

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4708998号
(P4708998)

(45) 発行日 平成23年6月22日 (2011.6.22)

(24) 登録日 平成23年3月25日 (2011.3.25)

(51) Int.Cl.

F I

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/10

H O 1 L 51/50 (2006.01)

H O 5 B 33/14

A

H O 5 B 33/12 (2006.01)

H O 5 B 33/12

B

H O 5 B 33/22 (2006.01)

H O 5 B 33/22

Z

G O 2 B 5/20 (2006.01)

G O 2 B 5/20

1 O 1

請求項の数 11 (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2005-370096 (P2005-370096)
 (22) 出願日 平成17年12月22日 (2005.12.22)
 (65) 公開番号 特開2007-173085 (P2007-173085A)
 (43) 公開日 平成19年7月5日 (2007.7.5)
 審査請求日 平成19年12月5日 (2007.12.5)

(73) 特許権者 000001007
 キヤノン株式会社
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
 (74) 代理人 100126240
 弁理士 阿部 琢磨
 (74) 代理人 100124442
 弁理士 黒岩 創吾
 (72) 発明者 小野 武夫
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内
 (72) 発明者 池田 敦
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ
 ノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 パターニング方法、電気光学装置の製造方法、カラーフィルターの製造方法、発光体の製造方法
 、並びに薄膜トランジスタの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

パターニング方法において、
 被処理体の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、
 前記重水素プラズマを含む雰囲気中に晒された、前記被処理体の表面を、部分的に紫外光
 で露光して、露光部と非露光部とを形成する露光工程と、
 前記被処理体の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与する工程と、
 を含むことを特徴とするパターニング方法。

【請求項 2】

前記表面処理工程は、前記雰囲気でプラズマを発生させて処理を施すことを特徴とする
 請求項 1 記載のパターニング方法。

【請求項 3】

前記液体を付与する工程は、液体吐出法により前記液体を付与することを特徴とする請
 求項 1 記載のパターニング方法。

【請求項 4】

前記表面処理工程は、重水素の濃度が95体積%以上である前記雰囲気中でプラズマを
 発生させる工程を含む請求項 1 記載のパターニング方法。

【請求項 5】

一対の電極と前記一対の電極間に設けられた一対の素子膜部分とを備え、供給された電
 気エネルギーに応じて電子を放出する電子放出素子が、複数設けられた第1の基板と、

10

20

前記基板に対して所定の間隔をおいて配置された、蛍光体とアノードとなる電極とを備えた第２の基板と、

を有する電気光学装置の製造方法において、

前記第１の基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、

前記重水素プラズマを含む雰囲気中に晒された、前記第１の基板の表面を、部分的に紫外光で露光して、露光部と非露光部とを形成する露光工程と、

前記第１の基板の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与する工程と、

前記液体を利用して前記素子膜部分を形成し、前記電子放出素子を作製する工程と、を含むことを特徴とする電気光学装置の製造方法。

【請求項６】

10

前記電子放出素子を作製する工程は、前記一対の電極を形成する工程と、前記一対の電極間に、前記液体を付与する工程と、前記液体を乾燥させる工程と、前記乾燥した液体で構成された導電性の層に通電して間隙を形成する工程と、を含むことを特徴とする請求項５記載の電気光学装置の製造方法。

【請求項７】

下部電極と上部電極との間に配された有機材料層を有し、供給された電気エネルギーに応じて光を放出する光放出素子が、基板上に複数設けられた電気光学装置の製造方法において、

前記下部電極が形成された基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、

20

前記重水素プラズマを含む雰囲気中に晒された、前記下部電極が形成された基板の表面を、部分的に紫外光で露光して、露光部と非露光部とを形成する露光工程と、

前記基板の前記露光部又は前記非露光部となった前記下部電極上に液体を付与する工程と、

前記液体を利用して前記有機材料層を形成し、前記光放出素子を作製する工程と、を含むことを特徴とする電気光学装置の製造方法。

【請求項８】

前記光放出素子を作製する工程は、前記下部電極を形成する工程と、前記下部電極上に、前記液体を付与する工程と、前記液体を乾燥させる工程と、前記乾燥した液体で構成された前記有機材料層の上に前記上部電極を形成する工程と、を含むことを特徴とする請求項７記載の電気光学装置の製造方法。

30

【請求項９】

着色層を有するカラーフィルターの製造方法において、

基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、

前記重水素プラズマを含む雰囲気中に晒された、前記基板の表面を、部分的に紫外光で露光して、露光部と非露光部とを形成する露光工程と、

前記基板の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与し、前記着色層を形成する工程と、を含むことを特徴とするカラーフィルターの製造方法。

【請求項１０】

40

蛍光体材料層を有する蛍光体の製造方法において、

基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、

前記重水素プラズマを含む雰囲気中に晒された、前記基板の表面を、部分的に紫外光で露光して、露光部と非露光部とを形成する露光工程と、

前記基板の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与し、前記蛍光体材料層を形成する工程と、

を含むことを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項１１】

活性層を有する薄膜トランジスタの製造方法において、

基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、

50

前記重水素プラズマを含む雰囲気中に晒された、前記基板の表面を、部分的に紫外光で露光して、露光部と非露光部とを形成する露光工程と、

前記基板の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与し、前記活性層を形成する工程と、
を含むことを特徴とする薄膜トランジスタの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、有機エレクトロルミネッセンス表示装置、表面伝導型電子放出表示装置等の電気光学装置や、蛍光体等の発光体や、カラーフィルターや、薄膜トランジスタの製造方法及びそれに用いられるパターニング方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

電気光学装置としては、液晶表示装置、エレクトロルミネッセンス表示装置、電界放出型表示装置（FED）などがある。そして、カラー画像を形成するためには、カラーフィルターや、カラー発光体を必要に応じて採用する。

【0003】

有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、赤（R）、緑（G）、青（B）色の発光を得るための光放出素子の作製方法として、オンデマンド型のインクジェット法のような液体吐出法を用いる方法が知られている。この方法は、光放出素子の活性層（発光層、電荷注入層、電荷輸送層など）となる有機材料層を、基板上の画素部分となる所定の個所に付与し、乾燥させて、得る方法である。

20

【0004】

また、表面伝導型電子放出表示装置（SED）においては、表面伝導型電子放出素子の素子膜を形成する際に、液体吐出法で、一对の電極間に素子膜となる金属錯体溶液を付与して、乾燥させた後、素子膜に通電して、間隙を形成する方法が知られている。（特許文献1参照）

有機エレクトロルミネッセンス表示装置において、液滴状の有機EL材料を画素部に吐出して成膜する方法が知られている。

【0005】

30

特許文献2では、画素部と画素部との間を仕切る隔壁（バンク）を無機膜と有機膜との積層構造として設けた後、酸素プラズマとフッ素プラズマの連続一括処理を施す。こうすると、バンク下層面を親液性に、バンク上層面を撥液性にすることができる。このように表面改質された基板の表面に有機EL材料を吐出すると、撥液性が付与されたバンク上層面にかかった有機EL材料は隣接画素に濡れ広がることなく定着する。一方、親液性が付与されたバンク下層面では、有機EL材料が画素内に引き寄せられて定着することになる。こうして、所定の画素部に正確に有機材料を着液することができる。

【0006】

また、電極パターン上に光触媒層を形成し、所定のパターンで露光することにより、電極上に位置する光触媒層の濡れ性を向上させて、露光された画素部分にインクジェット法により発光層を選択的に形成する方法が特許文献3に記載されている。

40

【特許文献1】特開平09-106755号公報

【特許文献2】特開2002-372921号公報

【特許文献3】特開2000-223270号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

しかしながら、特許文献2の方法は、プラズマ発生条件を正確に調整しないと、所望の親液性パターン及び疎液性パターンを得ることができない。

【0008】

50

また、特許文献 2、3 の方法は、無機膜と有機膜との積層構造を形成する必要があったり、光触媒層を形成する必要があり、製造プロセスの自由度を狭くしてしまう。

【0009】

いずれにしても、機能性材料を特定の部分に精度良く形成する、つまり精度の良いパターンニングを行うためには、液体を付与すべき部分がそれ以外の部分と濡れ性が異なるように表面処理する必要がある。そして、製造プロセスの自由度を狭めることなく、簡単な方法で実施できる表面処理方法が望まれる。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明は、従来に比べて簡単な工程で、親液性部分と疎液性部分とからなるパターンを形成しうるパターンニング方法を提供することを目的とする。

10

【0011】

本発明は、上記パターンニング方法を利用して、電気光学装置、カラーフィルター、発光体、並びに薄膜トランジスタの製造方法を提供することを別の目的とする。

【0012】

上記目的を達成するため、本発明のパターンニング方法は、被処理体の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、前記重水素プラズマを含む雰囲気中に晒された、前記被処理体の表面を、部分的に紫外光で露光して、露光部と非露光部とを形成する露光工程と、

前記被処理体の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与する工程と、
を含むことを特徴とする。

20

【0013】

また、本発明の電気光学装置の製造方法は、一対の電極と前記一対の電極間に設けられた一対の素子膜部分とを備え、供給された電気エネルギーに応じて電子を放出する電子放出素子が、複数設けられた第 1 の基板と、前記基板に対して所定の間隔をおいて配置された、蛍光体とアノードとなる電極とを備えた第 2 の基板と、を有する電気光学装置の製造方法において、前記第 1 の基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、前記重水素プラズマを含む雰囲気中に晒された、前記第 1 の基板の表面を、部分的に紫外光で露光して、露光部と非露光部とを形成する露光工程と、前記第 1 の基板の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与する工程と、前記液体を利用して前記素子膜部分を形成し、前記電子放出素子を作製する工程と、を含むことを特徴とする。

30

そして、本発明の電気光学装置の製造方法は、下部電極と上部電極との間に配された有機材料層を有し、供給された電気エネルギーに応じて光を放出する光放出素子が、基板上に複数設けられた電気光学装置の製造方法において、前記下部電極が形成された基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、前記重水素プラズマを含む雰囲気中に晒された、前記下部電極が形成された基板の表面を、部分的に紫外光で露光して、露光部と非露光部とを形成する露光工程と、前記基板の前記露光部又は前記非露光部となった前記下部電極上に液体を付与する工程と、前記液体を利用して前記有機材料層を形成し、前記光放出素子を作製する工程と、を含むことを特徴とする。

【0014】

40

さらに、本発明の着色層を有するカラーフィルターの製造方法は、基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、前記表面処理工程の後、前記基板の表面を部分的に紫外光で露光して露光部と非露光部とを形成する露光工程と、前記基板の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与し、前記着色層を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【0015】

そして、本発明の蛍光体材料層を有する蛍光体の製造方法は、基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、前記表面処理工程の後、前記基板の表面を部分的に紫外光で露光して露光部と非露光部とを形成する露光工程と、前記基板の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与し、前記蛍光体材料層を形成する工程と、を含むことを

50

特徴とする。

【 0 0 1 6 】

また、本発明の活性層を有する薄膜トランジスタの製造方法は、基板の表面を、重水素プラズマを含む雰囲気中に晒す表面処理工程と、前記表面処理工程の後、前記基板の表面を部分的に紫外光で露光して露光部と非露光部とを形成する露光工程と、前記基板の前記露光部又は前記非露光部に液体を付与し、前記活性層を形成する工程と、を含むことを特徴とする。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、従来よりも簡単な方法で、親液性部分と疎液性部分とからなるパターンを形成することができ、液体を所望の個所に選択性良く、付与することができる。

10

【 0 0 1 8 】

これにより、高精度なパターンを形成することができる。

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 1 9 】

本発明の一実施形態によるパターンニング方法を図 1 を参照して詳述する。

【 0 0 2 0 】

被処理体として、シリコンや酸化シリコンなどからなる基板 2 0 を用意する。

【 0 0 2 1 】

図 1 の (a) に示すように、基板 2 0 の表面を、水素、重水素、重水素化水素、及び、三重水素から選択される少なくとも一種を含む雰囲気中に晒す。この表面処理工程により、基板表面が広義の水素 (D) で終端される。

20

【 0 0 2 2 】

図 1 の (b) に示すように、表面処理工程の後、前記基板の表面を部分的に露光する。この露光工程では、ベクタースキャンやラスタスキャンにより、選択的に基板表面を露光し、露光部を画成することができる。あるいは、図示するように、光学マスク 2 1 を介して基板全面を一括露光することにより、光学マスクのパターンに応じた露光部分を画成してもよい。この露光工程により、表面を終端していた水素を脱離させることができる。

【 0 0 2 3 】

露光に用いることができる光 2 2 としては、紫外光が挙げられ、水銀ランプにより発生させた非コヒーレント光や、レーザー光などのコヒーレント光であってもよい。

30

【 0 0 2 4 】

図 1 の (c) に示すように、必要に応じて、基板表面を大気や水を含む雰囲気中に晒した後、基板 2 0 の露光された部分 2 5 に液体 2 4 を付与する。この液体付与工程は、インクジェットヘッド 2 3 を用いたオンデマンド型インクジェット法など、液体吐出法を用いて、露光された部分 2 5 に向けて選択的に付与することが好ましいものである。

【 0 0 2 5 】

インクジェット法を用いる場合には、ヘッド 2 3 を矢印に示すように走査しながら液体を飛翔的液滴として吐出して、所定の領域に液体を付与することになる。本発明の実施形態によれば、露光部と非露光部とで、液体に対する濡れ性が異なるために、液体が付与された位置が多少ずれたとしても、所望の領域に液体を閉じ込めることができる。

40

【 0 0 2 6 】

液体としては、機能性物質を溶解した溶液、機能性物質を分散させた分散液などを用いることができ、機能性物質としては、形成すべきパターンに応じて適宜材料が選択される。よって、液体はパターンを構成する材料そのものであっても、パターンを構成する材料の前駆体であってもよい。液体の溶媒又は分散媒としては、親水性の部分 (例えば露光部) に液体を付与して液体のパターンを得る場合には、水が好ましく用いられる。疎水性の部分 (非露光部) に液体を付与して液体のパターンを得る場合には、油などの有機溶剤が好ましく用いられる。

【 0 0 2 7 】

50

図１の（ｄ）に示すように、基板の露光部２５上に付与された液体を乾燥させる。

【００２８】

こうして、乾燥した液体、換言すれば機能性物質或いは機能性物質から得られた材料のパターン２６を得ることができる。

【００２９】

そして、このパターン２６の形成前後に、電極を形成したり、液体の受容層を形成したり、他の機能層を形成することにより、上述した各種素子や装置を製造することができる。

【００３０】

ここで、本発明に用いられる表面処理方法について説明する。

10

【００３１】

本発明の好適な実施の形態について説明する。図２は、本発明の表面処理方法を実施するための処理装置１００の一例を示す概略断面図である。

【００３２】

処理装置１００は、基板Ｐを収納し内部が減圧可能な処理チャンバ６と、処理チャンバ６の前段側に連設され内部が減圧可能なロードロック室１１との２つの気密室を含んで構成される。

【００３３】

処理チャンバ６とロードロック室１１との間には、それぞれの内部雰囲気を隔離するためのゲートバルブ１０が設けられている。

20

【００３４】

被処理体としての基板Ｐは、図示しない搬送手段によって、大気圧雰囲気下でロードロック室１１内に搬送される。かかる搬送の際、基板Ｐは、基板Ｐを収容するキャリアカセットなどから図示しない大気側ゲートバルブなどのアクセス手段を経由して、ロードロック室１１内に搬送される。また、搬送の間、チャンバ６とロードロック室１１間のゲートバルブ１０は閉じられているため、処理チャンバ６内は略真空状態まで減圧されている。

【００３５】

その後、基板Ｐを収納したロードロック室１１は密閉され、図示しない真空ポンプなどの減圧手段によって所定の圧力まで減圧される。その後、基板Ｐは、図示しない真空搬送手段により、開放されたゲートバルブ１０を経由して処理チャンバ６内に搬送される。

30

【００３６】

処理チャンバ６は、ガス導入装置８と、ガス導入口３と、排気管４と、排気装置９と、基板Ｐを加熱可能なヒーターステージ５と、マイクロ波発生器７と、マイクロ波導波管１と、マイクロ波透過窓２とを有する。

【００３７】

ガス導入装置８及びガス導入口３は、処理チャンバ６内に処理ガスである重水素（Ｄ）を含むガスを所望の流量に制御しながら供給する。但し、処理ガスは、重水素だけでなく、水素（Ｈ）や、重水素化水素（ＨＤ）や、三重水素（Ｔ）などの水素系ガスであってもよく、或いは、これら水素系ガスから選択される少なくとも２種類の混合気体であってもよい。更には、これら水素系ガスから選択されるガスを、ヘリウム、ネオン、アルゴン、キセノン、クリプトンなどの希ガスと混合したガスを用いることができる。

40

【００３８】

排気管４は、処理チャンバ６に導入された処理ガスや表面処理で発生した反応生成物を処理チャンバ６の外へ排気する。

【００３９】

排気装置９は、図示しない圧力センサーの計測値に基づいて、処理チャンバ６内の圧力を所望の値に制御する。ここで、排気装置９は、コンダクタンスバルブ、真空ポンプ、及び、シャット弁などを内包する。

【００４０】

ヒーターステージ５のヒーターは、必要に応じて設けられるものであるが、これにより

50

基板 P を処理する際、基板 P を加熱し、所望の温度に制御することができる。ヒーターステージ 5 は、本実施形態では、基板 P の温度が、180 以上 400 以下、好ましくは、250 以上 400 以下となるように、制御する。基板の温度は、ステージに設けられた熱電対や、放射温度計のような非接触温度計などで測定することができる。

【0041】

マイクロ波発生器 7 は、処理ガスを励起して、プラズマ化するためのマイクロ波を発生する。なお、本実施形態では、処理ガスを基板 P が配される処理チャンバ 6 内でプラズマ化し、励起された水素、励起された重水素、励起された重水素化水素、励起された三重水素に基板表面を晒して表面処理している。しかしながら、処理チャンバ 6 とは離れた位置において水素系ガスをプラズマ放電や触媒を利用して励起し、励起された水素系ガスを処理チャンバ 6 内に導入して基板表面の処理を行っても同様の効果を得ることができる。

10

【0042】

本発明に用いることができる励起された水素系ガスとは、以下のような励起種である。それは、例えば、水素ラジカル、水素イオン、原子状水素、重水素ラジカル、重水素イオン、原子状重水素、重水素化水素ラジカル、重水素化水素イオン、原子状重水素化水素、三重水素ラジカル、三重水素イオン、原子状三重水素などである。

【0043】

マイクロ波供給器 1 は、マイクロ波透過窓 2 を透して、マイクロ波を前記処理チャンバ内へ導入する。なお、マイクロ波透過窓 2 は、石英ガラスや窒化アルミニウムなどの誘電体で構成される。

20

【0044】

処理チャンバ 6 内に搬送された基板 P は、ヒーターステージ 5 上で所定の温度に加熱される。更に、マイクロ波によって励起された重水素を含む処理ガスのプラズマによって、所定の圧力下で処理される。かかる所定の圧力は、50 Pa 以上 400 Pa 以下であることが好ましい。

【0045】

なお、本実施形態では、ロードロック室 11 を備えた枚葉式の処理装置を使用しているが、かかる装置構成に限られるものではない。例えば、ロードロック室 11 を備えず、処理チャンバ 6 内がゲートバルブの開放によって、直接大気圧と連通する大気開放型のチャンバ構成でもよい。或いは、処理チャンバ 6 は、複数枚の基板 P を同時に処理するバッチ式の処理装置であってもよい。

30

【0046】

そして、本実施の形態においては、被処理体としての基板 P の表面を、上述した水素、重水素、重水素化水素、及び、三重水素から選択される少なくとも一種を含む雰囲気中に晒す表面処理工程を行う。

【0047】

ここで、表面処理後の基板の状態について、実験例を参照して説明する。

【0048】

(実験例 1)

まず、以下のような試料を用意した。単結晶シリコン基板の表面に熱酸化によるアモルファス酸化シリコン膜を 100 nm 形成し、その上にプラズマ CVD 法によりアモルファスシリコン (以下、「a-Si」とする。) 膜を 400 nm 形成した。そして、a-Si 膜の表面上にプラズマ CVD 法により 50 nm のアモルファス酸化シリコン膜を形成した。

40

【0049】

こうして得られた試料を、図 1 に示した処理装置 100 を用いて表面処理を行った。

【0050】

試料が載置されたヒーターステージ 5 の温度を 280 とし、処理ガスとして重水素 (D_2) を導入しながら、排気手段 9 によって処理チャンバ 6 内の圧力を 66.7 Pa に制御した。

50

【 0 0 5 1 】

上述した状態を維持したまま、マイクロ波発生器 7 によって 2 . 4 5 G H z のマイクロ波を 3 k W の出力で発生させた。かかるマイクロ波を、マイクロ波供給器 1 及びマイクロ波透過窓 2 を介して処理チャンバ 6 に導入し、重水素プラズマを発生させた。

【 0 0 5 2 】

上述した条件を維持すると共に、試料を 1 0 分間重水素プラズマで処理した。

【 0 0 5 3 】

また、同様の構成の試料を用意して、重水素の代わりに水素 (H_2) を用いて、上述した表面処理を行った。

【 0 0 5 4 】

10

図 3 は、重水素で表面処理された試料 A 1 と、水素で表面処理された試料 B 1 と、表面処理を行わなかった試料 C 1、の 3 つを分析した結果を示している。

【 0 0 5 5 】

ここでは、3 種の試料を、T D S (T h e r m a l D e s o r p t i o n S p e c t r o m e t r y : 昇温脱離分析) によって分析し、水分子の脱離を比較した。

【 0 0 5 6 】

図 3 では、(a) が D_2 プラズマ処理をした試料 A 1 の結果を、(b) が水素 (H_2) プラズマ処理をした試料 B 1 の結果を、(c) が未処理の試料 C の結果を示している。

【 0 0 5 7 】

T D S の分析においては、真空下で試料を一定速度で昇温し、脱離するガスを質量分析装置で測定する。これにより、指定した分子量のガス種について、脱離量 (相対値) の温度依存を測定することができる。

20

【 0 0 5 8 】

図 3 は、水分子 (分子量 = 1 8) についての測定結果を示している。

【 0 0 5 9 】

一般的に、シリコン系の材料を対象に水分子 (分子量 = 1 8) の脱離データを測定すると、1 0 0 近傍で表面吸着水、3 0 0 近傍で水素結合水 (吸蔵水)、4 0 0 以上で構造水 (膜の分解によって生成される水) の情報が得られる。

【 0 0 6 0 】

図 3 を参照するに、未処理の試料 C 1 のデータ (c) に比べ、試料 B 1 のデータ (b) は、3 0 0 付近の水分脱離量が大幅に減少している。しかし、1 0 0 近傍にピークが残っており、水素プラズマ処理を行った後の表面に再び水分が吸着したものと考えられる。

30

【 0 0 6 1 】

一方、試料 A 1 はデータ (a) に示すように、室温 ~ 3 0 0 付近まで、全く水の脱離が観測されていない。

【 0 0 6 2 】

このことから、重水素プラズマが、効率的に吸着水及び水素結合水を除去するばかりか、試料表面への水の再吸着をも防止できることが判った。

【 0 0 6 3 】

40

更に、データ (a) を示した試料 A 1 を、重水素プラズマ処理後 2 ヶ月に渡ってクリーンルーム環境に放置した。その後、再び T D S により水分脱離量を分析したところのスペクトルは略同じ特性を示した。このことにより、上述の水分吸着の防止効果は、極めて長期に渡って持続することも見出された。

【 0 0 6 4 】

そして、水素プラズマ処理された基板の表面に紫外光などのエネルギー光を照射すると、疎水性の表面が、親水性の表面に変化すること、つまり、基板の表面の濡れ性が変化することが判った。

【 0 0 6 5 】

特に、エネルギー光を照射した後、基板の表面を、大気などの水を含む雰囲気 に晒すと

50

、親水性へ変化する時間を早めることができる。

【0066】

詳しいメカニズムは解明中であるが、エネルギー光を受けて水素と基板構成原子との結合が切れて、その部分が親水性に変化しやすい状態になるのではないかと、考えられる。

【0067】

更に追加実験をしてみると、本発明の表面処理方法においては、以下のような条件がより好適な条件であることが判明した。

【0068】

ここで、本発明の好適な実施形態についての説明に戻る。

【0069】

本発明の表面処理工程時の試料の温度が180 未満であると水素結合水の除去が困難となる。一方、試料の処理温度が400 以上になると、試料に結合した重水素が脱離し脱水処理の効果が損なわれ始める。従って、180 以上400 以下が望ましく、更には、250 以上であれば、効率的に脱水処理を行うことができる。

【0070】

また、処理圧力は、50 Pa以上400 Pa以下であることが望ましい。

【0071】

処理圧力が50 Pa未満であると、シリコンのエッチング反応($\text{Si} + \text{SiD}_4$)の影響が無視できなくなる。即ち、プラズマ中の高いエネルギーを持ったエッチング能力のある重水素イオンが基板Pに到達しやすくなる。また、400 Paより高い圧力では、重水素の活性種が基板Pへ到達しにくくなり、水分除去の効率が著しく低下する。

【0072】

本実施形態における処理ガスは、重水素の濃度が高く、水素原子(H)及び水の濃度が低い方が望ましい。具体的な水素濃度については、 D_2 の濃度が95体積%以上であることが望ましい。

【0073】

更には、 H_2 とHDを合計した割合が1体積%未満であることが望ましい。なおかつ、上述したガスに対する H_2O の割合は0.1体積%未満が望ましい。これにより、従来技術である水素に替わって重水素を使用する効果が十分に得られる。更に、処理ガスに含まれる水分により、水分除去が妨害されるのを抑えることができる。

【0074】

本実施形態におけるプラズマ処理においては、マイクロ波によって形成される表面波プラズマを用いることが望ましい。これにより、高密度のプラズマが得られ、高密度の重水素活性種が供給されるため、効率の良い水分除去処理を行うことができる。このような表面波プラズマを生成するマイクロ波プラズマ処理装置は、前述した特開平11-40397号公報、或いは、特開2002-299241号公報、更には、国際公開番号WO03/056622号公報に記載されている。

【0075】

本発明により表面処理がなされる被処理体としては、結晶粒の大きさが異なる多結晶シリコン、単結晶シリコン、非晶質シリコン、金属シリサイド、ひずみシリコン、酸化シリコン、炭化シリコン、酸化アルミニウムなどの、金属、半導体、絶縁体などを用いることができる。あるいは、被処理体としては、これらから選択される複数の材料が混在する表面をもつものであってもよい。

【0076】

(実施形態1)

本発明の実施形態1は、有機EL表示装置の製造方法である。

【0077】

有機EL表示装置は、まず、図4の(a)に示すように、基板50上に、成膜とパターニングによりアルミニウムや銀やITOなどからなる下部電極51を形成する。その下部電極51を覆うように、ポリイミドや窒化シリコンや酸化シリコンなどの素子分離領域を

10

20

30

40

50

形成するための層を成膜する。そして、下部電極 5 1 の間に層が残るようにパターニング、洗浄を行って素子分離領域 5 2 を形成する。

【 0 0 7 8 】

次に、図 1 に示したような装置を用いて、重水素と水素との混合ガス雰囲気でプラズマを発生させて、基板の表面、即ち、下部電極 5 1 の表面と素子分離領域 5 2 の表面とを、上記プラズマに晒して、表面処理を行う。これにより、表面の吸着水は除去され、疎水性表面が得られる。

【 0 0 7 9 】

そして、露光用の光学マスク 2 1 を介して水銀灯から発生した波長 3 6 5 n m の紫外光 2 2 を、基板の表面に照射する。このとき、マスク 2 1 により、下部電極 5 1 の表面部分にのみ選択的に光 2 2 が照射される。

10

【 0 0 8 0 】

図 4 の (b) に示すように、こうして得られた基板を大気中において、インクジェット装置のヘッド 2 3 により、液体 2 3 を吐出させ、下部電極 5 1 上に選択的に液体を塗布し、乾燥させる。

【 0 0 8 1 】

本実施形態に用いられる液体としては、光放出素子を構成する有機 E L の活性層を形成するため機能性物質を含む液体である。例えば、有機 E L の活性層を形成するための含む液体として、ポリビニルカルバゾール、クマリン 6、オキサジアゾール化合物、トリクロロエタンを含む調整液などを用いることができる。こうして、画素部となる下部電極上に有機 E L の活性層 5 5 が形成されたパターンを得ることができる。

20

【 0 0 8 2 】

そして、図 4 の (c) に示すように、I T O などからなる上部電極 5 6 を形成する。こうして、有機 E L 表示装置を得ることが出来る。

【 0 0 8 3 】

本実施形態の有機 E L 表示装置としては、基板にガラスを用いたパッシブマトリクスの有機 E L 表示装置が挙げられる。或いは、本実施形態の有機 E L 表示装置としては、基板として、多結晶シリコン T F T によるアクティブマトリクス回路を有するガラス基板を用いた、アクティブマトリクス型有機 E L 表示装置であってもよい。

【 0 0 8 4 】

30

本実施形態に用いられる有機 E L の活性層としては、

次に、活性層について説明する。活性層は、単色のパターニングされたものでもよく、また、R、G、B 各発光層を交互に順次配列し、それぞれパターニング層上に積層したフルカラー構造でもよい。

【 0 0 8 5 】

それぞれの活性層毎に (1) カソード / パターニング層 / ホール注入層 (バッファ層) / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 (バッファ層) / アノード電極とすることができる。また、それぞれの活性層毎に、(2) カソード / ホール注入層 (バッファ層) / ホール輸送層 / 発光層 / 電子輸送層 / 電子注入層 (バッファ層) / パターニング層 / アノード電極の形態とすることもできる。

40

【 0 0 8 6 】

発光層における発光材料としては、

色素系として、シクロペンタジエン誘導体、テトラフェニルブタジエン誘導体、トリフェニルアミン誘導体、オキサジアゾール誘導体、ピラゾロキノリン誘導体、ジスチリルベンゼン誘導体、ジスチリルアリーレン誘導体、シロール誘導体、チオフェン環誘導体、ピリジン環誘導体、ペリレン誘導体、オリゴチオフェン誘導体、トリフマニルアミン誘導体、オキサジアゾールダイマー、ピラゾリンダイマー等が挙げられる。

【 0 0 8 7 】

また、金属錯体系として、アルミキノリール錯体、ベンゾキノリノールベリリウム錯体、ベンゾオキサゾール亜鉛錯体、ベンゾチアゾール亜鉛錯体、アゾメチル亜鉛錯体、ボル

50

フィリン亜鉛錯体、ユーロピウム錯体等であり、中心金属としてはAl、Zn、Be等、またはTb、Eu、Dy等の希土類金属を有し、配位子にオキサジアゾール、チアジアゾール、フェニルピリジン、フェニルベンゾイミダゾール、キノリン構造等を有する金属錯体が挙げられる。

【0088】

また、高分子系にあっては、ポリパラフェニレンビニレン誘導体、ポリチオフェン誘導体、ポリパラフェニレン誘導体、ポリシラン誘導体、ポリアセチレン誘導体、ポリビニルカルバゾール、ポリフルオレノン誘導体等が挙げられる。

【0089】

また、ドーピング材料としては、ペリレン誘導体、クマリン誘導体、ルブレン誘導体、キナクリドン誘導体、スクアリウム誘導体、ポルフィリン誘導体、スチリル色素、テトラセン誘導体、ピラゾリン誘導体、デカシクレン、フェノキサゾン等が挙げられる。

10

【0090】

ホール注入層（バッファ層）の形成材料としては、フェニルアミン系、スターバースト型アミン系、フタロシアニン系、酸化バナジウム、酸化モリブデン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム等の酸化物、アモルファスカーボン、ポリアニリン、ポリチオフェン誘導体等が挙げられる。

【0091】

電子注入層（バッファ層）の形成材料としては、アルミリチウム、フッ化リチウム、ストロンチウム、酸化マグネシウム、フッ化マグネシウム、フッ化ストロンチウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム、酸化アルミニウム、酸化ストロンチウム、カルシウム、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。

20

【0092】

これらの材料にあって、一般に、高分子材料系はインクジェット法、パターン印刷法などによる塗布法により成膜されるが、低分子材料を樹脂等に分散させて高分子材料同様に塗布法によってもよい。

【0093】

また、上記（1）、（2）の形態で、電荷注入層、電荷輸送層、発光層の各層をそれぞれ別の層として設ける代わりに各機能を合わせ有する材料であれば兼ねたものとしてもよいし、また、それぞれの機能を有する材料の混合形態として兼ねたものとしてもよい。

30

【0094】

露光されたパターン上への活性層の形成方法としては、上述したように、インクジェット法、パターン印刷により活性層形成材料をパターンニング塗布する方法が挙げられる。インクジェット法、印刷による場合には、パターンとして、単色やR、G、Bの各発光層の形成位置（画素部）をパターン露光する。しかる後、そのパターンに応じて、各色のインク（活性層形成材料の液体）をインクジェット装置、印刷装置によりパターン塗布する。こうすると、単色、またはR、G、B3色のパターンに応じて、光を照射しない部位にあってはインクを撥くために、パターン形状に正確に各色インクを付着させることができ、パターン精度の良好な有機EL素子とできる。

【0095】

40

（実施形態2）

本発明の実施形態2は、表面伝導型電子放出素子の製造方法である。

【0096】

図5の（a）に示すように、表面を酸化したシリコンやガラスなどの基板60上に、スパッタリングとエッチングにより、白金などからなる一対の電極61、62を形成する。

【0097】

基板を洗浄した後、図1に示したような装置を用いて、重水素と水素との混合ガス雰囲気中でプラズマを発生させて、基板の表面、即ち、一対の電極61、62及びガラス基板60の表面を、上記プラズマに晒して、表面処理を行う。これにより、表面の吸着水は除去され、疎水性表面が得られる。

50

【 0 0 9 8 】

そして、露光用のマスクを介して水銀灯から発生した波長 3 6 5 n m の紫外光を、基板の表面に照射する。このとき、マスクにより、一対の電極 6 1、6 2 の一部と、それらの間の間隙内の領域にのみ選択的に光が照射される。これにより、露光部 6 3 と、それ以外の非露光部が画成される。

【 0 0 9 9 】

つぎに、素子膜となる材料（インク）をインクジェット法により、光が照射された領域 6 4 上に付与し、乾燥させる。光が照射された領域 6 3 の濡れ性が良く、親水性となり、光が照射されていない部分は水素プラズマ処理により、濡れ性が悪く、疎水性となっている。よって、図 1 の（b）に示すように、露光部 6 3 の部分にのみインクが付与され、素子膜 6 4 が形成される。

10

【 0 1 0 0 】

この素子膜 6 4 が形成された基板を、水素を含む還元性雰囲気中において、一対の電極 6 1、6 2 を利用して素子膜 6 4 に通電すると、素子膜の中央付近に亀裂が生じ、素子膜は所定の間隙 6 5 を隔てて一対の素子膜部分 6 4 に分かれる。

【 0 1 0 1 】

その後、必要に応じて、炭素含有雰囲気中で同様に通電を行うと、炭素が間隙 6 5 を狭めるように、一対の素子膜部分 6 4 上に堆積する。

【 0 1 0 2 】

こうして、表面伝導型の電子放出素子が得られる。

20

【 0 1 0 3 】

このように、電子放出素子が複数形成された基板に対して、所定の間隔で蛍光体とアノードとなる電極が形成された基板を配置し、周囲を封着し、内部を真空にすると、表面伝導型電子放出表示装置（S E D）が得られる。

【 0 1 0 4 】

こうした表面伝導型電子放出表示装置の製造方法に用いることのできる素子膜となる材料は、特開平 9 - 1 0 6 7 5 5 号公報や特開平 1 0 - 6 4 4 1 5 号公報に記載されている。

【 0 1 0 5 】

本実施形態によれば、所望の位置に所望の大きさと素子膜が再現性良く形成できるので、電子放出特性の揃った電子放出素子を作製することができる。

30

【 0 1 0 6 】

（実施形態 3）

本発明の実施形態 3 は、カラーフィルターの製造方法である。

【 0 1 0 7 】

ガラスなどの透明基板 7 0 上に、ブラックマトリクスとなる遮光層 7 1 を形成した後、必要に応じて、インク受容層 7 2 を形成する。

【 0 1 0 8 】

基板 7 0 を洗浄した後、図 1 に示したような装置を用いて、重水素と水素との混合ガス雰囲気中でプラズマを発生させて、基板の表面、即ち、インク受容層 7 2 の表面を、上記プラズマに晒して、表面処理を行う。これにより、表面の吸着水は除去され、疎水性表面が得られる。

40

【 0 1 0 9 】

図 6 の（a）に示すように、マスク 2 1 を介して水銀灯から発生した波長 3 6 5 n m の紫外光 2 2 を、基板の表面に照射する。このとき、マスク 2 1 により、遮光層の無い部分を中心に選択的に光が照射される。

【 0 1 1 0 】

つぎに、着色層形成するための材料（インク）2 4 を、インクジェットヘッド 2 3 を矢印の方向に走査しながら、インク受容層 7 2 における光が照射された領域上に付与し、乾燥させる。光が照射された露光部の濡れ性が良く、親水性となり、光が照射されていない

50

部分は水素プラズマ処理により、濡れ性が悪く、疎水性となっているので、所望の部分にのみインクが付与され、着色層 7 3 が形成される。

【 0 1 1 1 】

こうして、R、G、Bのインクを用意して、着色層を塗り分ければ、カラーフィルタを形成することができる。

【 0 1 1 2 】

本実施の形態によれば、インクを所望の箇所に付与することができるので、混色が防止される。こうして、高精細なカラーフィルタを低コストで製造することができる。

【 0 1 1 3 】

(実施形態 4)

本発明の実施形態 4 は、発光体の製造方法である。

【 0 1 1 4 】

ガラスなどの透明基板 8 0 上に、ブラックマトリクスとなる遮光層 8 1 を形成する。

【 0 1 1 5 】

基板を洗浄した後、図 1 に示したような装置を用いて、重水素と水素との混合ガス雰囲気中でプラズマを発生させて、基板の表面を、上記プラズマに晒して、表面処理を行う。これにより、表面の吸着水は除去され、疎水性表面が得られる。

【 0 1 1 6 】

そして、マスク 2 1 を介して水銀灯から発生した波長 3 6 5 n m の紫外光 2 2 を、基板の表面に照射する。このとき、マスク 2 1 により、遮光層 8 1 の無い部分を中心に選択的に光が照射される。

【 0 1 1 7 】

つぎに、蛍光体層を形成するための材料(インク) 2 4 を、インクジェットヘッド 2 3 を矢印の方向に走査しながら、光が照射された領域 8 4 上に付与し、乾燥させる。光が照射された露光部の濡れ性が良く、親水性となり、光が照射されていない部分は水素プラズマ処理により、濡れ性が悪く、疎水性となっているので、所望の部分にのみインクが付与され、蛍光体層 8 2 が形成される。

【 0 1 1 8 】

こうして、R、G、Bの蛍光体形成用のインクを用意して、蛍光体層を塗り分ければ、カラー C R T やカラー F E D やカラー S E D 用の発光体(蛍光体)を形成することができる。

【 0 1 1 9 】

本実施の形態によれば、蛍光体形成用のインクを所望の箇所に付与することができるので、混色が防止される。こうして、高精細な発光体を低コストで製造することができる。

【 0 1 2 0 】

(実施形態 5)

本発明の実施形態 5 は、薄膜トランジスタの製造方法である。

【 0 1 2 1 】

表面を酸化したシリコンやガラスなどの基板 9 0 上に、スパッタリングとエッチングによるパターニング、或いはリフトオフ法によるパターニングにより、白金やアルミニウムや金などからなる一対の電極 9 1、9 2 を形成する。これら一対の電極は薄膜トランジスタのソース・ドレイン電極となる。

【 0 1 2 2 】

基板を洗浄した後、図 1 に示したような装置を用いて、重水素と水素との混合ガス雰囲気中でプラズマを発生させて、基板の表面、即ち、ゲート絶縁膜 9 2 の表面を、上記プラズマに晒して、表面処理を行う。これにより、表面の吸着水は除去され、疎水性表面が得られる。

【 0 1 2 3 】

そして、マスクを介して水銀灯から発生した波長 3 6 5 n m の紫外光を、基板の表面に照射する。このとき、マスクにより、一対の電極 9 1、9 2 の一部分と、一対の電極間の

10

20

30

40

50

一部分とに選択的に光が照射される。こうして、図 8 の (a) に示すように、露光部 9 3 が形成される。

【 0 1 2 4 】

次に、薄膜トランジスタの活性層となる材料 (インク) をインクジェット法により、光が照射された領域 9 3 上に付与し、乾燥させる。光が照射された領域 9 3 の濡れ性が良く、親水性となり、光が照射されていない部分は水素プラズマ処理により、濡れ性が悪く、疎水性となっている。よって、図 8 の (b) に示すように、所望の部分にのみインクが付与され、薄膜トランジスタの活性層 9 4 が形成される。

【 0 1 2 5 】

図 8 の (c) に示すように、活性層 9 4 を覆うようにゲート絶縁膜 9 5 を成膜し、その上にゲート電極 9 6 を形成する。

【 0 1 2 6 】

こうして、有機薄膜トランジスタを作製することができる。

【 0 1 2 7 】

本実施の形態によれば、薄膜トランジスタのチャンネルとなる活性層形成用のインクを所望の箇所に付与することができるので、チャンネル幅の製造誤差が抑制され、特性の揃った薄膜トランジスタを再現性良く作製することができる。こうして、高性能で高精細な薄膜トランジスタを低コストで製造することができる。

【 0 1 2 8 】

なお、各実施形態においては、広義の水素ガスのプラズマに基板を直接晒すのではなく、励起状態にある水素ガスに晒すことでも同様の効果を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 1 2 9 】

【図 1】本発明の一実施形態によるパターンニング方法を説明するための模式図である。

【図 2】本発明の処理方法を実施するための処理装置 1 0 0 の一例を示す概略断面図である。

【図 3】a - S i を有するシリコン基板を、T D S によって分析し、水分子の脱離を比較した結果を示すグラフである。

【図 4】本発明のパターンニング方法を利用した有機 E L 表示装置の製造方法を説明するための模式図である。

【図 5】本発明のパターンニング方法を利用した表面伝導型電子放出表示装置の製造方法を説明するための模式図である。

【図 6】本発明のパターンニング方法を利用したカラーフィルタの製造方法を説明するための模式図である。

【図 7】本発明のパターンニング方法を利用した発光体の製造方法を説明するための模式図である。

【図 8】本発明のパターンニング方法を利用した薄膜トランジスタの製造方法を説明するための模式図である。

【符号の説明】

【 0 1 3 0 】

- 1 マイクロ波導波管
- 2 マイクロ波透過窓
- 3 ガス導入口
- 4 排気ライン
- 5 ヒーターステージ
- 6 処理チャンバ
- 7 マイクロ波発生器
- 8 ガス導入装置
- 9 排気装置
- 1 0 ゲートバルブ

10

20

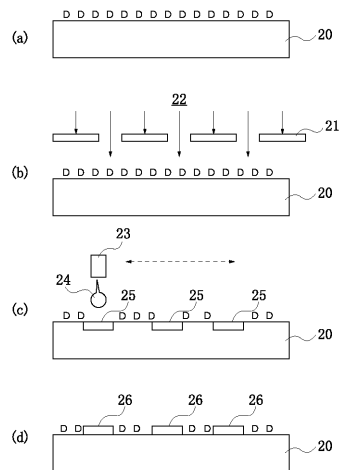
30

40

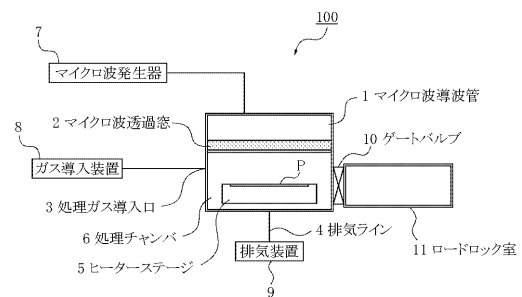
50

- 1 1 ロードロック室
- 2 0 被処理体（基板）
- 2 1 光学マスク
- 2 2 光
- 2 3 インクジェットヘッド
- 2 4 液体
- 2 5 露光部
- 2 6 パターン
- 1 0 0 処理装置

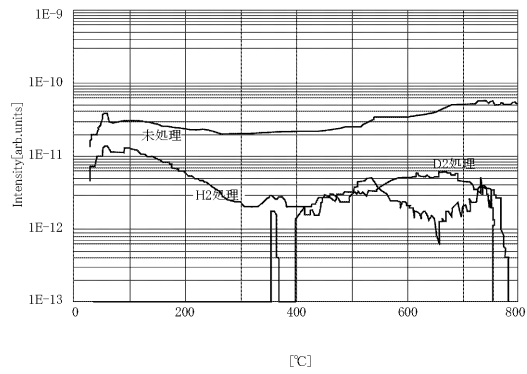
【図 1】



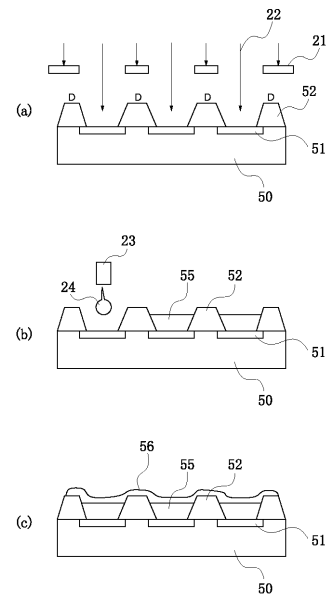
【図 2】



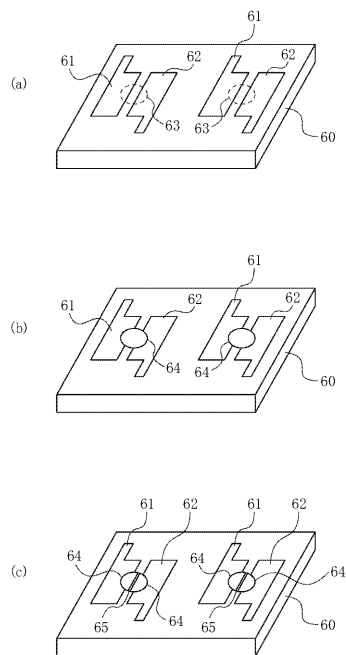
【図 3】



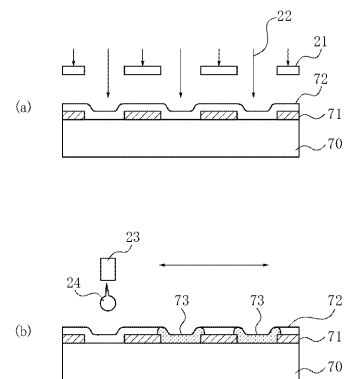
【図 4】



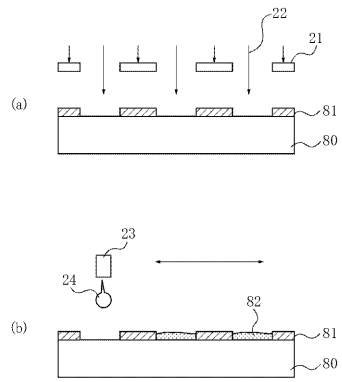
【図 5】



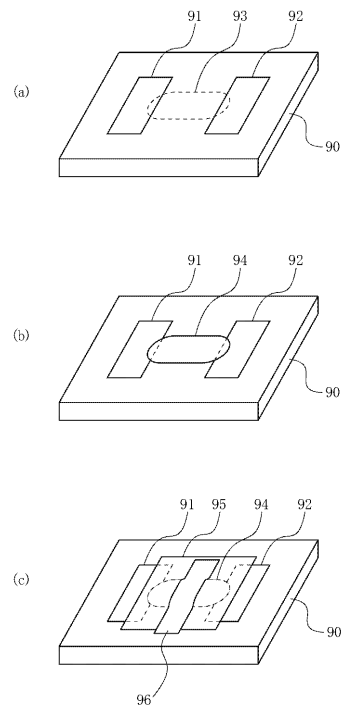
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
H 0 1 L	21/336	(2006.01)	H 0 1 L 29/78 6 2 7 C
H 0 1 L	29/786	(2006.01)	H 0 1 L 29/78 6 1 8 A
G 0 9 F	9/00	(2006.01)	G 0 9 F 9/00 3 3 8

(72)発明者 川瀬 信雄
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

(72)発明者 斉藤 恵志
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内

審査官 池田 博一

(56)参考文献 特開平06-084841(JP,A)
特開平11-330080(JP,A)
特開2005-159327(JP,A)
特開2003-260408(JP,A)
特開2007-258662(JP,A)
特開2003-209253(JP,A)
特開平1-218063(JP,A)
特開平11-168097(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

H 0 1 L 5 1 / 5 0 - 5 1 / 5 6
H 0 1 L 2 7 / 3 2
H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8
G 0 2 B 5 / 2 0
G 0 9 F 9 / 0 0
H 0 1 L 2 1 / 3 3 6
H 0 1 L 2 9 / 7 8 6