プラズマ処理による有機 EL 素子の発光制御

正員 橋本 雄一* 正員 榊原 剛** 非会員 浜垣 学***
非会員 井染 元夫**** 非会員 高尾 敏弘****

Luminance Control of Organic Electroluminescent Device by Plasma Treatment

Yuichi Hashimoto*, Member, Takeshi Sakakibara**, Member, Manabu Hamagaki***, Non-member

Motoo Isome****, Non-member, Toshihiro Takao****, Non-member

We demonstrate the luminance control of organic electroluminescent (EL) device with indium tin oxide (ITO) treated by argon plasma, as a new patterned process to ITO substrate itself for producing the organic EL device under a continuous dry-process. The high-precision patterned image in the organic EL device was obtained. The sheet resistance of the ITO layer treated by argon plasma increased remarkably, although the work function of the ITO layer did not changed. The change in sheet resistance of ITO layer is attributed to changes in morphology of the ITO surface, i.e., structural modification by argon ion and electron.

キーワード：プラズマ，アルゴンイオン，電子，有機 EL 素子，ITO

Keywords：plasma, argon ion, electron, organic electroluminescent device, ITO

1. まえがき

近年，新しい発光素子の一つである有機 EL 素子（Organic Electroluminescent device）が，Tang 等の研究⁽¹⁾に始まって以来急速に進展し，今日では実用化段階にまで至っている。この有機 EL 素子は電極から注入された電荷が素子の動作を支配しており，電荷注入に重要な役割を果たしている電極材料がその発光特性や素子寿命へ与える影響は極めて大きい。一般に有機発光素子に用いられる電極材料としては透明性，導電性の観点から ITO（Indium Tin Oxide）が広く用いられており^{(2)~(4)}，有機 EL 素子の発光輝度や発光効率を向上させるために ITO 表面に対して様々なプラズマ処理の検討が行われている^{(5)~(11)}。

例えばアルゴンプラズマを用いた場合，アルゴンイオンのボンバードメントにより ITO 表面近傍の炭化水素系残留

物質が除去されて清浄な ITO 表面が得られるため，その上に設けるホール輸送層と ITO との界面における電荷の授受が阻害されなくなり，発光輝度が増加することが知られている⁽⁶⁾⁽⁸⁾⁽¹⁰⁾。しかしながら，筆者等が電子ビーム励起プラズマ装置⁽¹²⁾を用いたアルゴンプラズマ雰囲気中で ITO 基板の処理を行ったところ，素子化した場合に著しい輝度低下を引き起こす現象を見出した。

また，有機 EL 素子をディスプレイとしてパネル化する場合，ITO 電極のパターンニングが必要であり，現状フォトリソグラフィを用いたウェットエッチング方式のパターンニング加工が主流であるが，レジスト等の残存物の除去を行わなければならない，その工程は複雑である。

このような背景のもと，本研究は有機発光素子を作製するにあたり，ITO 電極の製膜から ITO 電極のパターンニング加工及び有機膜の製膜をオールドライプロセス（真空一貫）で行うことを目的とし，有機 EL 素子の陽極として広く用いられている ITO 表面を電子ビーム励起プラズマ装置によるアルゴンプラズマで処理を行い，発光に係る ITO 電極のパターンニング加工への効果を検証し，その原因について論じたものである。

2. 実験方法

プラズマ処理を行う電極材料として，厚さ 1 mm，20 mm 角の白板ガラス上に高周波スパッタリング法及びイオンプレーティング法を用いて膜厚 110 nm に製膜した ITO 基板を用意した。高周波スパッタリング法とイオンプレーティン

* キヤノン(株) 材料技術研究所

〒146-8501 東京都大田区下丸子 3-30-2

Advanced Material Research Center, Canon Inc.,
3-30-2, Shimomaruko, Ota-ku, Tokyo 146-8501

** 中央大学 理工学部 電気電子情報通信工学科

〒112-8551 東京都文京区春日 1-13-27

Department of Electric, Electronic, and Communication Engineering,
Faculty of Science and Engineering, Chuo University,
1-13-27, Kasuga, Bunkyo-ku, Tokyo 112-8551

*** 理化学研究所 ビーム物理学研究室

〒351-0198 和光市広沢 2-1

The Institute of Physics and Chemical Research (RIKEN),

2-1, Hirosawa, Wako 351-0198

**** 森六(株) 薄膜開発グループ

〒100-6066 東京都千代田区霞ヶ関 3-2-5 霞ヶ関ビル 6 階

Thin Film Development Group, Morioku Company, Ltd.,

3-2-5, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-6066

図 1 プラズマ処理装置

Fig. 1. Schematic diagrams of the vacuum chamber with (a) argon- and (b) oxygen-plasma treatment systems.

グ法により作製した ITO 膜は、それぞれ粒径が 35~50 nm (平均面粗さは約 30 nm) と 10~20 nm (平均面粗さは約 7 nm) の多結晶構造を示した。本実験は、これら表面構造の異なる 2 種類の ITO 膜において、プラズマ処理によるパターンニング加工の効果を検証したものである。ITO 基板はアセトン中で 30 分間超音波洗浄を行った後、イソプロピルアルコール中で 30 分間煮沸洗浄し、ウォーターマークが残らないようドライヤーで急速に乾燥させた。その後、直ちに ITO 基板に楕円パターンを施したマスク (ステンレス板、厚さ 80 μ m) を装着し、真空チャンバー内に保持して 1.4×10^{-4} Pa になるまで真空排気を行った。

ITO 基板へのパターンニング加工は、アルゴンガスをマスフローコントローラを介して流した後 (ガス圧は約 0.16 Pa)、チャンバー内に電子ビーム (放電電流 5 A、加速電圧 100 V) を照射してプラズマを生成させ (電子ビーム励起プラズマ: electron-beam-excited plasma (EBEP), プラズマ密度: 約 10^{10} cm⁻³)⁽¹²⁾, 前記のマスクを介して 30 分間プラズマ処理を行った (図 1 (a))。

アルゴンプラズマ処理後、大気中で楕円マスクを取り外し、有機 EL 素子を作製するために再び ITO 基板を真空チャンバー内の基板ホルダーに保持して、約 1.4×10^{-4} Pa になるまで真空排気を行い、ITO 基板に対して酸素プラズマ処理を行った (図 1 (b))。ここで酸素プラズマ処理を行う理由は、一旦大気に晒されたことにより付着した ITO 表面に存在する炭素系汚染物質の除去を行い、且つ素子化した際の発光パターンをより明確にするためである⁽¹¹⁾。ITO 基板の酸素プラズマ処理は、チャンバー内の酸素のガス圧が約 0.2 Pa になるようマスフローコントローラで調整した後、真空チャンバー内に電子ビーム (放電電流 2 A、加速電圧 60 V) を照射してプラズマを生成させ (プラズマ密度: 約 10^{10} cm⁻³)、プラズマ境界近傍に保持した基板ホルダーに -50 V の直流電圧を 30 秒間印加して行った (図 1 (b)中、(A)の位置)。

酸素プラズマ処理後、真空中にてホール輸送層 (N,N'-bis[2-(9,9-dimethylfluorenyl)]-N,N'-diphenyl-4,4'-diaminobiphenyl (DFLDPBi), 膜厚 50 nm) 及び発光層 (アルミニウムトリニオブ (Alq₃), 膜厚 50 nm), 陰極として Al-Li 合金 (膜厚 10 nm), Al (膜厚 100 nm) を順次製膜した後 (図 1 (b)中、(B)の位置)、大気中に取り出し、Al 電極を覆うように CaO を封入したガラスビンをエポキシ系接着剤で取り付け素子を作製した。

この様にして作製した素子に直流電圧を印加して発光パターンを観察した。また、アルゴンプラズマ処理前後における ITO 膜のシート抵抗は、四探針プローブ法 (Loresta-GP, 三菱化学) を用いて測定した。具体的には電極間隔 1 mm のリニアプローブ (TFP プローブ) を用い、リミット電圧を 90 V に設定して、計測の上限値は 10^8 Ω /□であった。さらに処理前後における他の物性変化の評価として、仕事関数 (AC-1, 理研計器), 触針式による膜厚 (P-10, Tencor), 表面形状 (SPI-3800, セイコーインスツルメンツ) の測定を行った。

3. 実験結果と考察

図 2 (a)及び(b)は、アルゴンプラズマ処理を行ったイオンプレーティング ITO 電極上に作製した素子の印加電圧なしの場合 (発光していない状態) と素子に 13 V の電圧を印加した場合 (発光状態) の顕微鏡写真である。また、図 3 (a)及び(b)は、同様のプラズマ処理を行った高周波スパッタリング ITO 電極上に作製した素子に電圧を印加していない場合と印加電圧 10 V の場合 (発光状態) を観察したものである。図 2 (b)及び図 3 (b)の緑色の部分が発光部分であり、黒く見える部分がアルゴンプラズマ処理された箇所で発光しなくなったことがわかる。このように楕円マスクを介したプラズマ処理によって、発光ラインのエッジ部における鮮鋭度は数 μ m 以下で、マスク精度に応じた発光パターンが得られた。

次に、プラズマ処理による ITO 膜の物性変化を測定した結果を表 1 に示す。プラズマ処理前後で製造方法の異なる 2 種類の ITO 膜共に仕事関数値は殆ど変化していないことから、プラズマ処理が ITO 電極からホール輸送層へのホール注入性には影響を与えていないものと考えられる。

一方、処理による ITO 膜のシート抵抗の増加は著しく、この抵抗増加が図 2 (b)及び図 3 (b)で見られた非発光部 (黒い部分) の主たる原因と考えられる。また、プラズマ処理後は ITO 膜厚が約半分に減少しており、特にイオンプレーティング ITO 膜では膜厚方向に対して不連続な凹凸を示した。しかしながら、従来のドライエッチング方式で行われているパターンニングと異なり、本実験のプラズマ処理では ITO 膜がすべてエッチングされていないにもかかわらず、膜厚の減少の割合に比べてシート抵抗の増加が著しい結果となった。

さらに ITO 膜のシート抵抗の測定とは別に、アルゴンプラズマ処理による改質が ITO 膜全体に及んでいるのかを検

(a) Without applied voltage (non-emission)

(b) Applied voltage of 13V (light-emission)

図2 アルゴンプラズマ処理を行ったイオンプレーティング ITO 電極上に作製した素子の非発光及び発光写真

Fig. 2. Photographs of device fabricated on ion-plating ITO substrate treated by argon plasma.

(a) Without applied voltage (non-emission)

(b) Applied voltage of 10V (light-emission)

図3 アルゴンプラズマ処理を行った高周波スパッタリング ITO 電極上に作製した素子の非発光及び発光写真

Fig.3. Photographs of device fabricated on rf-sputtering ITO substrate treated by argon plasma.

証するため、白板ガラス上に金の平行電極（電極間隔：10 mm）を設け、その上にそれぞれの製造方法（高周波スパッタリング法及びイオンプレーティング法）で ITO 膜を設けた ITO 基板を用意した。これらの ITO 基板に対して同様のプラズマ処理を行い、デジタルマルチメータ（R6341A, ADVANTEST）を用いて金電極間の抵抗値を測定した結果、それらの値は処理前に比べて約 2 倍に増加したことから、この抵抗の増加は処理に伴う膜厚変化（処理後、ほぼ半分に減少）に対応した現象と考えられる。以上の実験結果より、本実験のアルゴンプラズマ処理による ITO 膜のシート抵抗の著しい増加の原因は ITO 膜全体の改質ではなく、ITO 膜の表面領域のみの改質であることが明らかとなった。

次に、処理に伴う ITO 膜のシート抵抗増加の原因を詳細に調べるため、AFM を用いてプラズマ処理前後における ITO 表面形状（ $5 \times 5 \mu\text{m}$ ）の観察を行った。結果を図 4 に示す。

図 4 (A)の(b)及び図 4 (B)の(b)から、製造方法の異なる 2 種類の ITO 膜（高周波スパッタリング及びイオンプレーティング）共に、プラズマ処理によって非常に複雑な表面形状に変化していることがわかる。特に、高周波スパッタリング ITO 膜が比較的均一な表面であるのに対して、イオン

表 1 アルゴンプラズマ処理における ITO 膜の物性変化
Table 1. Variation of electric and physical properties of ITO films before/after argon plasma treatment.

ITO	Ar plasma treatment	sheet resistance ($\Omega/\square$)	work function (eV)	thickness (nm)
ion-plating	as-grown	12.2	4.5	110
	treated	$>10^8$	4.5	46(irregular)
rf-sputtering	as-grown	12.8	5.2	110
	treated	$>10^8$	5.1	55

プレーティング ITO 膜では不連続な形状を示した。このことは、前述した ITO 膜の膜厚測定でイオンプレーティング ITO 膜が触針の走査方向に対して凹凸のある不連続な軌跡を示したことも一致する。更に、これらの実験結果は製造方法の異なる ITO 膜では共にアルゴンプラズマ処理によってシート抵抗は増大するものの、プラズマ処理に係るダメージが異なったものであることを示唆している。

一方、ITO 基板に対してアルゴンプラズマ処理を行う場合（図 1 (a)），マスクを介した ITO 基板はプラズマに対してフローティングの状態に置かれているため、ITO 表面とプラズ

図4 アルゴンプラズマ処理前後におけるITO膜表面のAFM像(5×5μm)

Fig. 4. Atomic force micrographs of the ITO surfaces before/after argon plasma treatment.

マ間にはあるシーす電圧が介在しているものと考えられる。そこでシーす電圧を測定した結果、その値は約-40 Vであった。このことは、プラズマ処理中、アルゴンイオンによるITO膜のスパッタリングが行われている可能性があることを示唆するものである。

また、マスク背面に貼り付けたサーモラベルによりプラズマ処理中の温度上昇を測定したところ、約280℃に加熱されている結果が得られた。そこでITO膜のシート抵抗に及ぼす温度の影響を調べるため、高周波放電プラズマ(導入ガス:アルゴン、ガス圧:約0.67 Pa、周波数:13.56 MHz、高周波電力:800 W)を用いて、基板温度が280℃になる条件下で製法の異なる2種類のITO基板を30分間保持した後、大気中に取り出してシート抵抗の測定を行ったが、それらの値は加熱前と比べてほとんど変化しなかった。これらの実験結果は、本実験のアルゴンプラズマ処理によるITO膜のシート抵抗の増加の原因が単純な熱処理や膜のスパッタリング現象により引き起こされたものではないことを示唆している。

以上のように、アルゴンプラズマ処理により得られた有機EL素子の非発光部(図2(b)及び図3(b)の黒い部分)はITO膜の表面領域の改質に伴うシート抵抗の著しい増加に起因した現象であることが明らかとなったが、この表面領域の改質メカニズムについての詳細は不明である。

4. むすび

有機EL素子の発光制御を行うため、ITO電極表面を電子ビーム励起プラズマ装置によるアルゴンプラズマで処理を行い、その効果並びに原因について検討を行った。

その結果、製膜方法の異なるITO基板において、膜全てをエッチングせずに発光に係るパターンニング加工が可能となり、マスク精度に応じた加工精度で実現できることが明らかとなった。

また、アルゴンプラズマ処理前後のITO膜の様々な物性評価により、ITO電極のパターンニングに係る非発光部はITO膜の表面領域の改質に伴うシート抵抗の著しい増加に起因した現象であることが明らかとなったが、この表面領域の改質メカニズムに関しての詳細は不明である。

以上のように、従来のドライエッチング方式と異なるITO電極のパターンニング加工が可能となり、オールドライプロセス(真空一貫)下での有機EL素子作製の実用化につながるものと考えられる。

(平成14年10月25日受付、平成15年1月10日再受付)

文 献

- (1) C.W. Tang and S.A. VanSlyke: "Organic electroluminescent diodes", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.51, pp.913-915 (1987)
- (2) A. Dietrich, K. Schmalzbauer, H. Hoffmann, and J. Szczyrowski: "The effect of annealing on the optical properties of indium tin oxide films", *Thin Solid Films*, Vol.122, pp.19-29 (1984)
- (3) M. Mizumashi: "Electrical properties of post-oxidized $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ Films", *Thin Solid Films*, Vol.76, pp.97-105 (1981)
- (4) S. Honda, M. Watamori, and K. Oura: "The effect of oxygen on electrical and optical properties of indium tin oxide films fabricated by reactive sputtering", *Thin Solid Films*, Vol.281-282, pp.206-208 (1996)
- (5) D.J. Milliron, I.G. Hill, C. Shen, A. Kahn, and J. Schwartz: "Surface oxidation activates indium tin oxide for hole injection", *J. Appl. Phys.*, Vol.87, pp.572-576 (2000)
- (6) J.S. Kim, M. Granstrom, R.H. Friend, N. Johansson, W.K. Salaneck, R. Daik, W.J. Feast, and F. Cacialli: "Indium-tin oxide treatments for single- and double-layer polymeric light-emitting diodes: The relation between the anode physical, chemical, and morphological properties and device performance", *J. Appl. Phys.*, Vol.84, pp.6859-6870 (1998)
- (7) M. Ishii, T. Mori, H. Fujikawa, S. Tokito, and Y. Taga: "Improvement of organic electroluminescent devices performance by in situ plasma treatment of indium-tin-oxide surface", *J. Lumin.*, Vol.87-89, pp.1165-1167 (2000)
- (8) K. Sugiyama, H. Ishii, Y. Ouchi, and K. Seki: "Dependence of indium-tin-oxide work function on surface cleaning method as studied by ultraviolet and x-ray photoemission spectroscopy", *J. Appl. Phys.*, Vol.87, pp.295-298 (2000)
- (9) M.G. Mason, L.S. Hung, C.W. Tang, S.T. Lee, K.W. Wong, and M. Wang: "Characterization of treated indium-tin-oxide surfaces used in electroluminescent devices", *J. Appl. Phys.*, Vol.86, pp.1688-1692 (1999)
- (10) C.C. We, C.I. Wu, J.C. Stunm, and A. Kahn: "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: an effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices", *Appl. Phys. Lett.*, Vol.70, pp.1348-1350 (1997)
- (11) Y. Hashimoto, M. Hamagaki, and T. Sakakibara: "Effect of ionization potential of hole transport layer on device characteristics of organic light emitting diode with oxygen plasma treated indium tin oxide", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol.40, pp.4720-4725 (2001)
- (12) T. Hara, M. Hamagaki, A. Sanda, Y. Aoyagi, and S. Namba: "New high current low energy ion source", *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol.B5, pp.366-368 (1987)

橋 本 雄 一

(正員) 1961 年 2 月 25 日生。1983 年中央大学理工学部電気工学科卒業。1985 年同大学理工学研究科修士課程修了。同年キャノン株式会社入社。2000 年工学博士。主として有機材料及び機能材料の研究開発に従事。現在、同社材料技術研究所所属。高分子学会、有機エレクトロニクス材料研究会の各会員。

井 染 元 夫

(非会員) 1943 年 1 月 23 日生。1966 年青山学院大学商学部卒業。1981 年森六株式会社入社。主として真空技術による薄膜開発及び商品化開発に従事。現在、同社薄膜開発グループリーダー。

榊 原 剛

(正員) 1934 年 9 月 12 日生。1957 年慶応義塾大学工学部電気工学科卒業。同年理化学研究所入所。電気材料に対する放射線の影響に関する研究に従事。1968 年中央大学理工学部専任講師、1970 年助教授、2002 年教授。工学博士。固体誘電体の電気物性に関する研究に従事。

高 尾 敏 弘

(非会員) 1942 年 4 月 23 日生。1966 東京理科大学理学部応用物理学学科卒業。主として薄膜技術及びバイオンプレティング技術の研究開発に従事。現在、森六株式会社の薄膜開発グループ研究員。応用物理学会、シミュレーション学会の各会員。

浜 垣 学

(非会員) 1954 年 1 月 17 日生。1976 年東京電機大学工学部電気工学科卒業。現在、理化学研究所にてプラズマ工学、プラズマプロセスおよびビームプラズマに関する研究に従事。工学博士。応用物理学会、プラズマ・核融合学会、真空協会の各会員。