

# 有機 EL デバイス製造におけるプロセス汚染評価技術 — 真空チャンバー由来の不純物評価 —

愛媛ラボラトリー 末包 高史 / 技術開発センター 今西 克也

有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL）デバイスは、その長寿命化が重要課題の一つである。本稿では、当社が九州大学と共に、デバイスの製造過程で混入する微量の有機不純物に着目し、それらがデバイスの寿命劣化を引き起こす一要因であることを明らかにした研究事例を元に、デバイスの寿命向上や製造の安定化に必要なプロセス汚染評価技術（分析試料の作製技術、微量不純物の分析技術）およびその重要性について紹介する。

## 1 はじめに

有機半導体を用いた有機デバイスのうち、最も開発が進んでいる有機 EL デバイスは、近年、照明用やスマートフォンなどの小型ディスプレイ用に加え、有機 EL テレビなどの中・大型ディスプレイ用途においても商品化が進んでいる。一方、有機 EL デバイス製品のさらなる普及のためには、デバイスの長寿命化が大きな課題となっている。デバイスの長寿命化を妨げる因子の一つとして、デバイス内部に混入した不純物による影響が知られている。その中でも、ITO (Indium Tin Oxide) 基板表面の有機不純物や発光素子に使われる有機材料中の微量のハロゲン化合物など、デバイス材料に由来する不純物の影響がよく知られており<sup>1, 2)</sup>、材料の不純物評価が重要とされている。さらに、不純物はデバイスの製造プロセスに由来するものもある。最もよく知られている成分としては“水”が挙げられ、過去の研究では、真空蒸着プロセスにおいて、真空チャンバー内に残留している水が正孔輸送層と発光層の界面に混入して有機膜と反応することにより、デバイス寿命を著しく低下させることが示されている<sup>3)</sup>。

水以外にもデバイス製造時には様々な不純物が混入する可能性がある。例えば、真空チャンバー材質のステンレス加工時に使用したオイルは、その後の洗浄工程を経てもチャンバー内に残留し、真空中で放出されることが知られている<sup>4)</sup>。また、チャンバー内部には O リングや絶縁用樹脂などが用いられることがあるが、一般的に樹脂材料からは内部に溶解している気体の拡散・脱離および材料そのものからの未反応物質（可塑剤、硬化剤など）や分解生成物の放出があると言われている<sup>5)</sup>。これらの物質は水と同様にデバイス中に混入する可能性が考えられるものの、寿命への影響はこれまでにほとんど報告されてこなかった。

本稿では、最近、当社が九州大学の研究グループと共に明らかにした、デバイスの寿命に影響を及ぼす真空チャンバー由来の有機不純物の評価事例<sup>6)</sup>を元に、プロセス汚染評価の重要性について紹介する。

## 2 プロセス汚染評価事例

### 2.1 デバイスに混入する不純物の模擬評価

#### (1) 真空チャンバー内の有機不純物

デバイス中に混入し得る真空チャンバー由来の不純物は、チャンバー内にシリコン基板を一定時間暴露し、基板上に付着した不純物を測定することにより模擬的に評価できる。不純物は有機物、金属、イオンに大別できるが、ここでは有機物に着目した評価事例を紹介する。

表 1 に、室温状態で真空引きのみを行ったチャンバー内に、暴露時間を変えて基板を暴露させたときの有機不純物の評価結果を示す。基板上の有機不純物は、溶媒で回収した後に液体クロマトグラフ-フーリエ変換型質量分析計 (LC-FTMS) により測定した。0.5 h (時間) 曝露の時のイオン強度を 1 として 15 h 曝露のイオン強度比を示した。いずれの試料からも多数の有機不純物が検出され、暴露時間が長くなるにしたがって検出不純物数が増加した。また、両試料から検出された 12 化合物について化合物ごとの検出強度比を比較すると、12 化合物すべてが 15 h 暴露したときに高い値を示した。本結果は、チャンバー内

表1 真空チャンバー内の暴露基板の分析結果

| 化合物 No. | イオン強度比率  |         |
|---------|----------|---------|
|         | 0.5 h 暴露 | 15 h 暴露 |
| 1       | 1        | 140     |
| 2       | 1        | 1,900   |
| 3       | 1        | 53,000  |
| 4       | 1        | 100     |
| 5       | 1        | 2.3     |
| 6       | 1        | 8.2     |
| 7       | 1        | 1.1     |
| 8       | 1        | 450     |
| 9       | 1        | 16      |
| 10      | 1        | 1.7     |
| 11      | 1        | 14      |
| 12      | 1        | 10      |
| 13      | 検出       | 不検出     |
| 14 ~ 48 | 不検出      | 検出      |

には多数の有機不純物が浮遊しており、それらがデバイス作製時間に応じてデバイス中に混入する恐れがあることを示している。

(2) 有機不純物と水がデバイスの寿命に及ぼす影響

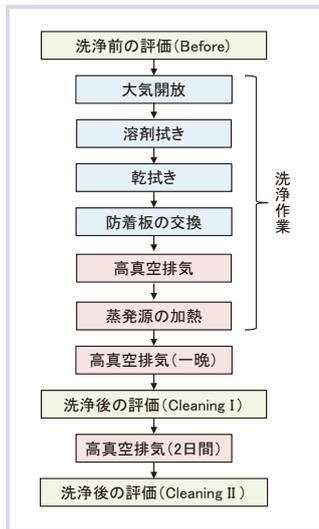


図1 真空チャンバー内の洗浄実験フロー

デバイス中には、有機不純物に加えてチャンバー内に残留している微量の水が混入することは明らかであり、水が寿命に影響を及ぼすことは前述のとおりよく知られている。そのため、有機不純物が寿命に及ぼす影響について、水の影響との切り分け評価を行った。

有機不純物には、チャンバー内部の壁や部材などに付着した化合物が

多く含まれると推測される。そこでチャンバー内部を洗浄し、それらの除去を図ったときの、デバイスの寿命、チャンバー内の有機不純物量、および水の量の変化を調査した。実験フローを図1に示す。洗浄作業では、チャンバー内部を大気開放後にアセトンで拭き取った後に乾拭きし、防着板を洗浄した清浄品と交換した。その後、チャンバー内部に残存するアセトンなどの高揮発性成分や水などを可能な限り除去するために、内部を高真空排気した後に蒸発源を最高温度で加熱した。有機不純物量は、前項と同様の15 h基板暴露試料について接触角およびLC-FTMSを用いて評価し、水の量はチャンバーに接続した四重極型質量分析計を用いて水分圧にて評価した。デバイスの寿命は、図2に示す低分子の有機材料で構成された有機ELデバイスについて、1000 cd/m<sup>2</sup>開始で発光強度が初期特性の90%に低下するまでの時間(LT90)を評価した。このとき、デバイスの作製時間の差が寿命に及ぼす影響を排除するため、各材料の蒸着レート調整時間および成膜時間はすべてのバッチで統一した。また、材料はすべて同一のロットを使用した。

図3に、チャンバー洗浄前(Before)、洗浄後に一晚高真空排気

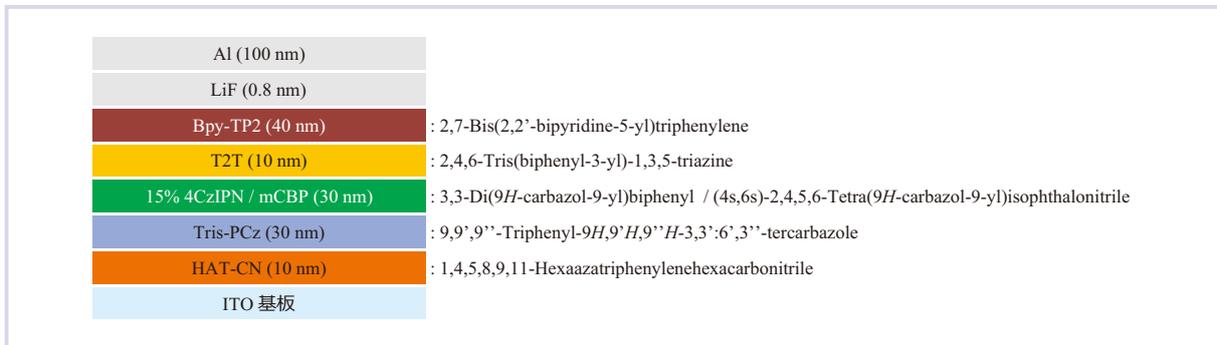


図2 有機ELデバイスの構造

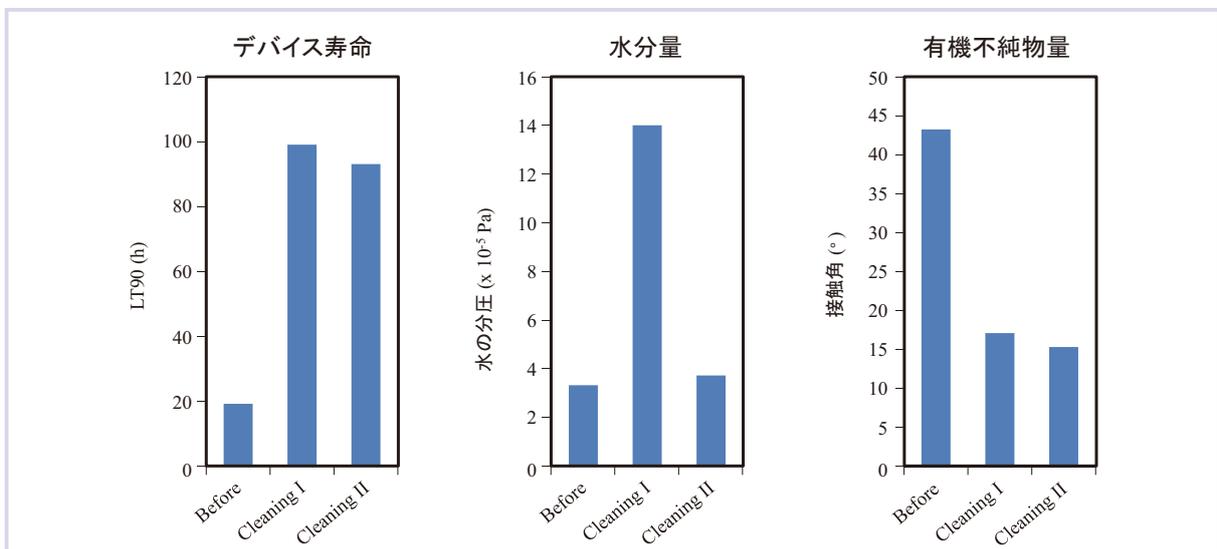


図3 真空チャンバー内の洗浄前後におけるデバイス寿命、水の分圧、接触角

後 (Cleaning I), さらに 2 日間高真空排気後 (Cleaning II) におけるデバイスの寿命, 水の分圧, 接触角の結果を示す。チャンパー内部の洗浄により, 水の分圧は上昇したにもかかわらず, 寿命は大幅に改善した。その後, 水の分圧は洗浄前とほぼ同等まで減少したが, 寿命に大きな変化は見られなかった。一方で, チャンパー内に 30 分間設置した ITO 基板上的接触角は, 洗浄後に大幅に減少し, 真空引きを続けた後も同等の値を示した。また, Before および Cleaning I のタイミングで 15 h 暴露した試料の LC-FTMS 評価では, 重複する 78 物質を含む約 80 物質がそれぞれで検出されたが, Cleaning I では 55 物質のイオン強度が減少し, 検出化合物の合計イオン強度は 15 % 以上も減少した。これらの結果から, 洗浄後の寿命の向上は, 有機不純物の低減による効果であると考えられ, 換言すると, 寿命には有機不純物が大きく影響している可能性があると言える。なお, 過去に水の分圧  $3 \times 10^{-7}$  Pa の超高真空領域でデバイスを作製する際, 水の入射量を 4 桁程度変化させると, 水の入射量が多くなるほど寿命が低下することが報告されている<sup>3)</sup>。一方で, 本実験における水の分圧は約 4 倍程度の変化にとどまったため, 水による寿命への影響は小さかったものと推測される。

### (3) 有機不純物の詳細解析

前項のチャンパー内の洗浄実験にて検出された有機不純物の詳細について, LC-FTMS の精密質量測定結果を元に解析を行った。

図 4 に, チャンパー内の洗浄前後のいずれかで検出された有機不純物について, 質量数 100 ごとの検出化合物数のヒストグラムを示す。チャンパー内は蒸発源を加熱せず室温に保ったにもかかわらず, 高揮発性と予想される低分子量の化合物のみならず, 比較的高分子量の化合物が浮遊していることがわかる。

図 5 に, 精密質量の組成演算により有機不純物の分子式を推定し, その結果から構造を推定した一例を示す。本評価の直近の

デバイス作製で使用した化合物 (T2T) や過去に使用した化合物 (TPBi: 2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole)), また, その分解物と推測される化合物など, チャンパー内の残留が疑われる発光素子材料由来の化合物が推定された。さらには, アジピン酸化合物やフタル酸化合物などの発光素子材料として使用されないと思われる化合物も検出された。これらの化合物は一般的に樹脂の添加剤として使用されるものである。チャンパー内には絶縁チューブ, コネクタ, O リングなどがチャンパーの構成部品として使用されていることから, それらが放出源となっている可能性が考えられる。

### 2.2 発光層界面に混入した有機不純物がデバイスの寿命に及ぼす影響

前述の現象が実際のデバイスにおいても生じていることを検証するために, デバイスと同時に有機不純物評価用の試料を作製した。図 6 に作製の模式図を示す。蒸着時にはシリコン基板の下側にマスクを設け (図 6a), 蒸着レート調整時にはマスクを外すことにより (図 6b), レート調整時, つまり有機膜界面に混入すると考えられる有機不純物のみをシリコン基板に付着させた。このとき, デバイス性能への影響が大きいと考えられる発光層前後のレート調整時間を変化させることにより, チャンパー内の暴露時間が異なる複数の試料を準備した。デバイスは図 2 に示す構造で作製し, 前項とは異なる材料ロットで統一した。

図 7 に, デバイス作製時間に対するデバイス寿命および LC-FTMS を用いた有機不純物量の評価結果を示す。デバイス作製時間, すなわち発光層の蒸着前後の待機時間が長くなるにしたがって寿命は低下し, 有機不純物量が増加する傾向が明確に見られた。本結果は, デバイス作製中に発光層界面に混入した有機不純物が, 寿命に大きく影響していることを示唆している。検出された化合物を前節と同様に解析すると, 模擬評価で検出された化合

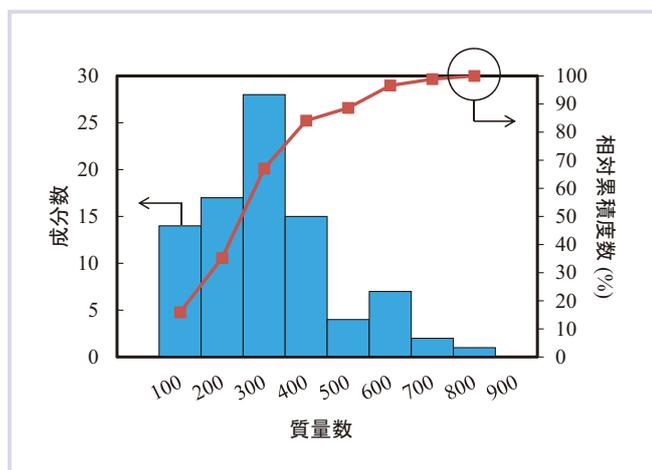


図4 真空チャンパー内の有機不純物の分子量

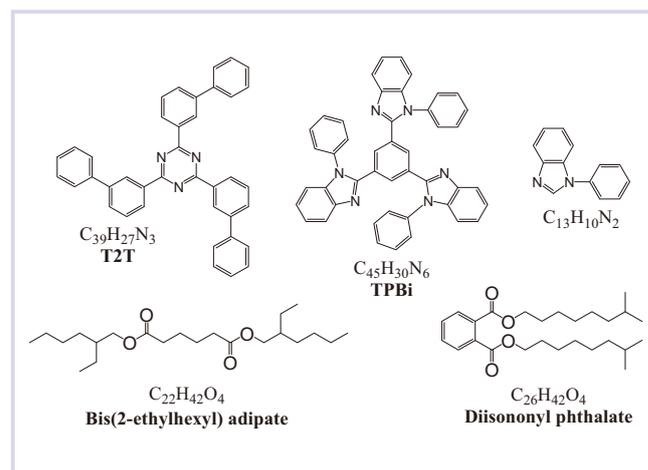


図5 真空チャンパー内の有機不純物の構造推定例

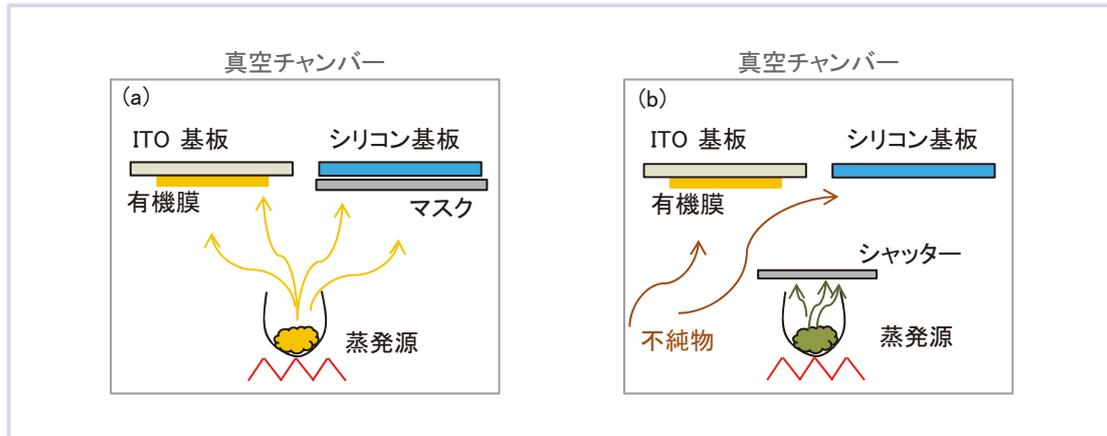


図6 デバイスと不純物評価試料の同時作製方法：(a) 蒸着時，(b) 蒸着レート調整時

物と同様の化合物に加えて、酸素を多数含む化合物 ( $C_{22}H_{44}O_5$ ,  $C_{22}H_{42}O_5$ )、酸素とりんを含む化合物 ( $C_{11}H_{17}OP$ )、酸素とハロゲンを含む化合物 ( $C_{10}H_{20}ONCl$ ) など、デバイス性能への悪影響が懸念される化合物が多数含まれることが判明した。

### 3 おわりに

本稿では真空チャンバー由来の有機不純物の評価事例を元に、それらがデバイス作製時にデバイス内に混入することで、寿命低下を引き起こすことを述べた。製造プロセスに由来する不純物の種類や混入量は、装置構成によって異なるばかりでなく、たとえ同一装置であっても使用環境により大きく変化すると予想される。デバイス材料の特性を最大限に発揮させ、安定的かつ低コストに高性能なデバイスの製造を継続していくためには、材料の不純物管理と同様に、デバイス製造時のプロセス汚染管理を日々注意深く行う必要がある。これまで当社が蓄積してきた評価技術が、有機ELを始めとする有機エレクトロニクス分野のさらなる発展の一助となれば幸いである。

### 4 謝辞

本稿の評価事例は、九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター (OPERA) 安達千波矢センター長、公益財団法人福岡県産業・科学技術振興財団 有機光エレクトロニクス実用化開発センター (i<sup>3</sup>-OPERA) 藤本弘研究室長 (九州大学 客員准教授)、公益財団法人九州先端科学技術研究所 (ISIT) 八尋正幸研究室長 (九州大学 客員教授) の研究グループとの共同研究により得られた成果です。改めて厚く御礼申し上げます。

### 文献

- 1) Y. Fukushi, H. Kominami, Y. Nakanishi, Y. Hatanaka : *Appl. Surf. Sci.*, **244**, 537 (2005) .
- 2) H. Fujimoto, M. Yahiro, S. Yukiwaki, K. Kusuhara, N. Nakamura, T. Suekane, H. Wei, K. Imanishi, K. Inada, C. Adachi : *Appl. Phys. Lett.*, **109**, 243302 (2016) .
- 3) H. Yamamoto, C. Adachi, M. S. Weaver, J. J. Brown : *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 183306 (2012) .
- 4) R. S. Barton, R. P. Govier : *Vacuum.*, **20**, 1 (1970) .
- 5) R. J. Elsey : *Vacuum.*, **25**, 347 (1975) .
- 6) H. Fujimoto, T. Suekane, K. Imanishi, S. Yukiwaki, H. Wei, K. Nagayoshi, M. Yahiro, C. Adachi : *Sci. Rep.*, **6**, 38482 (2016) .

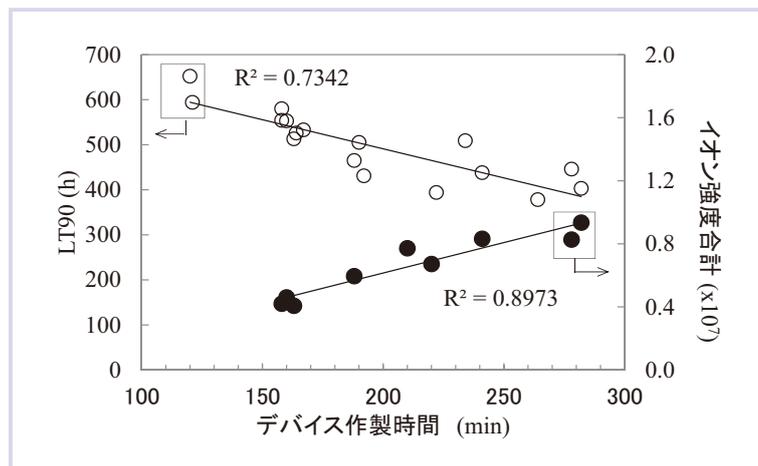


図7 デバイス作製時間に対するデバイス寿命と不純物量



末包 高史  
(すえかね たかし)  
有機EL開発センター



今西 克也  
(いまにし かつや)  
有機EL開発センター