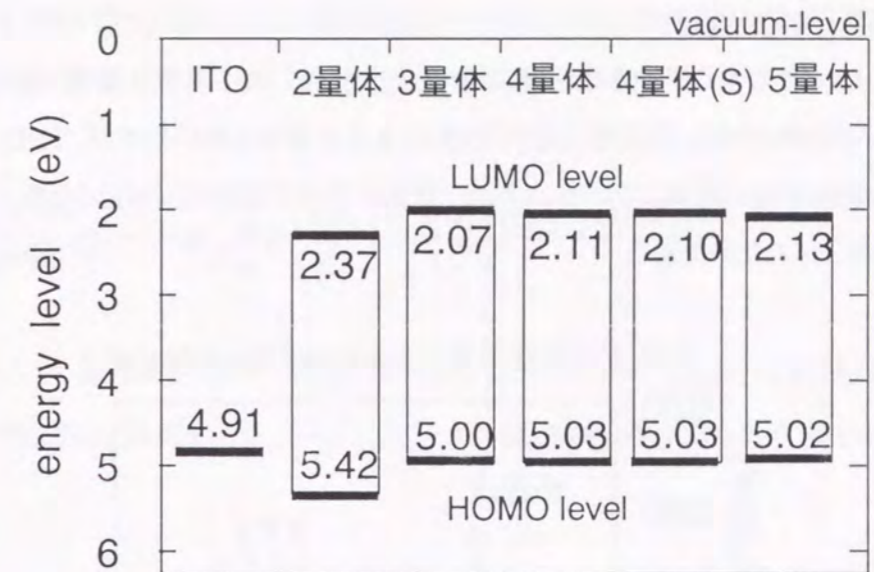


図 5.15 トリフェニルアミン多量体薄膜のエネルギーダイアグラム

図5.16では、ITOとの正孔に対する障壁に着目すると2量体(TPD)では、0.5eV、4量体では、0.1eVとなり、4量体では、ITO電極から正孔輸送層に対する正孔の注入に障壁がほとんどないことがわかる。4量体を用いた素子では、2量体を用いた素子より、電流の立ち上がり電圧が低いことが予想される。

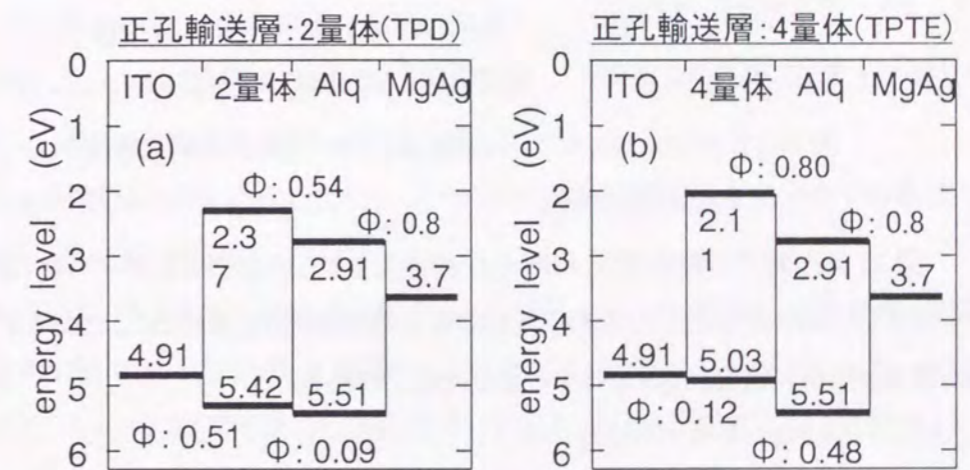


図 5.16 トリフェニルアミンの2量体(a)と4量体(b)を正孔輸送層に用いた素子のエネルギーダイアグラム



### 5.2.3 有機EL素子特性との対応

ここで、図 5. 16に対応する素子の電流-電圧特性を 図 5. 17に示す。有機 EL 素子の電流密度-印加電圧( $J$ - $V$ )特性では、正孔輸送層に TPA の 3, 4, 5 量体を用いた方が、TPD を用いるより、同一電圧での電流密度が増加している。これは、正孔に対する障壁高さが低くなり、ITO から正孔注入効率が向上したためである。

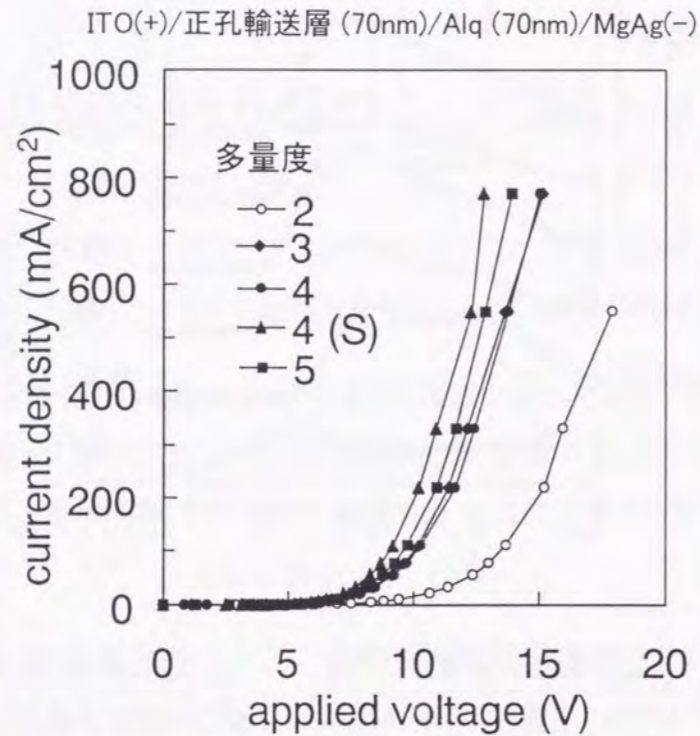


図 5. 17 トリフェニルアミンの多量体を用いた素子の電流密度-印加電圧特性

また、図 5. 17の素子の電流密度-印加電圧特性を松村らの有機 EL 素子の動作モデル<sup>38,39</sup>に基づいて解析し、ITO 電極と正孔輸送層界面の電氣的障壁高さを算出した。このモデルでは、

- 1)同数の正孔と電子が電極からショットキー伝導で注入される。
  - 2)注入されるキャリアは、すべて再結合する。
  - 3)1)の条件を満たすように、正孔輸送層と発光層への印加電圧が分配される。
  - 4)電極と有機膜や有機膜と有機膜のフェルミレベルを一致させるために、ビルトインポテンシャルが生じている。
  - 5)素子特性の解析に必要なパラメータの一部は、単膜の有機膜の測定値から算出する。
- ここでは、5)に関して、松村らが算出したデータを一部用いた。有機 EL 素子の駆動中のバンドダイ

ャグラムを図 5. 18に示す。図 5. 18に用いたパラメータを用いて、上述した仮定が成立するとすると、素子を流れる電流密度  $J$ は

$$\log J = \left[ \frac{q^3(V - V_{bi})}{4\pi\epsilon\epsilon_0 dk^2 T^2} - \left\{ \log \left( \frac{J_{1,0}}{J_{2,0}} \right) \right\}^2 \frac{d_1 d_2}{d^2} \right]^{1/2} + \frac{(\log J_{1,0})d_1}{d} + \frac{(\log J_{2,0})d_2}{d} \quad (式 5-2)$$

と表される。ここで、 $d=d_1+d_2$ である。 $V_{bi}$ は、ビルトインポテンシャル、 $\epsilon\epsilon_0$ は、有機膜の誘電率、 $k$ は、ボルツマン定数、 $T$ は、温度を示す。さらに、 $J_{1,0}$ と $J_{2,0}$ は、電極と有機膜との界面での障壁高さに依存し、

$$J_{1,0} = A^* T^2 \exp(-\Phi_{Be} / kT) \quad (式 5-3)$$

$$J_{2,0} = A^* T^2 \exp(-\Phi_{Bh} / kT) \quad (式 5-4)$$

と表される。ここで、 $A^*$ は、Richardson 定数であり、 $\Phi_{Be}$ と $\Phi_{Bh}$ は、それぞれ、金属電極と Alq 層界面、ITO 電極と正孔輸送層界面での障壁高さを表す。

式 5-1 を用いて、図 5. 17で示した素子の電流密度-印加電圧の関係を  $J_{1,0}$ と $J_{2,0}$ をパラメータにしてフィッティングし、求まる  $J_{1,0}$ と $J_{2,0}$ を式 5-3と式 5-4に代入することで、 $\Phi_{Be}$ と $\Phi_{Bh}$ を求めることができる。ただし、 $A^*$ の値は、有機単層膜と金属接合での電流-電圧特性から求めた値を用いている。

このモデルを用いて、 $\Phi_{Bh}$ を求めた結果を図 5. 19に示す。トリフェニルアミンの 2 量体と ITO 電極の電氣的障壁高さは、0.40eV であり、3 量体から 5 量体では、0.22~0.25eV であった。この結果から、イオン化ポテンシャルの測定で求めた正孔輸送材料と ITO 電極の正孔に対する障壁と有機 EL 素子の電流密度-印加電圧特性から求めた障壁高さが、定性的に一致することが明らかになった。イオン化ポテンシャルを用いると有機EL素子の正孔注入効率を定性的にはあるが、見積もることができ、正孔輸送材料の選定に有効であることがわかる。

さらに、これらの正孔輸送材料を用いた素子の発光効率を表 5. 3に示す。同一電流値の発光輝度を比較するとイオン化ポテンシャルの大きい TPD の素子に比べて、イオン化ポテンシャルの小さいトリフェニルアミンの 3, 4, 5 量体を用いた素子では、発光輝度がやや低い。これは、イオン化ポテン

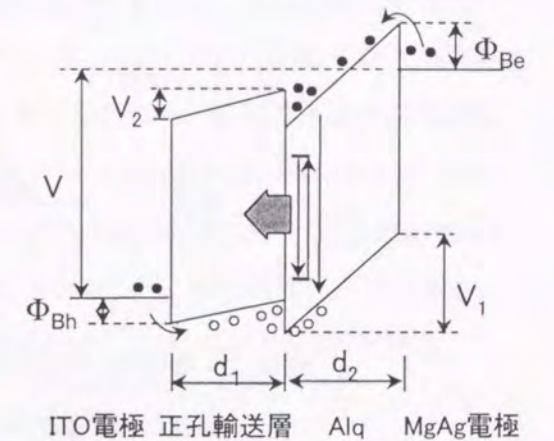


図 5. 18 有機 EL 素子の動作モデル



シヤルの小さい正孔輸送材料は、Alq と界面で、エキサイプレックス(電荷移動錯体)を形成しやすくなり、非発光の成分が増えるため発光量子効率が低下すると考えられている。イオン化ポテンシャル

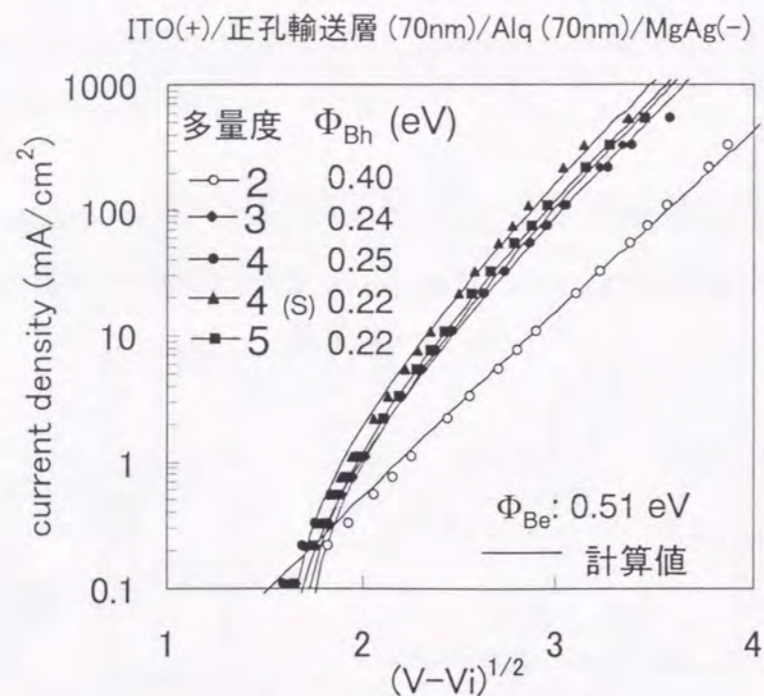


図 5.19 有機 EL 素子の電流密度-印加電圧特性から求めた ITO 電極と正孔輸送層界面での障壁高さ

は、有機膜と有機膜の接合部における化学的な反応の予測<sup>2,21)</sup>にも適用できる。

ここで、5 量体を用いた素子の発光効率が非常に低いのは、5 量体の分子量が大きいため、蒸着温度を高くする必要があり、そのため、分解物が混入しているためである。従って、耐熱性や成膜時の安定性を考えるとトリフェニルアミンの多量体の中では、4 量体が最適であることがわかる。

### 5.3 金属電極と電子輸送層界面での電子注入特性の改善

一般的な有機EL素子は、透明電極の陽極上に、正孔輸送層、発光層(電子輸送層)の有機膜が積層され、さらに、金属陰極が成膜された構造となっている。安定な陰極材料を用いて、効率よく電

表 5.3 有機 EL 素子の発光効率

多量度	発光効率 (lm/W)	外部量子効率 (%)
2	1.05	1.0
3	0.94	0.87
4	1.0	0.87
4(s)	1.0	0.87
5	0.68	0.59

at 100cd/cm<sup>2</sup>

子を注入することは、EL 素子の高輝度化・長寿命化のために重要な技術となっている。陰極材料として、仕事関数の小さいMg系の合金であるMgAgやMgInなどの材料が用いられてきた<sup>1)</sup>。しかし、仕事関数の小さい金属材料は、酸素や水分に対して非常に活性であるため、微量な酸素や水分で素子が劣化するという問題があった。最近2~3年くらいの間、安定なAl電極を用い、Al電極と発光層(Alq)の界面にLiFやLi<sub>2</sub>Oといったアルカリ金属の弗化物や酸化物を電子注入層として数Å挿入することで、初期特性、寿命ともに良好な素子が作製できることが明らかになった<sup>40,41)</sup>。これは、仕事関数が3.7eVのMgのかわりに、4.2eVのAl電極を用いても、界面に非常に薄い電子注入層を挿入することで、電子注入効率が改善することを示している。しかしながら、この電子注入効率が向上する機構は、まだ解明されていない。

ここでは、既に報告されているアルカリ金属の弗化物、酸化物以外の材料で、真空蒸着が容易であり、大気中でも安定なアルカリ土類金属の弗化物(MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>)を電子注入層に用いた素子の特性を把握した。また、一連の弗化物を用いた素子特性から、電子注入層の材料選択の指針を得た。アルカリ土類金属の弗化物を用いた理由は、アルカリ土類金属が物性的にアルカリ金属に近いことと、水への溶解度に着目してみるとLiFは、20°C、100gの水に対して、0.27gであるが、アルカリ土類金属の弗化物であるMgF<sub>2</sub>では、0.0087gと少なく<sup>42)</sup>、水に対する安定性が高いためである。従って、アルカリ土類金属を用いることで、素子の安定性、寿命の向上が期待できる。

### 5.3.1 電子注入層にアルカリ土類金属弗化物を用いた素子の電流-電圧特性

パターンニングしたITO付きガラス基板を基板として用いた。UVオゾン処理、有機洗浄を行い、オープン中で乾燥させた後、成膜直前に再度UVオゾン処理を行った。

これらのITO透明電極上に、正孔輸送層としてトリフェニルアミンの4量体のTPTEを70nm、発光層としてアルミキノリノール錯体(Alq)を70nm真空蒸着した。その後、一度大気中に取り出し、マスク交換したあと、電子注入層としてアルカリ土類金属の弗化物を0.5nm、陰極としてAlを150nm連続に蒸着した。比較のために、電子注入層にアルカリ金属の弗化物であるLiF(0.5nm)を用いた素子と陰極にMgAg(体積比9:1、膜厚180nm)を用いた素子も作製した。図5.20に、有機ELの素子構造を示す。

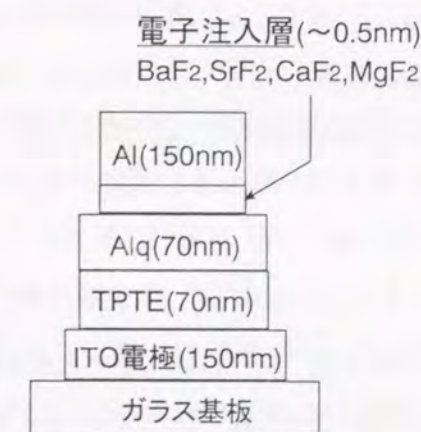


図 5.20 有機 EL 素子の構造



素子特性の測定は、窒素ガス置換した小型ステンレス容器の中で行なった。なお、素子の発光面積は、 $3 \times 3 \text{mm}^2$ である。

図 5. 21に電子注入層にアルカリ土類金属の弗化物を用い、陰極にAlを用いた素子の印加電圧-注入電流特性を示す。比較のために、陰極に LiF(0.5nm)/Al(150nm)と MgAg(180nm)を用いた素子の特性も示す。

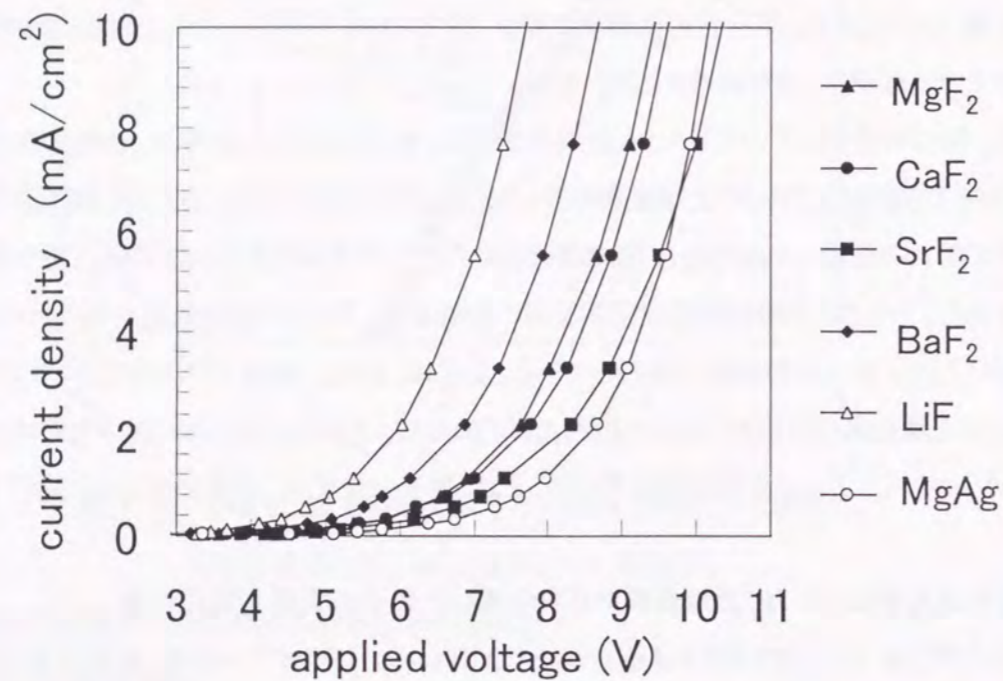


図 5. 21 アルカリ土類金属弗化物を電子注入層に用いた有機 EL 素子の電流密度-印加電圧特性

図 5. 21に示すように、アルカリ土類金属の弗化物(MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>)を電子注入層に用いた EL 素子での電流注入密度が  $0.1 \text{mA/cm}^2$  になる電圧は、 $4.2 \sim 5.1 \text{V}$  の範囲であった。これは、電子注入層に LiF を用いた素子の  $3.6 \text{V}$  に比べて高いものの、MgAg 電極を用いた従来素子の  $5.7 \text{V}$  より低い。またアルカリ土類金属の弗化物を用いた素子の中では、MgF<sub>2</sub> の  $4.7 \text{V}$ 、CaF<sub>2</sub> の  $4.8 \text{V}$ 、SrF<sub>2</sub> の  $5.1 \text{V}$  に比べて、BaF<sub>2</sub> が  $4.2 \text{V}$  であり、最も低い電圧から注入電流が立ち上がっている。これから、従来報告されているアルカリ金属の化合物である Li<sub>2</sub>O や LiF の他に、アルカリ土類金属弗化物も十分電子注入層として効果があることが示された。

図 5. 22の素子の電流密度-印加電圧特性を図 5. 18に示した有機 EL 素子の動作モデル<sup>38,39</sup>に基づいて解析し、Al 電極と Alq 発光層界面の電氣的障壁高さを算出した。図 5. 19で求めた ITO 電極と正孔輸送層との界面での障壁高さの  $0.25 \text{eV}$  を用いた。

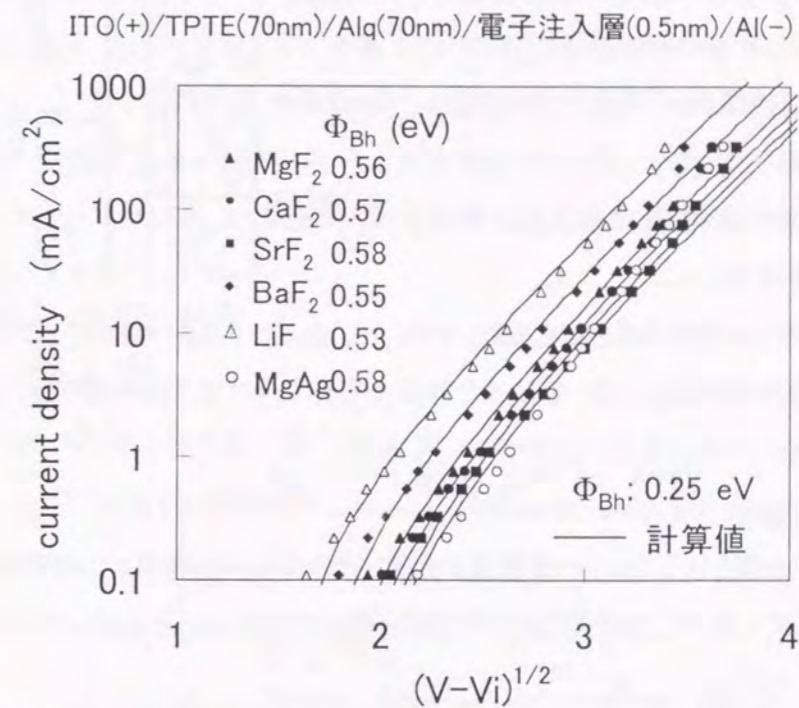


図 5. 22 有機 EL 素子の電流密度-印加電圧特性から求めた金属電極と電子輸送層(発光層)界面での障壁高さ

このモデルから、MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>を電子注入層に用いたときの障壁高さは、 $0.56, 0.57, 0.58, 0.55 \text{eV}$ と算出できる。これらの障壁高さは、LiF の  $0.53 \text{eV}$  より高いものの、従来の MgAg 電極の  $0.58 \text{eV}$  より低い。つまり、障壁高さが、 $0.1 \text{eV}$  変化すると、図 5. 21に示すように、電流の立ち上がりの電圧が  $2 \sim 3 \text{V}$  変化することになる。Al と Alq 発光層界面での障壁高さの制御が素子の電流-電圧特性を決める主要因となることがわかる。

### 5.3.2 電子注入効率を支配する電子注入層の物性

Al 電極と発光層(Alq)との界面に、非常に薄い電子注入層を挿入することによって、電子注入効率が大きく向上する機構は明らかになっていない。しかし、図 5. 23に示すように、電子注入層によって形成される電気二重層による Al 電極と発光層の真空準位のずれが、電子注入を容易にしている可能性がある<sup>43</sup>。また、電子注入層の成膜による表面電位のシフトが、電氣的障壁高さを変化させ、



電子注入効率を支配しているとの仮説もある<sup>44</sup>。大きな電気二重層の形成や大きく表面電位を変化させるためには、電子注入層の電気双極子モーメントやその配向性が重要な役割を果たすと考えられる。また、異種材料が接したときの電荷のやり取りによる帯電という考え方でも、電気二重層の形成を説明できる。ここでは、巨視的な観点から、バルクの帯電という考え方で電子注入材料の役割を考察した。

電気二重層を構成すると考えられる帯電量は、弗化物どうしを比較するのであれば、金属イオンの電気陰性度の差で大まかな傾向が把握できると考えられる。Oguchiらは、図5.24に示すように、セラミックスが金属と接したときの帯電量が金属イオンの価数を考慮した電気陰性度とよい相関があることを見出している<sup>45</sup>。LiFやアルカリ土類金属の弗化物であるBaF<sub>2</sub>やCaF<sub>2</sub>は、非常に

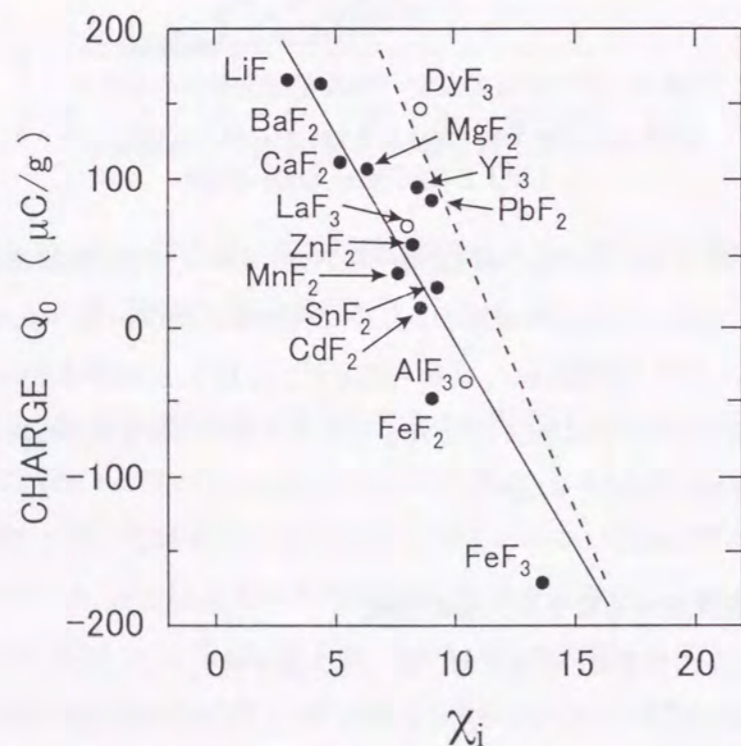


図5.24 帯電量と弗化物の価数を考慮した電気陰性度( $\chi_i$ )との関係(点線は酸化物の関係)

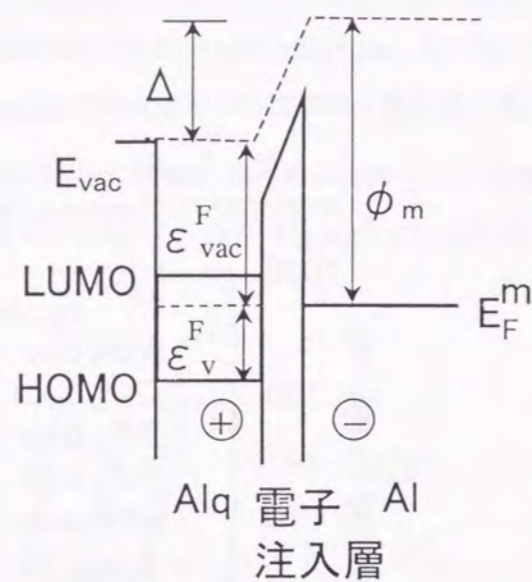


図5.23 電子注入層の形成による真空準位( $\Delta$ )のシフト

プラスに帯電しやすい材料であることがわかる。

ここで、金属イオンの価数を考慮した電気陰性度 $\chi_i$ は、 $\chi_i = (1 + 2Z)\chi_0$ と与えられる<sup>45</sup>。Zは、金属イオンの価数、 $\chi_0$ は、ポーリングの電気陰性度を表す。図5.25に、電子注入層として弗化物を用いた素子での金属イオンの電気陰性度( $\chi_i$ )と注入電流の閾値電圧( $V_{th}$ , 注入電流密度が0.1mA/cm<sup>2</sup>の電圧)との関係を示す。金属イオンの電気陰性度が小さいほど、電流注入の閾値電圧が低い傾向にあることがわかる。弗化物どうしの比較では、金属イオンの電気陰性度が小さいほど、電荷量の大きい電気二重層が形成され<sup>46</sup>、真空準位のシフトが大きくなり、電気的な障壁高さが低くなると考えられる。その結果、Al陰極から発光層のAlqに対する電子注入効率が向上し、閾値電圧が低下すると考えることができる。

また、ここでの真空準位のシフトは、森らが、紫外光電子分光法(UPS)により測定しており、真空準位のシフト量には、電子注入層材料の価数を考慮した金属イオンの電気陰性度( $\chi_i$ )とよい相関があ

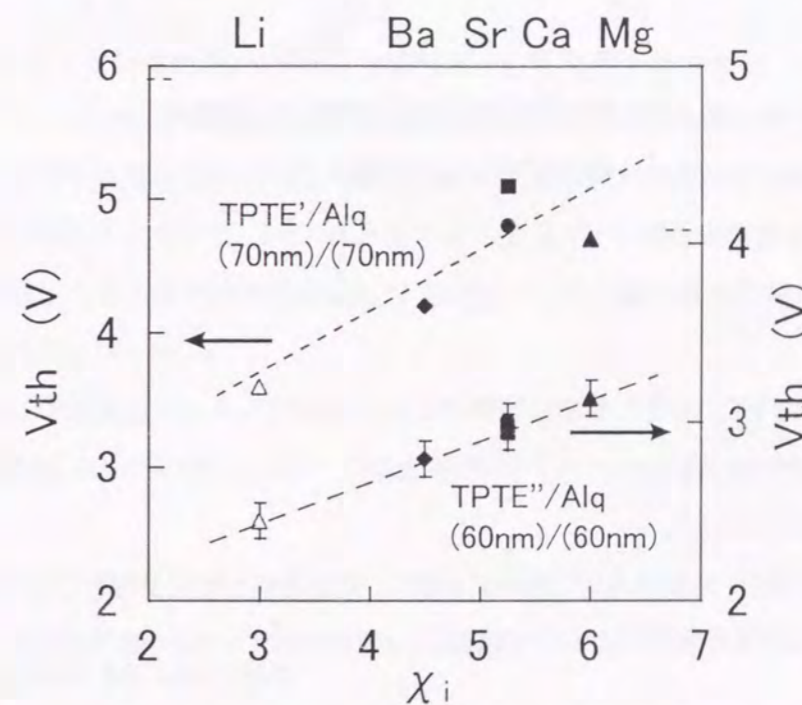


図5.25 閾値電圧( $V_{th}$ )と金属イオンの価数を考慮した電気陰性度( $\chi_i$ )との関係

ることが示されている<sup>47</sup>。巨視的には、上記の考え方で、電子注入層の役割を説明できる。

さらに、図5.26に $V_{th}$ と図5.22で示したAlとAlq界面での電気的な障壁高さ( $\Phi_{Be}$ )の関係を示す。 $V_{th}$ と $\Phi_{Be}$ には、相関関係があることがわかり、障壁高さが低いほど、 $V_{th}$ の値が小さくなる。これと図5.25の $V_{th}$ と $\chi_i$ との関係から、 $\chi_i$ が小さいほど、界面での障壁高さ $\Phi_{Be}$ が小さくなり、素子特性



での  $V_{th}$  が下がることが導かれる。従って、有機 EL 素子への電子注入効率を改善するためには、Al 電極と Alq 層界面の電気的な障壁高さを低くしなければならない。

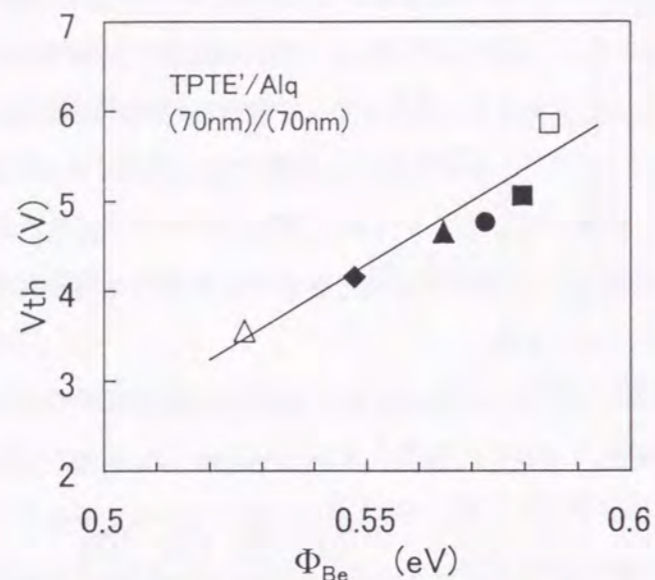


図 5.26 閾値電圧( $V_{th}$ )と Al 電極と Alq 層界面との障壁高さ( $\Phi_{Be}$ )との関係

#### 5.4 結言

有機 EL 素子のキャリアの注入効率に関するイオン化ポテンシャルを測定する装置を試作し、新規な正孔輸送材料であるトリフェニルアミンの多量体のイオン化ポテンシャルを測定した。その結果以下のことが明らかになった。

(1) 重水素ランプの紫外光を分光して試料に照射し、放出される光電子をセラトロンで増幅後、パルスカウンタ方式による信号検出によって、高感度でイオン化ポテンシャルを測定した。

(2) 新規に合成されたトリフェニルアミンの 3, 4, 5 量体のイオン化ポテンシャルは、どれも 4.9~5.0eV 程度であった。従来の 2 量体の TPD のイオン化ポテンシャルは、5.4eV であり、ITO 電極は、4.9eV であった。これから、正孔の障壁高さは、ITO/TPD 界面より、ITO/トリフェニルアミンの 3,4,5 量体界面の方が低いことが推測された。

(3) トリフェニルアミンの多量体を用いた素子の電流密度-印加電圧特性から算出した正孔の障壁

高さは、イオン化ポテンシャルから推測した値と定性的に一致した。キャリアの注入特性を解析する上で、イオン化ポテンシャルの評価が有用であることが示された。また、トリフェニルアミンの 3, 4, 5 量体は、ガラス転移温度が TPD より高いばかりでなく、イオン化ポテンシャルが ITO 電極の仕事関数に近く、ITO 電極からの注入効率の向上が期待できることがわかった。3, 4, 5 量体の中では、ガラス転移温度が高く、成膜が容易である 4 量体が、正孔輸送層として最適であることを確認した。

次に、Al 電極を陰極に使い、電子注入層にアルカリ土類金属の弗化物( $MgF_2$ ,  $CaF_2$ ,  $SrF_2$ ,  $BaF_2$ )を用いた EL 素子を作製し、印加電圧-注入電流特性を測定した。その結果、以下のことが明らかになった。

(4) アルカリ土類金属の弗化物を電子注入層に用いた素子の注入電流の立ち上がり電圧は、アルカリ金属の弗化物である LiF に比べてやや高いものの、MgAg 電極を用いた素子より低かった。

(5) 電子注入層として弗化物を用いた場合、金属イオンの電気陰性度が小さいほど電流注入の閾値電圧が低下した。これは、Al と Alq 界面の電気的な障壁高さが低くなったためであり、有機 EL 素子への電子注入効率を改善するためには、Al 電極と Alq 層界面の電気的な障壁高さを低くしなければならないことが明らかになった。また、電子注入層の金属イオンの電気陰性度は、Al 陰極から Alq 発光層への電子の注入効率を変化させる Al 陰極と Alq 発光層の界面の電子状態を決めるパラメータの一つであるとの知見も得た。

#### 参考文献

- 1 筒井哲夫, 応用物理 66, 109 (1997)
- 2 時任静士, 多賀康訓, 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol.33 No.2 p.3 (1998.6)
- 3 C. W. Tang, S. A. VanSlykem, Appl. Phys. Lett. 51, 913 (1987)
- 4 C. Adachi, S. Tokito, S. Tsutsui, and S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 27, L713 (1988)
- 5 J. Shi and C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 70, 1665 (1997)
- 6 Y. Sato, S. Ichinosawa, and H. Kanai, Inorganic Organic Electroluminescence / EL 96 Berlin, (Wissenschaft und Technik Verlag, Berlin, 1996), p. 255
- 7 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会, 第 6 会講習会(1997 年)有機 EL 素子の



基礎から実用化技術まで, pp.133-137

- 8 筒井哲夫, 月刊ディスプレイ 9, 11 (1995)
- 9 松浦正英, 東久洋, 東海林弘, 細川地潮, 楠本正, 応用物理 62, 1015 (1993)
- 10 C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, Appl. Phys. Lett. 67, 3853 (1995)
- 11 安達千波夫, 筒井哲夫, 斎藤省吾, テレビジョン学会誌 44, 578 (1990)
- 12 E. Han, L. Do., Y. Niidome, M. Fujimura, Chem. Lett. 969 (1994)
- 13 Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inoda, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, Appl. Phys. Lett. 65, 807 (1994)
- 14 S. A. VanSlyke, C. H. Chen, C. W. Tang, Appl. Phys. Lett. 69, 2679 (1996)
- 15 C. Adachi, K. Nagai, and N. Tomoto, Appl. Phys. Lett. 66, 2679 (1995)
- 16 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会, 第6会講習会(1997年)有機EL素子の基礎から実用化技術まで, pp.147-154
- 17 電波新聞 1997年10月1日
- 18 H. Tanaka, S. Tokito, Y. Taga, and A. Okada, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 2175 (1996)
- 19 S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, and Y. Taga, Appl. Phys. Lett. 69, 873 (1997)
- 20 S. Tokito, H. Tanaka, K. Noda, A. Okada, and Y. Taga, Appl. Phys. Lett. 70, 1027 (1997)
- 21 時任静士, 野田浩司, 田中洋充, 岡田茜, 多賀康訓, ディスプレイ アンド イメージング 5, 307 (1997)
- 22 N. Tamoto, C. Adachi, and K. Nagai, Chem. Mater. 9, 1077 (1997)
- 23 C. Adachi, Appl. Phys. Lett. 66, 2679 (1995)
- 24 D. E. Eastman, Phys. Rev. B2, 1 (1970)
- 25 理研計器 表面分析装置 AC-1型カタログ
- 26 塚田 捷, 仕事関数 (共立出版, 1983)
- 27 M. Kochi, Y. Harada, T. Hirooka, and H. Inokuchi, Bulletin of The Chemical Society of Japan 43, 2690 (1970)
- 28 E. Aminaka T. Tsutsui, and S. Saito, Jpn. J. Appl. Phys. 33, 1061 (1994)
- 29 Y. Shirota, Y. Kuwabara, H. Inada, T. Wakimoto, H. Nakada, Y. Yonemoto, S. Kawami, K. Imai, Appl. Phys. Lett. 65, 807 (1994)

- 30 M. Yoshida, A. Fujii, Y. Ohmori, and K. Yoshino, Appl. Phys. Lett. 69, 734 (1996)
- 31 E. Aminaka, T. Tsutsui, and S. Saito, J. Appl. Phys. 79, 8808 (1996)
- 32 I. D. Parker, J. Appl. Phys. 75, 1656 (1994)
- 33 Y. Park et. al., Appl. Phys. Lett. 68, 2699 (1996)
- 34 M. Onoda, J. Appl. Phys. 78, 1327 (1995)
- 35 Y. Yang and A. J. Heeger, Appl. Phys. Lett. 64, 1245 (1994)
- 36 G. L. J. A. Rikken, D. Braun, E. G. J. Staring, and R. Demandt, Appl. Phys. Lett. 65, 219 (1994)
- 37 C. Hosokawa, H. Tokailin, H. Higashi, and T. Kusumoto, Appl. Phys. Lett. 61, 2503 (1992)
- 38 M. Matsumura, T. Akai, M. Saito, and T. Kimura, J. Appl. Phys. 79, 264 (1996)
- 39 M. Matsumura, Y. Jinde, T. Akai, and T. Kimura, Jpn. J. Appl. Phys. 35, 5735 (1996)
- 40 L.S.Hung, C.W.Tang, and M.G.Mason, Appl. Phys. Lett. 70, 152 (1997)
- 41 T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, and M. Tsuchida, IEEE Transactions on Electron Devices ED-44, 1245 (1997)
- 42 玉虫文一 編, 理化学辞典 (岩波書店, 1977)
- 43 石井久夫, 関一彦, 表面 34, 621 (1997)
- 44 I. H. Campbell, J. D. Kress, R. L. Martin, and D. L. Smith, N. N. Barashkov, and J. P. Ferraris, Appl. Phys. Lett. 71, 3528 (1997)
- 45 T. Oguchi and M. Tamatani, J. Electrochem. Soc. 133, 841 (1986)
- 46 T. E. Feuchtwang, D. Paudyal, and W. Pong, Phys. Rev. B26, 1608 (1982)
- 47 森朋彦, 藤川久喜, 時任静士, 多賀康訓, 第45応用物理学関係連合講演会 講演予稿集, p1228 (1998)



有機EL素子の構造と特性に関する研究の進歩について述べる。有機EL素子の構造は、有機材料の特性と電圧降下の観点から、層構造が重要である。特に、電子注入層と空穴注入層の最適化が、素子の効率と寿命に大きく影響する。近年の研究では、新しい有機材料の開発と層構造の最適化が進められている。

有機EL素子の構造は、有機材料の特性と電圧降下の観点から、層構造が重要である。特に、電子注入層と空穴注入層の最適化が、素子の効率と寿命に大きく影響する。近年の研究では、新しい有機材料の開発と層構造の最適化が進められている。

### 4.1 有機EL素子の構造と特性

有機EL素子の構造は、有機材料の特性と電圧降下の観点から、層構造が重要である。特に、電子注入層と空穴注入層の最適化が、素子の効率と寿命に大きく影響する。近年の研究では、新しい有機材料の開発と層構造の最適化が進められている。



図4.1 有機EL素子の構造

有機EL素子の構造は、有機材料の特性と電圧降下の観点から、層構造が重要である。特に、電子注入層と空穴注入層の最適化が、素子の効率と寿命に大きく影響する。近年の研究では、新しい有機材料の開発と層構造の最適化が進められている。



## 第6章. アルカリ土類金属弗化物を電子注入層に用いた TPTE/Alq 有機 EL 素子

第5章では、ITO 透明電極と正孔輸送層界面、Al 電極と Alq 発光層界面の電気的な障壁高さを低下させ、正孔と電子の注入効率を改善できることを示した。その結果、正孔輸送層には、耐熱性に優れたトリフェニルアミンの 4 量体(TPTE)が正孔注入効率の観点からも最適であることが明らかになった。また、Al 電極は、有機 EL 素子の高信頼性・長寿命化のために、Mg 系の電極にかわり適用されていくと考えられる。この Al 電極と Alq 発光層界面に形成する電子注入層としてアルカリ土類金属の弗化物を用いることで従来の MgAg 電極より、電子注入効率を改善できることを明確にした。

以上の結果をもとに、本章では、アルカリ土類金属弗化物を電子注入層に用いた TPTE / Alq 有機 EL 素子の発光輝度-電流密度・印加電圧特性や発光輝度の駆動時間依存性などについて検討した。

### 6.1 有機 EL 素子の構造と作製方法

図 6. 1 に作製した有機 EL 素子の断面の模式図を示す。素子特性の比較のために、電子注入層が、LiF と MgAg 電極の従来型素子も作製した<sup>1,2</sup>。

有機 EL 素子の劣化要因のひとつに、大気中の酸素や水分がある。従って、有機膜の蒸着中の真空度をできるだけよくすること、有機膜成膜後に真空中でマスク交換して電極を形成すること、素子作製後、試料を大気にさらさずに乾燥した不活性ガス中での測定や封止ができることなどが素子特性向上に役立つと考えられる<sup>3</sup>。このような観点から、図 6. 2 に示すような構成の装置で有機 EL 素子を作製し、素子特性

を大気にさらさずに真空中を搬送し、乾燥窒素を封入したステンレスチャンパー中で測定した。

この装置は、試料交換室、成膜室、測定室の 3 室で構成されており、それぞれが、ターボ分子ポンプで真空排気され、 $3\sim 5\times 10^{-7}$ Torr に真空排気される。 $25\times 35\text{mm}^2$  の ITO 電極付きのガラス基板が、それぞれの真空チャンパー間をトランスファーロードで搬送できる。

成膜室には、有機蒸着源が 3 台と金属蒸着源が 2 台あり、有機膜と金属電極が連続で形成できる。

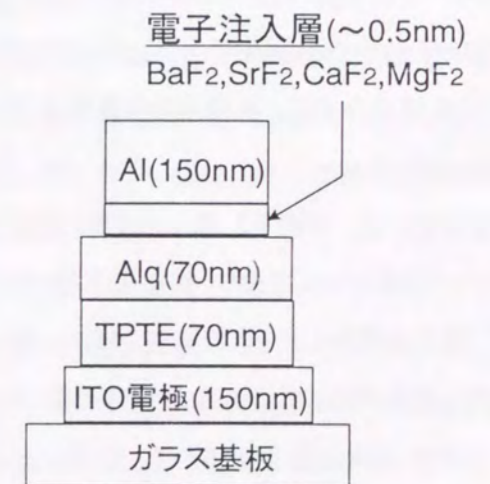


図 6. 1 有機 EL 素子の構造



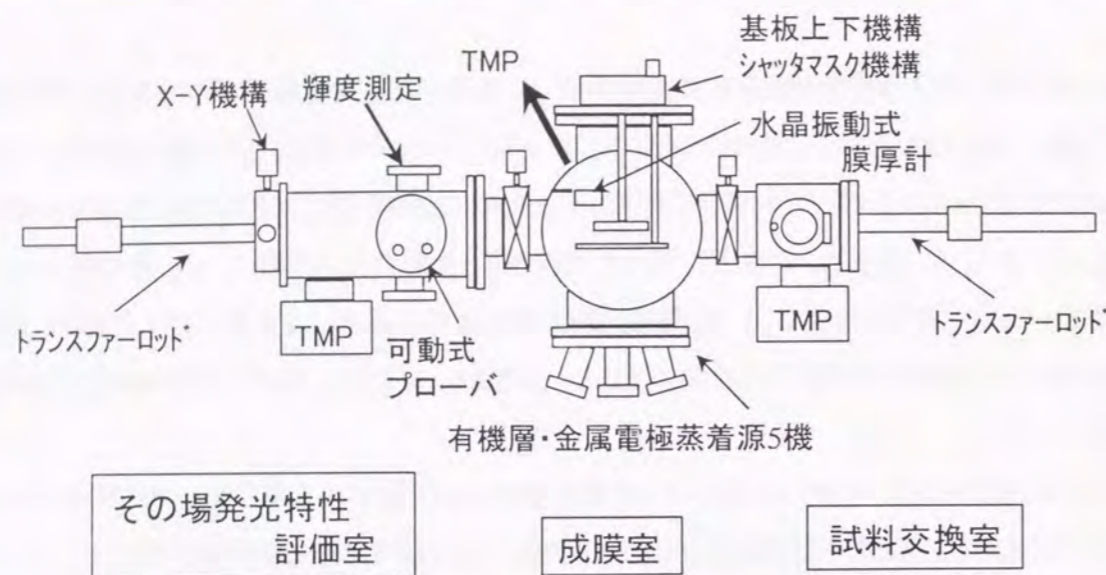


図 6.2 有機 EL 素子の作製・評価用装置の概略図

有機膜用の蒸着源には、カーボンやボロンナイトライド(BN)のルツボを使用し、W フィラメントやシーヒーターで加熱する機構になっている。また、金属やアルカリ金属やアルカリ土類金属の弗化物は、Wフィラメントの抵抗加熱方式となっている。膜厚は、水晶振動子式の膜厚モニターで制御している。連続成膜のために、有機用と金属電極用のマスクが真空中で回転導入機を用いて交換できる構造となっている。

測定室には、有機 EL 素子の ITO 電極と金属電極のパターンに合わせた間隔のスプリング式のプローバが備えられており、直線導入機で素子と接触させ、電圧を印加できる機構になっている。そして、電圧を印加したときの発光をビューポートを通して測定する。

試料交換室は、成膜室を高真空に保つために備えられており、成膜後、再度試料を搬送し、封止板と紫外線硬化樹脂を用いて、簡単な封止もできる構造となっている。

この装置を用いて、以下に示す工程で素子を作製した。パターンニングした ITO 付きガラス基板を基板として用いた。パターンニングのレジストの残さを完全に除去するために、洗浄前に UV オゾン処理を実施する。その後、セミコクリーン 23(フルウチ化学製)、純水、アセトン、エチルアルコール、イソプロアルコールの超音波洗浄を実施した。100°Cのオープン中で乾燥させた後、成膜直前に再度 UV オゾン処理を行い、予備排気室に導入する。10<sup>-6</sup>Torr 以下に真空排気した後、試料を成膜室に搬送した。

ITO 透明電極上に、正孔輸送層としてトリフェニルアミンの4量体(TPTE)を 60-70nm、発光層とし

てアルミキノリノール錯体(Alq)を 60-70nm 真空蒸着した。マスク交換したあと、電子注入層としてアルカリ土類金属の弗化物を 0.5-1.0nm、陰極として Al を 150nm 連続に蒸着した。比較のために、電子注入層にアルカリ金属の弗化物である LiF(0.5nm)を用いた素子と陰極に MgAg(体積比 9:1、膜厚 180nm)を用いた素子も作製した。表 6.1 に、有機膜、電子注入層、Al 電極の蒸着条件を示す。

表 6.1 有機膜、電子注入層、Al 電極の蒸着条件

有機層	電子注入層	Al電極
方法:カーボンルツボ	方法:Wフィラメント	方法:BNルツボ
真空度:5 × 10 <sup>-5</sup> Pa以下	材料:MgF <sub>2</sub> ,CaF <sub>2</sub> ,SrF <sub>2</sub> ,BaF <sub>2</sub>	真空度:3 × 10 <sup>-4</sup> Pa以下
蒸着速度:2-4nm/min	真空度:5 × 10 <sup>-5</sup> Pa以下	蒸着速度:5-15nm/min
膜厚:70nm	蒸着速度:2-3nm/min	膜厚:150nm
	膜厚:0.5nm	

成膜後、試料を測定室に真空中を搬送したあと、乾燥窒素をチャンバー中に封入し、スプリング式のプローブを接触させ素子特性を測定した。素子に定電流駆動しながら、その時の発光輝度と電圧を測定した。発光輝度は、ミノルタの輝度計 LS-110 で、ビューイングポートを通して測定した。ビューイングポートでの損失が約 25%あるが、測定値を補正していない。なお、素子の発光面積は、3 × 3 mm<sup>2</sup>である。

## 6.2 アルカリ土類金属弗化物を電子注入層に用いた有機 EL 素子

図 6.3 に電子注入層にアルカリ土類金属の弗化物を用い、陰極に Al を用いた素子の発光輝度-印加電圧特性を示す。比較のために、陰極に LiF(0.5nm) / Al(150nm) と MgAg(180nm) を用いた素子の特性も示す。

この発光輝度-印加電圧特性は、発光輝度が注入電流密度にほぼ比例した関係にあるため、第 5 章に示した電流密度-印加電圧特性と同じ傾向にある。アルカリ土類金属の弗化物を用いた素子の発光開始電圧(輝度が 0.1cd/cm<sup>2</sup>)は、3.2~3.8V の範囲である。これは、LiF の素子の 2.5V には、及ばないものの、従来の MgAg 電極の 4.5V に比べると 1V 程度低い。アルカリ土類金属の弗化物を電子注入層に用いることで、十分発光開始電圧の低い有機 EL 素子が構成できる。



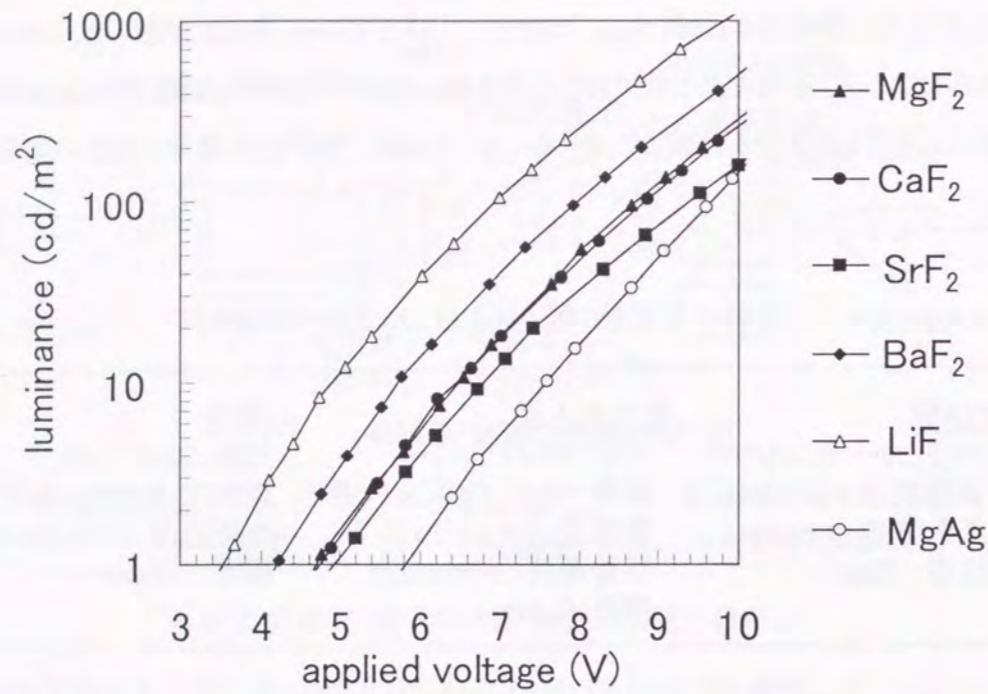


図 6.3 アルカリ土類金属弗化物を用いた有機 EL 素子の発光輝度-印加電圧特性

図 6.4, 図 6.5, 図 6.6 に電子流入層にアルカリ土類金属の弗化物を用いた素子の注入電流密度-輝度特性、注入電流密度-電圧を考慮しない効率 (cd/A)、注入電流密度-視感効率 (パワー効率) 特性を示す。

図 6.4 に示すように、それぞれの有機 EL 素子の輝度は、注入電流密度に比例している。アルカリ土類金属の弗化物を用いた素子では、同一電流での発光輝度は、LiF の素子に比べて高く、従来の MgAg 電極の素子に比べると非常に高い。

図 6.5 に示すように、注入電流密度が低い領域 ( $10\text{mA}/\text{cm}^2$  以下) では、注入電流密度が低いほど電圧を考慮しない効率 (cd/A) が低下している傾向がある。電圧を考慮しない効率は、注入電流に依存せず一定のはずであるが、素子作製時の微小なパーティクルなどのために発光に寄与しない漏れ電流があるためと考えられる。漏れ電流が無視できる注入電流密度が  $10\text{mA}/\text{cm}^2$  以上の領域での効率を比較してみると、電子注入層にアルカリ土類金属の弗化物を用いた素子では、LiF や従来の MgAg 電極を用いた素子と比べて、良好な特性を有する。

また、図 6.6 に示すように、視感発光効率 (電圧を考慮したパワー効率) においても、アルカリ土類金属の弗化物を用いた素子では、LiF を用いた素子よりやや低下するものの、MgAg 金属電極を用いた素子より発光効率が高い。これは、アルカリ土類金属の弗化物を用いた場合、LiF と比べて、1V 程度発光開始電圧が高いためである。

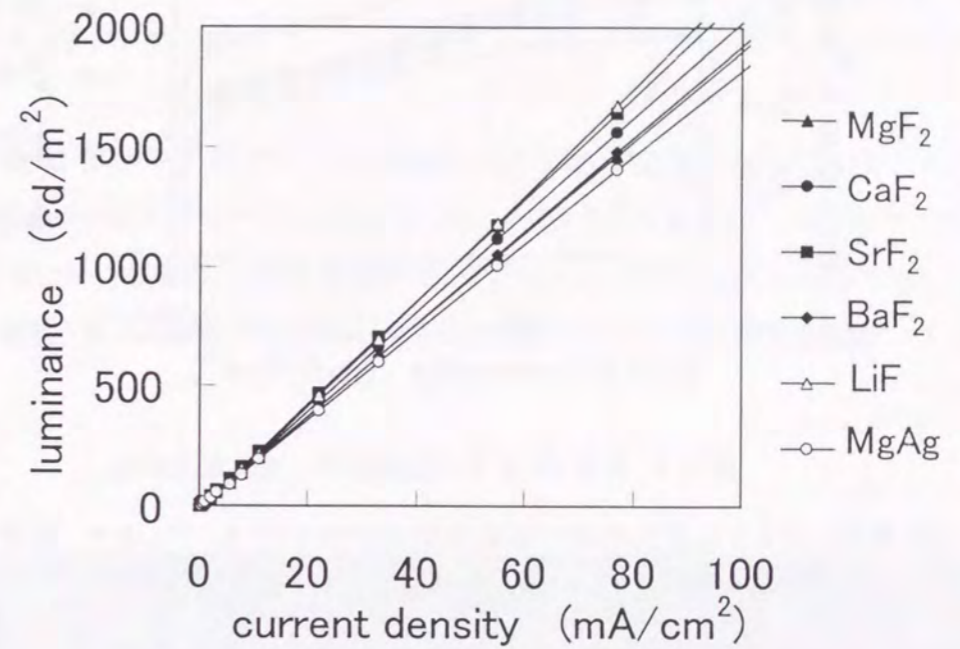


図 6.4 有機 EL 素子の発光輝度-注入電流密度特性

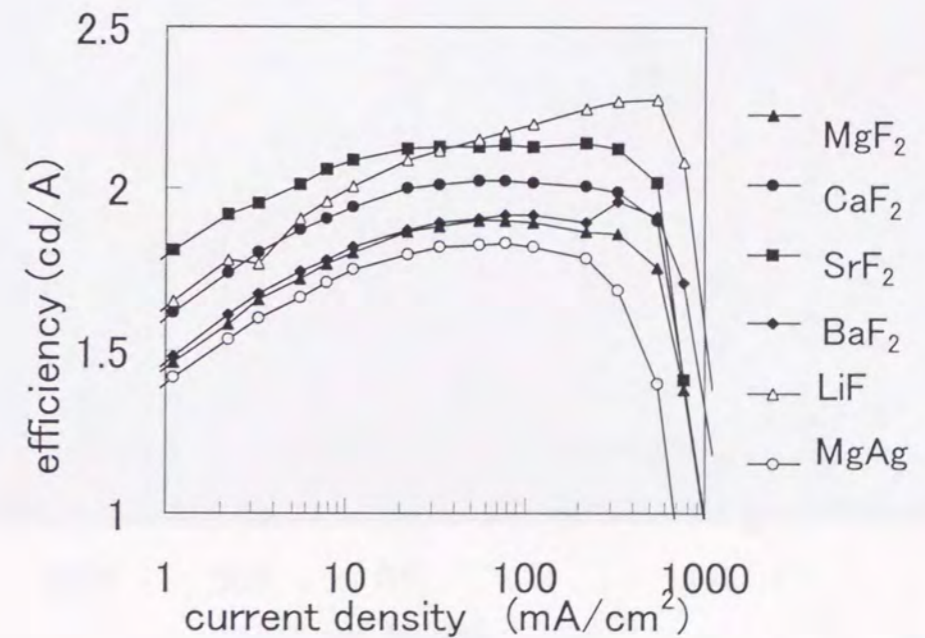


図 6.5 有機 EL 素子の発光効率-注入電流密度特性



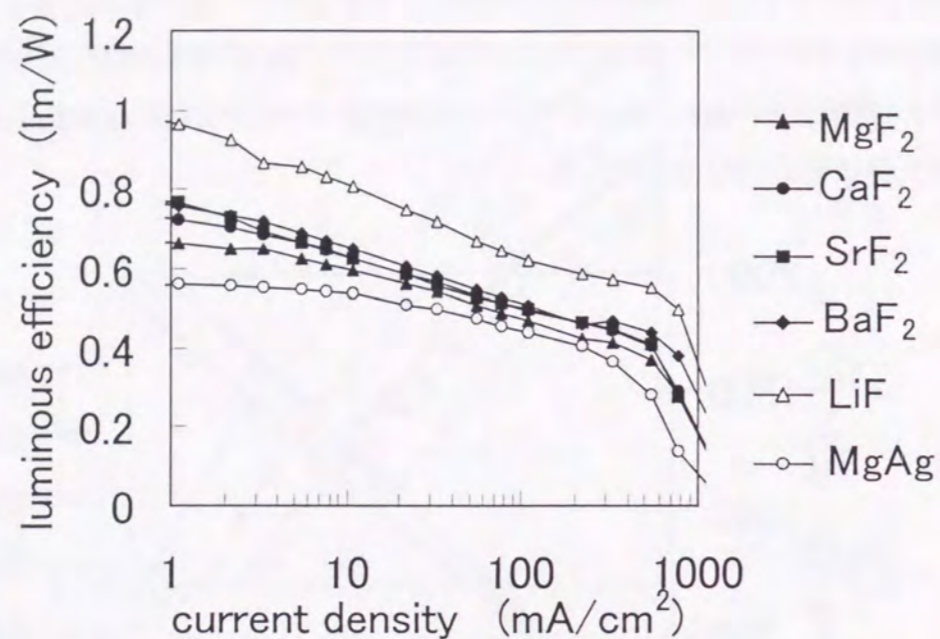


図 6.6 有機 EL 素子の視感効率-注入電流特性

素子を連続駆動したときの発光輝度の駆動時間依存性を図 6.7 に示す。窒素中で、直流  $11\text{mA}/\text{cm}^2$  の条件で、発光輝度の連続駆動時間依存性を測定した。アルカリ土類金属弗化物の中で、最も初期特性に優れた  $\text{BaF}_2$  を用いた素子の特性を示す。 $\text{BaF}_2$  を用いた素子では、 $\text{MgAg}$  電

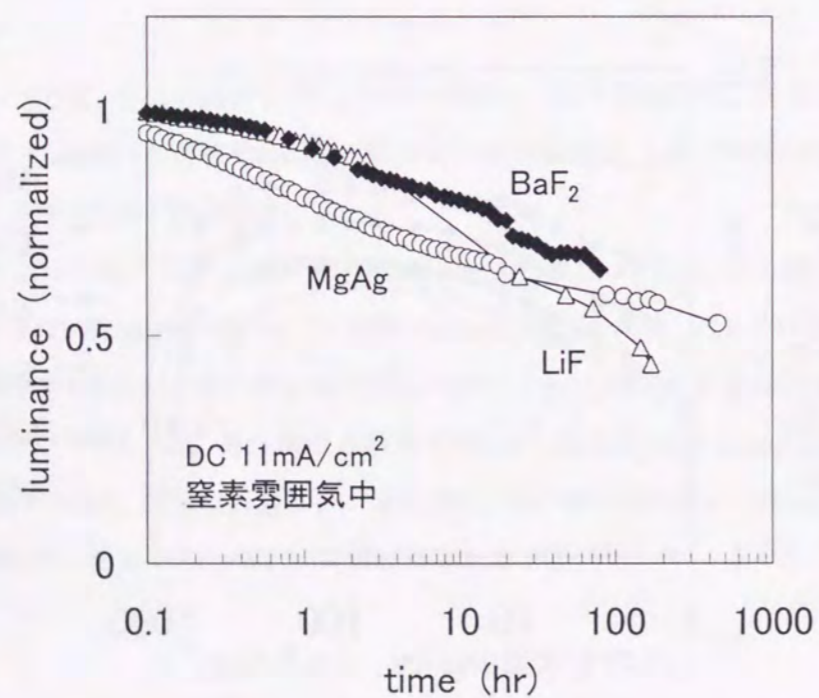


図 6.7 有機 EL 素子の発光輝度の駆動時間依存性

極より、素子の輝度低下が少ない。また、初期特性として非常に優れた特性を示す電子注入層に  $\text{LiF}$  を用いた素子の場合、数時間レベルでの発光輝度の低下は、少ないが、100 時間程度の駆動で急激な輝度低下がみられる。これに対して、 $\text{BaF}_2$  を用いた素子では、このような急激に輝度が低下する現象がなく、発光輝度の駆動時間に対する低下が緩やかである。これは、 $\text{BaF}_2$  の水分に対する安定性が  $\text{LiF}$  より優れていることに対応していると考えられ、アルカリ土類金属弗化物が電子注入層としての効果を示している。

試作した有機 EL 素子のドットパターンを例を図 6.8 に示す。発光層にキナクリドドープの  $\text{Alq}$  を用いることで緑色を、ルブレンドープの  $\text{Alq}$  を用いることで黄色の発光を得ている。図のパターンは、金属マスクを用いて ITO 電極と金属電極を形成しており、ドットの大きさは、 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$  である。また、駆動は、9V の電池を用いており、可変抵抗で電圧値を調節することで発光輝度を調整している。

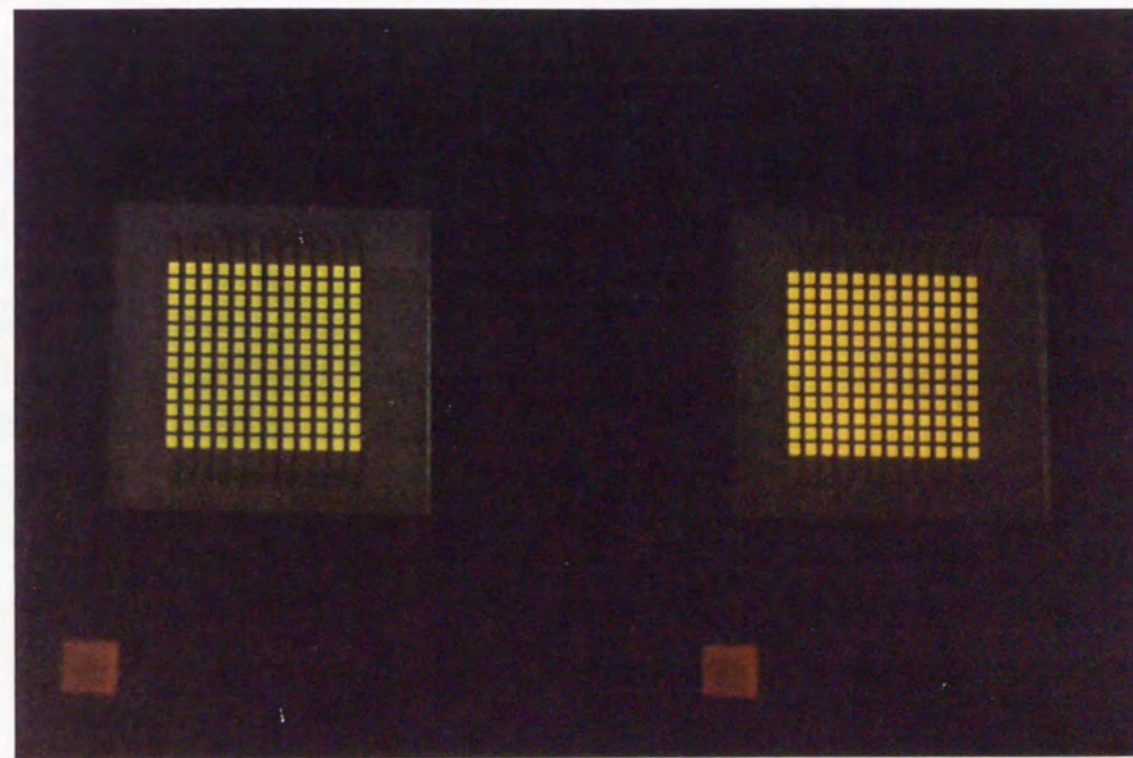


図 6.8 有機 EL 素子の発光



### 6.3 結言

Al 電極を陰極に用い、電子注入層にアルカリ土類金属の弗化(MgF<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>)を用いたトリフェニルアミンの4量体(TPTE)/Alqの有機EL素子を作製し、素子特性を評価した。

(1) アルカリ土類金属の弗化物を電子注入層に用いた素子の発光輝度の立ち上がり電圧は、アルカリ金属の化物であるLiFに比べてやや高いものの、MgAg電極を用いた素子より低かった。また、量子効率と発光効率に関しても、LiFと同等かやや劣るが、MgAg電極より優れた特性を示した。

(2) 発光輝度の経時変化においても、アルカリ土類金属の弗化物を用いた素子は、LiFやMgAg電極を用いた素子より、優れた特性を示した。

(3) アルカリ土類金属弗化物を電子注入層に用いたTPTE/Alq構造の小型マトリックスタイプの素子を作製し、有機EL素子の高性能化に正孔や電子注入効率の改善が重要であることを確認した。

### 参考文献

<sup>1</sup> L.S.Hung, C.W.Tang, and M.G.Mason, Appl. Phys. Lett. 70, 152 (1997)

<sup>2</sup> T. Wakimoto, Y. Fukuda, K. Nagayama, A. Yokoi, H. Nakada, and M. Tsuchida, IEEE Transactions on Electron Devices ED-44, 1245 (1997)

<sup>3</sup> 応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会, 第6会講習会(1997年)有機EL素子の基礎から実用化技術まで, pp.147-154



## 第7章. 総括

本論文は、絶縁膜の高耐圧化を検討し、高性能の無機 EL 素子を作製するための ITO 電極上への高性能絶縁膜の作製技術を確立すること、並びに、ITO 透明電極/有機膜、金属電極/有機膜でのキャリア注入を解析することでキャリア注入効率の高い電極を新規に提案し、EL 素子の高性能化を試みた。主要な結論を以下にまとめる。

第2章では、高誘電率絶縁膜のひとつである  $Ta_2O_5$  膜を、高周波マグネトロンスパッタ法で作製し、その電気的特性を評価することで、作製条件と膜特性・物性の関係を調べた。ここでの検討では、膜の特性を議論するために、Si 基板を用いた。その結果を以下にまとめる。

- (1) 絶縁特性に大きな影響を与える酸素欠陥、不純物である残留ガス成分の膜中への取り込みについて、酸素分圧、堆積速度の観点から調べた。酸素分圧が 30%以上の条件では、膜中に十分酸素が取り込まれ、堆積速度が遅いと残留ガス中の不純物の取り込み量が多くなることを示した。堆積速度は、一般的な酸化物薄膜の成膜と同じように、酸素分圧が上がるほど遅くなるため、酸素欠陥の減少と不純物の取り込みはトレードオフの関係にあり、最適な酸素分圧(30%)が存在した。
- (2) ターゲットに投入する高周波電力は、本研究で使用したスパッタ装置の堆積速度の範囲が、高々 5nm/min と遅いため、投入できる最大の 500W 印加時の特性が最も優れていた。また、膜密度、膜のマイクロ構造は、基板温度に大きく依存する。絶縁特性は、基板加熱しない室温から 300°C までは、絶縁特性が向上する。しかし、300°C を超えると微小な結晶粒が成長し、粒界に沿った漏れ電流が急激に増加した。このため、300°C 付近での条件で最も絶縁特性が良好であった。
- (3) 成膜条件の最適化により、マイクロ構造がほとんど観察されないほど緻密であり、O/Ta 比が 2.5 の化学量論組成比に一致した膜を形成し、絶縁破壊電界強度と誘電率の積で表される性能指数の高い  $Ta_2O_5$  膜を作製した。

第3章では、無機 EL 素子への応用を目的として、ITO 電極への  $Ta_2O_5$  膜の作製における絶縁特性の低下について指摘し、ITO 電極と  $Ta_2O_5$  膜との界面での原子レベルの安定性と絶縁特性の関係について検討した。その結果を以下にまとめる。

- (1) スパッタ法の低温成膜の利点を活かすため、酸化物添加という手法で  $Ta_2O_5$  膜の高絶縁耐圧



化を検討した。その結果、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{WO}_3$ を添加することにより、従来から問題であった漏れ電流を低減化することができた。3,4 価の元素の中で、イオン半径が Ta イオンに近いものを添加することで、絶縁耐圧が向上した。酸素欠陥や Ta-Ox ボイドにより生じた Ta のダングリングボンドが、Ta のサイトに置換した 3,4 価の元素によって減少し、電荷補償がなされたために、絶縁特性が向上したと考えられる。このなかで、 $\text{SnO}_2$ を添加したものは、ITO 電極上でも優れた絶縁耐圧を示した。また、Sn 量の最適値は、数 at.%~40at.%であり、プロセスマージンが広い。

- (2) TaSnO 膜が  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  膜に比べて、ITO 電極上で優れた絶縁耐圧を有することの要因を探るために、TaSnO/ITO、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /ITO 試料の漏れ電流の温度依存性を測定し、電極/絶縁膜界面の障壁高さや電気伝導機構を調べた。その結果、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /ITO 試料では、接合障壁高さが、0.27eV と低く、トラップの多い絶縁膜の特徴である Poole-Frenkel 型の伝導が支配的であった。これに対して、TaSnO/ITO 試料では、障壁高さが、1.5eV と高く、熱酸化  $\text{SiO}_2$  などと同じ Fowler-Nordheim 型の伝導であることが明らかになった。
- (3) 絶縁膜/電極界面の断面 TEM の観察結果から、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /ITO と TaSnO/ITO 界面は、非晶質の  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、TaSnO と結晶質の ITO の積層であり、TaSnO/ITO 界面では、結晶質の ITO の上に遷移層を介することなく、非晶質の TaSnO が形成されている。これに対して、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /ITO 界面では、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  と ITO 界面に、ITO の格子間隔が広く、乱れたような界面層が数 nm の領域であることがわかった。ここで、乱れた層のある  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ /ITO 界面の障壁高さの値は、界面の急峻な TaSnO/ITO の値より非常に小さくなっている。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  に添加した  $\text{SnO}_2$  によって、酸素欠陥や Ta-Ox ボイドが減少することで緻密化し、ITO 中の In などの拡散が防止されると推測される。その結果、TaSnO/ITO 界面では、急峻な界面が形成され、電気的な障壁高さが高くなり、高絶縁性を有するものと考えられる。

第 4 章では、TaSnO 膜を用いた無機 EL 素子を作製し、初期特性と耐久性について検討した。その結果を以下にまとめる。

- (1) TaSnO 膜を絶縁層に用いた EL 素子では、従来の TaAlO 系の絶縁膜を用いるよりも、駆動電圧を 50V 程度低減することができ、絶縁膜に蓄積される電荷量が増加したことから、発光輝度も 40% 程度向上した。TaSnO 膜を用いた素子の完全破壊電圧は、最初 400V であり、1000 時間連続駆動後も 380V とほとんど変化しなかった。耐久性の高い無機 EL 素子が実現した。
- (2) 現在のところ、トヨタ製ビスタにセンターメータの無機 EL パネルの絶縁膜として、本研究で開発された TaSnO 膜が採用されている。

第 5 章では、まず、新規な正孔輸送材料であるトリフェニルアミンの多量体のイオン化ポテンシャルを測定した。その結果を以下にまとめる。

- (1) 新規に合成されたトリフェニルアミンの 3, 4, 5 量体のイオン化ポテンシャルは、どれも 4.9~5.0eV 程度であった。従来の 2 量体の TPD のイオン化ポテンシャルは、5.4eV であり、ITO 電極は、4.9eV であった。これから、正孔の障壁高さは、ITO/TPD 界面より、ITO/トリフェニルアミンの 3,4,5 量体界面の方が低いことが推測された。
- (3) トリフェニルアミンの多量体を用いた素子の電流密度-印加電圧特性から算出した正孔の障壁高さは、イオン化ポテンシャルから推測した値と定性的に一致した。キャリアの注入特性を解析する上で、イオン化ポテンシャルの評価が有用であることが示された。また、トリフェニルアミンの 3, 4, 5 量体は、ガラス転移温度が TPD より高いばかりでなく、ITO 電極からの注入効率が向上することが明らかになった。3, 4, 5 量体の中では、ガラス転移温度が高く、成膜が容易である 4 量体が、正孔輸送層として最適であることを明らかにした。

次に、Al 電極を陰極に使い、電子注入層にアルカリ土類金属の弗化物( $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{SrF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ )を用いた EL 素子を作製し、印加電圧-注入電流特性を測定した。その結果、以下のことが明らかになった。

- (4) アルカリ土類金属の弗化物を電子注入層に用いた素子の注入電流の立ち上がり電圧は、アルカリ金属弗化物である LiF に比べてやや高いものの、MgAg 電極を用いた素子より低かった。電子注入層として、アルカリ土類金属の弗化物が優れていることが明らかになった。
- (5) 電子注入層として弗化物を用いた場合、金属イオンの電気陰性度が小さいほど電流注入の閾値電圧が低下した。これは、Al と Alq 界面の電気的な障壁高さが低くなったためであり、有機 EL 素子への電子注入効率を改善するためには、Al 電極と Alq 層界面の電気的な障壁高さを低くしなければならないことが明らかになった。また、電子注入層の金属イオンの電気陰性度は、Al 陰極から Alq 発光層への電子の注入効率を変化させる Al 陰極と Alq 発光層の界面の電子状態を決めるパラメータの一つであるとの知見も得た。

第 6 章では、電子注入層にアルカリ土類金属の弗化物とトリフェニルアミンの 4 量体(TPTE)を用いた有機 EL 素子を作製し、素子特性を評価した。

- (1) アルカリ土類金属の弗化物を電子注入層に用いた素子の発光開始電圧は、アルカリ金属の弗化物である LiF に比べてやや高いものの、MgAg 電極を用いた素子より低かった。また、効率と視感効率に関しては、LiF と同等の特性を示した。さらに、発光輝度の経時変化においては、ア



ルカリ土類金属の弗化物を用いた素子は、LiF や MgAg 電極を用いた素子より、優れた特性を示した。

- (2) アルカリ土類金属弗化物を電子注入層に用いた TPTE/Alq 構造の小型マトリックスタイプの素子を作製し、有機 EL 素子の高性能化に正孔や電子注入効率の改善が重要であることを確認した。

## 謝辞

本研究を遂行しまとめるにあたり、終始暖かいご配慮とご指導を賜りました大阪大学大学院基礎工学研究科 奥山雅則教授に深く感謝の意を表します。また、本研究をまとめるにあたり、ご意見ご指導を賜りました大阪大学大学院基礎工学研究科 岡本博明教授、大阪大学有機光工学研究センター 松村道雄教授、大阪大学大学院基礎工学研究科 野田実助教授に深く感謝の意を表します。

本研究は、株式会社豊田中央研究所において実施されたものであり、本研究の機会を与えて頂くとともに、終始ご高配をいただいた、上垣外修己代表取締役所長、高橋理一取締役副所長に厚く御礼申し上げます。

本研究を進める上で終始懇切丁寧なご指導と激励を頂き、また研究の方向を示して頂いた株式会社豊田中央研究所 多賀康訓理事に深く感謝致します。

研究遂行にあたり暖かいご指導、ご助言を賜りました大阪大学基礎工学部の浜川圭弘教授(現立命館大学)、直接のご指導を頂きました株式会社日立マクセルの深尾隆三博士に感謝の意を表します。

研究を遂行するにあたり、無機 EL 素子に関する数々の有益なご助言とご協力をいただきました株式会社デンソー ディスプレイ事業部 服部正事業部長、伊藤信衛部長、服部有課長、井ノ口和宏氏、内田智也氏に心から感謝の意を表します。

本研究を理解し、終始ご指導と激励を頂いた株式会社豊田中央研究所 第1特別研究室 大脇健史主任研究員、時任静士主任研究員、石井昌彦研究員、鈴木基史研究員、材料3部 田中洋充研究員、デバイス部 坂田二郎主任研究員、山下勝次主任技師に深く感謝致します。

本研究における共同研究者であり、実験にご協力頂き、貴重なご意見を頂きました デバイス部 野田浩司副技師、第1特別研究室 佐藤敏一副研究員に深く感謝の意を表します。

さらに、本研究を遂行するにあたり、様々なご助言、討論および協力を頂いた第1特別研究室の皆様へ謝意を表します。また、薄膜の分析において協力および討論していただいた分析・計測部、真空装置や評価装置の作製に協力していただいた開発部の皆様に感謝致します。



## 研究業績目録

### A. 学術誌発表論文

1. "Effects of additive elements on electrical properties of tantalum oxide films",  
H. Fujikawa and Y. Taga, Journal of Applied Physics 75, 2538 (1994)
2. "Electrical properties of Ta-Sn-O films on indium tin oxide electrodes",  
H. Fujikawa, K. Noda, S. Tokito, and Y. Taga, Applied Physics Letters 70, 270 (1997)
3. "Electrical properties of Ta-Sn-O films on indium tin oxide electrodes",  
H. Fujikawa, K. Noda, S. Tokito, and Y. Taga, Applied Surface Science 113/114, 714 (1997)
4. "Interfacial Stability Between Ta-Sn-O Films and Indium Tin Oxide Electrodes",  
T. Satoh, H. Fujikawa, M. Ishii, T. Ohwaki, and Y. Taga, Jpn. J. Appl. Phys. 36, L1699 (1997)
5. "Energy Structures of Triphenylamine Oligomers",  
H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, Synthetic Metals 91/1-3, 161 (1997)
6. "Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系高誘電率絶縁膜の作製"  
藤川久喜, 野田浩司, 多賀康訓, 豊田中央研究所 R&Dレビュー 30,13 (1995)
7. "Formation of stacked insulation films on rough metal surfaces",  
H. Fujikawa, K. Yamashita, and Y. Taga, Materials Chemistry and Physics 35, 11 (1993)
8. "High-Brightness Low-Driving-Voltage Green Color Thin-Film Electroluminescence Devices",  
R. Fukao, H. Fujikawa, and Y. Hamakawa, Applied Surface Science 33/34, 1229 (1988)
9. "Improvement of Luminous Efficiency in ZnS:Tb,F Thin-Film Electroluminescent Devices Using Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> and Silicon Nitride as Carrier Accelerating Buffer Layers",  
R. Fukao, H. Fujikawa, and Y. Hamakawa, Jpn. J. Appl. Phys. 28, 2446 (1989)
10. "Tunable Color Electroluminescent Cells",  
Y. Hamakawa, R. Fukao, and H. Fujikawa, OPTOELECTRONICS-Devices and technologies 3, 31 (1988)

### B. 国際会議発表論文

1. "Effects of Additive Elements on Electrical Properties of Tantalum Oxide Films",  
H. Fujikawa and Y. Taga, Materials Research Society Symposium Proceedings 378, 1025 (1995)
2. "Electrical properties of Ta-Sn-O films on indium tin oxide electrodes",  
H. Fujikawa, K. Noda, S. Tokito, and Y. Taga, Eighth International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-8), Osaka, Japan, July 1-5, 1996, Abstracts, p169
3. "Energy Structures of Triphenylamine Oligomers",

H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga, International Conference on Electroluminescence of Molecular Materials and Related Phenomina, Kitakyusyu, Fukuoka, Japan, May 21-24 (1997) Abstracts, p84

4. "Preparation of Stacked Insulation Films on Rough Metal Surfaces",  
H. Fujikawa, K. Yamashita, and Y. Taga, International Symposium on Intelligent Design and Synthesis of Electronic Material Systems (IDSEMS '92), Osaka, Japan, Nov 4-6, 1992 Abstracts, p135
5. "High Brightness Low-Driving-Voltage ZnS:TbF<sub>3</sub> Thin Film Electroluminescent Devices",  
R. Fukao, H. Fujikawa, T. Deguchi, and Y. Hamakawa, Abstract of 172nd Meeting of Electrochemical Society, No. 1235, 1719 (1987)
6. "High-Luminance ZnS:Sm,F Thin-Film Electroluminescent Devices Using Ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> Thin Film",  
R. Fukao, H. Fujikawa, M. Nakamura, Y. Hamakawa, and S. Ibuki, Proc. 4th International Workshop on Electroluminescence (1989) p.164
7. "Tunable Color Electroluminescence Display Operated by Pulse Code Modulation",  
Y. Hamakawa, H. Fujikawa, M. Nakamura, T. Deguchi, and R. Fukao, Proc. 4th International Workshop on Electroluminescence (1989) p.286

### C. 国内研究会等発表

1. 「緑色薄膜EL素子の高輝度, 低電圧駆動化」  
藤川久喜, 深尾隆三, 浜川圭弘, 電子情報通信学会技術研究会 (大阪) EID87-85, 1 (1988)
2. 「薄膜EL素子の低しきい電圧化および高輝度化」  
深尾隆三, 藤川久喜, 中村雅一, 浜川圭弘, 伊吹順章, 日本学術振興会光電相互変換第 125 委員会 第 126 会研究会 (大阪) 13 (1988)
3. 「チューナブルカラーEL素子」  
浜川圭弘, 深尾隆三, 出口哲志, 藤川久喜, 昭和62年電気関係学会関西支部連合大会 (大阪) (1987)



