

有機EL製造装置の清浄性確保に向けた アルバックの取り組み

渡部純^{*1}・大津舟^{*1}・鈴木健太^{*1}・稲吉さかえ^{*1}・堀田和正^{*1}・佐藤誠一^{*1}

ULVAC's Efforts to Ensure Cleanliness of Organic Electro Luminescence Manufacturing Equipment

Jun WATANABE^{*1}, Shu OTSU^{*1}, Kenta SUZUKI^{*1},
Sakae INAYOSHI^{*1}, Kazumasa HORITA^{*1}, and Seichi SATO^{*1}

^{*1}Institute of Advanced Technology, Analysis Technology Research Section, ULVAC, Inc.,
2500 Hagisono, Chigasaki, Kanagawa 253-8543, Japan

The problem with OLED (Organic Light Emitting Diode) displays is that their life is affected by impurities in vacuum equipment. Therefore, equipment manufacturers need to ensure the cleanliness of their equipment. We worked on the development of evaluation technology for trace amounts of water-soluble impurities in vacuum equipment using IC (Ion Chromatography). As a result, ULVAC established its own simple cleanliness evaluation technology.

By monitoring and taking countermeasures against residual ions in the equipment at each process from manufacturing to delivery using this evaluation technology, ULVAC has been able to manufacture equipment with high cleanliness that meets the required quality.

In addition, ULVAC conducts device fabrication and life tests on OLED deposition equipment to evaluate the impact of equipment components on device life.

The results of device evaluation exposed to fluorinated resin-coated cables suggested that the factor causing life degradation was a gas containing C-F. On the other hand, it was found that the devices can be used as device components by reducing the amount of impurities through appropriate cleaning processes. We will contribute to further quality improvement of OLED production equipment by utilizing this technology.

1. はじめに

近年、有機EL (Electro-Luminescence) ディスプレイは薄さ、軽量、コントラスト、フレキシブル化の特徴を活かし急速に普及しており、さらなる高品質（高効率化、長寿命化）な製品が求められている。特に、有機ELデバイスの寿命はFig.1に示す真空装置内の不純物量に応じて低下し¹⁾、中でも水や有機不純物、ハロゲン化合物などの影響が知られている²⁻⁴⁾。そのため、装置メーカーにおいても装置の清浄性を確保することが重要な課題となっている。

真空装置のチャンバー内には、蒸発源、防着板、基板を扱う駆動機構、チャンバー間のドアなど様々な機構がある。これらの機構で不純物が発生する可能性のあるものとして、Oリング、樹脂ケーブルなどの樹脂材料に溶解している気体、可塑剤、硬化剤、金属加工

時の切削油や洗浄液、駆動部に用いられるグリースなどが知られている。また、装置製造時における作業場やクリーンルーム外から不純物が持ち込まれる可能性

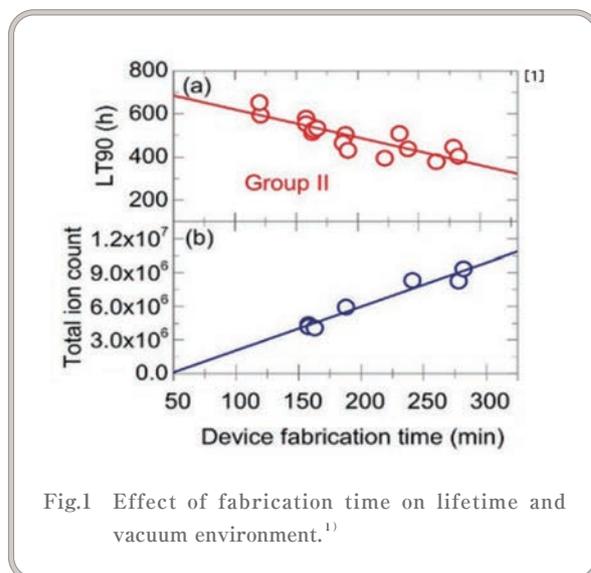


Fig.1 Effect of fabrication time on lifetime and vacuum environment.¹⁾

^{*1} 株式会社アルバック 先進技術研究所 材料評価研究室
(〒253-8543 神奈川県茅ヶ崎市萩園2500)

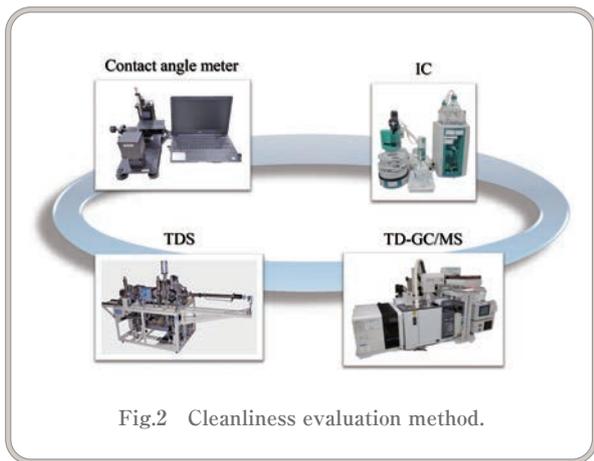


Fig.2 Cleanliness evaluation method.

も考えられる。

この課題に対して当社では、Fig.2に示すイオンクロマトグラフィー (Ion Chromatography, IC), 加熱脱着ガスクロマトグラフ質量分析 (Thermal Desorption-Gas Chromatograph/Mass Spectrometer, TD-GC/MS), 昇温脱離ガス分析 (Thermal Desorption Spectrometry, TDS), 接触角計などの各種分析・測定機器を用いた品質管理を実施している。その中でも装置内に残留した水溶性不純物を評価する分析手法としてICに着目し、その評価技術を確立した。

本稿では、有機EL製造装置の製造工程における清浄性確保に向けた取り組みとして実施しているIC評価事例⁵⁾と、装置で使用している部品が有機ELデバイス寿命に与える影響の事例⁶⁾について紹介する。

2. ICを用いた有機EL製造装置の清浄性評価

ICは水溶液中のイオン種をイオン交換樹脂との親和性の違いを用いて分離し、電気伝導度から濃度を求める分析手法である。ICを用いた真空装置内の水溶性不純物の評価は、装置内の表面をワイプで拭き取り、超

純水に溶出させることでイオンを測定する。本評価法は微量分析であるため、採取面積や溶出条件、溶液の取り扱いで結果に大きく影響を与えることから、バックグラウンドのばらつきを把握したうえで評価が必要である。

2.1 測定装置

メトローム社製の装置を用いて陰イオン (アニオン) と陽イオン (カチオン) を測定した。アニオンの測定にはCompact Professional IC881, カチオンの測定には930 Compact IC Flexを使用した。装置の詳細をTable 1に示す。

2.2 超純水と試薬

器具の洗浄やサンプルのイオン溶出に使用する溶媒、溶液の調製にはメルク製のSuper-QとELIX 70で精製し、18 MΩ以上で管理された超純水を使用した。

アニオン測定の移動相には、関東化学製の1 mol/L炭酸ナトリウム (IC用), サプレッサー再生液には10 mol/L硫酸 (IC用) を超純水で希釈し調製した。カチオン測定の移動相は関東化学製の1 mol/L硝酸 (IC用) を超純水で希釈したものに富士フィルム和光純薬製の2,6-ピリジンジカルボン酸 (和光特級) を溶解し、調製した。イオンの定性と定量は標準液を用いた検量線法で求めた。アニオンの測定では富士フィルム和光純薬製のF⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻の7種の陰イオン混合標準液 (JCSS), カチオンの測定では関東化学製のLi⁺, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺の6種の陽イオン混合標準液 (IC用) をそれぞれ超純水で調製した溶液を用いた。

2.3 使用器具とサンプル採取用具

IC測定では超純水を溶媒としてサンプルから溶出したイオンを分析する。このため、サンプル由来以外の

Table 1 Ion chromatography equipment used.

Ion	Anion	Cation
Analyzer	Compact Professional IC881	930 Compact IC Flex
Autosampler	858 Professional Sample Processor	
Concentration System	Dosino	Dosino
Separation column	Metrosep A Supp 7-250/4.0	Metrosep C4-250/2.0
Concentration column	Metrosep A PCC2 HC/4.0	Metrosep C PCC1 HC/4.0
Guard column	Metrosep A Supp 5 Guard/4.0	Metrosep C4 Guard/2.0
Suppressor	有	無
CO ₂ suppressor	有	無

イオンを極力低減する必要があり、器具は、水溶性不純物が少ないものを選定した。また、実験室の雰囲気中からの水溶性不純物の溶解により、サンプルが汚染されるリスクが考えられる。そのため、装置はクラス100000のクリーンルーム内に設置した。チャンバーや部品からのサンプル採取にはポリエチレン製手袋（ラボメント手袋）を着用したうえでワイプを用いて行った。ワイプはイオン量が少ない、アズビュアスーパーワイパーエコノを採用した。

ワイプは50 mLの超純水が入ったポリビン中に全面浸漬させ、蓋を閉めて10回ほど攪拌を行った後に30分間静置した溶液をサンプルとした。

溶出イオンが少ないワイプを使用することでバックグラウンドはF⁻, Cl⁻, NO₂⁻, Br⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Li⁺, NH₄⁺, Mg²⁺<55 ng, NO₃⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺<500 ngに抑えることができた。

2.4 標準液測定の際のばらつきと検出下限

メスフラスコを用いて陰イオン混合標準液（JCSS）を500倍、陽イオン混合標準液（IC用）を40倍に希釈し、各標準液を調製した。濃縮システムのドジーノを用いて各標準液を所定量注入し、測定回数 $N=3$ で分析した結果をTable 2に示す。測定の際のばらつきは、相対標準偏差（relative standard deviation, RSD）、標準偏差／平均値×100として算出した。RSDは0.5～1.2%と小さく、ppbレベルの微量分析において再現性良く測定できることを確認した。検出下限は、（平均濃度×3×ノイズ／シグナル）で算出した⁷⁾。検出下限は数ppt～数10pptレベルであった。測定の際のばらつきと検出下限の検証により、ppb（イオン量としてはng）レベルの分析が可能であることがわかった。カチオンに比べてアニオンの定量下限と検出下限が低いのは、サブレッサーによるベースラインノイズの低下と、測定イオンのシグナル増加による効果と考えられる⁵⁾。

Table 2 RSD and detection limit of standard solution.

Ion	Average concentration [ppb] (μg/L)	RSD [%]	Lower detection limit [ppt]
F ⁻	4.67	0.85	1
Cl ⁻	4.71	0.64	2
NO ₂ ⁻	22.2	1.12	3
Br ⁻	22.5	0.67	7
NO ₃ ⁻	22.3	0.90	7
PO ₄ ³⁻	44.5	0.67	15
SO ₄ ²⁻	22.6	0.66	6
Li ⁺	0.50	1.26	6
Na ⁺	2.04	1.58	24
NH ₄ ⁺	2.01	1.72	24
K ⁺	4.99	1.54	59
Ca ²⁺	5.28	2.69	62
Mg ²⁺	5.03	2.20	59

2.5 バックグラウンドのばらつき

サンプル採取に使用するワイプのバックグラウンドは同一ロット内の5個のサンプルデータを用いた。各イオンにおける平均イオン量とRSDの結果をFig.3に示す。エラーバーは拡張不確かさ（有効自由度4.0、包括係数k=2.78）を示した。ワイプの平均イオン量はNa⁺, Ca²⁺, NO₃⁻が多く、RSDはCl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻が大きかった。カタログ値は、Cl⁻: 172 ng, Na⁺: 636 ng, K⁺: 80 ng, Ca²⁺: 768 ng, Mg²⁺: 146 ngであるのに対して、Cl⁻: 19 ng ± 6 ng, Na⁺: 411 ng ± 81 ng, Ca²⁺: 254 ng ± 35 ng, Mg²⁺: 29 ng ± 5 ngとK⁺以外はイオン量が少なかった。今回使用したワイプとは別Lotのイオン量はカタログ値と同程度であったため、品質差によるものであると考えられる。ワイプのイオン量はロット間で差があったが、RSDは大きく変わらないため、使用するワイプのバックグラウンドを測定した上で評価を行えば問題ないと考えられる。

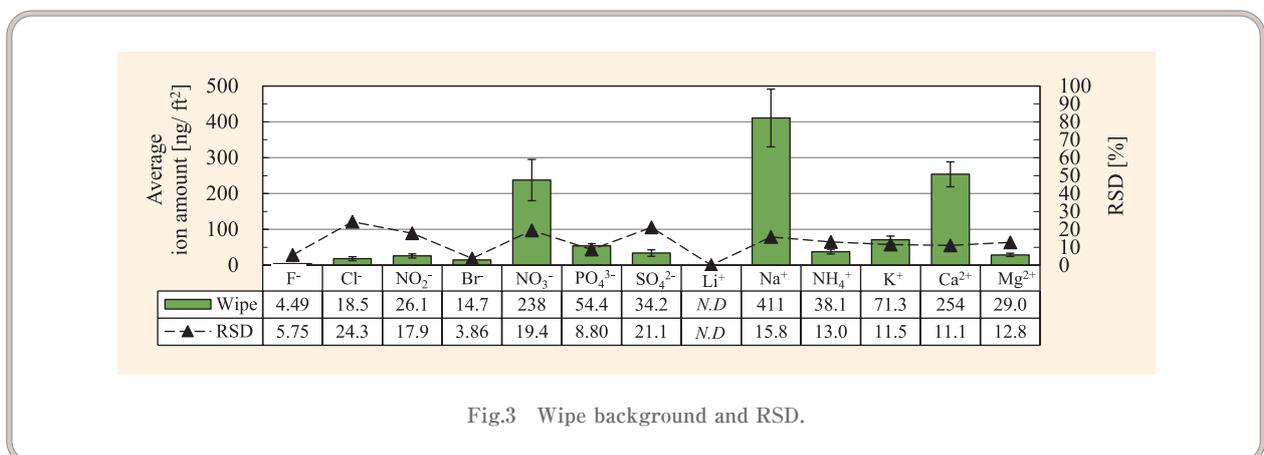


Fig.3 Wipe background and RSD.

2.6 清浄性の評価事例

清浄性の評価部品として、Fig.4に示す約15 cm角、板厚25 mmのSUS304ステンレス鋼を溶接したL字型部品を用いた。部品は、真空装置で一般的な電解研磨と精密洗浄処理を行った。

ワイプを用いて溶接部、L字内壁面の2箇所からサンプルを採取した。サンプルは、900 cm² (≒ 1 ft²) をワイプで3回拭き取り、拭き取った面を内側に折り畳んで遠沈管に保管した。採取面積が900 cm²に満たない場合は、測定値を900 cm²あたりに換算してイオン量を算出した。採取した各サンプルは2.3の方法で分析した。

サンプル採取に使用するワイプのバックグラウンドを測定した上でL字型部品の評価を行った。L字型部品の清浄性評価の結果をFig.5に示す。サンプルのイオン量は、測定値からバックグラウンドの平均値を引いた値とした。

水溶性不純物のイオン量は、Na⁺を除いて溶接部の方がL字内壁面よりも多く、評価する箇所によって差が大きいことがわかった。これは溶接痕が部品の端部



Fig.4 L-shaped evaluation sample.

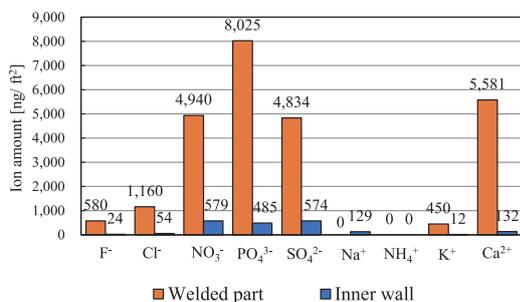


Fig.5 Cleanliness evaluation of L-shaped parts.

で洗浄しにくいと、洗浄工程で除去しきれなかったためと考えられる。各イオンが残留した推定要因は以下の3点が考えられる。

- ・ PO₄³⁻, SO₄²⁻: 電解研磨工程で使用される薬品残留物
 - ・ F⁻, NO₃⁻: 不動態化処理で使用される薬品残留物
 - ・ Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺: 環境や部品梱包、運搬時の汚染
- 以上の結果から、当社独自の簡便な清浄性評価技術を確立することができた。

2.7 有機EL製造装置の清浄性確保に向けた取り組み

Fig.6に当社で実施している有機EL製造装置の清浄性評価フローを示す。ステンレス鋼製のチャンバーを用いてチェック (1) (洗浄後)、チェック (2) (クリーニング後)、チェック (3) (客先納入後) の3段階で評価を実施している。さらに、独自に策定した基準に基づいて定期的に洗浄メーカーの評価と認定を行っている。各工程で装置に残留したイオンのモニタリングと対策により、お客様の要求品質を満たす清浄性の高い装置を製造するシステムを確立している。

3. 有機ELデバイス寿命に影響を与える不純物の評価

当社では、2.の分析評価技術を用いた清浄性の高い装置製造だけでなく、Fig.7の有機EL成膜装置でデバイスの作製と寿命試験を行うことで、装置で使用している部品がデバイス寿命に与える影響の評価も行っている。

3.1 有機EL成膜装置とデバイス作製

Fig.8に示す有機EL成膜装置の1室に曝露室を用意した。曝露室に評価したい部品を入れて真空排気を行った。Fig.9のデバイス作製途中に曝露室に移動させることで部品から放出される気体にデバイスを曝露す

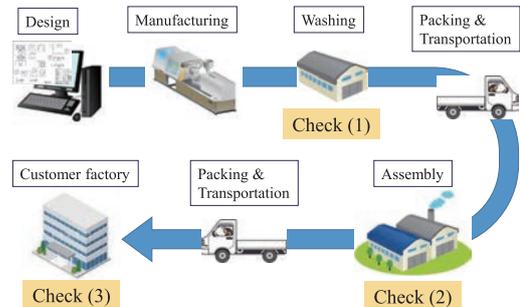


Fig.6 Cleanliness evaluation in the flow from equipment manufacturing to delivery.

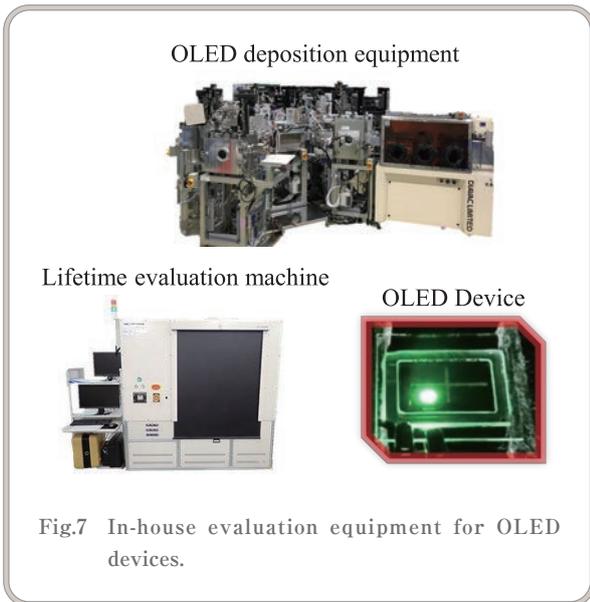


Fig.7 In-house evaluation equipment for OLED devices.

ることができる。部品はフッ素系樹脂被覆ケーブルの未処理品と洗浄処理品を準備した。部品をデバイスに曝露させる条件は、発光層の前後120分ずつ(計240分)、加速試験として150℃で加熱した。比較対象として曝露室を経由しないデバイスも作製した。

3.2 有機ELデバイスの寿命評価

デバイス寿命は1000 cd/m² 開始で発光強度が950 cd/m²に低下するまでの時間 (LT95) を評価した。Fig.10に各フッ素系樹脂被覆ケーブルに曝露した時間とLT95の関係を示す。Fig.10より未処理のケーブルに曝露したデバイスのLT95は、曝露していないデバイスよりも約1/10に低下した。一方で、洗浄処理したケーブルに曝露したデバイスのLT95は、曝露していないデバイスと同等であった。以上の結果から、適切な洗浄処理を行うことによりデバイス寿命への影響を低減できることがわかった。

3.3 有機ELデバイスの曝露部品の放出ガス分析

デバイス寿命に影響を与えた原因を追究するためにTDSでフッ素系樹脂被覆ケーブルの未処理品と洗浄処理品の質量スペクトルを取得した。デバイス作製時と同様に150℃で測定を行った結果をFig.11に示す。洗浄処理品からはほとんど検出されなかったC-F由来のピークが、未処理品では多く検出された。未処理品からのC-Fを含む放出ガスがデバイス寿命に影響を与え、一方で洗浄処理品はC-Fを含む放出ガスの低減により寿命が改善したと考えられる。

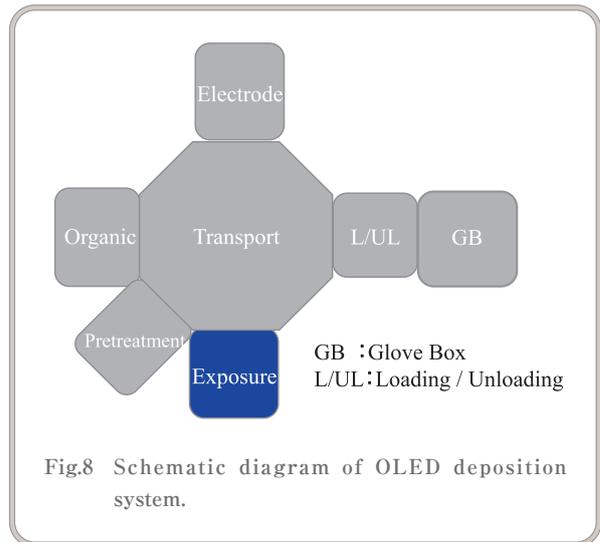


Fig.8 Schematic diagram of OLED deposition system.

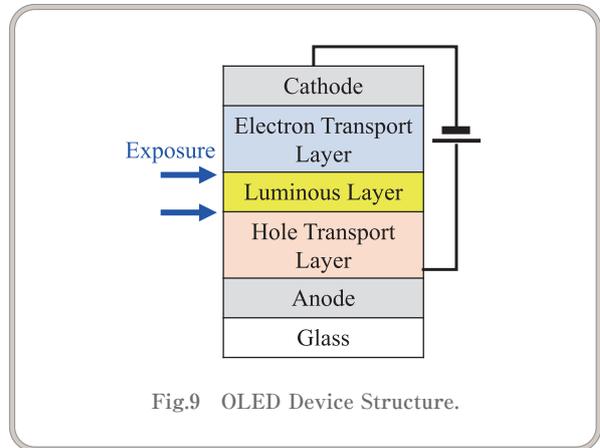


Fig.9 OLED Device Structure.

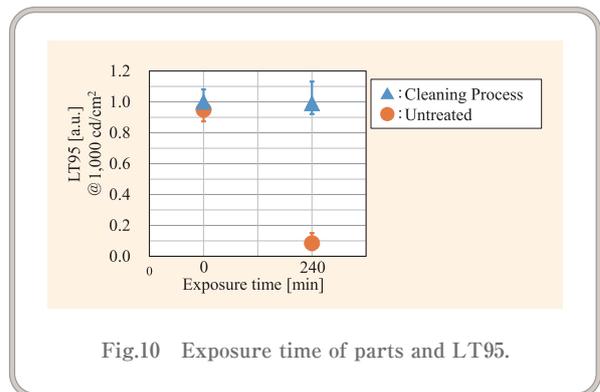


Fig.10 Exposure time of parts and LT95.

3.4 有機ELデバイス中の不純物分析

デバイス曝露部における不純物と有機材料の変化を見るために飛行時間型二次イオン質量分析法 (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, TOF-SIMS) で分析を行った。未処理のケーブルに曝露したデバイスと曝露していないデバイスの結果をFig.12に示す。Fig.12中の各数値はm/zであり、113 (In) 以外は有機ELデバイスを構成する有機材料を示している。

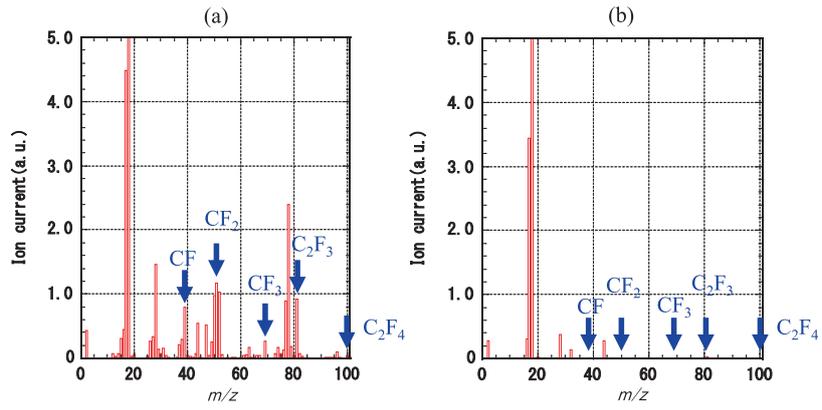


Fig.11 Mass spectrum of fluoropolymer-coated cable.
 (a) Untreated, (b) Cleaning Process

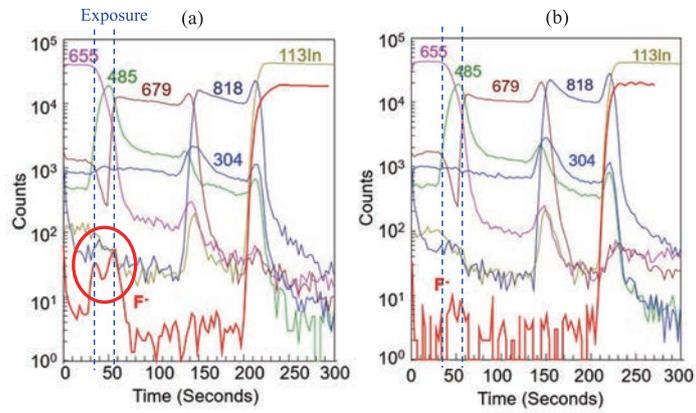


Fig.12 TOF-SIMS depth profile.
 (a) Exposed, (b) Not exposed

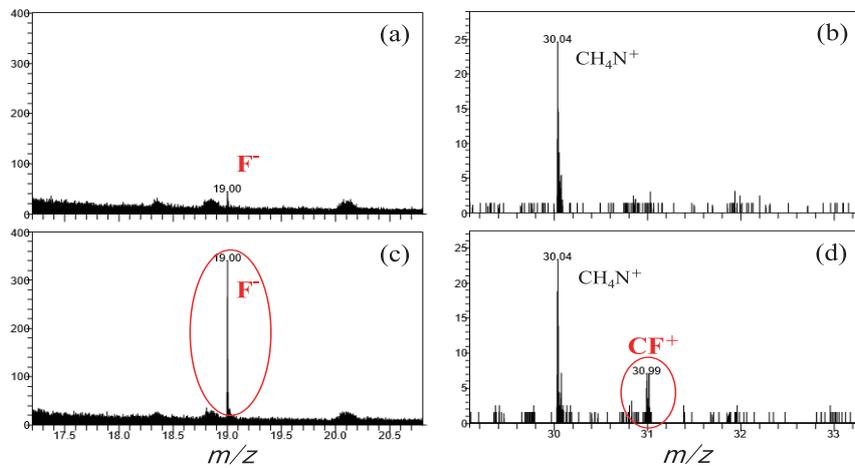


Fig.13 Mass spectrum of luminous layer.
 (a), (b) Not exposed (c), (d) Exposed

(a) の未処理のケーブルに曝露させたデバイスにF⁻が混入していることがわかった。一方で、F以外の有機材料 (*m/z*: 655, 485, 679, 818, 304) で変化は観測されなかった。さらに、デバイスの発光層における質量スペクトルの結果をFig.13に示す。未処理のケーブルを曝露させたデバイスにおいてF⁻およびCF⁺が増加していることが明らかとなった。

4. まとめ

有機EL製造装置の製造工程における清浄性確保に向けた取り組みの評価事例と、装置で使用している部品が有機ELデバイス寿命に与える影響の事例について紹介した。

ICによる清浄性評価技術を用いて、製造から納品までの各工程で装置に残留したイオンのモニタリングと対策により、要求品質を満たす清浄性の高い装置の製造を実現している。

有機EL成膜装置を用いた社内評価では、未処理の

フッ素系樹脂被覆ケーブルから放出されるC-Fを含むガスがデバイス寿命に影響したことが示唆された。一方、適切な洗浄処理により不純物量を低下させることで装置で使用できることがわかった。当社は、上記の技術を活用して有機EL製造装置のさらなる品質向上に貢献していく。

文献

- 1) H. Fujimoto et al., *Sci. Rep.*, **6**, 38482 (2016).
- 2) H. Yamamoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 183306 (2012).
- 3) Y. Fukushi et al., *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 537 (2005).
- 4) H. Fujimoto et al., *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 243302 (2016).
- 5) J. Watanabe et al., *Vac. Surf. Sci.*, **63**, 3, 134 (2020).
- 6) K. Suzuki et al., 33rd Reg. Mtg. Organic EL Discussion Meeting, (Japan) (2021), p. 13.
- 7) Nippon Dionex K.K. *Tec. Rev.*, TR015YS-0083.