

OLEDデバイス向け 低ダメージスパッタプロセスの開発

松崎淳介*¹・磯部辰徳*¹

Development of Low Damage Sputtering Process for OLED Devices

Junsuke MATSUZAKI*¹, Tatsunori ISOBE*¹

*¹Institute of Advanced Technology, ULVAC, Inc., 2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253-8543, Japan

Organic Light Emitting Diode (OLED) devices are applied to various displays such as smartphones, monitors, and TVs, but it is necessary to improve the cost and lifetime performance of the display. Top emission type OLEDs have high light extraction efficiency, but higher transmission and lower resistance cathode electrodes are required, so we have developed a low damage sputtering process for OLED devices.

ULVAC's sputtering process concepts for OLED devices are "Low damage", "Low temperature" and "Low particles". The sputtering process with high temperature and lots of particles is not only reduces device performance, but also reduces mass production yields.

In this paper, we analyzed the sputtering damage factor related to device performance and established a sputtering process that can reduce the damage factor. The drive voltage and efficiency of the OLED device using the low damage sputtering process was the same as that of the reference vapor deposition device, and the lifetime was more than 20% higher.

1. はじめに

有機発光ダイオード (Organic Light Emitting Diode, OLED) はスマートフォンやモニターなどの中小型ディスプレイだけでなく、高精細でフレキシブルな特性を活かしてテレビやサイネージ、近年ではウォールなどの大型ディスプレイ技術としても多く活用されている。

1987年にC. W. TangとS. A. Vanslykeにより報告された¹⁾ OLEDデバイスは、酸化インジウムスズ (Indium Tin Oxide, ITO) 基板上にホール輸送層であるジアミンと電子輸送兼発光層のトリス (8-キノリノラト) アルミニウム (Tris(8-hydroxyquinolino) aluminum, Alq₃) と呼ばれる有機物、さらにカソード電極としてMgAgを順に真空蒸着により形成した素子である。この素子は5V以下の低電圧で駆動し、高い電流効率と輝度を100 nmオーダーという薄膜において実現させたことを皮切りにOLED開発は活発化した。

その後のOLED開発では、OLEDデバイスを構成する機能性を分離²⁾して、より高効率なデバイス性能を求めて発光材料、機能膜の開発が進んだ。発光材料においては、光の三原色である赤色と緑色に比べて、性

能や寿命で課題の大きい青色の発光材料を出光興産が開発した³⁾ことでOLEDディスプレイの可能性を示した。

有機材料が励起されて25%が一重項状態、75%が三重項状態となり、基底状態に戻る時に生じる光をそれぞれ蛍光、燐光と言う。燐光は高い発光効率を得ることが可能⁴⁾だが、イリジウムや白金などのレアメタルを用いるためコストに対してデメリットである。しかし、近年ではレアメタルを用いずに高いエネルギーの変換効率を得るため熱活性化遅延蛍光 (Thermally Activated Delayed Fluorescent, TADF)⁵⁾を応用した材料やTADFをさらに応用した技術⁶⁾などさらなる材料開発による性能改善が熾烈を極めていく。

低分子有機材料を蒸着プロセスによって形成する技術が先行したが、追って高分子有機材料を溶液に溶かして必要な領域へ塗布・印刷する形成技術も後続し、今日においては多種多様な分野で高性能なOLEDディスプレイが欠かせない技術となった。

当社は、フラットパネルディスプレイ (Flat Panel Display, FPD) 分野のスパッタリング製造装置において高いシェアを誇っており、今後大型化・高性能化・低コスト化の一途をたどると予測されるOLEDへ適用可能なスパッタリング技術を開発する。

*¹ (株)アルバック 先進技術研究所
(〒253-8543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500)

2. OLED技術

2.1 OLEDディスプレイ

Table 1はOLEDと液晶ディスプレイ（Liquid Crystal Display, LCD）を項目別に比較した表である。OLEDは自発光型のディスプレイであるためLCDのようにバックライトユニットを必要としない。従って、LCDに比べて高いコントラストと薄型で軽量かつフレキシブルなデバイスに適用可能な利点を有する。現在では、フォルダブルやローラブルなOLEDディスプレイが市場をにぎわしている。しかし、コストや寿命はLCDに

Table 1 Comparison List of OLED and LCD Display

Items	OLED	LCD
Luminance	○	○
Contrast	◎	○
Response	○	△
Power consumption	△~○	○
Flexibility(Thin film)	○	×
Lifetime	△	○
Cost	△	◎

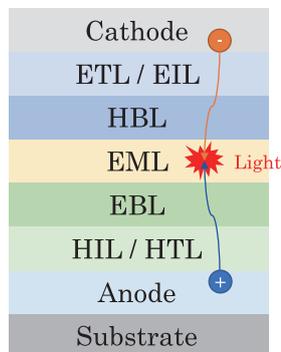


Fig.1 Configuration of Typical OLED Device

比べると劣っており、さらなる用途やシェアの拡大のためには改善が必要である。

2.2 OLEDの構造

Fig.1に代表的なOLEDのデバイス構造を示す。アノード電極からホールを、カソード電極から電子を注入して発光層（Emissive Layer, EML）でホールと電子が再結合する際に光が放出される。その際、より効率的にホールや電子を注入して再結合させるために、機能膜としてホール注入層（Hall Injection Layer, HIL）、ホール輸送層（Hall Transport Layer, HTL）、電子ブロック層（Electron Blocking Layer, EBL）、ホールブロック層（Hall Blocking Layer, HBL）、電子注入層（Electron Injection Layer, EIL）、電子輸送層（Electron Transport Layer, ETL）などが必要に応じて割り当てられる。

Fig.2は(a) トップエミッションおよび(b) ボトムエミッション方式のOLEDデバイスを表している。光を薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor, TFT）回路側へ取り出すボトムエミッション方式は、TFT回路によって制限されているため開口率が必然的に小さくなる。一方で、トップエミッション方式は、光を遮るものが無いため、光の取り出し効率が高く、少ない消費電力で長寿命化が可能となるため有利である。

さらに、高田等に報告された⁷⁾ 微小共振を利用したOLEDデバイスによって、より純粋なRed, Green, Blue（RGB）の色や強い強度の発光を得ることが可能となった。さらに強い共振効果を得るために、電極間の光学設計をRGBそれぞれ最適化することも可能である。

2.3 OLEDの製造方法

現状、OLEDデバイスの製造方法は、Fig.3に示すように主に2つに分類される。

まず、Fig.3(a)に示すのは、スマートフォンや中小型モニターに多く用いられるRGBの塗分け方式で作製

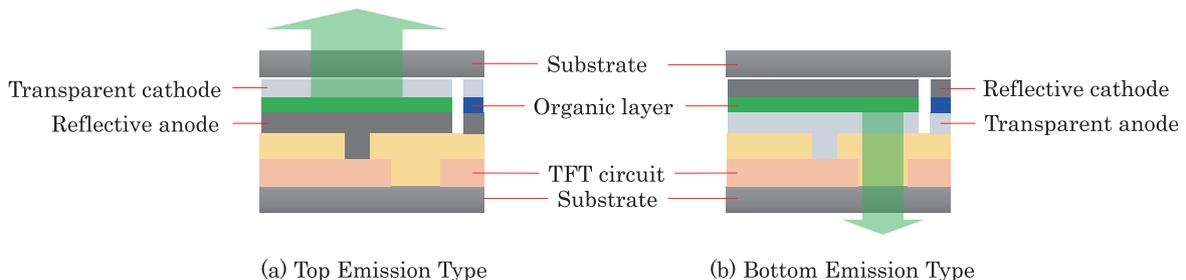
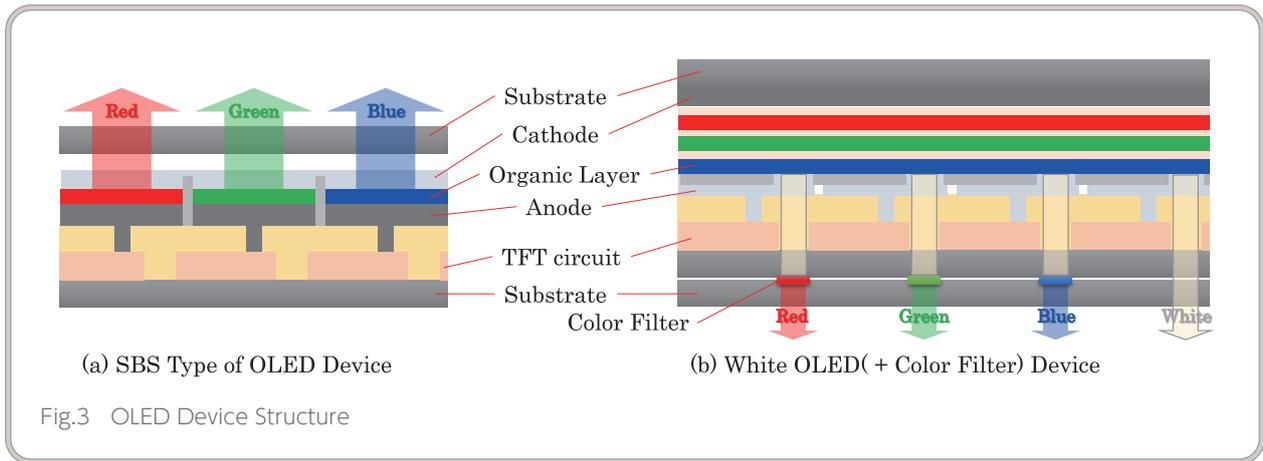


Fig.2 Top and Bottom Emission Type OLED Devices



されたOLEDデバイスであり、サイド・バイ・サイド (Side by Side, SBS) 方式とも呼ばれる。RGBはそれぞれ蒸着や印刷技術を用いて個別に形成される。蒸着のSBS OLEDの場合、基板への堆積領域を限定するために、微細な穴が精密に配列された極薄のメタルマスクを用いる。高解像度なディスプレイの形成技術として確立されているが、精密なマスクの製作が必要であり、マスクと基板を高精度にアライメントする技術が求められる。一方で、印刷技術を用いたSBS OLEDの場合、大気環境下において印刷を行うため、高価な真空設備を必要とせず、大型化にも有利と考えられる。理論的には必要な有機材料のみを基板上へ堆積させることが可能となり、材料の使用効率が向上する。しかし、極微量の有機材料が溶けた溶液を印刷ヘッドにより制御して精度良く滴下して、均一に乾燥する技術が必要不可欠である。

Fig.3 (b) は蒸着プロセスによってRGBの発光層を積層することで白色OLEDを形成して、カラーフィルターを用いてRGBを作り出す方式である。蒸着SBS OLEDのような精密なメタルマスクを使用しないため、アライメントも不要となり、テレビやサイネージなどのOLED大型ディスプレイで高いシェアを誇る。しかし、積層する材料はRGBの発光層だけでなく、前述した機能膜なども合わせて必要となるため、大型の蒸着設備が必要だけでなく、カラーフィルターを透過することで光の取り出し効率が低くなる。

3. OLED向け低ダメージスパッタプロセスの開発

3.1 低ダメージスパッタリングプロセスの必要性

OLEDデバイス構造は、ボトムエミッション方式からより高効率なトップエミッション方式へシフトしていくと予想している。従来、カソード電極はAlやAg

Ag合金を蒸着プロセスによって形成することが一般的であった。しかし、ディスプレイの大型化とともに、より高透過で低抵抗なカソード電極が求められる。透明導電膜 (Transparent Conductive Oxide, TCO) として一般的なITOや酸化インジウム亜鉛 (Indium Zinc Oxide, IZO) は、FPDや太陽電池などのデバイスにも多く用いられている材料である。蒸着によって良好なTCOの膜質を得るためには、高温プロセスが必要となるためOLEDには不向きだが、スパッタリング技術であれば基板温度を低温に維持しつつ低抵抗かつ高透過なTCOを形成することが可能である。しかし、トップエミッション構造のカソード電極にスパッタリングを用いてTCO材料を成膜した場合、下地の有機膜へダメージを及ぼす懸念があるため、OLEDデバイス向けにダメージを低減したスパッタリングプロセスの開発が必要となる。

3.2 プロセスコンセプト

当社のOLEDデバイス向けプロセスコンセプトは、“低ダメージ”、“低温”、“低パーティクル”である。OLEDデバイスにおいて、スパッタリングによるダメージの因子は複数存在すると考えられており、低ダメージプロセス開発や評価は、過去から現在まで多くの研究者によって報告されている⁸⁻¹⁴⁾。しかし、ダメージ因子は一つの要因に限定することは困難であり、つまりは各デバイスや構造、材料によってダメージ因子や影響が異なり、精査していく必要性を示唆していると考えている。また、OLEDの製造においては、スパッタリングによって成膜する際に、成膜エリアと非成膜エリアを区分するために μm オーダー厚みの薄いメタルマスクを用いる必要がある。基板の高温化は、有機材料へのダメージだけでなく、マスクの変形を引き起こして製品歩留りを悪化させる懸念があるため、80℃以下にすることが好ましい。パーティクルについて

も同様である。OLEDデバイスやOLED素子上に落下したパーティクルは、デバイスの性能劣化¹⁵⁾やデバイスを封止する際の不具合要因となる。従って、OLED向けに適用可能なスパッタリングプロセスを検討するうえでは、量産プロセスの展開も考慮して、スパッタリングによるダメージだけでなく、温度やパーティクルについても配慮が必要である。

3.3 評価装置

今回、OLED評価に使用したスパッタリング装置「SCH-135」をFig.4に示す。水平インラインタイプのスパッタリング装置であり、生産時にはロード室からアンロード室まで基板が連続搬送されながらスパッタ処理されるため、最小限のフットプリントで生産性に優れるという特徴を有する。Fig.5は、今回OLEDデバイス評価に使用したロータリーカソードの断面概略図を示している。円筒形のターゲット材質には、10.7 wt%の酸化亜鉛がドーピングされたIZOを用いた。ターゲットを冷却するためにボンディングされたバックチューブ内部に磁気回路を内蔵しており、磁気回路から放出される磁力線に沿って真空雰囲気中に高密度なプラズマが形成される。ターゲットはスパッタリングによって放電している際に回転することで、ターゲットが均一に掘れて高い材料使用効率を得ることができる。これらの評価装置およびロータリーカソードを用いてOLEDデバイス評価を行った。

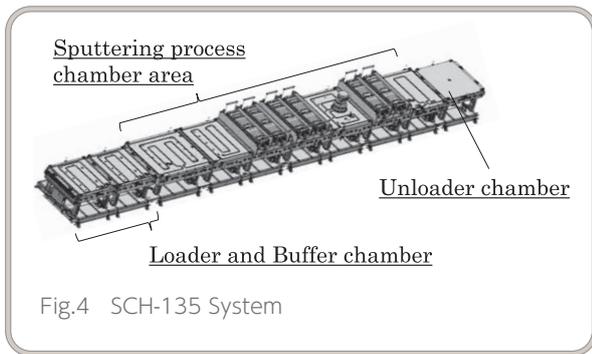


Fig.4 SCH-135 System

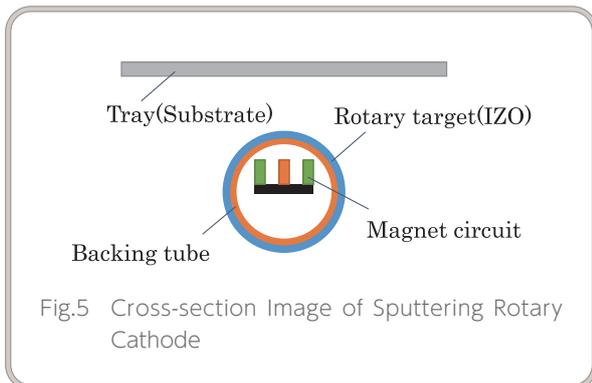


Fig.5 Cross-section Image of Sputtering Rotary Cathode

3.4 OLEDデバイス評価

Fig.6にスパッタリング評価を行ったOLEDデバイス構造を示す。トップエミッション方式のデバイス構造である。アノード電極がパターンニングされた基板上にHILからEMLまでの有機材料をスピコートによって塗布して乾燥させる。その後、上層のNaFからカソード電極のAgまでを蒸着で形成した。この時のAgの膜厚は18 nmである。カソード電極兼光学調整層としてIZOをスパッタリングによって成膜することでスパッタリングによって下地膜へ与える影響をデバイス性能により評価した。この時のIZOの膜厚はマイクロキャビティー効果による光の取り出し効率を考慮して67 nmに決定した。

Table 2にデバイス評価結果を示す。比較として、高ダメージな従来のスパッタリングプロセスと低ダメージとなるようカソードを改良した条件（低ダメージスパッタリングプロセスVer.1）を用いてIZOを成膜したデバイスを作製した。リファレンスはIZOの代わりに有機膜を蒸着により形成したデバイスである。評価したデバイス特性は、OLED素子へ単位面積あたりに流れる電流が10 mA/cm²となる時の駆動電圧 [V]と、1000 cd/m²の輝度が得られる時の電流効率 [cd/A]を評価した。IZOを成膜しているカソード側からは電子を効率よく注入するために低い駆動電圧で電流が流

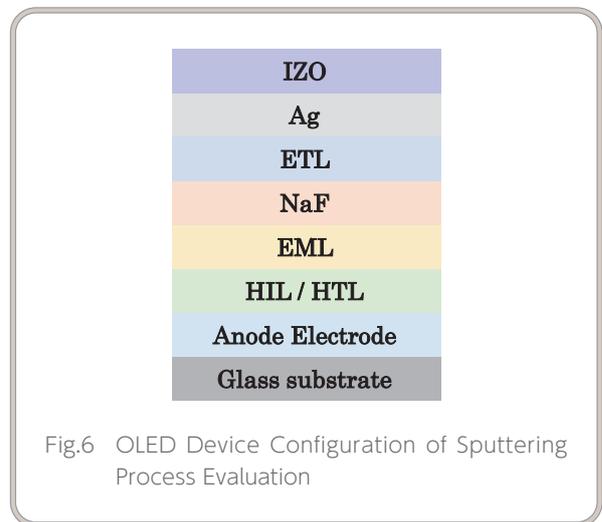


Fig.6 OLED Device Configuration of Sputtering Process Evaluation

Table 2 OLED Device Evaluation Results for Low Damage Sputtering Process

	Reference Evaporation Process	Conventional Sputtering Process	Low Damage Sputtering Process Ver.1
Drive voltage @10mA/cm ²	100%	120.9%	104.7%
Efficiency @1000cd/m ²	100%	86.1%	94.4%

れる必要があり、かつ低い電流で高い効率の発光が得られることが好ましい。

リファレンスとなる蒸着OLEDデバイスの駆動電圧と効率を100%と規格化した場合に、従来の高ダメージスパッタリングプロセスにおいては20%以上の駆動電圧の上昇と10%以上の効率低下が見られた。しかし、低ダメージスパッタリングプロセスVer.1を用いて作製したOLEDデバイスの駆動電圧と効率の劣化は約5%とダメージを抑制できていると考えられる。高ダメージ条件のスパッタリングによって、OLEDデバイスの下地膜にダメージを及ぼすことで、電子注入性が劣化して駆動電圧が上昇したと考えられる。効率の低下も電子注入性の劣化による影響と考えている。

3.5 OLEDへのスパッタリングダメージ分析と改善

さらなるダメージ低減を目的にデバイス性能とスパッタリングによるダメージ因子の定量化を試みた。本評価向けに製作したプローブを基板位置に設置して、スパッタリング時の放電空間の状態を取得し、同様のスパッタリング条件で作製したデバイス性能と比較することでダメージ因子の解析を行った。ダメージ評価用のデバイスは、Fig.6に示した構造をベースに、よりダメージに過敏な構造となるように構造を調整したものをを用いたが、本稿で詳細な説明は割愛する。

上記解析の結果、Fig.7に示すようにスパッタリングによって作製したOLEDデバイスの駆動電圧に対して、強く相関性を持つダメージ因子を確認することができた。破線は本評価におけるプロットから計算された近似直線であり、本ダメージ因子を小さくすることで、蒸着デバイスと同等の駆動電圧までダメージを低減できる可能性を示した。著者らは、更なる低ダメージスパッタリングプロセスを実証するために、カソードに改良を施し、Fig.7の枠で示す領域の条件（低ダ

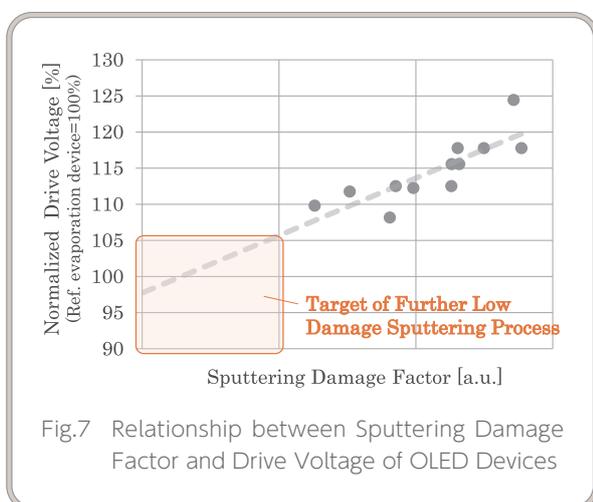


Fig.7 Relationship between Sputtering Damage Factor and Drive Voltage of OLED Devices

Table 3 OLED Device Evaluation Results for Further Sputtering Damage Reduction Process

	Reference Evaporation Process	Low Damage Sputtering Process Ver.1	Low Damage Sputtering Process Ver.2
Drive voltage @10mA/cm ²	100%	98.2%	101.7%
Efficiency @1000cd/m ²	100%	92.4%	99.3%
Lifetime(T95) @25mA/cm ²	100%	86.4%	127.8%

メージスパッタリングプロセスVer.2) を作り出すことに成功した。

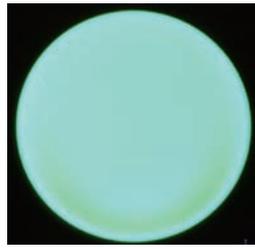
Table 3に低ダメージスパッタリングプロセスVer.2を用いて行ったデバイス (Fig.7) の評価結果を示す。比較として、低ダメージスパッタリングプロセスVer.1とリファレンスの蒸着デバイスの結果も記載している。デバイス性能として、駆動電圧と効率に加えて、寿命を評価した。寿命評価は電流密度を一定 (25 mA/cm²) にして、初期発光の輝度を100%として輝度が5%減衰した時間を測定している。

低ダメージスパッタリングプロセスVer.1においては、駆動電圧は蒸着デバイスと同等だが、効率と寿命において10%前後の低下が見られた。しかし、今回開発した低ダメージスパッタリングプロセスVer.2においては、駆動電圧と効率は蒸着デバイスと同等の値が得られ、さらに蒸着デバイスと比べて同等以上の寿命が得られた。また、基板温度を測定したところ50℃以下と低温であることを確認しており、著しい基板温度の上昇は無かった。

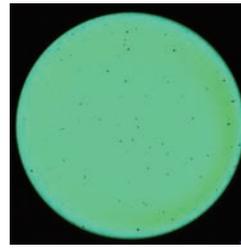
寿命へ影響を与える要因としては、水や不純物による材料変質、界面欠陥によるキャリアの再結合確率の低下、キャリア注入性の変化による輝度劣化、パーティクルなどの物理的要因に起因した不良など様々考えられる。今回の評価において、スパッタリングプロセスで作製したデバイスが蒸着プロセスで作製したデバイスと比べて同等以上の寿命が得られた原理については定かではなく、今後は解析や切分けを行うことで寿命劣化因子を特定する必要があると考える。

3.6 パーティクルによるOLEDデバイスの不具合

OLEDデバイスにおいてパーティクルがデバイス性能を劣化させるだけでなく、製品歩留りを低下させる要因の一つであることは前述した通りである。スパッタリングを用いて作製したOLEDデバイス素子に順方向電圧を印可して発光させた時の素子表面を観察した (Fig.8)。Fig.8 (a)は低ダメージスパッタリングプロセスVer.1においてIZOを成膜したデバイス素子である。面内で均一な発光が見られており、スパッタリン



(a) Condition with few particles occurred by the sputtering deposition



(b) Condition with many particles occurred by the sputtering deposition

Fig.8 Observation of the Lighting Surface of OLEDs Fabricated by Sputtering Process

グプロセスを用いても正常なデバイスを作製できている。図示してはいないが低ダメージスパッタリングプロセスVer.2においても同様にパーティクルの少ない結果を確認している。一方で、Fig.8 (b) はIZO成膜時にパーティクルが発生し易い条件でデバイスを作製したデバイス素子である。発光させた際にダークスポットと呼ばれる非発光部が多数確認された。ダークスポットの発生要因は複数存在すると考えられており¹⁶⁾、カソード電極部の異常やカソード電極膜のピンホールによって、下地の有機膜が暴露した時に、有機膜が水や酸素と反応してOLEDとしての機能が消失することで局所的に非発光領域が発生する。ダークスポットは時間とともに非発光領域を拡大してデバイス性能を劣化させる起点となる。

これらのデバイス素子のJ-Vカーブを測定した結果をFig.9に示す。IZO成膜時にパーティクルが多く発生しているデバイスは、逆電圧を印可した時に高いリーク電流がOLEDデバイス内を流れており、ダイオード特性に不具合を生じていることがわかる。前述したパーティクルに起因したダークスポットのような異常部位に誘発されてデバイス素子内にショートパスが形成されていると推測される。

今回評価に使用したOLEDデバイス構造 (Fig.6) は、すでにカソード電極としてAgを形成した上にIZOをスパッタリングによって堆積させているにも関わらず、成膜時に発生するパーティクルが前述のようなダークスポットやリーク電流を発生させている。明確な解析は不十分ではあるが、パーティクルの低減は、安定したOLEDデバイスの量産の課題となると考えている。スパッタリング時のパーティクル発生源は、ターゲットや周囲の防着板・構造物が挙げられるが、スパッタリング条件によっても変化するため、スパッタリングによるダメージと同等以上にパーティクルの低減には配慮が必要である。

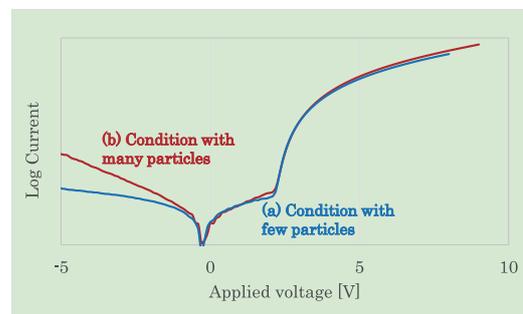


Fig.9 J-V Curve of OLEDs Fabricated by Sputtering Process

4. 今後の課題と応用

本稿では、IZOをカソード電極であるAgの上に形成することでスパッタリングによるダメージの評価を行った。しかし、OLEDデバイスにおけるスパッタリングの適用範囲をさらに拡張する上で、今後はカソード電極自体をスパッタリングプロセスへ置き換える予定であり、すでにトップエミッションに適用する検討や報告例も存在する¹⁷⁾。また、LCDに対してOLEDの課題となっているコストを圧迫している主要因の一つは高価な有機材料である。これらの有機材料を用いた機能膜を安価な無機材料へ置き換える検討もなされており、EILやETLの機能性を有するC₁₂A₇エレクトライド¹⁸⁾やZSO¹⁹⁾などユニークな材料も開発されている。

カソード電極だけでなく、従来は蒸着によって形成していた有機膜をスパッタリングに置き換えるという挑戦は、OLEDデバイスのネックとなっているコストや寿命の問題を解消するブレークスルー技術となる可能性を秘めていると著者らは考えている。今後、様々なデバイスや材料における低ダメージスパッタリング

プロセスの可能性を開拓していく。

5. まとめ

光の取り出し効率を改善するために、トップエミッション方式に適用可能なOLEDデバイス向け低ダメージスパッタリングプロセスの評価を行い、既存の蒸着と同等以上のデバイス性能を得ることに成功した。また、OLEDデバイスに対しては、懸念されていたスパッタリング起因のダメージだけでなく、パーティクルの発生抑制も今後重要な課題であることを示した。今後は、OLEDデバイスにおけるスパッタリングプロセスの適用範囲を拡大していき、さらなるOLEDの可能性を実証していく。

文献

- 1) C. W. Tang, S. A. Vanslyke, Appl. Phys. Lett., 51, 913 (1987)
- 2) C. Adachi, S. Tokito, T. Tsutsui, S. Saito, JJAP, 27, L269 (1988)
- 3) C. Hosokawa, H. Higashi, H. Nakamura, T. Kusumoto, Appl. Phys. Lett., 67, 3853 (1995)
- 4) M. A. Baldo, S. Lamanky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, Appl. Phys. Lett., 75, 4 (1999)
- 5) H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, C. Adachi, Nature, 492, 234 (2012)
- 6) T. Furukawa, H. Nakanotani, M. Inoue, C. Adachi, Sci. Rep., 5, 8429 (2015)
- 7) N. Takada, T. Tsutsui, S. Saito, Appl. Phys. Lett., 63, 2032 (1993)
- 8) H. Kim, D.-G. Kim, K.-S. Lee, M.-S. Huh, S. H. Jeong, K. I. Kim, Appl. Phys. Lett., 86, 183503 (2005)
- 9) H.-K. Kim, K.-S. Lee, J. H. Kwon, Appl. Phys. Lett., 88, 012103 (2006)
- 10) H.-K. Kim, S.-W. Kim, K.-S. Lee, K. H. Kim, Appl. Phys. Lett., 88, 083513 (2006)
- 11) T. H. Gil, C. May, S. Scholz, S. Franke, M. Toerker, H. Lanker, K. Leo, S. Keller, Organic Electronics, 11, 322 (2010)
- 12) T. Welzel, K. Ellmer, J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 315202 (2013)
- 13) Y. Hoshi, S. Kobayashi, T. Uchida, Y. Sawada, H. LEI, J. Vac. Soc. Jpn., Vol. 59, No. 3 (2016)
- 14) K. Suemori, et. Al., AIP Advances, 7, 045014 (2017)
- 15) M. Nagai, Journal of The Electrochemical Society, 154, J387 (2007)
- 16) Y. Fukuda, Hyomen Kagaku, Vol. 25, Issue 9. 594 (2004)
- 17) T. Kuroki, et. al., KONICA MINOLTA TECHNOLOGY REPORT VOL.14 (2017)
- 18) H. Hosono, J. Kim, Y. Toda, T. Kamiya, S. Watanabe, PNAS, Vol.114, No.2, 235 (2017)
- 19) N. Nakamura, J. Kim, H. Hosono, Adv. Electron. Mater., 4, 1700352 (2018)

【謝辞】

本開発にあたり、試料の提供と評価にご協力頂いた住友化学株式会社殿にこの場を借りて感謝申し上げます。