

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007 年 3 月 15 日 (15.03.2007)

PCT

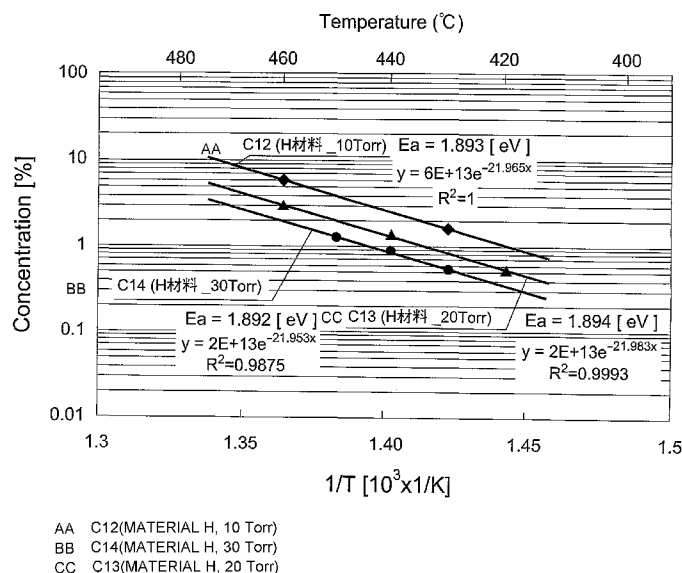
(10) 国際公開番号
WO 2007/029558 A1

- (51) 国際特許分類:
C23C 14/24 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/316925
- (22) 国際出願日: 2006 年 8 月 29 日 (29.08.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-257788 2005 年 9 月 6 日 (06.09.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 国立
大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP];
〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目 1 番 1 号
Miyagi (JP). 株式会社豊田自動織機 (KABUSHIKI
KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) [JP/JP]; 〒4488671
愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大見 忠弘 (OHMI,
Tadahiro) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平
二丁目 1 番 1 号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
中山 尚三 (NAKAYAMA, Shozo) [JP/JP]; 〒4488671 愛
知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社豊田自動
織機内 Aichi (JP). 伊藤 日藝 (ITO, Hironori) [JP/JP]; 〒
4488671 愛知県刈谷市豊田町 2 丁目 1 番地 株式会社
豊田自動織機内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 池田 憲保, 外 (IKEDA, Noriyasu et al.); 〒
1050003 東京都港区西新橋 1 丁目 4 番 10 号 第三森
ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護
が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ,

[続葉有]

(54) Title: FILM MATERIAL AND METHOD FOR PREDICTION OF FILM MATERIAL

(54) 発明の名称: 成膜用材料及び成膜用材料の推定方法



(57) Abstract: Disclosed is a method for prediction of a film material such as a raw material for organic EL. In the method, a film material having an evaporation rate (V(%)) represented by the formula below can be predicted based on the values of the constant (Ko) and the activation energy (Ea). $V = (Ko/P) \times e^{-Ea/kT}$ wherein Ko represents a constant (%·Torr), P represents a pressure (Torr), Ea represents an activation energy (eV), k represents a Boltzmann constant, and T represents an absolute temperature.

(57) 要約: 有機EL原料等の成膜用材料を推定する方法において、蒸発量V(%)が、 $V = (Ko/P) \times e^{-Ea/kT}$ (但し、Koは定数(%・Torr)、Pは圧力(Torr)、Eaは活性化エネルギー(eV)、kはボルツマン定数、Tは絶対温度)であらわされる成膜用材料を、前記定数Koの値と

[続葉有]

WO 2007/029558 A1



LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

成膜用材料及び成膜用材料の推定方法

技術分野

[0001] 本発明は、成膜装置で成膜される成膜用材料、その推定方法と解析方法並びに成膜方法に関するものである。

背景技術

[0002] 所定材料の原料を気化させて所定材料層を成膜する方法は、半導体装置又はフラットパネルディスプレイ装置、その他の電子装置の製造において広く用いられている。このような電子装置の一例として、以下では有機EL表示装置に例をとって説明する。輝度が十分に明るくかつ寿命が数万時間以上となる有機EL表示装置は、自発光型素子である有機EL素子を用いており、バックライトなどの周辺部品が少ないため薄く構成でき、平面表示装置として理想的である。

[0003] このような有機EL表示装置を構成する有機EL素子には表示装置としての特性から、大型の画面でありながら、素子寿命が長寿命であること、画面内での発光輝度及び素子寿命にばらつきがなく、またダークスポットなどに代表される欠陥が無いことなどが要求されている。その要求を満たすには有機EL膜の成膜技術がきわめて重要である。

[0004] 例えば、20インチ程度の大型基板において、有機EL膜を均一に成膜するための成膜装置としては、特許文献1(特開2004-79904号公報)に記載の装置などが用いられている。特許文献1の成膜装置は、装置内に設置されたインジェクタ内部の配管構成をツリー状に最適配置することにより、原料ガスをキャリアガスと共に基板上に均様に分散させ、大型基板における膜厚の均一性を確保しようとしたものである。

[0005] 最近、この種の有機EL装置に対しても、20インチ以上の大型化が要求されている。しかしながら、このような要求に応えるためには、発光効率の悪さ及び短寿命であると云う有機EL装置特有の種々の欠点を克服しなければならない。ここで、有機EL装置を構成する発光層を含む各種有機EL膜は、他の表示装置に形成される膜に比較して、数十nmと極端に薄いため、分子単位で成膜する技術が必要であり、且つ、分

子単位の成膜を高精度で成膜することも極めて重要である。

[0006] 20インチ以上の大型化にも適用できる成膜装置として、本発明者等は特願2005-110760(先行出願1)において、有機EL装置を形成する各種の有機EL原料を均一に且つ迅速に成膜する成膜装置を提案した。

[0007] 提案された成膜装置は、同一の有機EL原料を蒸発、気化させる2つの原料容器と、当該有機EL原料を基板上に吹き出す吹き出し容器と、これら原料容器と吹き出し容器とを接続する配管系(即ち、流通経路)とを備えている。この場合、一方の原料容器から吹き出し容器に対して、有機EL原料を供給する際、複数のバルブ及びオリフィスを含む配管系を成膜開始前、成膜時、及び成膜停止時に切り替えると共に、配管系の温度を制御している。この構成では、成膜時以外の時間中、配管系に残留するガスを迅速に排出すると共に、他方の原料容器にガスを流通させている。

[0008] 先行出願1に示された成膜装置では、配管系に残留しているガスによる汚染を防止できると共に、成膜開始前、成膜時、及び成膜停止時における状態遷移を迅速に行うことができる。先行出願1に係る成膜装置は、配管系に残留している有機EL原料による汚染を防止できるため、有機EL装置の輝度及び寿命を著しく改善することができる。

[0009] しかしながら、先行出願1に示された構成を採用した場合、有機EL装置の発光層等を形成する有機EL材料の利用効率を更に改善する必要があり、且つ、有機EL装置の更なる大型化のためには、有機EL素子の輝度を更に改善すると共に、有機EL素子の長寿命化を図る必要があることが判明した。

[0010] また、先行出願1に示された成膜装置では、成膜時、気化された有機EL材料は一方の原料容器から吹き出し容器に吹き出されているが、成膜時以外の時間、一方の原料容器から外部へ気化され有機EL材料を排出している。このように、有機EL材料は成膜時にのみ有効に使用されるだけであり、成膜時以外の時間、有効に使用されていないため、使用する有機EL材料の利用効率が悪いと云う欠点も見出された。

[0011] ここで、目標とする有機EL装置の特性並びに構造について説明しておく。まず、達成されるべき有機EL装置は、一万時間以上の長寿命を持つと共に、100lm/W以上の発光効率を有する有機EL装置である。また、本発明に係る有機EL装置の構造

について、概略的に説明しておく、ガラス基板上に透明導電膜によって形成された陽極と、当該陽極に対向するように設けられたLi/Ag等によって形成された陰極とを備え、陽極と陰極との間には、複数の層、例えば7層又は5層の有機層が配置された構造を有している。ここで、有機層は、例えば、陰極側から、電子注入層、電子輸送層、発光層、ホール輸送層、及び、ホール注入層とによって形成されており、発光層は、例えば、赤色発光層、緑色発光層、及び、青色発光層とによって構成されており、このように、赤色発光層、緑色発光層、及び、青色発光層を積層構造にすることにより、白色を高効率で発光することができる。

[0012] また、上記した有機層のうち、特に、発光層を形成する赤色発光層、緑色発光層、及び、青色発光層はそれぞれ20nm程度の厚さであり、且つ、電子輸送層及びホール輸送層でも50nm程度の厚さである。このように、有機EL装置の有機層は他の半導体装置の各種の膜の厚さに比較して極めて薄い、将来的には、これら有機層を更に薄くする試みが行われている。このように、極めて薄い有機層を高精度で被着、形成するためには、有機層の原料を分子単位で形成する超精細技術が必要である。この結果として、有機層の形成には、分子単位の汚染をも許されないことを意味している。

[0013] 特許文献1:特開2004-79904号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0014] ところで、現在実用化されている有機EL装置の製造においては、有機EL材料を $10E-4$ (10のマイナス4乗)乃至 $10E-5$ (10のマイナス5乗)Torrの圧力で200乃至300℃に加熱することによって当該材料を蒸発させ、飛散した材料を基板上に堆積するという、蒸着法によっていた。これらの有機EL装置に使用される有機EL材料は、組成、特性等、十分には公開されていない状況にあり、且つ、当該有機EL材料を分析することは困難な状況にあるため、メーカー側の仕様だけを頼りに実験或いは研究が行われている。しかしながら、このように、成膜用の有機EL材料が特定されない状況では、目的とする成膜を行えたかどうかを特定できない場合があり、実験及び研究の妨げとなっていた。

[0015] また、先行出願1に示すキャリアガスを用いて蒸発した有機EL材料を輸送し基板に成膜する装置においても、どのような材料がその装置に好適であるかの解析は全くなされていない状況であった。

[0016] 本発明の課題は、実験データから成膜用材料の特性を規定するパラメータの値を求める解析方法、このパラメータによって成膜用材料を推定する推定方法、及びこのパラメータを利用した成膜方法を提供することである。

[0017] 本発明の他の課題は、パラメータの値によって決定される成膜用材料を提供することである。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の第1の態様によれば、蒸発量 $V(\%)$ が、

$$V = (K_0/P) \times e^{-E_a/kT}$$

(但し、 K_0 は定数($\% \cdot \text{Torr}$)、 P は圧力(Torr)、 E_a は活性化エネルギー(eV)、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度)であらわされる成膜用材料であって、前記定数 K_0 の値と前記活性化エネルギー E_a との値によって特定されることを特徴とする成膜用材料が得られる。

[0019] 本発明の第2の態様によれば、第1の態様において、前記活性化エネルギー E_a は、圧力 P を一定にした状態で、温度 T を変化させた場合におけるキャリアガス中の材料濃度をあらわす特性から得られ、且つ、前記定数 K_0 は特定の温度における特定の材料濃度から決定されることを特徴とする成膜用材料が得られる。

[0020] 本発明の第3の態様によれば、第1又は第2の態様において、前記定数 K_0 が $5.700 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr}) \sim 6.220 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$ の範囲にあることを特徴とする成膜用材料が得られる。

[0021] 本発明の第4の態様によれば、第1又は第2の態様において、前記定数 K_0 が $2.600 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr}) \sim 3.640 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$ の範囲にあることを特徴とする成膜用材料が得られる。

[0022] 本発明の第5の態様によれば、未知の成膜用材料を推定する推定方法において、当該未知の材料の蒸発量 $V(\%)$ をあらわす次式：

$$V = (K_0/P) \times e^{-E_a/kT}$$

(但し、 K_o は定数($\% \cdot \text{Torr}$)、 P は圧力(Torr)、 E_a は活性化エネルギー(eV)、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度)中の活性化エネルギー E_a をキャリアガス中の材料濃度の測定結果から得、更に、特定の温度における特定の材料濃度から、前記定数 K_o を算出し、算出された定数 K_o の値から未知の成膜用材料を推定することを特徴とする推定方法が得られる。

- [0023] 本発明の第6の態様によれば、温度を 250°C 乃至 500°C とし、雰囲気中の材料の濃度を 0.1% 乃至 10% とし、圧力を 10 のマイナス 3 乗 Torr 以上として、蒸発量を雰囲気中の材料の濃度 $V(\%)$ であらわす次式:

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT}$$

(但し、 K_o は定数($\% \cdot \text{Torr}$)、 P は圧力(Torr)、 E_a は活性化エネルギー(eV)、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度)を満足するような活性化エネルギー E_a および定数 K_o を有することを特徴とする成膜用材料が得られる。ここで、温度が 250°C 以上としたのは、材料の効率的な気化に必要な温度以上であることが要求されるからであり、 500°C 以下としたのは、それ以上の温度に耐えるガス供給・制御システムが存在しないためである。また、濃度を 0.1% 以上としたのは、それ以下では成膜が経済的に行えないためである。温度は、 300°C 乃至 450°C とすることが好ましい。

- [0024] 上記の成膜用材料は、気化してキャリアガスによって輸送する用途に用いるのが好ましい。

- [0025] 本発明の第7の態様によれば、上記の成膜用材料をキャリアガス中に 0.1% 乃至 10% の濃度に蒸発させ、前記キャリアガスを基板近傍へ輸送して前記基板に前記成膜用材料の膜を形成することを特徴とする成膜方法が得られる。

- [0026] 本発明の第8の態様によれば、気化手段内で気化してキャリアガスで基板近傍まで搬送し、基板上に成膜するための成膜用材料の解析方法であって、成膜用材料を気化する温度を一定としたときの、気化手段内の圧力とキャリアガス内の成膜用材の濃度との関係を測定し、圧力の逆数を x 、濃度を y としたとき、 x と y が実質的に比例関係にあるかの第1の判定をし、気化手段内の圧力を一定として、濃度と温度との関係を測定し、温度の逆数を x 、濃度の対数を y としたとき、 $x-y$ 平面内の濃度と温度との関係を表すグラフの傾きが、圧力に依存せず実質的に一定であるかどうかを判定す

る第2の判定をし、第1の判定および第2の判定が共に肯定的であったとき、成膜用材料のキャリアガス内の濃度が、

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT} \quad (1)$$

(但し、Vは濃度(%)、K_oは定数(%・Torr)、Pは圧力(Torr)、E_aは活性化エネルギー(eV)、kはボルツマン定数、Tは絶対温度)で表されると、判定する。

[0027] 本発明の第9の態様によれば、気化手段内で気化してキャリアガスで基板近傍まで搬送し、基板上に成膜するための成膜用材料の解析方法であって、キャリアガス内の成膜用材料の濃度を次式:

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT}$$

(但し、Vは濃度(%)、K_oは定数(%・Torr)、Pは圧力(Torr)、E_aは活性化エネルギー(eV)、kはボルツマン定数、Tは絶対温度)で表し、気化手段内の圧力を一定としたときの成膜用材料を気化する温度と濃度との関係から、上式のE_aが同定され、E_aの値と気化手段内の圧力と濃度からK_oを算出する。

[0028] 本発明の第10の態様によれば、気化手段内で成膜用材料を気化し、気化した成膜材料をキャリアガスで基板近傍まで搬送し、基板に成膜する成膜方法であって、気化手段内の圧力をP、成膜用材料を気化するときの温度をT、キャリアガス内の成膜用材料の濃度をVとしたとき、P、T、Vのいずれか1つの値が、他の2つの値と次式:

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT}$$

(但し、Vは濃度(%)、K_oは定数(%・Torr)、Pは圧力(Torr)、E_aは活性化エネルギー(eV)、kはボルツマン定数、Tは絶対温度)から定められる。

[0029] 以下では、有機EL膜を成膜する成膜装置の一例について説明するが、本発明は、何等これに限定されることなく、種々の成膜装置に適用できることは言うまでもない。

発明の効果

[0030] 本発明では、キャリアガスを用いた成膜に好適な成膜用材料を提供することができる。また、実験データから成膜用材料の特性を規定するパラメータの値を求める解析方法、このパラメータによって成膜用材料を推定する推定方法、及びこのパラメータ

を利用した成膜方法が提供される。

図面の簡単な説明

[0031] [図1]本発明の材料を用いて成膜するのに好適な成膜装置の一例を示す概略構成図である。

[図2]本発明の材料を用いて成膜するのに好適な成膜装置の他の例を示す概略構成図である。

[図3]図1及び図2に示された成膜装置の配管系、切替器、及び、成膜部をより具体的に説明する図である。

[図4]本発明の材料を用いて成膜するのに好適な成膜装置のさらに他の例の要部を示す斜視図である。

[図5]図4の成膜装置の成膜部を示す図である。

[図6]図4の成膜装置における切替タイミング等を示すタイミングチャートである。

[図7]本発明に係る材料を使用した場合の実験結果を示す図である。

[図8]本発明に係る有機EL原料(H材料)の蒸発挙動の温度依存性を示す図であり、ここでは、圧力を一定に保った状態における温度依存性を示している。

[図9]本発明に係る有機EL原料(H材料)の蒸発挙動の圧力依存性を示す図であり、ここでは、温度を一定に保った状態における圧力依存性を示している。

[図10]本発明に係る材料を使用した場合の特性を示し、ここでは、キャリアガス中の有機EL原料(H材料)濃度の圧力依存性を温度と関連して示す図である。

[図11]図10と同様に、本発明に係る材料を使用した場合の特性を示し、ここでは、キャリアガス中の有機EL原料(H材料)濃度の温度依存性を圧力と関連して示す図である。

[図12]本発明に係る有機EL原料(C材料)の蒸発挙動の圧力依存性を示す図であり、ここでは、温度を一定に保った状態における圧力依存性を示している。

[図13]本発明に係る材料の特性を示し、ここでは、キャリアガス中の有機EL原料(C材料)濃度の圧力依存性を温度と関連して示す図である。

[図14]図13と同様に、本発明に係る原料の特性を示し、ここでは、キャリアガス中の有機EL原料(C材料)濃度の温度依存性を圧力と関連して示す図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0032] 図1を参照すると、本発明の第1の実施形態に係る成膜装置が概略的に示されている。図示された成膜装置は、複数の有機EL源を備えた有機EL源部20、第1及び第2の成膜部26、27、及び、有機EL源部20からの気化された有機EL材料を選択的に第1又は第2の成膜部26、27に供給する切替部29(切替手段)とを備え、切替部29は配管、オリフィス、マスコントローラ(フローコントロールシステム)、及び、複数のバルブ等によって構成されている。切替部29は、この関係でバルブ、オリフィス、フローコントロールシステム、バルブを制御する制御装置(図示せず)によって制御されている。
- [0033] 具体的に説明すると、図示された有機EL源部20は、堆積されるべき有機EL膜の数に応じた有機EL原料を収容した容器部(以下、原料容器部と呼ぶ)を備えている。例えば、有機EL源部20は、ガラス基板に堆積すべき有機EL原料が3種類である場合、当該3種類の有機EL原料をそれぞれ収容した3つの原料容器部を含んでいる。より多くの有機EL原料を堆積させる場合には、その原料の数に応じた有機EL原料を収容した原料容器部が設けられる。例えば、堆積すべき有機EL膜が、電子輸送層、赤色発光層、緑色発光層、青色発光層、電子ブロック層、及び、ホール輸送層の6つの層からなる場合、各層を形成するための原料を収容した6つの原料容器部が、有機EL源部20に設けられる。
- [0034] 更に、有機EL源部20の各原料容器部201には、単に、有機EL原料を収容し、有機EL材料を蒸発させる蒸発治具(即ち、蒸発皿)だけでなく、蒸発治具内の当該有機EL材料を加熱するヒータが備えられている。また、各原料容器部201の蒸発治具には、バルブ、フローコントロールシステム、及び、配管系を介して、アルゴン、キセノン、クリプトン等のキャリアガスが導入される。
- [0035] ここで、各原料容器部201では、キャリアガスが導入されると共に、ヒータによって加熱が行われ、この結果、蒸発治具内の有機EL材料が気化される。したがって、各原料容器部201は有機EL材料を気化する気化手段としての機能を有している。図では、説明を簡略化するために、有機EL源部20には、単一の原料容器部201のみが示されているが、有機EL源部20には、他の有機EL原料に対応した原料容器部が

備えられている。このように、各原料容器部201は有機EL原料を気化する気化手段としての動作を行う。

[0036] 他方、切替部29は、図示された原料容器部201に対応して設けられており、他の原料容器部にも同様な切替部が設けられているが、ここでは、簡略化のために省略されている。切替部29は、アルゴン、キセノン、クリプトン等のキャリアガスと同種のガスを切替器29に供給するキャリアガス用配管系31（配管、バルブ、フローコントロールシステム、オリフィス等）が接続されており、ここでは、当該キャリアガス用配管系31が第1及び第2の成膜部26、27に対応してそれぞれ一つずつ接続されている。これらキャリアガス用配管系31は、気化手段を介さずに、キャリアガスをガス放出手段に供給するキャリアガス供給手段として動作する。

[0037] 図示された切替部29は、その内部に配管、バルブ、オリフィス、フローコントロールシステム等を含む配管系を備え、キャリアガス及び気化された有機EL原料を選択的に第1及び第2の成膜部26、27に供給する。

[0038] 第1及び第2の成膜部26、27は互いに同一の構成を有しており、且つ、後述するように、互いに同一の配管経路長を備えた部分を有する配管系331、332を介して、切替器29と接続されている。図示された第1及び第2の成膜部26及び27は、図示された原料容器部201で気化された有機EL原料を吹き出して堆積するものとして説明する。しかしながら、第1及び第2の成膜部26、27においてそれぞれ複数の有機EL原料を堆積する場合、実際には、複数の原料容器部と第1及び第2の成膜部26、27との間に、複数の切替器を設け、これら切替器を介して、複数の原料容器部と第1及び第2の成膜部26、27とを接続する配管系（ガス流通経路）を設置する必要がある。

[0039] 第1及び第2の成膜部26、27は、それぞれ、気化された有機EL原料を含むキャリアガスをガラス基板上に均一に吹き出すように構成された吹き出し容器と、温度を一定に保たれたステージ上のガラス基板を搬送する搬送装置とを備え、吹き出し容器から気化した有機EL原料を含むキャリアガスをガラス基板上に放出して有機EL膜を堆積する動作を行う。したがって、吹き出し容器はガス放出手段と呼ぶことができる。このことから明らかな通り、図示された成膜装置は、1個の気化手段に対して、複数のガス放出手段を備えている。

- [0040] 尚、吹き出し容器には、配管系331、332からの有機EL材料が均一に分散するように配置された供給口と、当該供給口からのガラス基板等に導くフィルタとを有している。また、フィルタは、セラミック、又は、金属板に微細な孔を形成したシャワープレートに置き換えてもよい。
- [0041] 以下、図1に示された成膜装置の動作を説明する。まず、原料容器部201における加熱によって有機EL原料(有機EL分子)が気化する。この状態で、第1の成膜部26が切替部29によって選択されると、原料容器部201からの有機EL原料は、気化された状態で、切替部29の配管系を通して、キャリアガスと共に、配管系331を介して第1の成膜部26に供給される。有機EL原料が第1の成膜部26に供給されている間、第2の成膜部27に接続された配管系332は閉じられている。第1の成膜部26内において成膜が行われている間に、第2の成膜部27の入り口にガラス基板が供給され、第2の成膜部27は成膜待機状態にある。
- [0042] 第1の成膜部26内で、有機EL原料の堆積が終了すると、切替器29による配管系の切替によって、原料容器部201からの有機EL原料が配管系332を介して第2の成膜部27に供給される。第2の成膜部27で成膜が行われている間、第1の成膜部26における成膜終了後のガラス基板は、搬送装置により、別の有機EL原料を成膜するために、第1の成膜部26内に設けられた別の吹き出し容器に導かれ、別の有機EL原料の成膜が行われる。換言すると、一つの気化手段に対応する複数のガス放出手段には、それぞれ異なる基板が異なるタイミングで供給される。
- [0043] 以下、同様にして、第1及び第2の成膜部26、27は、切替器29によって定まるタイミングで、互いに切替制御されると共に、堆積される有機EL原料が順次切り替えられ、有機EL装置に必要な有機EL膜が平行に流れるガラス基板上に堆積される。
- [0044] ここで、切替器29と第2の成膜部27との間の配管系332は、切替器29と第1の成膜部26との間の配管系331と等しい長さを持ち、且つ、同一の条件で成膜が行われるように、配管ツリーが構成されている。更に、配管系331及び332は、有機EL原料が第1及び第2の成膜部26、27に同一の流量で供給されるように制御される。この結果、第1及び第2の成膜部26、27では、同一の条件で同一の有機EL原料の成膜が選択的に行われる。

- [0045] したがって、この構成によれば、一方の成膜部26または27中で成膜が終了すると、全く同じ条件で他方の成膜部26または27においても成膜を行うことができる。更に、一方の成膜部26または27で成膜終了後のガラス基板が移動している間に、他方の成膜部26または27に切替が行われ、切替後の成膜部に一方の成膜部と同じ条件で有機EL原料が供給される。このため、図1に示された成膜装置は、同時並列的に複数のガラス基板上に有機EL材料膜を順次形成できると共に、原料容器部201からの有機EL原料を無駄なく利用でき、有機EL原料の利用効率を大幅に改善できる。
- [0046] 図2を参照すると、本発明の第2の態様に係る成膜装置の概念図が示されており、図示された例では、有機EL源部20からの有機EL原料を、切替器29を介して、3つの成膜部、即ち、第1～第3の成膜部26～28に個別に供給している点で、2つ成膜部26、27だけに供給している図1の成膜装置とは相違している。図示された例では、第3の成膜部が配管系333を介して切替器29に接続されており、当該配管系333は他の配管系331、332と同様に制御される。
- [0047] いずれにしても、図2に示された成膜装置では、切替器29を介して選択的に各原料容器部201からの気化された有機EL原料が、第1～第3の成膜部26～28に供給される。
- [0048] 図3を参照すると、図1及び図2に示された成膜装置の一部が示されており、ここでは、有機EL源部20、切替器29、及び、単一の成膜部26との間の接続関係が、成膜部26内の一部の構成と共に示されている。図3に示された成膜部26は、有機EL原料(分子)を含むキャリアガスを成膜部26内に吹き出す吹き出し容器261及びガラス基板30を支持するステージ262を有し、当該ステージ262は、ガラス基板30を搭載した状態で、例えば、図3の紙面に垂直の方向に移動可能であるものとする。また、吹き出し容器261内には、ガス分散板263がこの例では6枚設けられると共に、ガラス基板30と対向する位置には、メタル或いはセラミックによって形成されたフィルタ(またはシャワープレート)264が設置されている。供給口はガス分散板と対応して設けられ、両者は同一方向(図3では紙面上下方向)に一行に配置されている。また、フィルタ264は、供給口とガス分散板の配置方向に延在した形状を有している。尚、図示

された成膜部26内は5〜30mTorr程度の圧力に保たれており、且つ、ステージ262は室温に維持されている。

[0049] ここで、フィルタ264は多孔質のセラミックによって構成することが望ましい。一般に、多孔質のセラミックによって構成されたフィルタ264を使用した場合、ガス又は液体からなる流体を大面積の基板上に所定の角度で均一に供給することができる。

[0050] 他方、図示された有機EL源部20は、単一の原料容器部201によって特徴付けられており、図示された原料容器部201は、上流側配管と下流側配管に接続されている。上流側配管は、原料容器部201にキャリアガスを導入するための配管であり、図示されているように、フローコントロールシステム(FCS1)、及び、当該フローコントロールシステムFCS1の前後に設けられたバルブV3、V4を含んでいる。下流側配管は切替器29の一部を構成している。

[0051] また、原料容器部201は、上下に延びる隔壁202によって上流側領域と下流側領域に区分されており、隔壁202の下部には、有機EL原料を充填した蒸発部203が設けられている。更に、前述したように、原料容器部201には、ヒータ(図示せず)が備えられている。

[0052] この構成では、上流側配管を通して導入されたキャリアガスが原料容器部201の上流側領域から蒸発部203内に導かれ、ヒータによる加熱によって蒸発部203で気化された有機EL原料(分子)はキャリアガスと共に、原料容器部201の下流側領域を通過して、下流側配管に導出される。

[0053] 図1及び図2と同様に、原料容器部201には、切替器29が接続されている。図3に示された切替器29は、複数の成膜部26、27等と、有機EL源部20(即ち、原料容器部201)とを接続する配管系、及び、キャリアガスを成膜部26に供給する配管系とを有している。

[0054] 具体的に説明すると、原料容器部201と成膜部26の吹き出し容器261とを接続する切替器29の配管系は、バルブV5、V6、及びオリフィスORF1を含み、吹き出し容器261に設けられた4枚のガス分散板263に対応する供給口まで続く第1の配管系、外部に設けられたキセノン、アルゴン等のキャリアガス源(図示せず)を直接吹き出し容器261の2枚のガス分散板263に導く第2の配管系を有している。このうち、第2の

配管系はバルブV1、フローコントロールシステムFCS2、及び、オリフィスORF2を介して、吹き出し容器261のガス分散板263に対応する供給口に至っている。更に、第1の配管系のオリフィスORF1とバルブV6の間には、外部からキャリアガスと同種のガスを導入する第3の配管系が接続されており、当該第3の配管系はバルブV2、フローコントロールシステムFCS3、及び、バルブV7を含んでいる。また、第1の配管系のバルブV5とV6との間には、他の成膜部（例えば、図1の27）に、気化された有機EL原料を供給するための第4の配管系が接続されており、当該第4の配管系はバルブV8を含んでいる。尚、図に示されたオリフィスORF1、2、3は、オリフィスとバルブとを備え、ガス圧力を調整制御するガス圧力調整部として動作する。したがって、図示された成膜装置は、気化手段と吹き出し容器との間にガス圧力調整部を設けた構成を有し、ガス圧力調整部と吹き出し容器の供給口とが配管によって結ばれていることが分かる。

[0055] ここで、吹き出し容器261に、有機EL原料(分子)を含むキャリアガスを供給する第1の配管系のうち、オリフィスORF1から吹き出し容器261の供給口との間の配管の長さを全て同じにすれば、当該有機EL原料(分子ガス)を均等に且つ同時にガラス基板30上に到達するように供給できる。この関係で、図示された例では、吹き出し容器261内の有機EL分子ガス供給口の数 2^n 個とし、これらの供給口とオリフィスORF1とを 2^n 個に分岐された配管で接続している(n は自然数)。更に、複数の成膜部におけるオリフィスORF1から吹き出し容器261の供給口との間の配管を互いに等しくすることによって、複数の成膜部において同じ条件で同一の有機EL原料の膜を均一に成膜することができる。

[0056] また、図3の上下両端部に設けられたガス分散板263には、キャリアガスのみが供給されている。

[0057] 更に、原料容器部201から吹き出し容器261までの第1の配管系の温度は、有機EL原料(分子)が配管系を形成する管の壁に析出吸着しないように、有機EL原料供給中の原料容器部201の温度よりも高く設定されている。

[0058] ここで、図1及び図3を参照して、成膜装置の動作を説明する。まず、図示された成膜装置の動作は、各成膜部26、27に関して成膜開始前、成膜時、及び成膜停止時

における動作に分けることができ、ここでは、成膜開始前、成膜時、及び成膜停止時における動作をそれぞれモード1、モード2、及び、モード3として説明する。

[0059] 成膜部26に関する成膜開始前のモード1では、バルブV1、V2、V3、V4、V7が開状態にあり、バルブV6が閉状態、バルブV5、V8が開状態、にある。このため、モード1においては、バルブV1からフローコントロールシステムFCS1及びオリフィスORF2を介してキャリアガスが吹き出し容器261に供給される一方、バルブV2からフローコントロールシステムFCS3、バルブV7、及び、オリフィスORF1を介して、キャリアガスが吹き出し容器261に流されている。この状態で、吹き出し容器261内の圧力、及び、ガラス基板30上の圧力は所定の圧力に制御されている。この場合、例えば、吹き出し容器261内の圧力は10Torr、ガラス基板上の圧力は1mTorrに制御される。

[0060] 更に、モード1の状態では、バルブV3、V4が開状態にあるから、有機EL分子を供給する原料容器部201に導入されたキャリアガスはバルブV3、フローコントロールシステムFCS1、バルブV4の経路で、原料容器部201に導かれ、バルブV6が閉状態にあるため、有機EL原料は、成膜部26には与えられず、開状態のバルブV5、V8を経て他の成膜部(たとえば27)に供給される。勿論、成膜装置全体の成膜開始前のモードでは、バルブV5、V8も閉状態とされて、原料容器部201からどちらの成膜部26、27にも有機EL原料は与えられず、両成膜部に設けられた配管系により、キャリアガスと同種のガスだけが与えられる。

[0061] 図3において、第1の成膜部26の状態は、成膜開始の際、モード1から成膜時におけるモード2に移行する。成膜時におけるモード2では、バルブV2、V7、及びV8が閉状態にあり、バルブV1、V3、V4、V5、V6が開状態となる。この結果、キャリアガスがV1、フローコントロールシステムFCS2及びオリフィスORF2を介して、吹き出し容器261の上下の供給口に与えられると共に、原料容器部201で気化した有機EL分子ガスがバルブV3、フローコントロールシステムFCS1、バルブV4の経路で導入されるキャリアガスによって、バルブV5、V6、及び、オリフィスORF1の経路で、吹き出し容器261の4つの供給口に供給される。

[0062] このモード2では、バルブV2、フローコントロールシステムFCS3、バルブV7、及び、オリフィスORF1を介して供給されていたキャリアガスと同種のガス(流量 f_1)は停止

されている。他方、吹き出し容器261内圧力やチャンバ内圧力を一定に保つために、吹き出し容器261に有機EL分子を供給する原料容器部201からのキャリアガス流量は、原則、上記流量 f_1 に一致させておくことが望ましい。即ち、バルブV5、V6、及び、オリフィスORF1の経路における輸送ガス流量は、モード1において、バルブV2、フローコントロールシステムFCS3、バルブV7、及び、オリフィスORF1の経路で供給されていたキャリアガスと同種のガスの流量 f_1 に等しいことが望ましい。

[0063] 次に、図3を参照して、第1の成膜部26に関して成膜停止時におけるモード3を説明する。モード2の状態からモード3の状態に移行する場合、バルブV6を閉、バルブV5、V8を開にすると共に、同時に、バルブV2、V7を開にする。即ち、モード3では、バルブV1、V2、V3、V4、V5、V7、V8が開状態となり、他方、バルブV6が閉状態となり、原料容器部201からの有機EL原料は他の成膜部(例えば、27)に供給される。

[0064] このように、モード3では、バルブV5、V8が開状態になるため、有機EL分子を含むキャリアガスがモード2における流量 f_1 で原料容器部201側から他の成膜部に流れる。他方、バルブV2、V7が開状態となることによって、キャリアガスと同種のガスがモード1と同じ流量 f_1 でオリフィスORF1を介して第1の成膜部26の吹き出し容器261内に流れる。このキャリアガスと同種のガスによって、モード2で開状態にあったバルブV6から吹き出し容器261までの配管中の有機EL分子は吹き出されてしまう。このため、成膜部26における成膜停止時の有機EL分子の切れは極めて速い。

[0065] 図4は、本発明の他の実施形態に係る成膜装置系の要部斜視図である。この実施例では、図1の実施例と同様に成膜部を2台設けているが、各成膜部26、27にそれぞれ6個の吹き出し容器を備えている。図4において図1および図3の実施例に対応する部分は同じ参照数字を付してある。成膜部については、図5で詳説する。図4に示すように、第1の成膜部アレイ(チャンバCHM1)には6個の吹き出し容器が、それぞれガラス基板の幅と同等の長さを持つように延在し、かつ、その長さ方向において互いに平行になるように隣接して整列配置され、ガラス基板30は、上記の長さ方向に交わる方向に配置された吹き出し容器群上を所定の速度で移動する。第2の成膜部アレイ(チャンバCHM2)も同様に構成され、その上に別のガラス基板30が、第1の

アレイ上とは異なるタイミングで供給され、二つのアレイに配置されている吹き出し容器は対をなし、同じ原料容器部から異なるタイミングで原料を含むキャリアガスが供給される。対の一方の吹き出し容器に原料を含むキャリアガスが選択的に供給されているときは、その上にガラス基板が存在し、その時、対の他方の吹き出し容器には原料を含むキャリアガスは供給されず、ガラス基板もその上に存在しない。ガラス基板の供給・移動と吹き出し容器対のうちどちらに原料を含むキャリアガスを供給するかを選択とを連動させて行ない、常に原料を含むキャリアガスは対のどちらかに供給されかつその上には基板が存在するようにタイミングを決定する。

[0066] 図5を参照して、図4の実施形態に係る成膜装置系の単一の成膜部アレイ(チャンバ)を説明する。図5では、ガラス等の基板30上に、順次、有機EL膜を形成して有機EL装置を製造するのに使用される単一の成膜部アレイが示されており、ここでは、基板上に6層の膜を順次成膜する。この場合、730×920(mm)から3000×5000(mm)までのサイズの基板を使用できる。

[0067] 図示された成膜部アレイは隔壁1〜7によって区分された6つの吹き出し容器26-1乃至26-6を備え、それぞれ積層する順番で有機EL材料を含むキャリアガスを上方のガラス基板へ吹き出すようにする。これら6つの吹き出し容器26-1乃至26-6は、内部のフィルタまたはシャワープレートの延在方向が、ガラス基板の搬送方向に対して互いに平行になるように整列されている。ガラス基板30-1、30-2は一定の間隔を置いて6つの吹き出し容器の上部を図の左から右に進行し、各吹き出し容器26-1〜26-6上において、各吹き出し部から図の上方へ噴出する有機EL原料による有機EL膜が成膜される。このとき、基板30-1、30-2と隔壁との間、および基板30-1、30-2と吹き出し容器26-1乃至26-6との間には所定の距離が保たれており、基板30-1、30-2と隔壁との間の距離の方が基板30-1、30-2と吹き出し容器26-1乃至26-6との間の距離よりも小さい。各吹き出し容器から上方に噴出したガスは、吹き出し容器の側壁と隔壁の内面との間の空隙を経由して、矢印で図示されるように下方に排気される。各吹き出し容器には、図3、図4に示されたような配管系が接続されている。したがって、図5に示された成膜部アレイ(チャンバ)は、図示されていない他の成膜部アレイ(チャンバ)と各配管系によって接続されており、これら

複数の成膜部アレイの各配管系を各切替器によって各々制御することによって、2列のガラス基板を並列に処理することができる。

[0068] 図5の実施例において、ガラス基板30-1、30-2の寸法は2,160mm×2,540mmで、長尺方向に進行する。吹き出し容器のガラス基板進行方向における吹き出し口の幅は50mm、それに垂直方向の吹き出し口の長さは2,170mm、吹き出し容器の側壁の幅(厚さ)は15mm、吹き出し容器の側壁の外表面とその両側の隔壁の内表面との間隔は30mm、したがって、隣り合う隔壁の内表面間隔は140mm、隔壁の厚みは15mmであり、成膜部アレイ(チャンバ)の基板進行方向長さは945mmである。吹き出し容器上面-基板間距離は20mm、隔壁-基板間距離は2mm、隔壁および吹き出し容器の温度はそれぞれ350~450℃とした。成膜雰囲気圧力は30mTorr、吹き出し部から噴出する原料を含んだキャリアガスの吹き出し風速は3m/sec、原料を含んだキャリアガスは0.1秒で基板に到達する。吹き出し容器からの原料を含んだキャリアガスの吹き出し流量は、室温大気圧換算で317cc/min、基板の送り速度を1.0cm/secとすると、1個の吹き出し容器を基板が通過する時間は264秒、6個の吹き出し容器を基板が通過する時間は341.5秒、有機EL原料の使用効率は90%に達する。

[0069] ここで、図6を参照すると、上部のチャートは、二つの成膜部アレイ(チャンバ)に分かれて配置された対をなす吹き出し容器間の切替のサイクルを示すタイミングチャートであり、各吹き出し容器は264秒ごとにガス供給の切替がなされる。下部のタイミングチャートは、各チャンバにおける動作のサイクルを示すもので、各チャンバでは上記のように341.5秒で6層の成膜が行われ、その後の186.5秒でそのチャンバからの成膜済み基板の送り出しおよび新規基板のそのチャンバへの導入が行われて、合計528秒で1サイクルが終了する。この1サイクル528秒(8分48秒)で、2枚の基板への6層成膜が完了することになる。

[0070] 図3~5に戻ると、全ての吹き出し容器を全く同じ構造にすると共に、図3を参照して説明したそれぞれ同じ配管系を接続して、流すキャリアガスの流量も同じに設定する。この場合、各吹き出し容器の温度は有機EL分子の特性に合わせて設定しても良い。また、成膜速度・厚さは原料容器部の温度によって制御することが望ましい。また

、吹き出し容器はステンレスで製作することが望ましく、吹き出し容器の吹き出し部はステンレスフィルターとし、本体に溶接施工する。尚、吹き出し容器内面全てを Al_2O_3 などの触媒効果の低い不動態膜で被覆することが望ましい。

[0071] また、複数の成膜部を備え、図3を参照して説明したような制御を行う本発明に係る成膜装置は、成膜時及び成膜停止時のいずれのモードにおいても、全く同じ流量のキャリアガスが各成膜部に流れているため、各成膜部を構成する各吹き出し容器内の圧力を一定に保つことができる。このことは、吹き出し容器間のクロスコンタミネーションを防止できることを意味している。

[0072] 6層すべての吹き出し容器を同一寸法とし、吹き出させるキャリアガスの流量も同じにした場合、各層の所望膜厚が同一の場合(赤発光層・緑発光層・青発光層・電子ブロック層で、膜厚は各20～10nm)キャリアガス中の有機EL原料分子濃度を同じにすればよいが、膜厚が大の層(電子輸送層・ホール輸送層で膜厚は各50nm)については、膜厚に比例してキャリアガスに含まれる有機原料分子の濃度を大きくする必要がある。それが困難な場合は、膜厚大の層については吹き出し容器を複数個にするとか、吹き出し容器の開口幅を大きくするとか、キャリアガスの流量を大きくする等の対策が必要となる。

[0073] 更に、前述したように、複数の成膜部を備えると共に、これら複数の成膜部のモードを時間的に切り替えることにより、有機EL装置に必要な複数の膜を迅速に成膜することができ、スループットを大幅に改善できると共に、有機EL原料の利用効率をも改善できる。例えば、6層の有機EL材料膜を3台の成膜部を切り替えることにより成膜して、有機EL装置を製造する場合、6分間隔程度で有機EL装置を製造でき、この場合の有機EL原料の利用効率は82%まで改善できた。図4～6で示したとおり、2台の成膜部アレイを用いて成膜する場合、8分間隔程度で6層成膜が可能となり、材料利用効率は90%に達する。

[0074] ここで、原料容器部から気化される有機EL原料のキャリアガス中の濃度(concentration)を一定に保つことが、目標とする特性を有する有機EL装置を製造するために極めて重要である。換言すると、有機EL原料のキャリアガス中の濃度が短時間に変化してしまうと、ガラス基板等上に堆積される有機EL材料を分子単位で長時間に

亘って均一に堆積することは不可能である。

[0075] 有機EL原料のキャリアガス中の濃度が一定の場合、その必要濃度は次のようにして定められる。まず、6層の有機EL材料の分子量を500とした場合、各材料膜の単分子層は膜厚0.7nm、その分子数は1平方cm当り 2.0×10^{14} (10の14乗)分子である。赤発光層・緑発光層・青発光層・電子ブロック層の膜厚を各20nmとすると、各層に必要な材料の分子数は1平方cm当り約 6×10^{15} (10の15乗)分子、電子輸送層・ホール輸送層では膜厚が各50nmであるから、1平方cm当り 1.4×10^{16} (10の16乗)の分子が各層に必要となる。ガラス基板に吹き付けるキャリアガス流密度を1平方cm当り 2.58×10^{-3} (10のマイナス3乗)cc/secとすると、ガラス基板表面に吹き付けられるガス数密度は、1平方cm当り 6.96×10^{16} (10の16乗)分子/secとなる。上記の例ではガラス基板が1.0cm/secの速度で幅5cmの吹き出し口の上を通過するのであるから、基板の各部には5秒間ガスが吹き付けられることになり、有機EL分子を含むキャリアガス流5秒間のガス分子数は、1平方cm当り 3.48×10^{17} (10の17乗)分子となる。このガス流の中に必要な有機EL分子を赤発光層・緑発光層・青発光層・電子ブロック層では1平方cm当り約 6×10^{15} (10の15乗)分子、電子輸送層・ホール輸送層では1平方cm当り 1.4×10^{16} (10の16乗)分子だけ含ませなければならないのであるから、赤発光層・緑発光層・青発光層・電子ブロック層については、キャリアガスに含まれる有機EL原料分子の濃度を約1.7%、電子輸送層・ホール輸送層については濃度を約4%とする必要がある。これらの濃度は、それぞれの材料を500℃以下の温度で加熱することによって充分達成可能な濃度である。この各層に必要な濃度は、ガラス基板に吹き付けるキャリアガス流の流速、流量、密度、ガラス基板の移動速度、吹き出し部開口の幅等を変えることによって違う値とすることができる。また、キャリアガス中の有機EL原料分子の濃度は、その原料を蒸発させる加熱温度や蒸発部の圧力等によって制御することができる。

[0076] この結果、本成膜装置系によれば、極めて高精度かつ高速で所定の膜厚の成膜を制御することができる。

[0077] 図7を参照すると、キャリアガスとしてArを用い、H材料として知られる有機EL原料を用いた場合の濃度が示されている。

- [0078] 図7において、曲線C1は、200mgのH材料を蒸発皿に充填し、250℃の温度に5分間保持した後、470℃(右目盛り)に加熱してH材料を気化した場合のキャリアガス中のH材料濃度変化(左目盛り)を示している。更に、実験は、75Torrの圧力に保たれた原料容器部内に、蒸発皿を配置し、10sccmの流量のキャリアガスを供給することによって行われた。ここでは、9000ppm以上の濃度を100分以上維持できることが示されている。これによって成膜装置内では、極めて薄いH材料膜を長時間に亘って均一に成膜できる。
- [0079] 図8には、有機EL原料(ここでは、H材料)の蒸発挙動の温度依存性が示されており、原料容器部の圧力を一定に保った状態(即ち、30Torr)で、H材料が気化する温度を430℃～450℃の範囲で変化させた場合におけるH材料の濃度変化が示されている。この例では、蒸発皿に200mgのH材料を充填し、キャリアガスを10sccmの流量で供給した場合が示されている。図8に示された曲線C3は、30Torrの圧力に保たれた状態で430℃に蒸発皿が加熱された場合の特性を示し、5000ppm程度の濃度を長時間に亘って、即ち、充填された有機EL原料がなくなるまで、ほぼ一定に維持できる。
- [0080] また、曲線C4は、30Torrの圧力に保たれた状態で440℃に加熱した場合の濃度変化を示し、この場合においても9000ppmの濃度を2時間以上に亘って維持できる。更に、曲線C5は、30Torrの圧力に保たれた状態で450℃に加熱した場合の濃度変化を示し、13000ppmの濃度を達成でき、この濃度を実質的に充填された有機EL原料が、実質的に全て蒸発皿から気化されてしまうまで維持できる。
- [0081] 図9を参照すると、有機EL原料であるH材料の蒸発挙動の圧力依存特性が示されている。この例では、蒸発皿は440℃の温度に保たれており、当該蒸発皿にキャリアガスとしてArが10sccmの流量で供給されている。尚、蒸発皿には、200mgのH材料が充填されることは、図7及び図8と同様である。曲線C6、C7、及び、C8はそれぞれ原料容器部(蒸発皿の雰囲気)を75Torr、30Torr、及び、20Torrに維持した状態に於けるH材料の蒸発特性を示している。これらの曲線C6～C8からも明らかな通り、圧力が低くなるにしたがって、キャリアガス中のH材料の濃度は高くなり、また、いずれの場合においても、キャリアガス中のH材料の濃度は実質的に一定に保つこと

ができる。

[0082] 図10を参照すると、蒸発皿の温度を一定にした状態におけるH材料の濃度と圧力との関係が示されている。尚、図10には、参考のために、上目盛りにTorr、下目盛りに $1/P$ ($1/\text{Torr}$)が取られている。図10において、特性C9はH材料を 430°C に加熱した場合における圧力と、キャリアガス中におけるH材料の濃度の関係をあらわし、同様に、特性C10及びC11は、それぞれ 440°C 及び 460°C にH材料を加熱した場合の特性を示している。ここで、図10の縦軸の濃度を y 、横軸の下目盛りの $(1/P)$ を x とした場合、特性C9は、 $y=16.991x-0.0264$ の直線で近似することができ、同様に、特性C10及びC11は、それぞれ、 $y=24.943x+0.1053$ 及び $y=59.833x+0.0314$ の直線によって近似できる。いずれの温度についても、特性を表す直線における y 切片は小さく、これらの直線は x と y の比例関係を表していると考えられる。

[0083] ここで、図10の濃度 y の対数を絶対温度の逆数 $(1/T)$ ($10^3 \times 1/\text{K}$)に対してプロットすると、図11の特性C12、C13、及び、C14が得られる。ここで、特性C12は、10 Torrにおけるプロット結果を示し、同様に、特性C13及びC14は、それぞれ20 Torr及び30 Torrにおけるプロット結果を示している。図11から、 $x-y$ 平面において、 x と y との関係を表すグラフの傾きは、圧力に関係なくほぼ一定であることが分かる。また、特性C12、C13、及びC14は、それぞれ、 $y=6E+13e^{-21.965x}$ 、 $y=3E+13e^{-21.983x}$ 、及び、 $y=2E+13e^{-21.953x}$ によって近似できる。ここで、 x は絶対温度であらわされた $1/T$ の値である。

[0084] 上式、並びに、特性C12～C14から、特性C12～C14の傾きは、それぞれ10 Torr、20 Torr、及び、30 Torrの一定の圧力状態における活性化エネルギー E_a をあらわしており、その値はそれぞれ1.893eV、1.894eV、及び、1.892eVである。

[0085] 一方、H材料の蒸発量、即ち、H材料濃度は、次の式(1)によって表すことができる。

$$[0086] \quad V(\%) = (K_o/P) \times e^{-E_a/kT} \quad (1)$$

但し、 K_o は定数($\% \cdot \text{Torr}$)、 P は圧力(Torr)、 k はボルツマン定数($=8.617 \times 10^{-5} \text{eV/K}$)、 E_a は活性化エネルギー(eV)である。式(1)で表現されたH材料濃度は、図11から求められた式、即ち、 $y=6E+13e^{-21.965x}$ 、 $y=3E+13e^{-21.983x}$ 、及

び、 $y = 2E + 13e^{-21.953x}$ と等しい筈であるから、式(1)と図11から得られた式から、温度及びH材料濃度を与えることにより、定数Koを求めることができる。逆に、これらのパラメータEa、Koによって、H材料の蒸発特性を規定することができる。

[0087] 表1、2、及び3は、それぞれ、10、20、及び、30Torrの圧力における10cc/min中のH材料濃度及びKoの値を表している。

[0088] [表1]

10Torrの圧力で、10cc/min中のH材料濃度

温度	H材料濃度	K(定数)値
430°C	1.68%	$5.903 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$
460°C	6.01%	$5.908 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$
000°C	0.00%	$0.000 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$

[0089] [表2]

20Torrの圧力で、10cc/min中のH材料濃度

温度	H材料濃度	K(定数)値
420°C	0.54%	$5.968 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$
440°C	1.37%	$6.220 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$
460°C	3.05%	$5.992 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$

30Torrの圧力で、10cc/min中のH材料濃度

温度	H材料濃度	K(定数)値
430°C	0.54%	$5.708 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$
440°C	0.91%	$6.211 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$
450°C	1.28%	$5.710 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$

[0091] 表1～3には、H材料の定数Koを求めたが、材料が不明である場合、特定の温度における濃度の測定値が得られ、更に、活性化エネルギーEaが図11のような有機E

L原料濃度の温度依存性から得られれば、定数 K_0 の値を決定し、この値を表1～3と比較することにより、H材料であることを特定することができる。

[0092] 同様に、C材料として知られる有機EL原料についても、H材料と同様な評価を実施した。その結果、H材料と同様な結果が得られた。

[0093] 即ち、図12を参照すると、前述した蒸発皿を370℃に加熱した状態で、キャリアガス中のC材料濃度の時間的な変化を測定した結果が示されている。図12からも明らかな通り、C材料を370℃に加熱して、圧力を変化させた場合、圧力が低くなるにしたがって、キャリアガス中のC材料濃度を高くすることができ、且つ、C材料濃度は実質的に一定である。即ち、370℃、75Torrに保持された状態では、8000ppm程度の濃度を長時間に亘って維持することができる。以下、圧力を30Torr、20Torr、10Torrと低下させるにしたがって、キャリアガス中におけるC材料濃度は高くなり、且つ、高濃度の時間は短縮される。このことは、圧力を低下させることによって、C材料膜を迅速に堆積できることを意味している。

[0094] 同様に、330℃及び350℃に加熱した状態で、圧力を変化させても、図12と同様な結果が得られた。更に、C材料についても、圧力を一定(例えば、30Torr)に保った状態で、温度を430℃～450℃に変化させた場合、H材料に関する図8と同様な結果が得られた。

[0095] このことを考慮して、C材料の温度を一定にした状態における圧力と濃度との関係を測定したところ、図13に示すように、330℃、350℃、及び、370℃の各温度における濃度と圧力との関係をあらわす特性 C_{m1} 、 C_{m2} 、 C_{m3} が得られた。各特性 C_{m1} ～ C_{m3} はそれぞれ $y=11.51x-0.0009$ 、 $y=19.575x+0.1238$ 、及び、 $y=51.568x+0.0113$ によって近似できる。C材料についても、 C_{m1} ～ C_{m3} の全てのy切片が小さく、xとyとは比例関係にあると言える。

[0096] また、H材料に関連した図11と同様にして、圧力を一定として、各圧力10Torr、20Torr、30Torrにおける濃度と温度($1/T$) ($10^3 \times 1/K$)との関係をC材料についても求めると、図14のような特性 C_{m4} 、 C_{m5} 、 C_{m6} が10Torr、20Torr、及び、30Torrの各圧力に対して得られた。H材料の場合と同様、x-y平面における C_{m4} ～ C_{m6} の傾きは、圧力によらずほぼ一定であると言える。圧力10、20、及び30Torrにお

ける特性 C_{m4} 、 C_{m5} 、 C_{m6} から、活性化エネルギー E_a を求めると、1. 253 (eV)、1. 250 (eV)、及び1. 249 (eV)となる。

[0097] 他方、式(1)を用いて、圧力10Torrにおける温度、C材料濃度から、定数 K_o を求めると表4のようになる。また、20Torr及び30Torrにおける温度及びC材料濃度から、定数 K_o を求めると、表5及び表6のようになる。

[0098] [表4]

10Torrの圧力で、10cc/min中のC材料濃度

温度	C材料濃度	K(定数)値
330°C	1.15%	$3.235 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$
350°C	2.05%	$2.670 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$
370°C	5.15%	$3.232 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$

20Torrの圧力で、10cc/min中のC材料濃度

温度	C材料濃度	K(定数)値
330℃	0.58%	$3.111 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$
350℃	1.12%	$2.779 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$
370℃	2.59%	$3.120 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$

30Torrの圧力で、10cc/min中のC材料濃度

温度	C材料濃度	K(定数)値
330°C	0.38%	$3.635 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$
350°C	0.75%	$3.301 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$
370°C	1.70%	$3.613 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$

[0101] このことは、温度、濃度、圧力が既知の場合、蒸発量を決定する式(1)の定数 K_o を求め、 K_o 値から材料を特定することができることを意味している。換言すれば、温度

を効率的気化およびガス供給制御可能250～500℃、好ましくは300～450℃とし、濃度を効率的成膜が可能な0.1～10%とし、圧力を10のマイナス3乗Torr以上として、蒸発量を決定する式(1)を満足するようなEa値および定数Koを持つ材料であれば、キャリアガス輸送による成膜に実用可能であることを意味している。

[0102] 表1～表3と表4～表6を比較しても明らかな通り、H材料とC材料とはKoの値において大きく異なっている。即ち、H材料のKo値は 10^{14} のオーダーであるのに対し、C材料のKo値は 10^{11} オーダーである。また、Ko値は材料固有の値を持つと推測されるから、各種材料のKo値によって材料を特定することができる。

[0103] 即ち、10Torrから30Torrの範囲におけるH材料のKo値は、表1～表3に示すように、 $5.710 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr}) \sim 6.211 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$ の範囲に分布している。他方、10Torrから30Torrの範囲におけるC材料のKo値は、表4～表6に示すように、 $2.670 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr}) \sim 3.635 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$ の範囲に分布している。

[0104] 同様に、H材料及びC材料以外の各種材料も、Ko値によって特定できる。このように、本発明の特徴の一つは、Ko値によって材料を特定することにある。

[0105] 更に、有機EL原料のパラメータEaとKoが得られれば、式(1)を用いて製造上の条件を定めることができる。詳述すると、一般に、有機EL装置を製造する上で、有機EL原料を成膜する成膜条件について、様々な制約を受ける。例えば、時間当たりの製造量が決められていれば、一つの膜の成膜時間が決まり、その結果、キャリアガス中の有機EL原料の濃度が決まる。また、有機EL原料が決まれば、分解せずに気化させる必要があるため、加熱温度にも制約を受ける。製造装置の能力から、達成できる真空度に限度があるため、気化手段内の圧力に制約を受ける場合も考えられる。

[0106] このように、成膜条件に制約を受ける場合、制約を受けている成膜条件を制約内で定め、定められた成膜条件と式(1)とから、他の条件を定めることができる。

[0107] 一例を挙げると、生産量から濃度の下限が決められており、また有機EL原料の特性から気化温度の上限が定まっている場合、濃度と温度をそれぞれ制約内で定めて式(1)に代入し、解くことにより、必要な圧力の値を得ることができる。

産業上の利用可能性

[0108] 本発明によれば、キャリアガスを用いた成膜に好適な成膜用材料を提供することが

できる。また、本発明は、実験データから有機EL原料の特性を規定するパラメータが求められ、このパラメータによって有機EL原料を推定することができるため、有機EL原料の実験及び研究上、極めて有効である。さらに、このパラメータを用いて、有機EL装置を製造する際の条件を決定することができる。本発明は、単に、有機EL原料に限定されることなく、種々の成膜用材料に適用可能である。

請求の範囲

- [1] 蒸発量 $V(\%)$ が、

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT}$$

(但し、 K_o は定数($\% \cdot \text{Torr}$)、 P は圧力(Torr)、 E_a は活性化エネルギー(eV)、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度)であらわされる成膜用材料であって、前記定数 K_o の値と前記活性化エネルギー E_a との値によって特定されることを特徴とする成膜用材料。

- [2] 請求項1において、前記活性化エネルギー E_a は、圧力 P を一定にした状態で、温度 T を変化させた場合におけるキャリアガス中の材料濃度をあらわす特性から得られ、且つ、前記定数 K_o は特定の温度における特定の材料濃度から決定されることを特徴とする成膜用材料。

- [3] 請求項1又は2において、前記定数 K_o が $5.700 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr}) \sim 6.220 \times 10^{14} (\% \cdot \text{Torr})$ の範囲にあることを特徴とする成膜用材料。

- [4] 請求項1又は2において、前記定数 K_o が $2.600 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr}) \sim 3.640 \times 10^{11} (\% \cdot \text{Torr})$ の範囲にあることを特徴とする成膜用材料。

- [5] 未知の成膜用材料を推定する推定方法において、当該未知の材料の蒸発量 $V(\%)$ をあらわす次式：

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT}$$

(但し、 K_o は定数($\% \cdot \text{Torr}$)、 P は圧力(Torr)、 E_a は活性化エネルギー(eV)、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度)中の活性化エネルギー E_a をキャリアガス中の材料濃度の測定結果から得、更に、特定の温度における特定の材料濃度から、前記定数 K_o を算出し、算出された定数 K_o の値から未知の成膜用材料を推定することを特徴とする推定方法。

- [6] 温度を 250°C 乃至 500°C とし、雰囲気中の濃度を 0.1% 乃至 10% と、圧力を 10 のマイナス 3 乗 Torr 以上として、蒸発量を雰囲気中の濃度 $V(\%)$ であらわす次式：

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT}$$

(但し、 K_o は定数($\% \cdot \text{Torr}$)、 P は圧力(Torr)、 E_a は活性化エネルギー(eV)、 k は

ボルツマン定数、Tは絶対温度)を満足するような活性化エネルギーEaおよび定数Koを有することを特徴とする成膜用材料。

- [7] 請求項6に記載された成膜用材料であって、温度を300℃乃至450℃としたことを特徴とする成膜用材料。
- [8] 請求項6または7に記載された成膜用材料であって、気化しキャリアガスによって輸送することを特徴とする成膜用材料。
- [9] 請求項6または7に記載された成膜用材料をキャリアガス中に0.1%乃至10%の濃度に蒸発させ、前記キャリアガスを基板近傍へ輸送して前記基板に前記成膜用材料の膜を形成することを特徴とする成膜方法。
- [10] 気化手段内で気化してキャリアガスで基板近傍まで搬送し、前記基板上に成膜するための成膜用材料の解析方法であって、
 前記成膜用材料を気化する温度を一定としたときの、前記気化手段内の圧力と前記キャリアガス内の前記成膜用材の濃度との関係を測定し、前記圧力の逆数をx、前記濃度をyとしたとき、xとyとが実質的に比例関係にあるかの第1の判定をし、
 前記気化手段内の圧力を一定として、前記濃度と前記温度との関係を測定し、前記温度の逆数をx、前記濃度の対数をyとしたとき、x-y平面内の前記濃度と温度との関係を表すグラフの傾きが、前記圧力に依存せず実質的に一定であるかの第2の判定をし、
 前記第1の判定、および前記第2の判定が共に肯定的であったとき、前記成膜用材料の前記キャリアガス内の濃度が次式：

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT}$$

(但し、Vは濃度(%)、Koは定数(%・Torr)、Pは圧力(Torr)、Eaは活性化エネルギー(eV)、kはボルツマン定数、Tは絶対温度)で表されることに基づいて判定する解析方法。

- [11] 気化手段内で気化してキャリアガスで基板近傍まで搬送し、前記基板上に成膜するための成膜用材料の解析方法であって、前記キャリアガス内の前記成膜用材料の濃度を次式：

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT}$$

(但し、Vは濃度(%)、Koは定数(%・Torr)、Pは圧力(Torr)、Eaは活性化エネルギー(eV)、kはボルツマン定数、Tは絶対温度)で表したとき、

前記気化手段内の圧力を一定としたときの前記成膜用材料を気化する温度と前記濃度との関係から、前記式(1)のEaを同定し、当該Eaの値と前記気化手段内の圧力と前記濃度からKoを算出する解析方法。

- [12] 気化手段内で成膜用材料を気化し、当該気化した成膜材料をキャリアガスで基板近傍まで搬送し、当該基板に成膜する成膜方法であって、

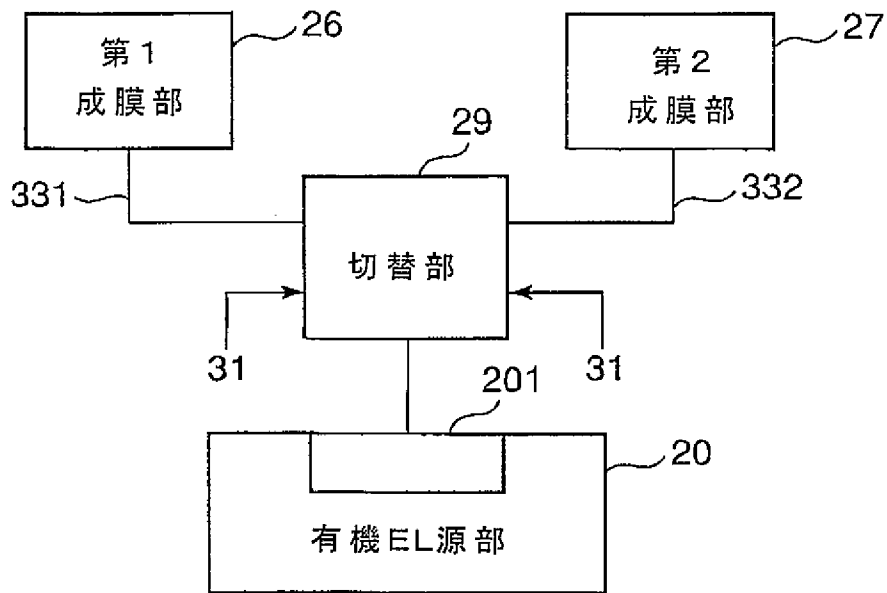
前記気化手段内の圧力をP、前記成膜用材料を気化するときの温度をT、前記キャリアガス内の前記成膜用材料の濃度をVとしたとき、P、T、Vのいずれか1つの値を、他の2つの値と、次式:

$$V = (K_o / P) \times e^{-E_a / kT}$$

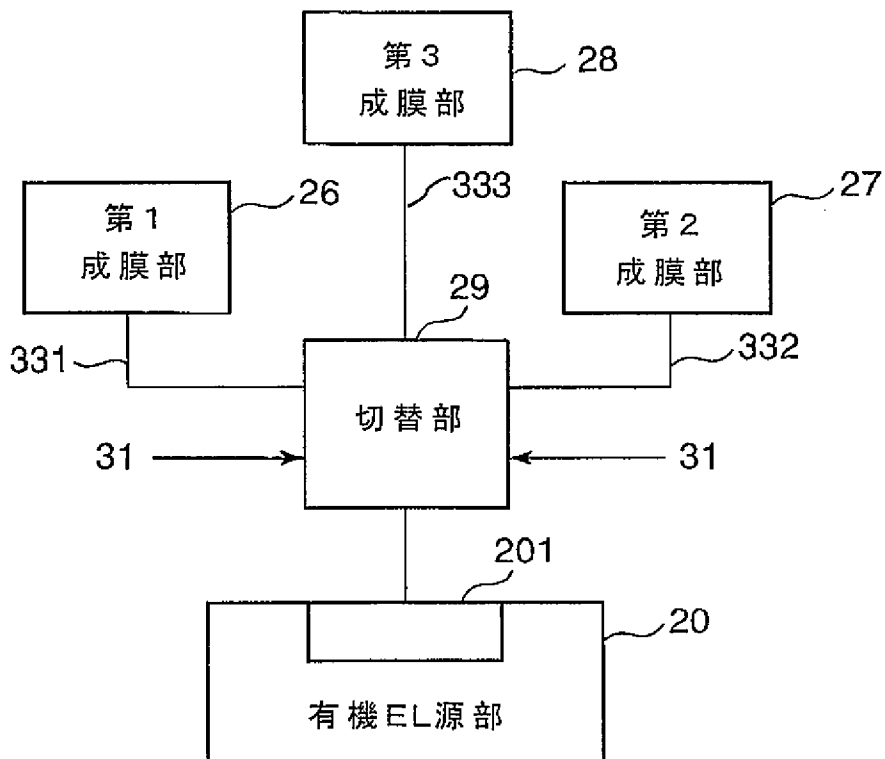
(但し、Vは濃度(%)、Koは定数(%・Torr)、Pは圧力(Torr)、Eaは活性化エネルギー(eV)、kはボルツマン定数、Tは絶対温度)

に基づいて定めたことを特徴とする成膜方法。

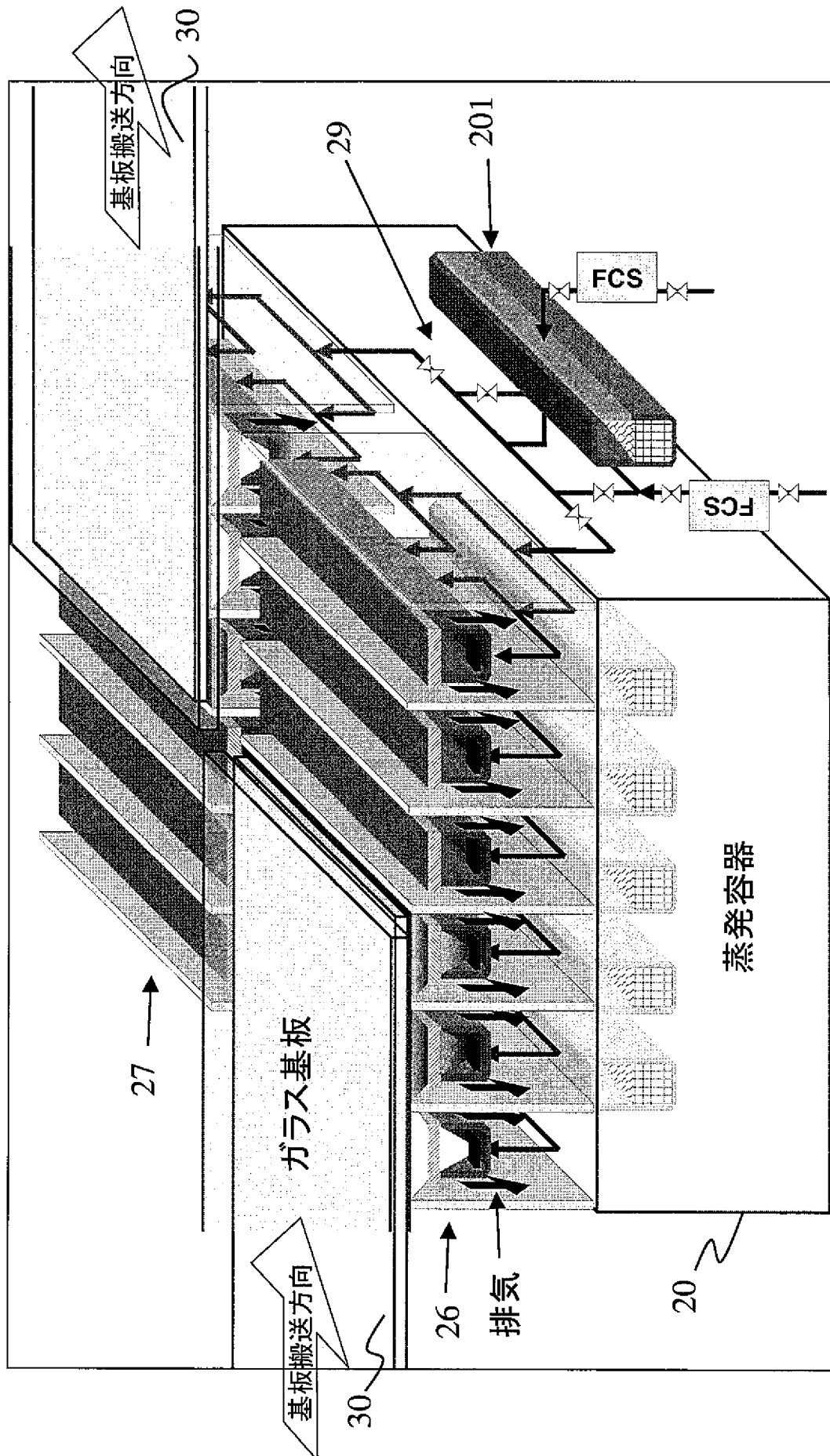
[図1]



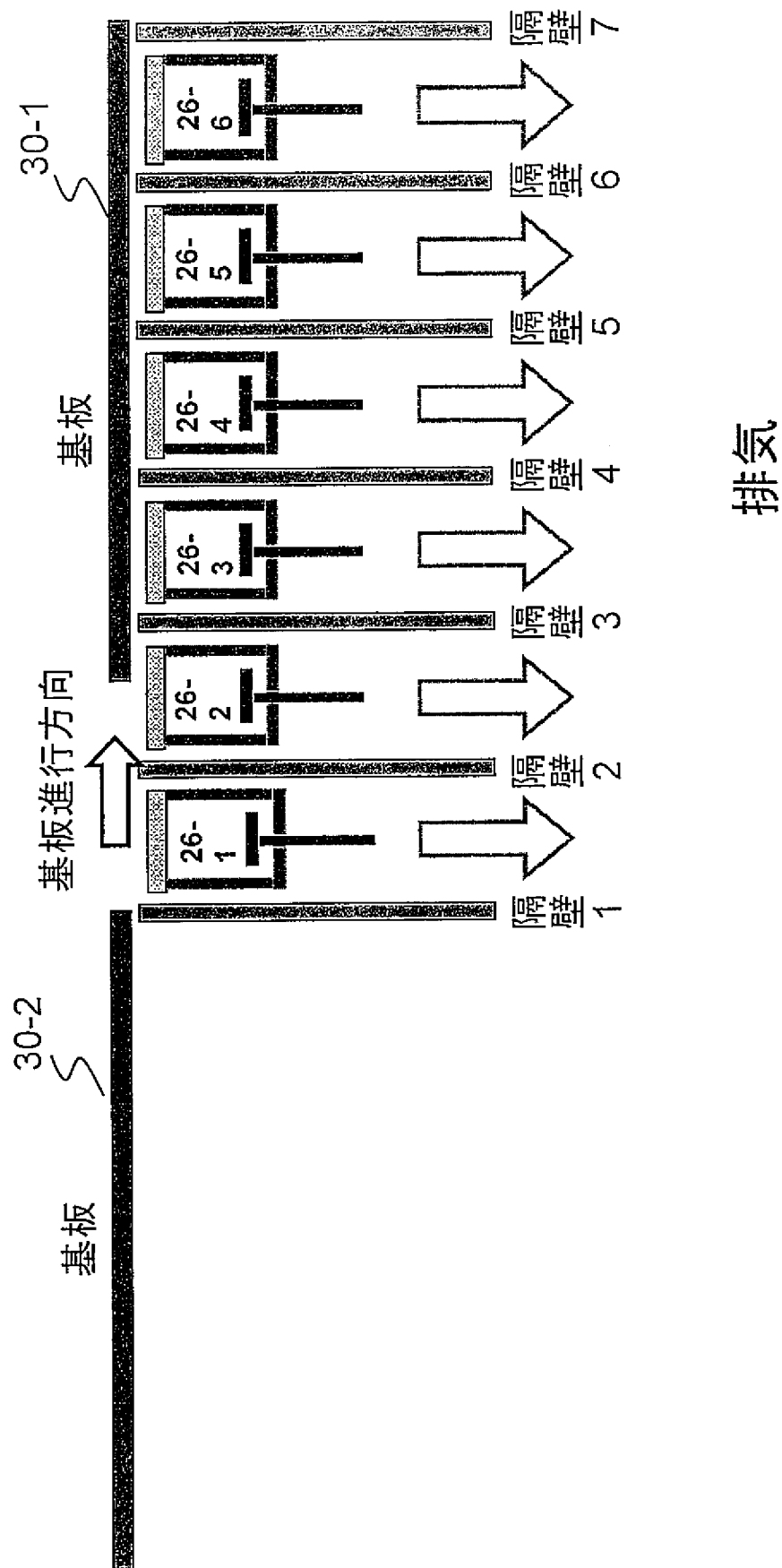
[図2]



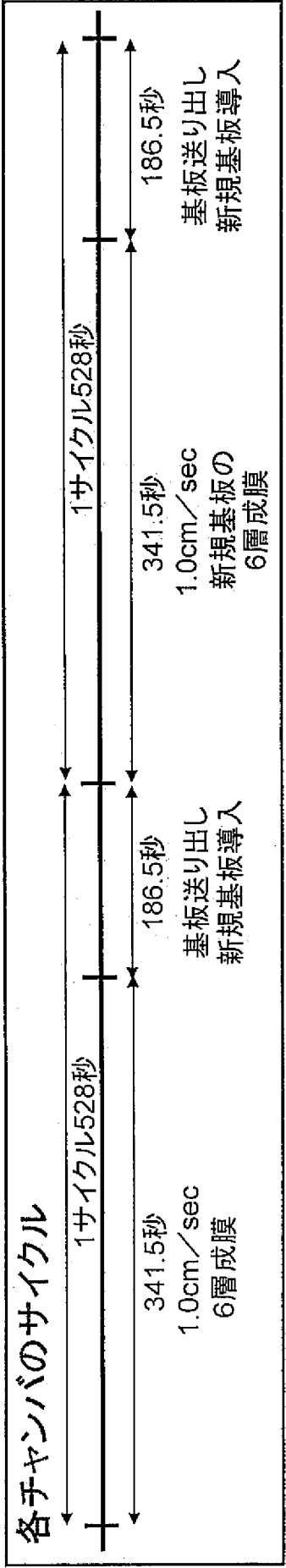
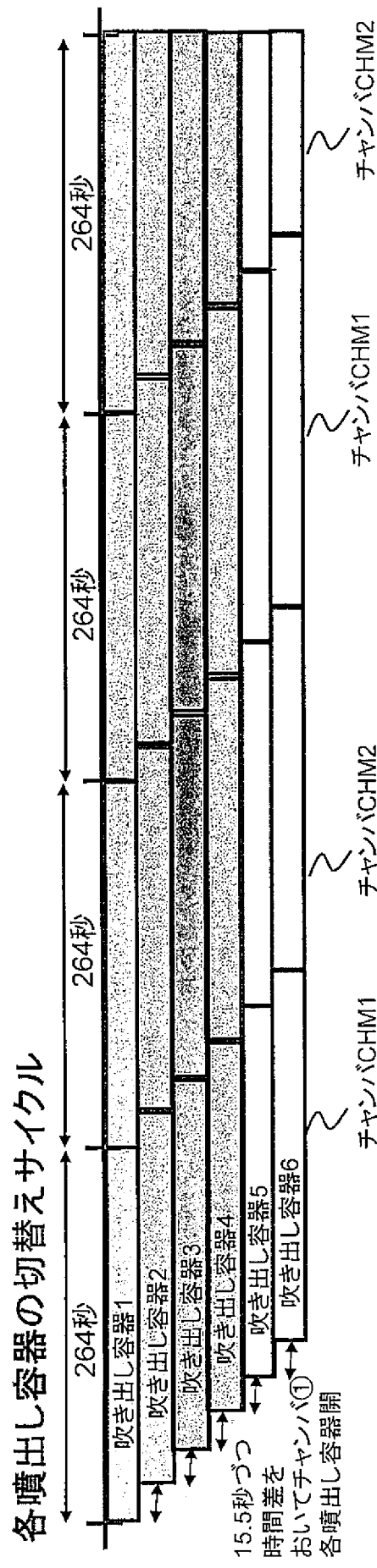
[図4]



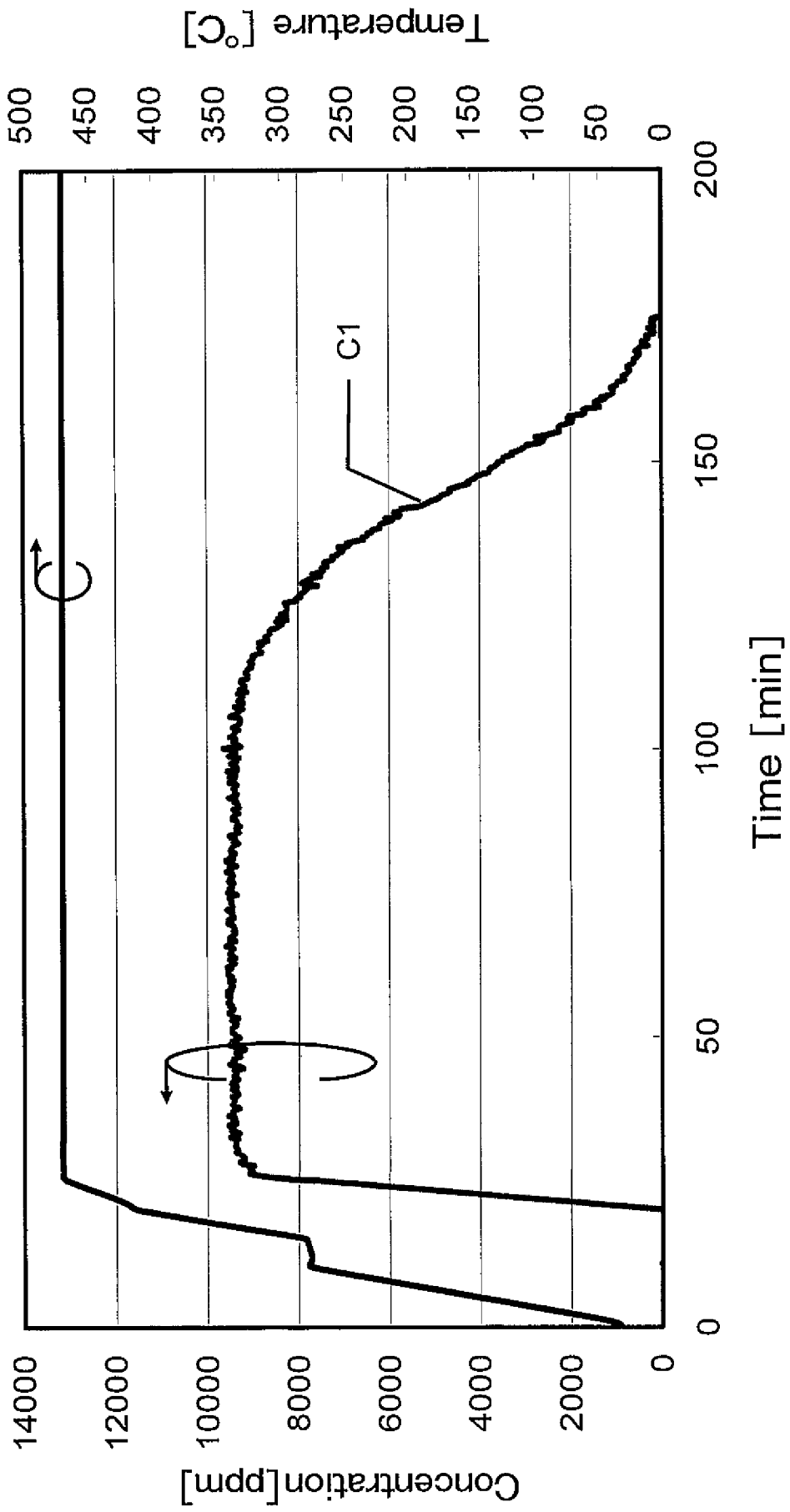
[図5]



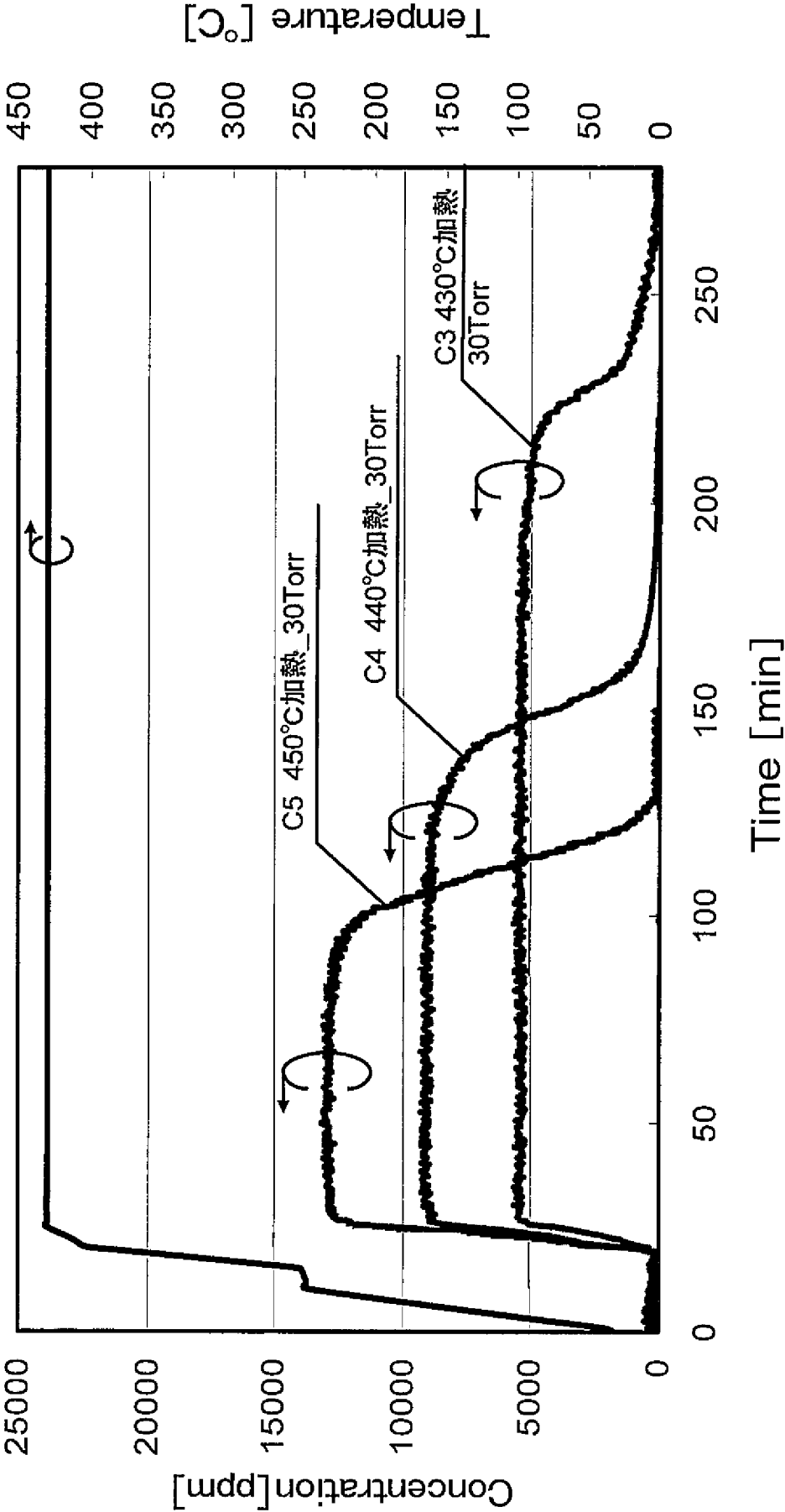
[図6]



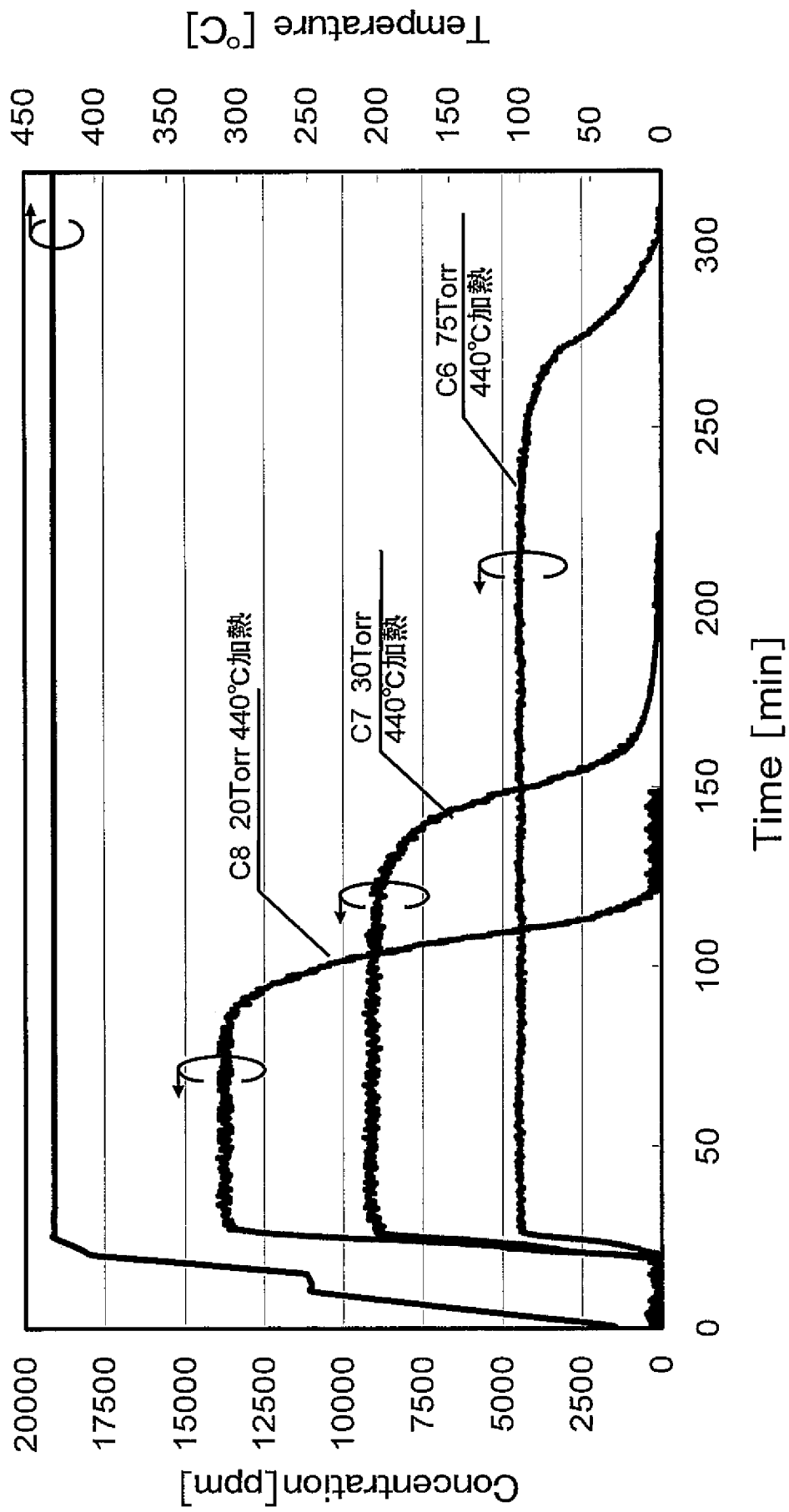
[図7]



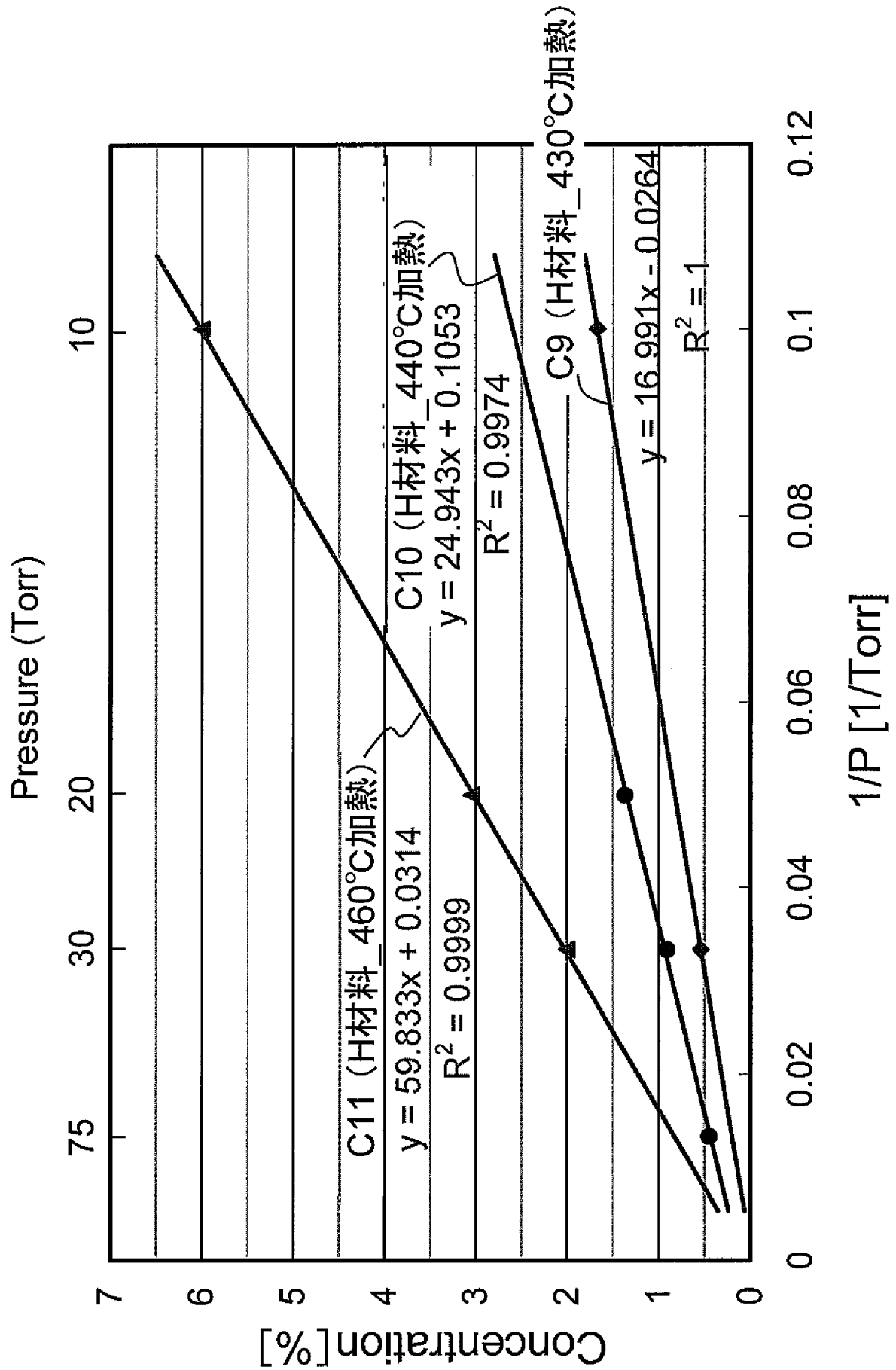
[図8]



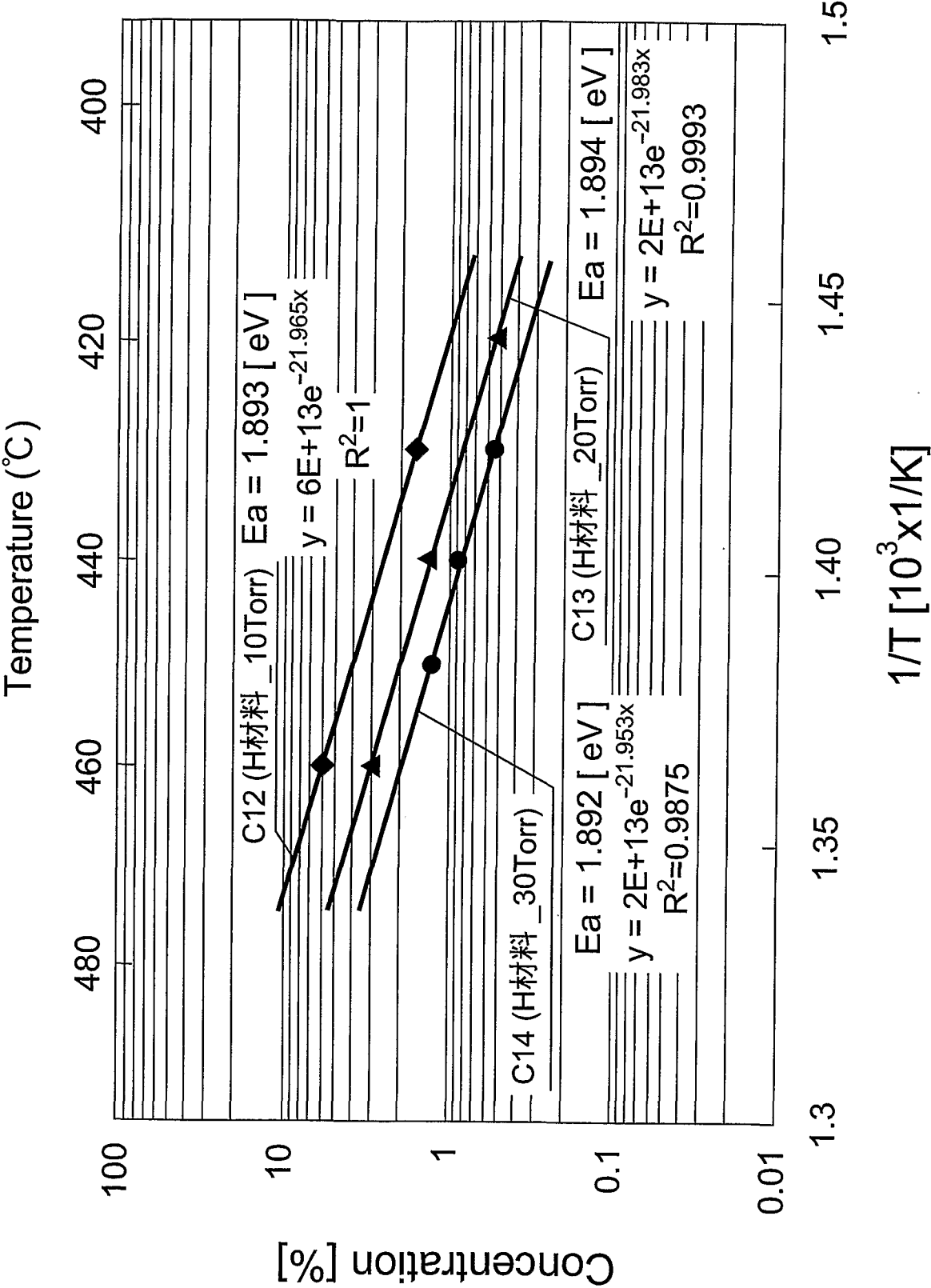
[図9]



[図10]

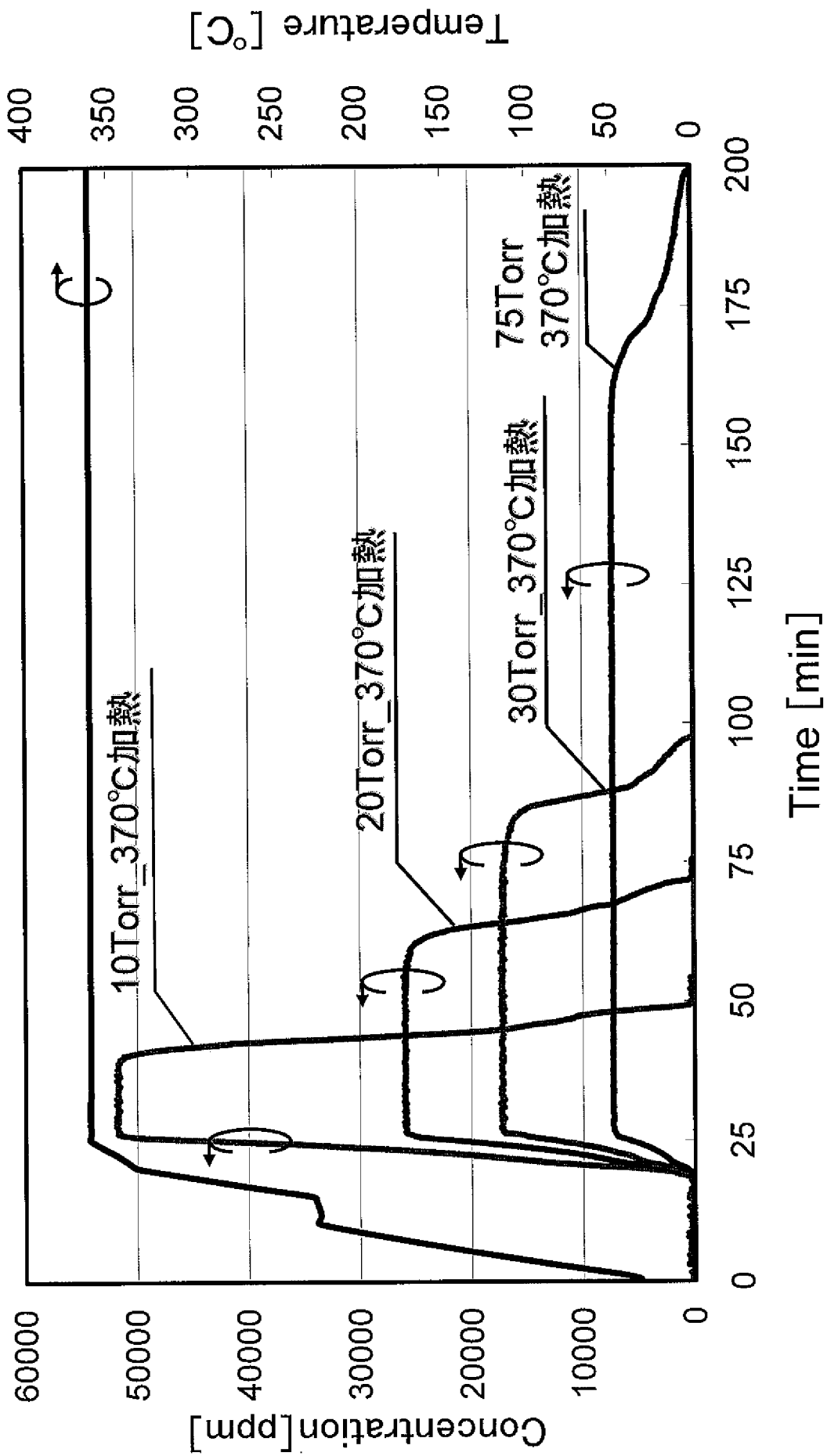


[図11]

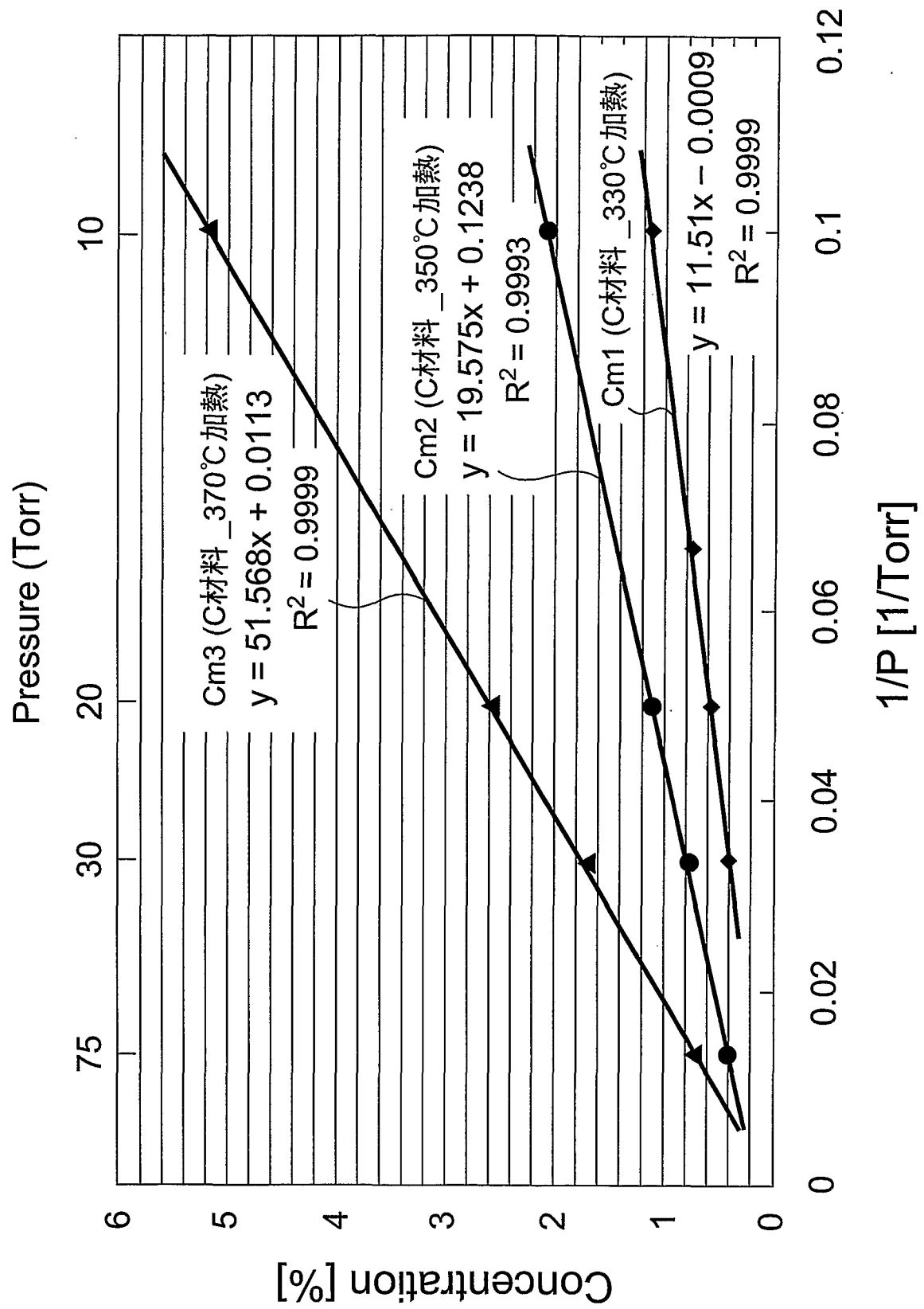


差換え用紙 (規則26)

[図12]

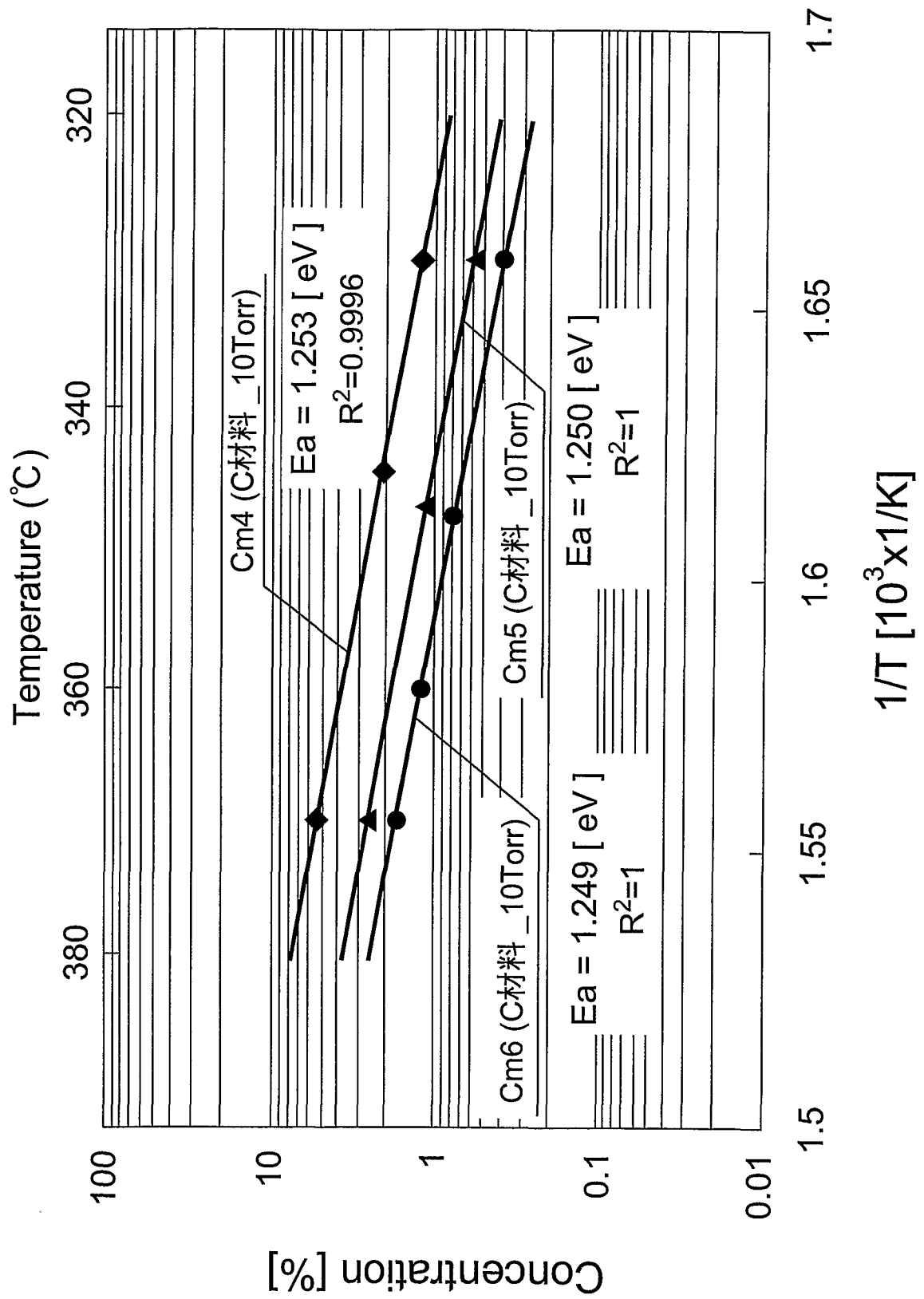


[図13]



差換え用紙(規則26)

[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/316925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C23C14/24(2006.01) i, H01L51/50(2006.01) i, H05B33/10(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C23C14/24, H01L51/50, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2001-523768 A (The Trustees of Princeton University), 27 November, 2001 (27.11.01), Par. Nos. [0023] to [0025], [0037] to [0041] & WO 1999/025894 A1 & EP 1032722 A1 & US 2001/0002279 A1	1-4, 6-8 5, 9-12
Y	Masayasu OTANI, "Tetsu Yakin Netsurikigaku", second edition, The Nikkan Kogyo Shinbun, Ltd., 25 March, 1974 (25.03.74), pages 72 to 74	5, 9-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
11 October, 2006 (11.10.06)

Date of mailing of the international search report
17 October, 2006 (17.10.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C14/24(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C23C14/24, H01L51/50, H05B33/10			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2006年 日本国実用新案登録公報 1996-2006年 日本国登録実用新案公報 1994-2006年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示		関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2001-523768 A(ザ、トラスティーズ オブ プリンストン ユニバー シティ), 2001.11.27, 【0023】-【0025】, 【0037】-【0041】 & WO 1999/025894 A1 & EP 1032722 A1 & US 2001/0002279 A1		1-4,6-8 5,9-12
Y	大谷正康, 鉄冶金熱力学, 2版, 日刊工業新聞社, 1974. 03. 25, p. 72-74		5,9-12
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 11. 10. 2006		国際調査報告の発送日 17. 10. 2006	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 鮎沢 輝万 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3551