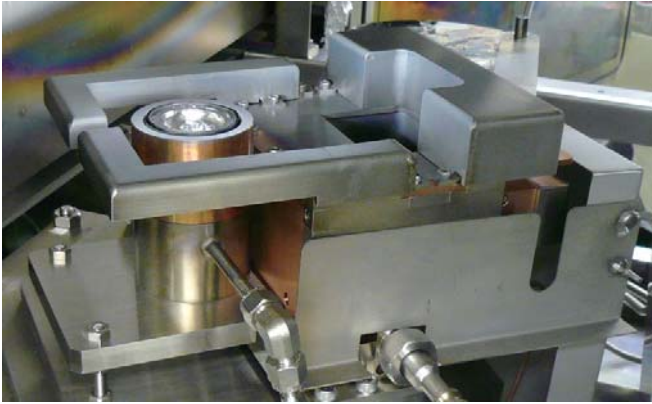


低ダメージ電子ビーム蒸着装置の開発

Development of Low Damage Electron Beam Deposition System



山 田 実 Minoru Yamada ①
 山 成 淳 一 Junichi Yamanari ②
 清 水 祐 輔 Yusuke Shimizu ②

あ ら ま し

当社は、汎用性の高い成膜方法であるEB（電子ビーム）蒸着法を用い、有機EL（electroluminescence）素子の有機層上にAl電極を低ダメージ、且つ低温で高速成膜する装置を開発した。EB蒸着による有機EL素子のAl電極成膜において、主なダメージ因子であるX線と反射電子の低減を図った。X線量低減のためにEBの加速電圧を下げ、反射電子量低減のためにルツボ周りの磁場最適化と反射電子トラップの設置を行い、さらに成膜高速化のためにCハースライナーとリフレクタを用いてAl材料とCuルツボの断熱を強化することにより、抵抗加熱蒸着法を用いて作成した素子とほぼ同等の素子特性を得ることができた。この時の成膜速度は抵抗加熱蒸着法の約8倍であり、さらに蒸着時の基板温度は抵抗加熱蒸着法より20℃以上低い40℃以下に抑制されることがわかった。

Abstract

We have developed a low damage, low temperature, and high speed EB deposition system for the deposition of aluminum (Al) electrodes on the organic light-emitting layer. We reduced the main damage factors of X-ray intensity by decreasing EB acceleration voltage, and of reflected electrons by optimizing magnetic fields around the crucible and setting a reflected electron trap. In addition, we inserted a sintered-carbon liner and heat reflectors between the Al target and copper crucible to improve heat insulation. As a result, the devices on which Al electrodes were deposited showed almost the same properties as those on which Al electrodes were deposited by the resistive-heating method. The deposition rate of Al with the EB system was about 8 times higher than by the resistive-heating method, and the substrate temperature with the EB system was under 40℃, more than 20℃ lower than by the resistive-heating method.

1. 緒 言

電子ビーム（以下EB）蒸着法は、抵抗加熱蒸着法と比べると、多種多様な材料を高速で成膜できる手法として、光学部品や包装材料等、様々な分野で使用されている^[1, 2]。しかしながら、最近、次世代のデバイスとして注目されているOLED（有機EL素子）や有機太陽電池等の有機層上の成膜用途には、スパッタ蒸着法と同様に殆ど使用されていない。これは、有機層上へ直接スパッタ蒸着やEB蒸着を行うと、有機層に

ダメージが入ってしまうからである。このダメージの主因子は、スパッタ中に発生するプラズマや、材料へのEB照射時に材料表面から発生する反射電子、及びX線と考えられている。したがって有機層上へEB蒸着を行うためには、これらダメージ因子の低減が必要不可欠となり、課題克服のための研究が進められている^[3]。

Al（アルミニウム）は有機デバイスの電極材料として一般的に用いられている^[4]。現在、上述理由により有機層上へのAl成膜には主に蒸着速度の遅い抵抗加熱蒸着法が使用されている。Al層と有機層の間に抵抗加熱蒸着法で薄い透明導電層を成膜し、Al成膜時のダメージ因子から有機層を保護する方法も試みら

① Hitz日立造船㈱ 精密機械本部 開発センター 真空成膜グループ長 博士(工学)

② Hitz日立造船㈱ 精密機械本部 開発センター 真空成膜グループ

れているが¹⁰⁾、電子の輸送性が悪くなるのと、成膜プロセスが増え、製造コストが上がるため、やむなく使用している。このような状況から、有機層上に低ダメージでAlを高速成膜する方法の確立が求められており、EB蒸着法による有機層へのAl層の低ダメージ蒸着が、有機デバイス量産のための重要な研究課題となっている。また、有機EL層上への透明電極の低ダメージ成膜も、トップエミッション式OLEDの生産に重要な課題となっている¹¹⁾。それゆえ、有機層上への低ダメージEB蒸着技術の早期確立が望まれている次第である。

上述したように、EB蒸着時の主なダメージ因子は反射電子、及びX線と考えられている¹²⁾。本論文で筆者らは、これらダメージ因子の低減方法としてEB加速電圧の低減効果、EB源まわりの磁場の最適化、及び材料を投入するルツボの断熱構造改善に関し報告を行う。使用した有機EL材料はAlq₃ (tris (8-hydroxyquinolino) aluminium) である。Alq₃は、有機EL素子のETL (電子輸送層) に良く使われるモデル材料である¹³⁾。Alq₃層上にAlをEB蒸着する前後において、Alq₃のPL (Photo luminescence) 強度¹⁴⁾を測定し、抵抗加熱蒸着法と比較することによりダメージの評価を行った。さらに筆者らは、Alq₃層を発光層とする一般的な有機EL素子に加え、ホスト/ドープ型の発光材料を用いた素子も作成し、そのEL特性の比較評価をおこなった。

2. 実験

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

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

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

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

筆者らと日新技研は、このEB源に手を加え、1.5kV

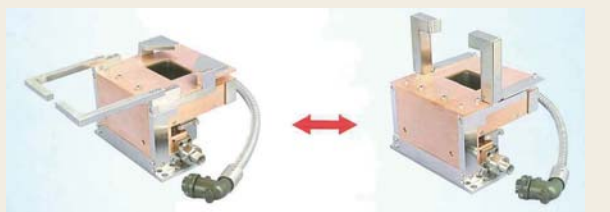


図1 NEG-06NF型EBガン(左)と従来のEBガン(右)

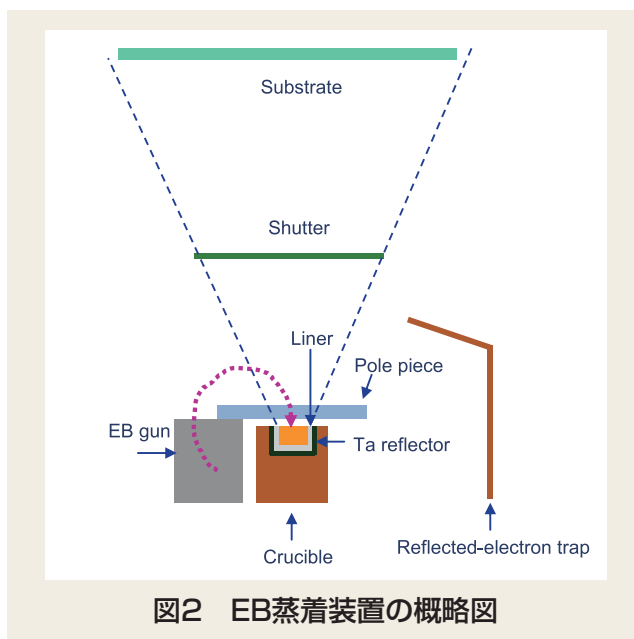


図2 EB蒸着装置の概略図

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

- (1) 電子のエミッティングエリアを拡大。
- (2) 電界レンズの最適化により、電子ビーム拡散を抑制。

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

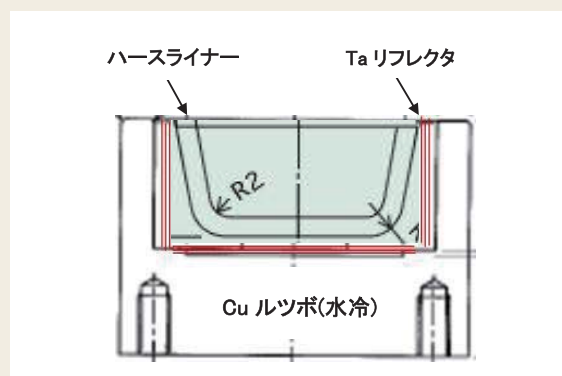


図3 ルツボの断面図



図4 ハースライナーとTaリフレクタ

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



図5 EBガンに断熱ルツボと反射電子トラップを設置

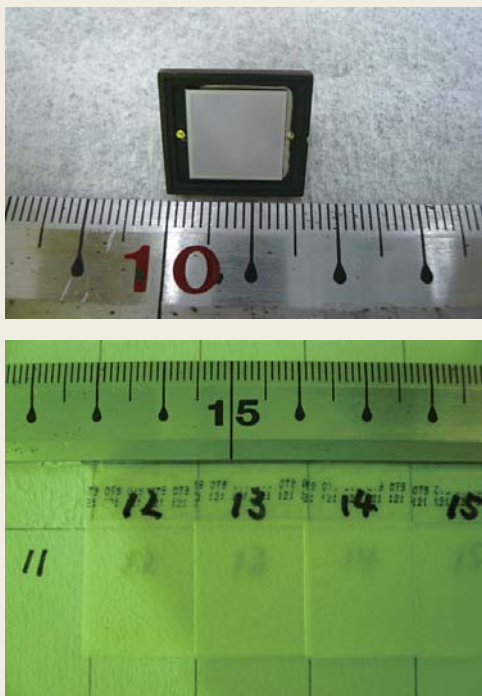


図6 フォトダイオード(上)
放射線被曝量測定バッジ(下)

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

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

各検出器の測定原理と特徴を以下に述べる。

[フォトダイオード]

pn接合界面の空乏層近傍にX線が入射すると、自由電子-正孔対が生成し、空乏層の外側に移動することにより、X線強度に比例した電流が流れる。一度X線量計で較正を行えば、リアルタイム計測が可能となる。プローブは比較的高価(～15万円)である。

[放射線被曝線量測定バッジ]

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

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

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

[Type-1]

ITO (150nm) / α -NPD (50nm) / Alq_3 (60nm) / LiF (1nm) / Al (200nm)

[Type-2]

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

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

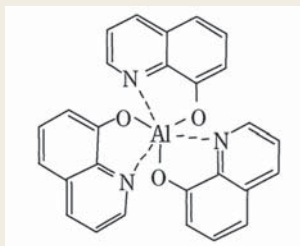


図7 Alq₃の分子構造

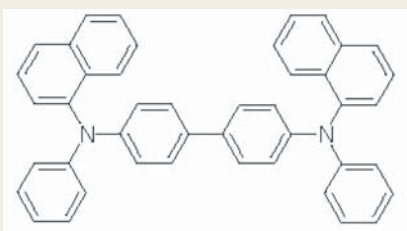


図8 α -NPDの分子構造

3. 結果と考察

3.1 基板に入射する反射電子の低減

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

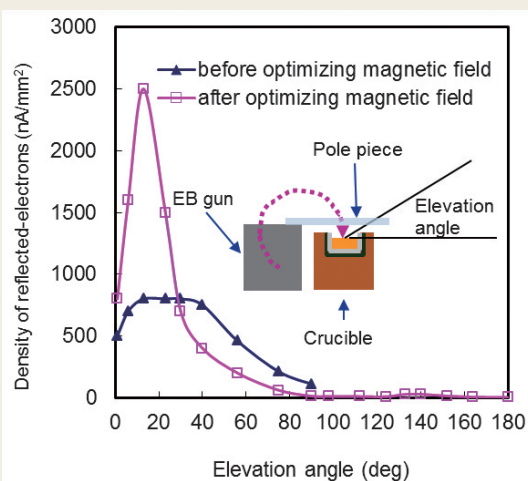


図9 ルツボ周りの磁場最適化前後の反射電子量

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

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

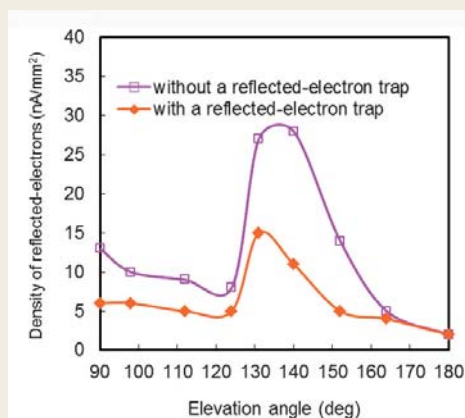


図10 反射電子トラップの反射電子量低減効果

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

3.2 基板へ入射するX線量の低減

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

X線量は図11(a)のように、ほぼエミッション電流
に比例することがわかった。一方、X線量は図11(b)
のように、エミッション電流が200mAの場合、加速
電圧が2kVから6kVに増加すると、150mSv/minから
3,000mSv/minまで指数関数的に増加することがわ
かった。後述するように、有機層へのダメージ回避の
ためにはX線量を30mSv以下に抑える必要があり、図
11(b)は加速電圧の低減が低X線量でのAl蒸着のキー
になることを示している。それゆえ筆者らは、EB加
速電圧を2kV以下でコントロールできるようなEB源
の開発を試み、1.5kV程度の低加速電圧下でもビーム
が拡がり難く、且つ高エミッション電流が確保できる
低加速電圧対応のEB源を完成させることができた。

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

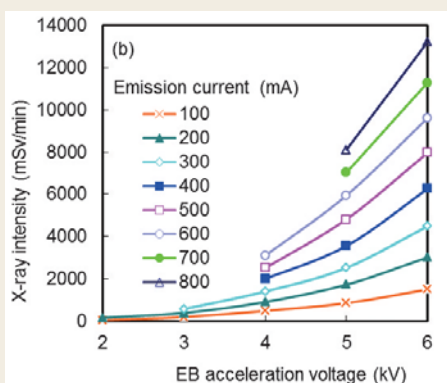
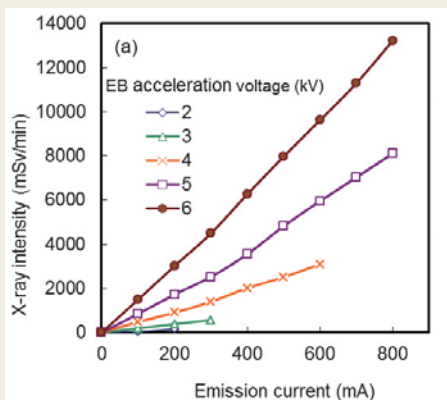


図11 従来のEB蒸着源から基板に入射するX線量

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

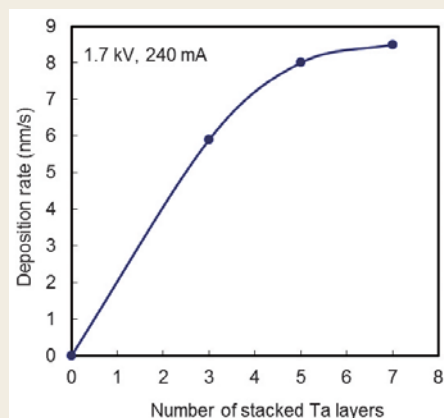


図13 リフレクタの重ね合わせ枚数とAl蒸着速度との関係

重ね合わせ枚数5枚で、ほぼ蒸着速度が飽和することから、今後の実験においてリフレクタの重ね合わせ枚数を5枚とした。この新型ルツボを使用し、加速電圧：1.5～1.7kVにてAlを蒸着したときの蒸着速度のエミッション電流依存性を図14に示す。

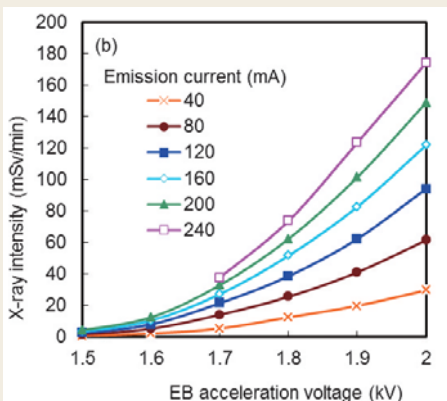
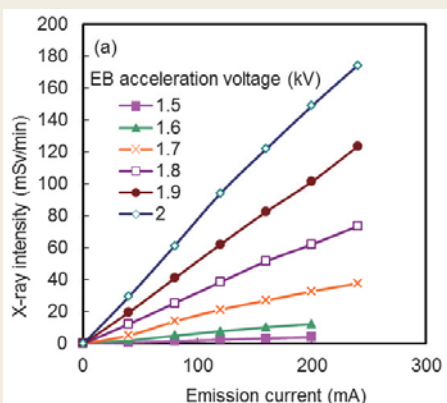


図12 低加速電圧EB蒸着源から基板に入射するX線量

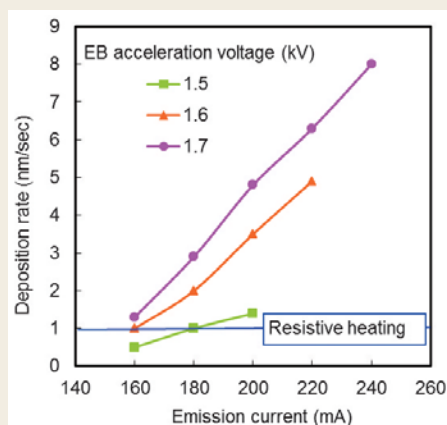


図14 Al蒸着速度の加速電圧及びエミッション電流依存性

加速電圧1.7kV、エミッション電流240 mAにて得られたAl蒸着速度：8nm/sは、抵抗加熱蒸着法のAl蒸着速度1nm/sよりはるかに高速で実用的なものである。上記条件にて150nm厚のAlを8nm/sで蒸着したときの基板温度をヒートラベルにて測定したところ、40℃未満であることがわかった。一方、抵抗加熱蒸着法で

は1nm/sで約60℃であった。これらの結果は、低加速電圧EB蒸着法が抵抗加熱蒸着法と比較して基板への熱ダメージの点で有利であることを示している。図15は、新型ルツボを使用し、加速電圧1.5～1.7kVにてAlを150nm厚蒸着したときの基板に入射するX線量のエミッション電流依存性を示したものである。

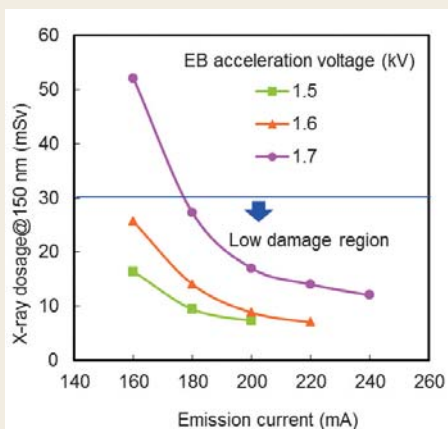


図15 基板に入射するX線量の加速電圧、及びエミッション電流依存性

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

3.4 30mSvレベルのX線量によってAlq₃層とOLEDに入るダメージ 筆者らは、30mSvレベルのX線量が有機層の特性に大きな影響を与えないことを確認するため、蛍光特性がダメージに敏感であるAlq₃をモデル材料として使用し、EB蒸着中のX線による蛍光特性の変化を測定した。図16に、150nm厚Al蒸着時の照射X線量と80nm厚Alq₃基板のPL強度スペクトルの関係を示す。

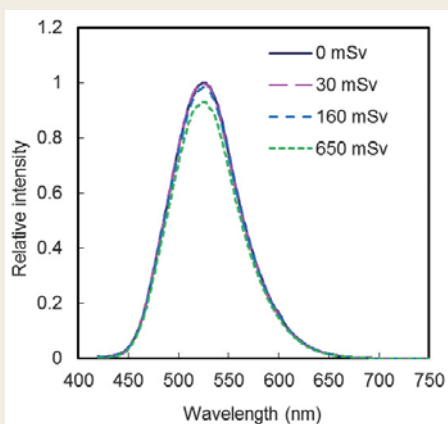


図16 Al蒸着時照射X線量とAlq₃基板のPL強度スペクトルの関係

ガラス基板の裏面から励起光をAlq₃に照射し、PL強度を測定した。本実験においては、基板に入射する反射電子をカットし、且つ基板へのAl蒸着粒子の付着を防ぐため、基板を13μm厚のAl箔でカバーした。このAl箔のX線透過率は1.5～2keVのエネルギー領域において約0.25である。図16によると、160mSv以上のX線量にてPL強度の減衰がみられ、650mSvにて約7%の減衰となった。一方、30mSv以下ではPL強度の減衰は見られなかった。

さらに筆者らは、Alq₃を発光層とするOLED (Type 1) を作製し、X線の影響を評価した。加速電圧1.7kV、エミッション電流240mAの条件にてAl層をEB蒸着し、抵抗加熱蒸着との比較を行った。このときのX線量は20mSvであった。結果を図17と図18を示す。

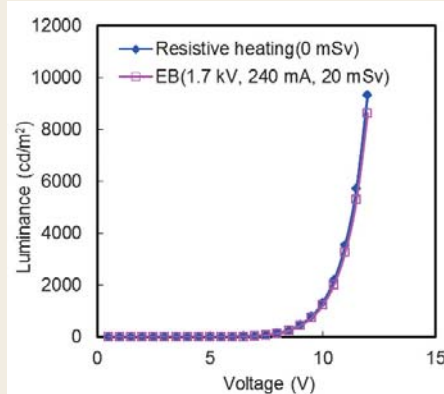


図17 OLED (Type1)の輝度-電圧特性

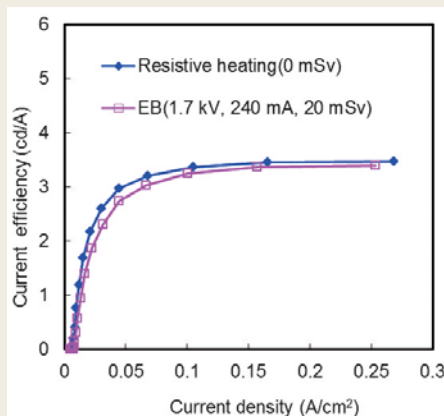
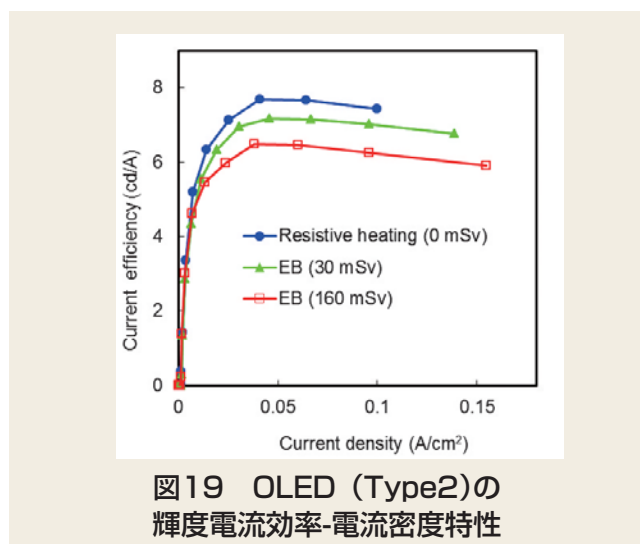


図18 OLED (Type1)の輝度電流効率-電流密度特性

両者は、ほぼ同等の輝度-電圧特性 (図17) と輝度電流効率-電流密度特性 (図18) を示した。一方、従来のEB蒸着源を用いてOLEDを作製すると、これらの特性は顕著に悪化した。これらの結果より、新型ルツボと低加速電圧EB源の組み合わせにより、高蒸着速度を維持したまま有機層への低ダメージAl蒸着が可能になったことがわかった。EB蒸着時に基板へ入射する

反射電子に関しては、後述のように磁場最適化によってOLED特性に影響のないレベルまで低減できていることがわかった。

3.5 ホスト/ドープ型の発光材料を用いたOLEDへのダメージ評価 最先端のOLEDは多層からされており、発光層には通常、数%の発光性分子がドープされている。前述したITO/HI-A/HT-B/BH-C (BD-D) /ET-E/LiF/Al で構成されるOLED (Type2) は、実用化に向けて開発中のデバイスである。このデバイスは、Type1と比較すると、固有の機能を担っている分子の数がはるかに少ないため、よりダメージを受けやすくなると考えられる。そこで筆者らは、このタイプのOLEDへのAl蒸着の影響を調査した。抵抗加熱蒸着とEB蒸着を使用して、200nm厚のAlを成膜した。EB蒸着時の照射X線量を30mSvと160 mSvの2水準とした。図19は、この青色発光デバイスの輝度電流効率-電流密度特性を示したものである。



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

以上より、2種OLEDの特性の違いは、Type2に使用されているブルードープの不安定性によるものと考えられる。すなわち、有機層に微量にドープされた発光性分子がX線により解離し、励起されたホスト分子から発光性分子へのエネルギー輸送効率が減少したと思われる。

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

4. 結言

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

- (1) X線量低減のためにEBの加速電圧を下げ、反射電子量低減のためにルツボ周りの磁場を最適化し、反射電子トラップを設置した。さらに、CハースライナーとTaリフレクタを用いてCuルツボの断熱性を改善することにより、高蒸着速度を維持した状態でダメージを顕著に低減することができた。
- (2) 改良型EBを使用することにより、8nm/sにて150nm厚のAlを蒸着する間に基板へ照射されるX線量を600mSvから30mSv以下に低減させることができた。
- (3) 改良型EBにてAlを蒸着し作製したOLEDのEL特性は、抵抗加熱にて作製したものとほぼ同等であったが、EBによるAlの蒸着速度は、抵抗加熱による蒸着速度の約8倍を得ることができた。
- (4) EBによるAl蒸着は、抵抗加熱に比べ蒸着時の基板温度上昇を抑制できることがわかった。
- (5) 平成18年のNEDO「高分子有機EL発光材料プロジェクト」(事後評価) 分科会報告⁹⁾によると、EBダメージ低減対策により、X線量を従来の644mSvから54mSvへ低減できたとの報告があるが、これは比較的ダメージを受けにくい高分子有機材料に対する成果である。本研究はダメージを受けやすい低分子有機材料に対する取り組みであり、X線量をさらにNEDO成果の約1/3に低減できたことは大きな成果と言える。

参考文献

- [1] A. Feuerstein, V. Bauer, H. Lammermann, M. Mayer, H. Ranke, Proceedings of the Annual Technical Conference, Society of Vacuum Coaters (1985) 42.
- [2] F. Hegner, A. Feuerstein, Solid State Technology 21 (1978) 49.
- [3] NEDO, 「高分子有機EL発光材料プロジェクト」(事後評価) 分科会 (2006), <http://www.nedo.go.jp/iinkai/kenkyuu/bunkakai/18h/jigo/16/1/index.html>
- [4] C.-H. Chung, Y.-W. Ko, Y.-H. Kim, C.-Y. Sohn, H. Y. Chu, S.-H. Ko Park, J. H. Lee, Thin Solid Films 491 (2005) 294.
- [5] B. J. Chen, X. W. Sun, S.C. Tan, Opt. Express 13 (2005) 937.
- [6] G. Gu, V. Bulovic, P. E. Burrows, S. R. Forrest,

- Appl. Phys. Lett. 68 (1996) 2606.
- [7] S. Mayo, K. F. Galloway, T. F. Leedy, IEEE Trns. Nucl. Sci. 23 (1976) 1875.
- [8] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, Science 273 (1996) 884.
- [9] M. Matsumura and Y. Jinde, Synth. Metals 91 (1997) 197.
- [10] S. Hussain, S. Ahmad, Mehboob Sadiq, P. Lee, M. Zakaullah, A. Waheed, J. Fusion Energy 28 (2009) 124.
- [11] M. S. Akselrod, N. Agersnap Larsen, S. W. S. McKeever, Radiat. Meas. 32 (2000) 215.

【文責者連絡先】

Hitz日立造船株式会社
 精密機械本部 開発センター
 真空成膜グループ
 山田 実

Tel : 06-6551-9206 Fax : 06-6551-9849
 e-mail : yamada_mi@hitachizosen.co.jp

Hitachi Zosen Corporation
 Precision Machinery Headquarters
 Business & Product Development Center
 Vacuum Deposition Development Group
 Minoru Yamada

Tel : +81-6-6551-9206 Fax : +81-6-6551-9849
 e-mail : yamada_mi@hitachizosen.co.jp



山田 実



山成 淳一



清水 祐輔