

塗布型 HIL による基板表面上の異物カバレッジ特性の解明

○黒澤 優¹ 村上 哲史¹ 孫 麗娜¹ 小幡 佳司² 野畑 直樹² 井東 道昌² 硯里 善幸¹

¹山形大学 有機エレクトロニクスイノベーションセンター ²株式会社東海理化

E-mail: y-kurosawa@yz.yamagata-u.ac.jp

アブストラクト

本研究では、精密に大きさが制御された SiO_2 粒子（粒径 $0.2\sim 5\mu\text{m}$ ）を用い定量的に基板表面上を汚染することで、塗布法による正孔注入層（HIL）のカバレッジ効果を明らかとした。HIL が蒸着によるデバイスでは有機層膜厚同等の $0.2\mu\text{m}$ で電氣的短絡が確認されるが、塗布法を用いたデバイス（PEDOT:PSS 90nm）では、その膜厚の約 10 倍の直径 $1\mu\text{m}$ まで電氣的に被覆できることが明らかとなった。

< 緒言 >

有機 EL は、電極間に挟まれた有機層に電界をかけ電流を流すことで発光する電流注入型の発光デバイスであり、ディスプレイや照明用途での普及が進んでいる。その特徴は有機層膜厚が $100\sim 200\text{nm}$ と非常に薄い一方で、特に照明用途の場合、発光面積は大きな面積を有する。その為、発光面内に異物（パーティクル）が存在すると、電氣的短絡などの欠陥を引き起こしてしまう等の問題がある。異物による電氣的短絡のメカニズムについては、蒸着法により形成したデバイスに関しては詳細に報告されている[1]。一方、塗布法を用いたデバイスについては、電氣的短絡を抑制しデバイスの歩留まりが向上するといった報告はされている[2]が、その詳細は不明である。本研究では、有機 EL の正孔注入層（HIL）を塗布法により形成した際、HIL による異物のカバレッジ（被覆）効果を定量的に明らかとすることを目的とした。特に異物のサイズと HIL 膜厚における関係性を明らかとする。

< 実験 >

①パーティクルによる定量的な基板汚染

パーティクルサイズの関係性を明らかとするために、有機 EL 基板上を制御されたサイズのパーティクルで定量的に「汚染」する必要がある。本研究では、粒径がコントロールされた単分散球状 SiO_2 粒子を用い、擬似的に基板表面上を汚染することとした。 SiO_2 粒子分散液を基板表面上にスピコートすることで、定量的に基板表面を同サイズパーティクルにて汚染する方法である。 SiO_2 粒子水分散液（micromod 製 sicastar®、表面修飾なし）は SiO_2 粒径が精密に制御されており、本研究では、粒径が直径

$0.2 / 0.5 / 1 / 1.5 / 3 / 4 / 5\mu\text{m}$ の 7 種類のサイズを用いた。実際の異物の形状は様々あると考えられるが、本研究では電氣的短絡しやすいと報告されている球状を用いることとした[1]。

SiO_2 粒子分散液を基板上にスピコート（1500rpm）すると、 SiO_2 粒子の凝集が発生した。 SiO_2 粒子水分散液を希釈することで、図 1 に示すように、 SiO_2 粒子は単分散された状態で基板上に保持された。また各分散液の濃度を調整し、各粒径において、基板上の粒子密度が $100\sim 200$ 個/ mm^2 になるようにした（図 2）。

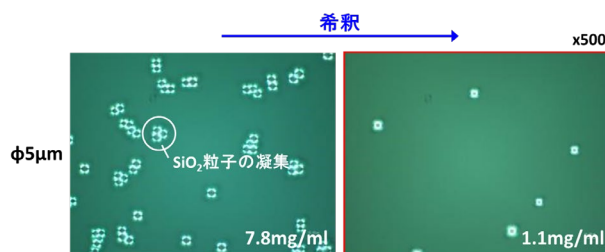


図 1 . SiO_2 粒子分散液の粒子濃度制御
（粒径 $5\mu\text{m}$ ）

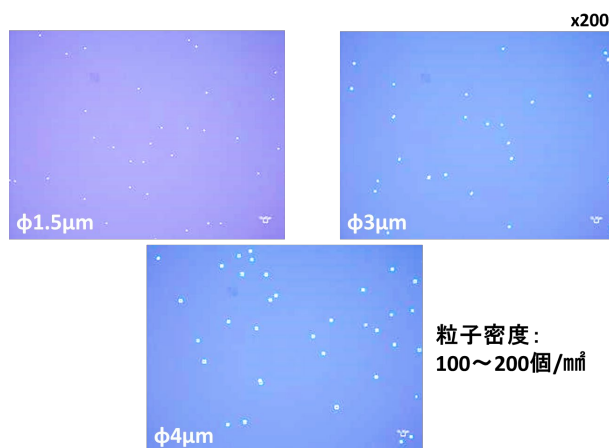


図 2 . SiO_2 粒子による基板精密汚染

②有機 EL デバイスの作製

洗浄した ITO 基板の上に、①の手法により各サイズの SiO_2 粒子をそれぞれスピコートし、ITO 基板表面を定量的に汚染した。その上に直接、有機 EL 素子を形成した(素子面積 $2 \times 2 \text{mm}$)。有機 EL 素子は一般的な緑リン光素子である。ITO(150nm)/HIL/NPD(25nm)/CBP:Ir(ppy)₃ 6wt%(35nm)/BALq(10nm)/Alq₃(40nm)/LiF(0.7 nm)/Al(100nm)

HIL として、蒸着法と塗布法の 2 種類を比較した。蒸着法としては HAT-CN 15nm、塗布法としては PEDOT:PSS 90nm(Heraeus 製 Clevios P VPCH 8000) を用いた。HIL のスピコート条件は 2000rpm/30sec であるが、HIL スピコート時に SiO_2 粒子が基板表面上から弾き飛ばされていない(粒子密度に変化がない)ことを、光学顕微鏡から確認している。

HIL によるカバーレッジの効果はデバイスの IV 特性から確認した(Keithley 6430)。特に逆バイアス電圧印加時における電流値から、電氣的に HIL カバーレッジの効果を定量的に評価した。

<結果・考察>

HIL 蒸着デバイスと HIL 塗布デバイスの逆バイアス電圧印加時の電流密度測定の結果を図 3 に示す。HIL 蒸着デバイスは、粒径が大きくなるほど、粒子の無い Ref 素子に比較して電流値が増加した。この電流値の増大は、 SiO_2 粒子が存在することにより陽極と陰極が接触して発生する電氣的短絡と考えられる。 SiO_2 粒径が $0.2 \mu\text{m}$ であっても電流値の増加が認められることから、蒸着デバイスの有機層膜厚 125nm よりも SiO_2 粒子が大きい場合有機層では電氣的に被覆できていないことを意味している。一方で、HIL 塗布デバイスは蒸着デバイスに比較して、全体的に電流値が低減されることがわかる。各デバイスの -2V 印加時の電流値と SiO_2 粒径をプロットした結果を図 4 に示す。蒸着デバイスにおいては粒径に応じて電流値が単調増加するものの、HIL 塗布デバイスでは、興味深いことに SiO_2 粒径 $1 \mu\text{m}$ までは電流値の増加は見られない事が分かった。HIL 塗布膜厚は 90nm であることから、約 10 倍の粒径 $1 \mu\text{m}$ まで電氣的にはカバーレッジされていると考えられる。これは断面観察から、塗布溶液が粒子下部を効果的に被覆していることが要因であることがわかっている。

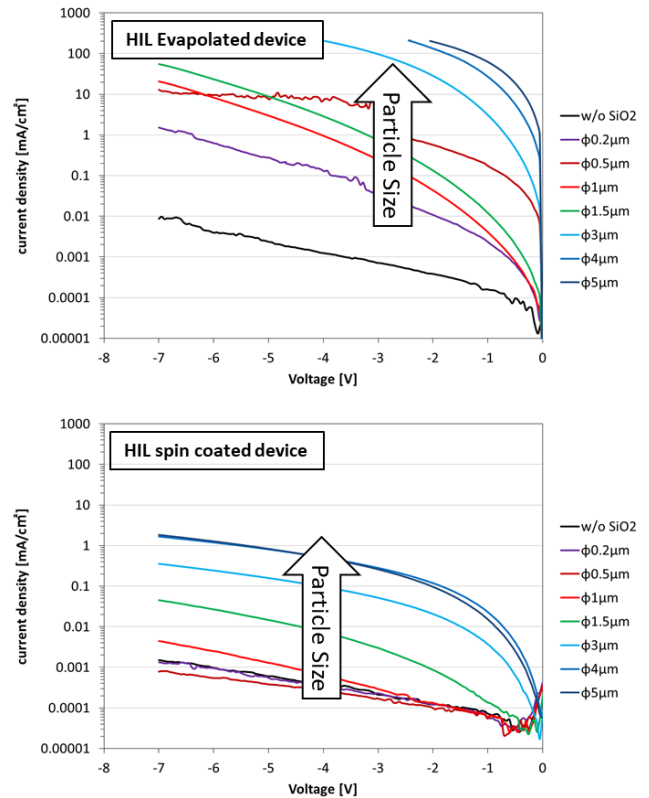


図 3. IV 特性 (逆バイアス電圧印加時)

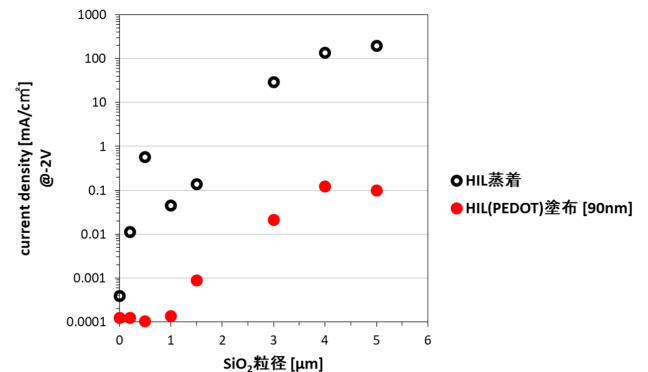


図 4. SiO_2 粒径と -2V 印加時の電流密度

<まとめ>

今回は一般的な絶縁素材である SiO_2 を擬似パーティクルとして用いた。PEDOT:PSS を HIL に用い、塗布膜厚 90nm で $1 \mu\text{m}$ のパーティクルサイズまでカバーレッジできることが電氣的評価から確認された。今後は、そのメカニズムも含めて検討を進める予定である。

文 献

- [1] M. Nagai, Journal of The Electrochemical Society, **154**, 12, (2007).
- [2] C. T. Brown, *et al.*, SID 10 DIGEST, **32.1**, 461, (2010)