

有機 EL に用いられる TPB、TPD の薄膜の堆積

大向 雅人* 浜野 将吾** 堤 保雄*

Deposition of TPB and TPD Thin Films for Organic Electroluminescence

Masato OHMUKAI, Shougo HAMANO, Yauo TSUTSUMI

ABSTRACT

We tried the vacuum deposition of TPB and TPD thin films on ITO substrates to achieve the realization of organic electroluminescent devices. It has been clarified that the electric current should be 30 A for sublimation and that excess current more than 30 A caused uniformity in the film. The film thickness was 33.3 and 15 nm per 1 mg for TPD and TPB, respectively. We fabricated a 2-layer device of TPD and TPB covered with an Al electrode. We tried three methods to attach a code on the electrode: Ag paste, indium and a conductive adhesive tape, and a conductive adhesive tape by itself. We could only obtain I-V characteristics of the device with the last method. We observed the difference between forward and reverse I-V characteristics.

KEY WORDS: organic electroluminescence, TPD, TPB, vacuum deposition.

1. はじめに

ブラウン管はディスプレイデバイスとして古くから用いられてきている。最近では液晶パネルやプラズマディスプレイなどの薄型でしかも大画面のディスプレイデバイスが著しい進歩を見せており身近なものとなっている。更に固体を用いたディスプレイデバイスとして最近では有機電界発光素子(有機 EL 素子)が注目を浴びている。その理由として薄型、高輝度、広視野角、低消費電力、低駆動電圧といった多くの特徴を持っていることが挙げられる。そのため既に小型のディスプレイデバイスとしては実用化されているが、大型化が困難である欠点を持っている。

本研究では有機 EL の材料としてよく知られている 1,1,4,4-tetraphenyl-1,3-butadiene (TPB) と triphenyldiamine (TPD) を Indium Tin Oxide (ITO) 基板上に真空蒸着法により堆積させることを試みた¹⁻³⁾。これらの有機物は昇華点が低く真空蒸着法によって薄膜を作製することが可能である。更にデバイスを作製する際に必要となる電極の取り付けも試み

た。

2. 実験方法

ITO 基板は抵抗率 $10^{-4} \Omega/\text{cm}^2$ のものを 2 cm 角に油カッターを用いて切り出し、その後いったん中性洗剤で超音波洗浄したのちアセトン、エタノール、純粋の順に洗浄して自然乾燥させた。このようにして準備した ITO 基板を図 1 に示す真空蒸着槽の中に設置した。蒸発源からの距離は 10cm 一定とした。真空蒸着槽はロータリーポンプと油拡散ポンプを用いて 5×10^{-5} Torr まで真空排気した。蒸発源には TPB と TPD の場合は蓋付きの Al の場合は蓋なしのモリブデン製ポートを使用した。また得られた薄膜の膜厚は触針膜厚計を用いて測定した。

素子の作製については ITO 基板の上に TPD、TPB 薄膜をそれぞれ順に真空蒸着法で堆積させその上に Al を真空蒸着法で堆積させた。いわゆる 2 層構造の素子を作製した。ITO 基板と Al 膜の電極から銀ペーストを用いる方法、インジウムと導電性粘着テープを用いる方法、導電性粘着テープのみを用いる方法の 3 種類を行なっ

*電気情報工学科、**明石高専卒業生

た。

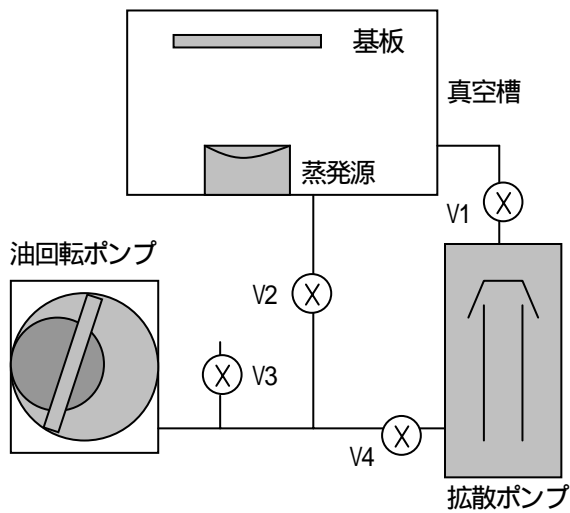


図1 真空蒸着装置の概略

3. 実験結果及び考察

最初に TPD の蒸着膜について述べる。TPD を約 6 mg ポートに充填し、蒸着を行なったところ、ポートに流す電流を 24 A としたとき 20 分たってもポートに材料が蒸発せず、28 A では蒸発しきれていない材料が残った。32 A とするとポート内の材料は空となり蒸発しきっていた。電流を 38 A とすると 5 分で蒸発が完了したが、堆積した薄膜にはむらが生じてしまった。電流を蒸発するぎりぎりの 32 A とし、時間をかけて蒸発させることが均一な膜を作製するのに重要であることが分かった。次に蒸発源に充填する量を 2~6 mg で変化させた場合、充填量と膜厚の関係を調べた。結果は図 2 に示すとおり、比例関係となっており、1 mg 当り 33.3 nm の膜厚となっていることがわかる。

TPB を 10 mg 充填して蒸着を試みたが、ポートに流す電流が 24 A の場合は 60 分たってもなんの変化も

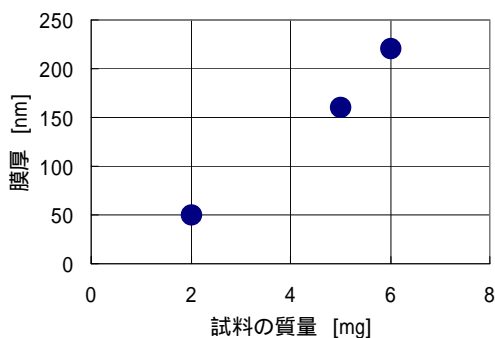


図2 充填量と膜厚との関係 (TPD)

起こらずポートに残ったままであった。電流が 27、29 A ではポート内で TPB が溶解したような形跡が見られたが、20 分で蒸発しきれていなかった。電流を 31 A とすると 20 分で蒸発が完了した。電流を 35 A とすると 20 分で蒸発は完了したができた薄膜にはむらが生じていた。次に蒸発源に充填する量を 2~10 mg で変化させた場合、充填量と膜厚の関係を調べた。結果は図 3 に示すとおり、やはり比例関係となっていることがわかる。1 mg 当り約 15 nm の膜厚となっていることがわかる。

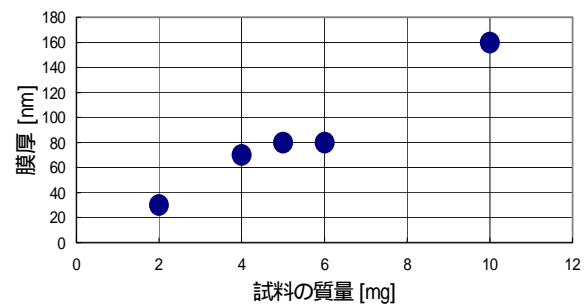


図3 充填量と膜厚との関係 (TPB)

TPD 及び TPB の場合より均質な膜を得るためには 25A 程度を 5 分程度流しその後、5 分程度ごとに 2A づつ電流を段階的に増やしていくのが望ましい。この際に蒸発が始まったかどうかは電離真空計で観測される圧力の上昇によってモニターすることが可能である。

Al は電極として用いるため膜厚を薄くする必要が無く、十分厚ければ多少むらがあっても問題はない。そのためポートに充填する量は少し多めの 60 mg 程度として蒸着を行なった。電流が 62A では 60 分時間をかけても溶解したのみであったが、電流が 70、78、82A では 3 分以内で蒸発が完了した。Al の場合は 62 A で 1 時間かけてゆっくり蒸発させようとしたところ、ポートに穴があいてしまった。むしろ 80 A で 1 分ほどで蒸発を完了させてしまった方がポートに穴があいたりせずに蒸着ができることが分かった。

次に電極における結線について述べる。銀ペーストを用いて結線した場合、Al と ITO の間が短絡してしまい、素子として機能しなくなってしまった。これは銀ペーストの銀粒子または溶媒が染み込んでしまったためであると考えられる。銀ペーストを使用した場合基板の裏から撮った写真を図 4 に示す。有機薄膜の部分で裏まで染み込んでいる様子が見える。

インジウムを低温の半田ごてで溶かして結線に使用した際には接着性が悪くすぐに取り除けられるので導電

性テープを補助的に固定のために使用した。この状態をサンプルの裏から撮った写真を図 5 に示す。こちらでは銀ペーストの場合のように染み込むことは無かった。I-V 特性を測定する際に発火してしまった。

I-V 特性を測定することのできたのは導電性テー

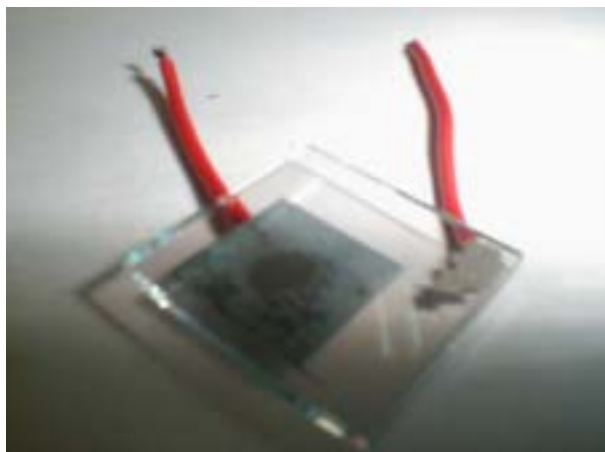


図 4 銀ペーストを用いた場合の結線

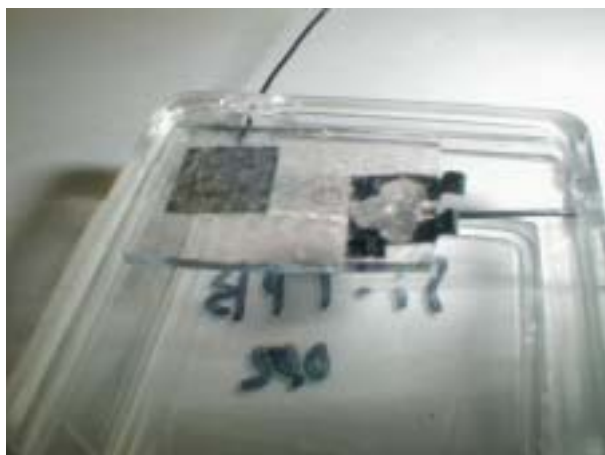


図 5 インジウムと導電性粘着テープを用いた場合の結線



図 6 導電性粘着テープのみを用いた場合の結線

プのみを用いて結線した場合(図 6)だけであるが、必ずしも I-V 特性を測定できるわけではなく、発火してしまう場合もあった。過度の電圧をかけたり、電流が流れ過ぎないように十分注意しながらでなければ I-V 特性を測定することができなかった。I-V 特性の例を図 7 に示す。順方向電圧 (Al が負、ITO が正の電圧)30 V を印加した際に流れる電流は逆方向電圧を印加した場合に比べ 3 倍以上の電流が流れていることが分かる。電流による発光は目視では観測されなかった。

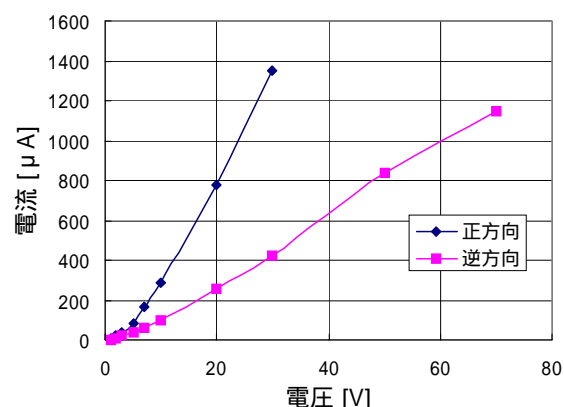


図 7 TPD、TPB2 層構造の素子における I-V 特性

4. おわりに

有機 EL の材料としてよく知られている TPD 及び TPB を真空蒸着法を用いて薄膜の作製を試みた。蒸着距離を 10 cm にした場合 TPD では 1 mg で 33.3 nm の厚さの薄膜ができ、TPB では 1 mg で 15 nm の厚さの薄膜が出ることがわかった。また蒸発源ポートに流す電流は 30 A 程度が最も適切で、この電流が少なすぎると蒸発が起こらず、多すぎると薄膜にむらが出てしまうことがわかった。

電極をとる際には銀ペーストを用いると素子の両電極を短絡してしまう。導電性粘着テープを用いると何とか耐え得るが、抜本的に電極の構造を改良する必要があるであろう。

色々問題はあつたものの TPD、TPB の 2 層構造の素子を作製し、その I-V 特性を調べたところ 30 V の電圧では順方向電流が逆方向に比べ 3 倍以上の電流が流れることがわかった。

参考文献

- 1) W. Pecharapa, A. Keawprajak, N. Kayunkid, S. Rahong, W. Yindeesuk and J. Nukeaw: "Electroreflectance and photocurrent measurement of ZnSe/Alq3/TPD"

- hetero-structure on Si-substrate”, *Mater. Sci. & Eng.* **B123**, pp. 163-166 (2005).
- 2) H. Mu, H. Shen and D. Klotzkin: “Dependence of film morphology on deposition rate in ITO/TPD/Alq3/Al organic luminescent diodes”, *Solid State Electron.*, **48** pp. 2085-2088 (2004).
- 3) H. Li, F. Zhang and S. Liu: “Surface and interface state analysis of the TPD/Alq3 using x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and atomic force microscopy (AFM)”, *Appl. Surf. Sci.*, **225** pp. 162-169 (2004).