

非晶質C12A7エレクトライドの有機ELへの応用

Application of Amorphous C12A7 Electride for Organic Light Emitting Diode

渡邊暁^{*,****}・伊藤和弘^{*}・渡邊俊成^{***}・中村伸宏^{**,****,*****}・

宮川直通^{*}・金正煥^{*****}・戸田喜丈^{*****}・神谷利夫^{*****}・細野秀雄^{****,*****}

Satoru Watanabe, Kazuhiro Ito, Toshinari Watanabe, Nobuhiro Nakamura,
Naomichi Miyakawa, Junghwan Kim, Yoshitake Toda, Toshio Kamiya,
and Hideo Hosono

非晶質C12A7エレクトライドは、ガラス状態でありながら、さまざまな電子機能を示す新しい酸化物半導体である。AGC旭硝子では、東工大細野教授らとの共同研究（2004年より継続）およびJST ACCELプロジェクト「エレクトライドの物質科学と応用展開」（2013年より）の一環として、本材料の薄膜化、デバイスへの適用に取り組んでいる。近年、工業的に広く用いられるスパッタ法で、非晶質C12A7エレクトライド薄膜が作製可能であることが見出された。本薄膜は、可視光に対して透明、仕事関数が小さい（3eV）、ユビキタスな材料であるなど特徴を示し、広範な応用が期待される。一方、ディスプレイ向けに、IGZOに代表される非晶質酸化物半導体を用いたTFTの利用が始まっている。特に、OLED パネルでは、IGZO-TFTをバックプレーンに利用することで、大型化、高精細化が期待されている。本稿では、非晶質C12A7エレクトライド薄膜の応用の一例として、本薄膜を用いることで、IGZO-TFTに適した有機EL素子構造が実現できることを報告する。併せて、同じくACCELプロジェクトの成果であり、有機EL用電子輸送材料として利用可能な、新しい酸化物半導体（NewTAOS薄膜）についても、特性の一部を報告したい。

Amorphous C12A7 electride is a new oxide semiconductor, having various electronic features, although it is an oxide glass material composed of calcium and aluminum oxides. As a joint research with prof. Hosono's group at Tokyo Institute of Technology (since 2004) and as a part of JST ACCEL project (since 2013), AGC Asahi Glass Co. has been working on the film fabrication and its applications for electronic devices. Recently, it was found that thin film of amorphous C12A7 electride could be fabricated by sputtering method, which is widely used in the industry. Since the film exhibits several characteristics such as transparency for visible light, small work function of 3 eV, and being composed of ubiquitous elements, it can be expected to be used in a variety of fields. On the other hand, it has begun to utilize amorphous oxide semiconductor, as represented by IGZO, for the display panels. In particular, the IGZO-TFTs are used for OLEDs in order to fabricate large-sized, high-definition panels. In this report, we introduce that the inverted OLED structure, which is suitable for IGZO-TFT based panels, can be realized by using amorphous C12A7 electride film. In addition, we report another new oxide semiconductor (NewTAOS) that acts as an electron transport layer for OLED, which is also developed by ACCEL project.

なお、本成果は、以下の事業・研究開発課題の一環として得られたものである。

国立研究開発法人科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業 ACCEL 研究開発課題名:「エレクトライドの物質科学と応用展開」

研究代表者: 東京工業大学 細野 秀雄 プログラムマネージャー: 横山 壽治 共同研究機関の一例: 旭硝子株

研究開発期間: 平成25年10月~平成30年3月

*旭硝子株式会社 技術本部 商品開発研究所価値創造グループ

**旭硝子株式会社 技術本部 商品開発研究所新商品第2グループ

***旭硝子株式会社 事業開拓部

****科学技術振興機構 ACCEL プロジェクト

*****東京工業大学

1. 緒言

有機EL（有機発光ダイオード、OLED）では、仕事関数の小さなLiやMgといった材料を、陰極や電子注入層として用いることが、効率的な発光に不可欠となっている。有機EL用発光材料は、電子親和力が小さく（たとえば一般的なホスト材料であるCBP: 4,4'-bis(N-carbazolyl)-1,1'-biphenylでは3eV以下など）、キャリア濃度も低いことから、低仕事関数材料を陰極側に配置して、エネルギー障壁を小さくすることがEL素子設計の基本である。一方、低仕事関数と化学的な安定性は相反する要素である。実際のディスプレイ製造では、パターニング、リソグラフィ、加熱、クリーニングなど、耐久性が求められる工程を経ることから、陰極側の材料の選択は限られている。

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライド⁽¹²⁾は、カルシウムとアルミニウムの酸化物をベースとした新しい電子機能性材料であり、アルカリ金属に匹敵する低仕事関数を示し、化学的にも安定なことから、上記のような有機EL用材料の候補となりうる。しかしながら、良質な結晶薄膜の作製に高温処理が必要であり、ガラス基板上に作製する有機ELデバイスへの適用は難しかった。近年、非晶質（ガラス状態）でも、同様な機能が発現することが見出され（非晶質 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライド, a-C12A7:e⁻）⁽³⁾、また、工業的に広く利用されているスパッタ法により、透明、低仕事関数の非晶質エレクトライド（a-C12A7:e⁻）薄膜が得られることが分かった⁽⁴⁻⁷⁾。本稿では、スパッタ法、室温成膜によるa-C12A7:e⁻薄膜の作製と、本薄膜を用いて試作した有機EL素子の特性を報告する。

2. TFT方式と有機EL素子構造

2.1 有機ELパネルでのIGZO-TFTの利用

筆者らは、大型の有機ELパネルを駆動するため、IGZO^(8,9)などの酸化物半導体をチャネル層としたTFTを用いることが、映像の良さ、大型化の可能性、製造コストの観点から有望と判断している。低温ポリシリコン（LTPS）TFTはp型チャネル、酸化物半導体TFTはn型チャネルとして動作するという特徴がある。LTPSで利用されている有機EL素子の構造は、ガラス基板側にITOなどの透明電極からなる陽極を配置して（順構造）、基板側から発光を取り出す構造（ボトムエミッション）であるが、酸化物TFTでは、基板側に陰極を配置して（逆構造）、基板と反対側に発光を取り出す（トップエミッション）することが好ましく（Table 1）、回路上も画像表示の明瞭さと安定性の点で合理的であると考えられている^(10,11)。また、トップエミッションは、TFTの上部（ガラス基板を下として）に有機EL素子を設けることも可能となるなど、高解像度化した場合に、各画素の開口率（明るさ）の確保にも有利となる。

2.2 逆構造EL素子の材料課題

逆構造素子を実現する上での技術的な難しさは、基板側に配置されたときに電子注入層として利用可能な電子注入性、すなわち低仕事関数であることと、化学的安定性を兼ね備えた適切な素材が知られていないことにある。順構造素子では、有機材料の上に、まずLiF（厚み0.5nm）、次いで金属Alの順序で蒸着法によって形成されたLiF/Alの複合陰極が電子注入障壁の低減をもたらす。しかし、順構造素子で有効なこの組み合わせは、逆構造素子では機能せず、素子の駆動電圧が高くなってしまう。すなわち、Al, LiFの順で積層すると良好な特性が得られない。薄いLiF層の化学的安定性が、この現象の一因と考えられることから、より安定な材料の探索が、逆構造素子実現のためのアプローチとなる。

Table 1. Addressing method for AMOLED

Channel	a-IGZO (In-Ga-Zn-O)	Polysilicon
Polarity	n-type	p-type
Work function	4.3-4.5 eV	~5eV
OLED structure	Inverted, Top emission	Normal, Bottom emission
Bottom electrode	Al or Mo (4.1-4.3eV) ITO (4.8 eV)	Anode, ITO (~5 eV)

AMOLED: Active Matrix Organic Light Emitting Diode

3. 非晶質 $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ エレクトライド（a-C12A7:e⁻）薄膜の作製

3.1 C12A7エレクトライド

$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ （C12A7）は、アルミナセメントの原料として知られる物質であり、天然鉱物としても産出する。この結晶はカルシウム、アルミニウム、酸素からなる籠状（ケージ）構造を持つことが特徴であり（Fig.1）、このケージが三次元的に面を共有して連結されている。通常の鉱物では、このケージ中に酸素イオンが存在するが、特殊な還元方法を用いて、この酸素を電子に置換した材料が、C12A7エレクトライドである⁽¹²⁾。ケージ中の電子は結晶中を動くことができるため、C12A7エレクトライドは導電性を示す。

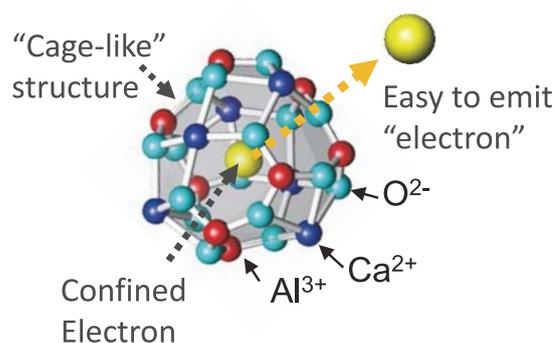


Fig. 1 Schematic illustration for C12A7 electride (C12A7:e⁻).

また、ケージ中の電子を外部に取り出しやすい性質、すなわち低い仕事関数 (2.4eV) を持ち、アルカリ金属に匹敵する。一方、ケージ構造を形作る骨格は化学的に安定であり、また、ケージ内に他元素は容易に進入しないことから、アルカリ金属とは異なり、空気中でも安定な材料として取り扱うことができる。

近年、上記のような電子を取り込んだケージ構造、すなわちエレクトライドが、液体状態、あるいは双ローラー法で融液の急冷により作製したガラス状態でも存在可能なことが見出され、実用化へ向けた転換点となった⁽³⁾。

3.2 スパッタ法による薄膜化

スパッタ法は、薄膜を形成するために、様々な技術分野で広く使われている手法である。最近では、高品質の薄膜が要求される半導体、液晶、プラズマディスプレイ、光ディスクなどの製造に用いられている。装置構成は単純であり、真空チャンバー内に薄膜として形成したい材料をターゲットとして設置し、高電圧をかけてイオン化させた希ガス元素などを衝突させる。するとターゲット表面の原子がはじき飛ばされ (スパッタリング現象)、基板に到達して製膜することができる (Fig.2)。

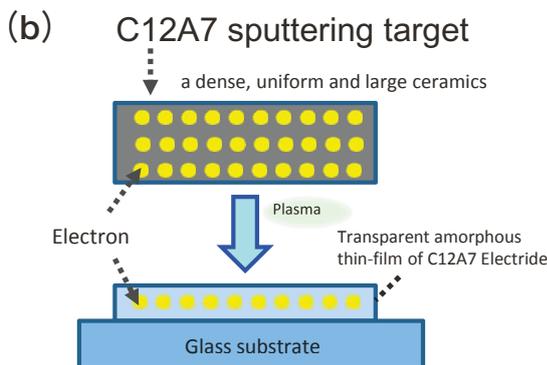
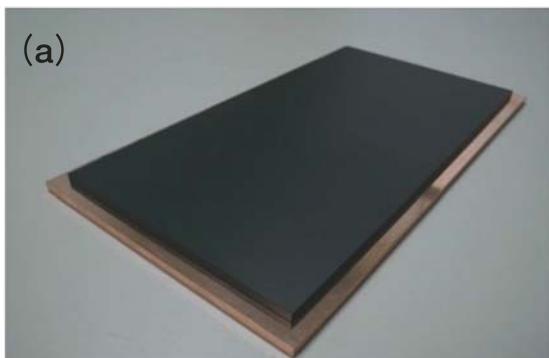


Fig. 2 (a) Sputtering target of C12A7 electride. (b) Illustration for fabrication process of a-C12A7:e⁻ film.

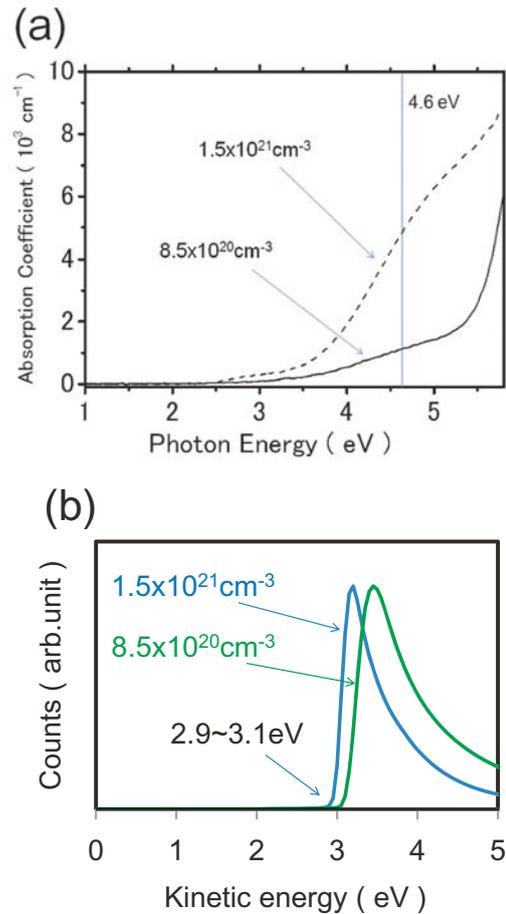


Fig. 3 (a) Optical absorption spectra of amorphous C12A7 electride (a-C12A7:e⁻), (b) Ultraviolet photoelectron spectra observed for a-C12A7:e⁻ film. The figure shows the energy distribution of the secondary electrons emitted from the film surface.

今回開発した非晶質C12A7エレクトライド薄膜の作製方法は以下の通りである。ターゲットとして、C12A7 エレクトライドの多結晶体を作製した。Fig.2 にC12A7エレクトライドターゲットの一例を示す。実験に使用したターゲットの寸法は直径 3 インチであった。スパッタ電力はRF100W、スパッタガスは純 Arとした。また、基板加熱は行わなかった。結晶 C12A7エレクトライドの電子密度 (ケージに含まれる電子濃度) の効果を見積もるため、異なる電子密度 (1.5x10²¹および8.5x10²⁰ cm⁻³) のターゲットを作製し、使用した。得られた薄膜の非晶質の状態は、X線回折により確認した。Fig.3 (a) に、作製した薄膜の光吸収スペクトルを示す。図に示すように得られた薄膜は可視域でほぼ透明であるが、3eV以上の紫外域で特徴的な光吸収を示す。この光吸収の形状がバルク状ガラスエレクトライドと同様であることから、得られた薄膜は非晶質C12A7エレクトライドであると判断した。また、ヨードメトリー法でケージ中の電子濃度を測定して、ほぼターゲットの電子濃度に対応することを確認した。Fig.3 (b) は紫外光電子分光による仕事関数の測定結果である。図より、非晶質C12A7

エレクトライド薄膜は、約3eVの低仕事関数を示すことが分かる。

また、ターゲットとして使用した結晶C12A7エレクトライドは導電性であるので、DCスパッタによる成膜も可能である。実験的には、少なくとも電子密度が $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ 以上であればDC法でも安定した放電を行うことが可能であり、RF法と同様な薄膜が得られることを確認している。

4. 有機ELへの応用

4.1 電子オンリー素子による電子注入特性評価

詳細は別途報告予定であるが、ここで新しい酸化物半導体 (NewTAOS: New Transparent Amorphous Oxide Semiconductor) 薄膜についても説明する。NewTAOS薄膜は、電子輸送材料として新しく開発された透明酸化物半導体の一種であり、仕事関数は3.5eVである。また、電子移動度は約 $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、一般的な有機電子輸送材料と比較して数桁高い (Alq3: tris-(8-hydroxyquinoline)aluminumでは $10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) ことが特徴である。本報告では、通常電極として利用されるAlあるいはITOと非晶質C12A7エレクトライドの間で、バッファ層として利用した例を報告する。

非晶質C12A7エレクトライドによる、有機材料への電子注入特性を評価するため、Fig.4に示すような、有機EL素子の陰極側特性の評価に用いられる、電子オンリー素子を作製した。有機材料は一般的なAlq3を用いて、評価素子aでは、ITO陰極、NewTAOS薄膜、非晶質C12A7エレクトライド、Alq3、BCP: 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline、Al陽極の順に積層した。上記の評価素子では、陽極からのホールの注入が行われなため、陰極側の電子注入特性のみを評価することが可能である。他の5つの素子b-fは、参照用素子であり、LiF/Al、Alがそれぞれ順構造と逆構造で使用された場合について比較を行うことが目的の素子である。陽極側については、いずれもホール注入が行われない積層構造としてある。また、各層はいずれも真空中で連続して形成した。さらに、NewTAOS/a-C12A7:e-を使用せず、ITO陰極のみの素子も作製した。

評価結果をFig.5に示す。図に示すように、評価素子aでは、同じ印加電圧でも大きな電流密度が得られることから、NewTAOS/a-C12A7:e-を使用することで、逆構造素子においても、効率的に有機材料への電子注入が行われ、順構造LiF/Alに匹敵する特性が得られることが分かる。一方、逆構造素子でLiFやAlを用いる場合を想定した、参照素子cおよびfでは、電流密度が小さく、発光素子に適用した場合、電圧上昇が生じることが理解できる。

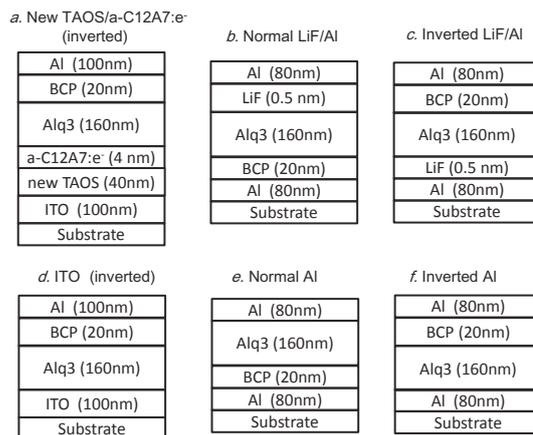


Fig.4 Schematic illustrations for the electron-only device composed of new TAOS/a-C12A7:e- (sample a) and the reference devices comprising LiF/Al, Al or ITO cathode/injection layers, normal LiF/Al (sample b), inverted LiF/Al (sample c), inverted ITO (sample d), normal Al (sample e) and inverted Al (sample f).

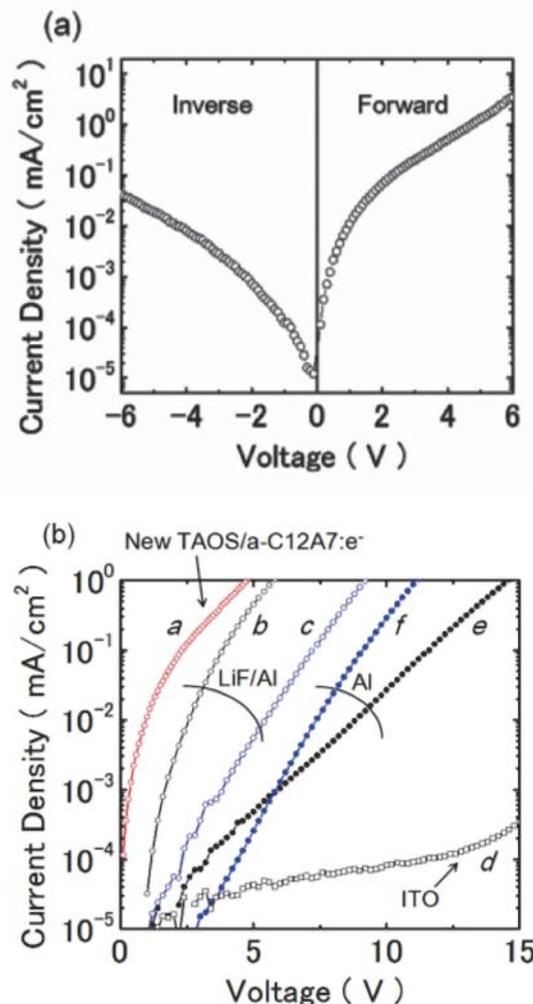


Fig. 5 (a) Current voltage characteristic of the electron-only device with New TAOS/a-C12A7:e- (sample a). (b) Electron injection property of the new TAOS/a-C12A7:e- (sample a) in comparison to the references such as LiF/Al, Al or ITO (sample b-f).

4.2 発光素子の試作評価

次に、有機EL素子を試作して、NewTAOS/a-C12A7:e薄膜を用いた逆構造素子の実現可能性を検証した。Fig.6 (a) に、作製した素子を示す断面図および発光中の様子を示す。発光面積は1mm²である。図に示すように、NewTAOS/a-C12A7:e薄膜は、特にパターンニングを施さなくても画素表示に適用可能であることが分かる。また、Fig.6 (b) に示す電圧輝度特性から、NewTAOS/a-C12A7:e薄膜を形成すると、ITOのみの場合に比較して大幅に発光に必要な電圧が低下することが分かる。試作素子の電圧輝度特性は、逆構造素子でありながら、通常のリF/AI順構造素子と同程度である。また、下部電極を透明なITOから、金属Alに変更することで、トップエミッションにも対応可能である。これはNewTAOS薄膜がITOやAlと電氣的に良好なコンタクトを形成し、接触抵抗が小さいというユニークな特性を持つためである。

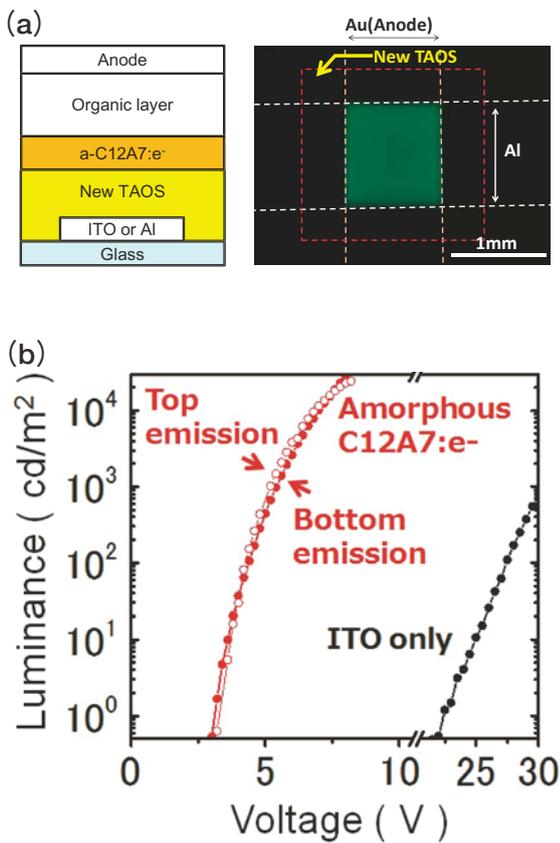


Fig. 6 (a) Inverted OLED using new TAOS/a-C12A7:e- as electron transport & injection layer (left) and a photo showing light emission from the inverted OLED (right) . (b) Luminance property of New TAOS/a-C12A7:e⁻ and ITO OLEDs.

5. まとめ

本報告では、結晶 C12A7 エレクトライドをターゲットとして用いるスパッタ法により、非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜が室温成膜可能であること示した。また、非晶質 C12A7 エレクトライド薄膜と NewTAOS 薄膜とを組み合わせた有機 EL 素子の試作を行い、IGZO-TFT に適した逆構造素子の実現可能性について原理確認を行った。Fig.7 に、本報告の薄膜の組み合わせによる、将来的な OLED パネルの製造イメージを示す。筆者らは、有機層の一部を非晶質酸化物に代替することにより、パネル製造コストの低減につながると考えている。

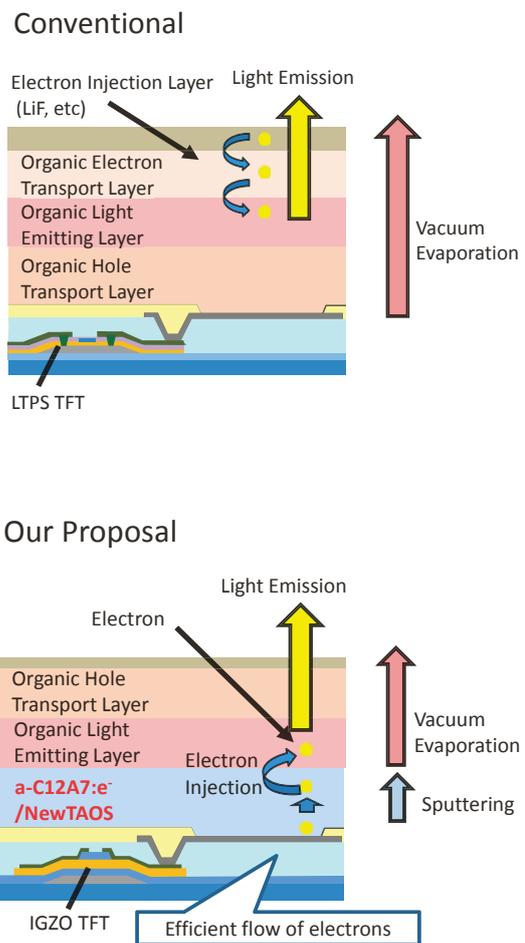


Fig. 7 Proposal for the fabrication process of the AMOLED panel with inverted stacking devices using New TAOS/a-C12A7:e⁻ as compared to the conventional .

—参考文献—

- (1) S. Matsuishi, Y.Toda, M. Miyakawa, K. Hayashi, T. Kamiya, M. Hirano, I. Tanaka, and H. Hosono, *Science* 301, 626 (2003).
- (2) Y. Toda, H. Yanagi, E. Ikenaga, J. J. Kim, M. Kobata, S. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, K. Kobayashi, and H. Hosono, *Adv. Mater.*, 19, 3564 (2007).
- (3) S-W.Kim, T.Shimoyama, and H Hosono, *Science*, 333, 71 (2011).
- (4) S.Watanabe, T.Watanabe, K.Ito, N.Miyakawa, Y.Toda, Y.Tomota, S.Ito, T. Kamiya, and H.Hosono, *SID 2013 DIGEST*, 1473, P-142L (2013).
- (5) H. Hosono, E. Matsuzaki, Y. Toda, J. Kim, T. Kamiya, S. Watanabe, N. Nakamura, and N. Miyakawa, *IDW2104 Proceedings*, 649 (2014).
- (6) N.Nakamura, T.Watanabe, J. Kim, S.Watanabe, E. Matsuzaki, Y.Toda, N.Miyakawa, S.Fujitsu, and H.Hosono, *SID 2015 DIGEST*, P-176L, 1710-1713, (2015).
- (7) J. Kim, S.Watanabe, E. Matsuzaki, N. Nakamura, N. Miyakawa, Y.Toda, T.Kamiya, and H. Hosono, *SID 2015 DIGEST*, P-177L, 1714-1716, (2015).
- (8) K.Nomura,H.Ohta,A.Takagi,T.Kamiya,M.Hirano, and H.Hosono, *Nature*, 432, 488 (2004).
- (9) K.Nomura, H.Ohta, K.Ueda, T.Kamiya, M.Hirano, and H.Hosono, *Science*, 300, 1269 (2003).
- (10) H-H.Hsieh, T-T. Tsai, C-Y. Chang, S-F. Hsu, C-S. Chuang and Y.Lin, *J.SID*, 19, 323 (2011)
- (11) Ruiqing Ma, 6.6.2. Active Matrix for OLED Displays, in Handbook of Visual Display Technology Vol.2, ed. by J. Chen, W.Cranton, M.Fihn, Springer (2012).