



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1938447 B

(45) 授权公告日 2010.06.09

(21) 申请号 200580009990.4  
 (22) 申请日 2005.03.29  
 (30) 优先权数据  
 097112/2004 2004.03.29 JP  
 (85) PCT申请进入国家阶段日  
 2006.09.27  
 (86) PCT申请的申请数据  
 PCT/JP2005/005928 2005.03.29  
 (87) PCT申请的公布数据  
 W02005/093120 JA 2005.10.06  
 (73) 专利权人 大见忠弘  
 地址 日本国宫城县  
 专利权人 东京毅力科创株式会社  
 (72) 发明人 大见忠弘 松冈孝明  
 (74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任  
 公司 11021  
 代理人 李贵亮

(56) 对比文件  
 JP 特開 2002-194548 A, 2002.07.10, 第  
 [0017]、[0024] 段, 图 1、图 4.  
 JP 特開平 9-279346 A, 1997.10.28, 权利要  
 求 1-3.  
 JP 特開 2004-79904 A, 2004.03.11, 第  
 [0001] - [0002], [0004] 段, 图 1、图 5.  
 第 [0025] 段.  
 第 [0001] - [0002], [0004] 段, 图 1-5.  
 JP 特開 2003-68713 A, 2003.03.07, 第  
 [0013], [0013] 段.  
 JP 特開 2004-22674 A, 2004.01.22, 第  
 [0016]-[0019] 段, 图 3.  
 JP 特開 2003-313654 A, 2003.11.06, 第  
 [0019] 段.  
 JP 特開 2003-301255 A, 2003.10.24, 第  
 [0016]、[0024] 段, 图 1-5.  
 JP 特開 2000-160328 A, 2000.06.13, 第  
 [0080]、[0090] 段.

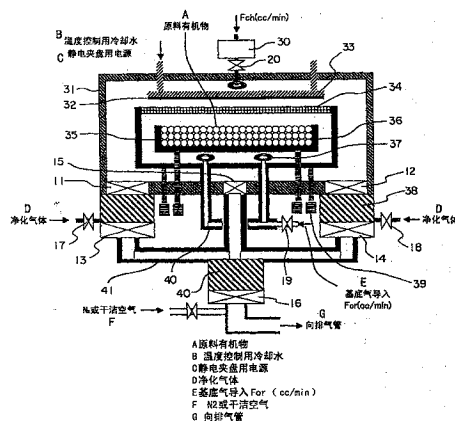
审查员 童晓晨

(51) Int. Cl.  
 C23C 14/24 (2006.01)  
 C23C 14/12 (2006.01)  
 C23C 16/448 (2006.01)  
 H05B 33/10 (2006.01)  
 H05B 33/28 (2006.01)

权利要求书 4 页 说明书 18 页 附图 30 页

(54) 发明名称  
 成膜装置及成膜方法

(57) 摘要  
 以提供成膜速度快, 使均匀成膜成为可能, 能够节省原料的成膜装置和成膜方法为目的, 使蒸发的成膜材料通过输运气体的气体流动到达基板表面, 可以通过气体的气体流动控制成膜条件, 能够将均匀的膜堆积在大面积的基板上。即、通过将气化的原料引导向基板而提高成膜速度, 可以均匀成膜。



CN 1938447 B

1. 一种成膜装置,其特征在于,包括:减压容器;被直接或间接地连接在该减压容器上的减压机构;位于前述减压容器内或者减压容器外直接或间接地连接在前述减压容器上的、供给成膜材料或者成膜材料前体的成膜材料供给装置,即、至少具有使前述成膜材料或者成膜材料前体气化的气化机构的成膜材料供给装置;被设置在前述减压容器内、设置使成膜材料堆积的基板的基板设置部;供给将气化的前述成膜材料或前述成膜材料前体输送到前述基板的表面的气体的输送气体供给机构;在前述输送的气体与气化的前述成膜材料或前述成膜材料前体接触之前,对前述输送的气体进行预加热的加热装置,

并且,前述气化机构中,与前述成膜材料或者前述成膜材料前体接触的部分由放出气体少的材料或者催化效果少的材料构成。

2. 根据权利要求1所述的成膜装置,其特征在于,前述气化机构包括将前述成膜材料或前述成膜材料前体加热到前述成膜材料或前述成膜材料前体气化的气化温度以上的第一温度的加热机构,前述减压容器内部的规定部分被加热到超过前述气化温度的第二温度。

3. 根据权利要求2所述的成膜装置,其特征在于,将前述基板的温度维持在低于前述气化温度的第三温度。

4. 根据权利要求2所述的成膜装置,其特征在于,前述第一温度及前述第二温度比气化的前述成膜材料或前述成膜材料前体的分解温度低。

5. 根据权利要求2所述的成膜装置,其特征在于,前述第二温度比前述第一温度高。

6. 根据权利要求2所述的成膜装置,其特征在于,前述第二温度比前述第一温度高20°C以上。

7. 根据权利要求3所述的成膜装置,其特征在于,前述成膜材料为有机EL用的材料,前述第三温度低于100°C。

8. 根据权利要求2所述的成膜装置,其特征在于,前述规定部分为气化的前述成膜材料或前述成膜材料前体原料接触的部分,是除前述基板及前述基板保持部的部分。

9. 根据权利要求1所述的成膜装置,其特征在于,前述运输气体供给机构,包括将前述运输气体从外部导入到保持前述成膜材料或前述成膜材料前体的容器内的部分以及与所述基板相对配置、具有多个细孔的气体排放部,前述气体流通前述气体排放部、将前述被气化的成膜材料或前述成膜材料前体输送到前述基板的表面。

10. 根据权利要求1所述的成膜装置,其特征在于,前述运输气体供给机构,包括:为了使前述运输气体与前述气化的前述成膜材料或前述成膜材料前体接触的从外部进行供给的机构;使包含前述气化的前述成膜材料或前述成膜材料前体的运输气体排放向前述基板的机构。

11. 根据权利要求10所述的成膜装置,其特征在于,前述排放机构包括由淋浴盘或者多孔质材料构成的板。

12. 根据权利要求1所述的成膜装置,其特征在于,前述气化机构被设置为在进行成膜时使前述成膜材料或前述成膜材料前体气化,在不进行成膜时停止气化。

13. 根据权利要求1所述的成膜装置,其特征在于,前述减压机构在进行成膜时,将前述减压容器内的压力维持在10mTorr~0.1mTorr。

14. 根据权利要求13所述的成膜装置,其特征在于,前述减压机构,进行成膜时将前述

减压容器内的气体流动作为分子流域,在不进行成膜时的至少一定期间将前述减压容器内的气体流动作为中间流域或者粘性流域。

15. 根据权利要求 10 所述的成膜装置,其特征在于,前述气体为氙气。

16. 根据权利要求 1 所述的成膜装置,其特征在于,前述气体以惰性气体为主要成分。

17. 根据权利要求 1 所述的成膜装置,其特征在于,前述气体包含氮、Xe、Kr、Ar、Ne 及 He 中的至少一种。

18. 根据权利要求 1 所述的成膜装置,其特征在于,前述减压机构包括涡轮分子泵和粗抽泵,在该涡轮分子泵和该粗抽泵之间设置有供给惰性气体的部分。

19. 根据权利要求 1 所述的成膜装置,其特征在于,向基板传送装置的内部空间供给露点温度为  $-80^{\circ}\text{C}$  以下的空气。

20. 根据权利要求 1 所述的成膜装置,其特征在于,减压容器的成膜时的压力和非成膜时的压力分别为分子流压力区域和中间流压力区域或粘性流压力区域。

21. 一种有机 EL 装置,其特征在于,具有采用权利要求 10 的成膜装置形成的有机 EL 层。

22. 一种电子设备,其特征在于,具有采用权利要求 10 的成膜装置成膜的规定材料层。

23. 根据权利要求 1 所述的成膜装置,其特征在于,具有:与前述减压容器连接的涡轮分子泵;与该涡轮分子泵的排气侧连接的粗抽泵;通过密封垫与该减压容器连接的被处理物导入门,

至少前述密封垫由有机物放出的材料构成。

24. 根据权利要求 23 所述的成膜装置,其特征在于,前述密封垫含有有机物。

25. 根据权利要求 23 所述的成膜装置,其特征在于,前述密封垫经过与  $80^{\circ}\text{C}$  以上的水接触的工序。

26. 根据权利要求 24 所述的成膜装置,其特征在于,前述有机物的主要成分为全氟橡胶。

27. 根据权利要求 23 所述的成膜装置,其特征在于,在前述密封垫之外,还具有多个保持前述减压容器的气密性的密封垫,保持装卸频度少的部位的气密性的密封垫为金属制。

28. 根据权利要求 27 所述的成膜装置,其特征在于,保持装卸频度多的部位的气密性的密封垫包含有机物。

29. 根据权利要求 28 所述的成膜装置,其特征在于,前述含有有机物的密封垫经过与  $80^{\circ}\text{C}$  以上的水接触的工序。

30. 根据权利要求 28 所述的成膜装置,其特征在于,前述有机物的主要成分为全氟橡胶。

31. 一种成膜方法,在减压容器内使规定材料的膜堆积在基板上,其特征在于,包括:为了形成前述规定材料的膜的使原料气化的工序;将气化的前述原料用气体输送到前述基板的表面的工序;在前述输送的气体与气化的前述原料接触之前,对前述输送的气体进行预加热的工序。

32. 根据权利要求 31 所述的成膜方法,其特征在于,前述气化工序包括将前述原料加热到前述原料的气化温度以上的第一温度的工序,前述减压容器内部的规定部分被加热到超过前述原料的气化温度的第二温度。

33. 根据权利要求 32 所述的成膜方法,其特征在于,将前述基板的温度维持在比前述原料气化的温度低的第三温度。

34. 根据权利要求 32 所述的成膜方法,其特征在于,前述第一温度及前述第二温度比气化的前述原料分解的温度低。

35. 根据权利要求 34 所述的成膜方法,其特征在于,前述第二温度比前述第一温度高。

36. 根据权利要求 34 所述的成膜方法,其特征在于,前述第二温度比前述第一温度高 20°C 以上。

37. 根据权利要求 33 所述的成膜方法,其特征在于,前述第三温度在所述原料气化的温度以下。

38. 根据权利要求 33 所述的成膜方法,其特征在于,前述规定材料为有机 EL 材料,前述第三温度小于 100°C。

39. 根据权利要求 32 所述的成膜方法,其特征在于,前述规定部分是前述气化的原料接触的部分,是除去前述基板的部分。

40. 根据权利要求 31 所述的成膜方法,其特征在于,前述原料为前述规定材料或前述规定材料的前体。

41. 根据权利要求 31 所述的成膜方法,其特征在于,将前述原料放置于耐热容器,将该耐热容器收纳到气体容器中,向该气体容器内导入前述气体,用前述气体输送气化的前述原料,再设置具有与前述基板相对设置的多个细孔的气体排放部,使前述气体输送前述被气化的原料、同时经由前述气体排放部到达前述基板的表面。

42. 根据权利要求 31 所述的成膜方法,其特征在于,进行成膜时将前述减压容器内的压力维持在 10mTorr ~ 0.1mTorr,在不进行成膜时的至少一定期间使前述减压容器内的压力减压维持在 1Torr 以上。

43. 根据权利要求 31 所述的成膜方法,其特征在于,进行成膜时将前述减压容器内的气体流动作为分子流域,在不进行成膜时的至少一定期间将前述减压容器内的气体流动作为中间流域或者粘性流域。

44. 根据权利要求 31 所述的成膜方法,其特征在于,前述气体为氙气。

45. 根据权利要求 31 所述的成膜方法,其特征在于,前述气体以惰性气体为主要成分。

46. 根据权利要求 45 所述的成膜方法,其特征在于,前述气体包含氮、Xe、Kr、Ar、Ne 及 He 中的至少一种。

47. 根据权利要求 31 所述的成膜方法,其特征在于,前述规定材料为有机 EL 元件材料。

48. 一种有机 EL 装置的制造方法,其特征在于,包括采用权利要求 31 所述的成膜方法对有机 EL 元件材料进行成膜的工序。

49. 一种电子装置的制造方法,其特征在于,包括采用权利要求 31 所述的成膜方法对规定材料层进行成膜的工序。

50. 一种有机 EL 装置,其特征在于,具有采用权利要求 31 所述的成膜方法形成的有机 EL 层。

51. 一种电子装置,其特征在于,具有采用权利要求 31 所述的成膜方法成膜的规定材料层。

52. 根据权利要求 1 ~ 30 中任一项所述的成膜装置,其特征在于,前述基板设置部将前

述基板的被成膜面向上设置。

53. 根据权利要求 1 ~ 30 中任一项所述的成膜装置,其特征在于,前述基板设置部将前述基板的被成膜面垂直地立起设置。

54. 根据权利要求 1 ~ 30 中任一项所述的成膜装置,其特征在于,包括:配置在前述减压容器内,分别分开地向前述基板供给前述成膜材料或前述成膜材料前体的多个有机物吹出装置;构成为横切多个前述有机物吹出装置并能够移动的前述基板设置部。

## 成膜装置及成膜方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于对规定材料层进行成膜的成膜装置及成膜方法,尤其是涉及使规定材料的原料气化而对规定材料层进行成膜的成膜装置及成膜方法。

### 背景技术

[0002] 使规定材料的原料气化而对规定材料层进行成膜的方法,被广泛应用于半导体装置或平板显示器装置,以及其它电子装置的制造工艺中。作为此种电子装置的一例,以下以有机 EL 显示装置为例进行说明。具有高辉度且寿命达几万小时以上的有机 EL 显示装置,使用自发光型元件即有机 EL 元件,由于背灯等周围部件少而能够制成薄型,因此是理想的平面显示装置。从构成此种有机 EL 显示装置的有机 EL 元件作为显示装置的特性来看,要求其具有大型画面,同时元件具有长寿命,画面内的发光辉度及元件寿命没有偏差,另外没有黑斑等代表性的缺陷等。为了达到上述要求,有机 EL 层的成膜极其重要。

[0003] 在大型的基板中,作为为了均匀地对有机 EL 层进行成膜的成膜装置,使用特许文献 1 所记载的装置等。特许文献 1 中的成膜装置,通过将装置内设置的注入器 (injector) 内部的配管构成优化配置为树状,从而确保大型基板中的膜厚的均匀性。

[0004] 现有的有机 EL 层由  $10^{-6}$ Torr  $\sim$   $10^{-7}$ Torr 以下的真空蒸发装置形成。通过发明者们的实验,在现有的有机 EL 真空蒸发装置中,清楚地知道有机 EL 层在有机 EL 层形成工序中,受到大量的有机污染而导致有机 EL 发光二极管 (OLED) 的辉度及寿命大幅下降。图 1 所示为用于实验的绿色发光 OLED 的剖面构造。101 为 0.3  $\sim$  1.0mm 厚度的玻璃基板,102 为 100  $\sim$  150mm 厚度的 ITO 透明电极 (功函数 -4.80eV),103 为通过添加几个百分点左右的钒 (Vanadium) 将功函数控制到 -5.2eV 左右的厚度为 5  $\sim$  10mm 的 ITO 层,104 为厚度 40nm 左右的电洞传输层 (NPD),105 为厚度 40nm 左右的发光层 (Alq3),106 为厚度同为 40nm 的注入电子用的阴极电极 (MgAg:功函数 -3.7eV),106 为厚度 100nm 左右的金属电极 (Ag),108 为防止大气中的水分等的浸入的、厚度为 3  $\sim$  5  $\mu$ m 的 SiO<sub>2</sub> 保护膜。光被从玻璃基板 101 一侧取出。发光波长为 520nm 左右。102、103 的 ITO 透明基板在 250 $^{\circ}$ C 左右的温度下溅射成膜后,在 N<sub>2</sub> 气体气氛中进行 300 $^{\circ}$ C 条件下的退火处理。104、105 的 NPD、Alq3 有机 EL 膜在  $1 \times 10^{-7}$ Torr 程度的真空中蒸镀而成。

[0005] 在具备负荷固定腔形状 of 连续真空蒸镀装置中 (将负荷固定腔也设为  $1 \times 10^{-7}$ Torr 程度的真空),传送玻璃基板后,立即对 NPD 层、Alq3 层、MgAg 电极层进行成膜的结果,如图 2 的黑色圆点曲线所示,对各层进行成膜时将基板在  $1 \times 10^{-7}$ Torr 程度的气氛中放置 30 分钟的结果如图 2 的黑色三角曲线所示。电流值为 15mA/cm<sup>2</sup>。对各层进行成膜时 30 分钟暴露在  $1 \times 10^{-7}$ Torr 程度的气氛中的样品的辉度减少到 1/3 左右,辉度劣化一半时的寿命减少到 1/3 以下。

[0006] 本发明的发明人员等,对于上述的寿命劣化反复进行专心研究的结果,发现在真空状态下,由于成为污染源的有机物成分的分压变高,同时有机物分子的平均自由行程显著变长,基板表面的有机物污染变得极多,这些原因导致有机 EL 元件的寿命缩短。

[0007] 再者,指明为了降低图像内的发光辉度或元件寿命的不均匀,有机 EL 元件成膜时的膜质及膜厚的均匀性极其重要。作为为了均匀地堆积有机 EL 薄膜的成膜装置,例示有特许文献 1 所述的装置。但是,在这种构成的装置中被成膜的有机 EL 元件的膜厚虽然均匀,但会出现黑斑或者元件寿命不均。

[0008] 再者,根据特许文献 1 所述的注入器,对注入器的材料及温度没有公开,根据条件的不同,会产生有机 EL 材料堆积在注入器内部,或有机 EL 材料在注入器内部分解,分解物堆积在基板上使有机 EL 元件失去作用等问题。

[0009] 特许文献 1 :特开 2004-79904 号公报

[0010] 原有的成膜方法,基本上用蒸发皿使原料气化后不带方向(即、无指向性)地附着在基板上,因此存在成膜时间长,且难以制成均匀膜的问题。近年来工业上的一个特征即大面积基板成膜,使该问题愈显严重。例如,在 400mm×500mm 尺寸的玻璃基板上形成单色的有机 EL 层(因为由电洞注入层、电洞输送层、发光层、电子注入层等组成,需要进行多层的有机物成膜)大约需要 4 分钟,再为了形成 3 色的有机 EL 层,加上传送及掩膜交换等时间大约需要 20 分钟,导致成本增高。

[0011] 另外,原有的成膜方法,因为气化后的原料没有方向地散射而使基板以外的部分也附着上原料,存在浪费较多的问题。还有即使停止对蒸发皿进行加热,气化还会持续少许时间而产生非成膜时原料浪费的问题。例如,由于有机 EL 的成膜原料昂贵导致问题更加严重。

## 发明内容

[0012] 因此,本发明的目的在于,提供一种通过引导气化的原料朝向基板,从而提高成膜速度,使均匀成膜成为可能的成膜装置及成膜方法。

[0013] 本发明另外的目的在于,提供一种减少原料浪费、经济性高的成膜装置及成膜方法。

[0014] 本发明另外的目的在于,提供一种能够高速、高经济性地对大面积基板进行成膜的成膜装置及成膜方法。

[0015] 本发明的其它目的在于,提供一种能够抑制有机物污染的成膜装置及成膜方法。

[0016] 根据本发明获得的成膜装置,其特征在于,在使规定材料的膜堆积在基板上的成膜装置中,具有:减压容器、和直接或间接地连接到该减压容器上的减压机构、和设置在前述减压容器内为了形成前述规定材料的膜的保持原料的第一保持机构、和设置在前述减压容器内保持前述基板的第二保持机构、和设置在前述减压容器内使前述原料气化的气化机构、和设置在前述减压容器内供给将被气化的前述原料输送到前述基板表面的气体的输运气体供给机构。在上述装置中,优选前述气化机构包括将前述原料加热到前述原料的气化温度以上的第一温度的机构,前述减压容器内部的规定部分被加热到超过前述原料的气化温度的第二温度。

[0017] 另外在本发明中,在上述的成膜装置中,其特征在于,还包括将前述的基板温度维持到比前述原料的气化温度低的第三温度的机构,前述第一温度及前述第二温度比气化的前述原料分解的温度低,前述第二温度比前述第一温度高。前述第二温度优选比前述第一温度高 20℃ 以上。另外在上述的成膜装置中,优选为:前述第三温度在前述原料的气化温

度以下,前述规定材料为有机 EL 材料,前述第三温度小于 100℃,前述规定部分为前述气化后的原料接触的部分,是除过前述基板及前述第二保持机构的部分。

[0018] 在本发明的上述成膜装置中,其特征在于,前述第一保持机构为保持前述规定材料或前述规定材料的前体的耐热容器,前述输运气体供给机构包括将前述第一保持机构收纳在内部的气体容器和将前述气体导入到该气体容器内的机构,此外前述气体容器包括在构成前述气体的出口的部分上与前述基板相对设置的、具有复数细孔的气体排放部,前述气体流经前述气体排放部将前述被气化的原料输送到前述基板表面。此时,前述规定部分包括前述气体容器。前述输运气体供给机构包含进行成膜时供给前述气体、不进行成膜时停止前述气体的供给的机构;前述气化机构,包括进行成膜时使前述原料气化、不进行成膜时停止前述原料气化的机构;前述加热机构包括进行成膜时将前述原料加热到前述第一温度、不进行成膜时将前述原料加热到小于前述原料的气化温度的第四温度的加热机构,这些分别是本发明的其它特征,前述的第一温度和前述的第四温度的差优选在 70℃至 150℃之间。前述减压机构,优选包括:进行成膜时将前述减压容器内的压力维持在 10mTorr 至 0.1mTorr,不进行成膜时至少一定期间将前述减压容器内的压力减压维持在 1mTorr 以上的机构;前述减压机构,优选包括进行成膜时将前述减压容器内的气体流动作为分子流域,不进行成膜时至少一定期间将前述减压容器内的气体的流动作为中间流域或粘性流域的机构。

[0019] 在本发明的上述成膜装置中,前述气体优选为氙气。或者,优选前述气体以惰性气体为主要成分,前述惰性气体包含氮、Xe、Kr、Ar、Ne 以及 He 中的至少一种,前述输运气体供给机构优选包括至少在输送前述被气化原料之前的阶段,将前述气体的温度设定为与前述第一温度相同或高于前述第一温度的机构。前述气体容器也可以由排放气体少的材料,或者催化效果少的材料构成。

[0020] 前述规定材料或其前体的有机 EL 元件材料被很好地例示,虽不做特别限定,可以使用例如:1,1-二(4-基-p 氨基苯基)环己胺(1,1-bis(4-di-pAminophenyl)cyclohexane)、咔唑(carbazole)及其衍生物、三苯胺及其衍生物、包含掺杂剂的喹啉醇铝络合物(Quinolinol aluminumcomplex)、DPVi 联苯、silole 衍生物、环戊二烯衍生物、以及进行红、蓝、绿发光的有机 EL 用材料等。

[0021] 在本发明的成膜装置中,前述减压机构由涡轮分子泵和粗抽泵构成,出于抑制排放气体向处理室的逆扩散,优选在涡轮分子泵和粗抽泵之间设置有惰性气体供给机构。作为前述的惰性气体,优选含有少量前述输运气体成分,更优选的是同一气体。

[0022] 本发明的成膜装置中使用的密封圈优选由有机物排放少的材料构成,可以举出排放气体少的有机制密封圈、经过与 80℃以上的水接触的工序进行清洗的有机制密封圈、以及金属制密封圈等例子。作为排放气体少的有机制密封圈,优选以高纯度全氟弹性体为主要成分的密封圈。有机制密封圈适宜于保持导入基板时的门或成膜材料供给部等装卸频度较高部位的气密性,金属制密封圈适宜于保持装卸频度低的部位的气密性。

[0023] 再者,本发明的成膜装置,至少具有:减压容器、和被直接或间接地连接在该减压容器上的减压机构、和在该减压容器内或减压容器外被直接或间接地连接在该减压容器上的供给成膜材料或成膜材料前体的成膜材料供给机构、和设置在该减压容器内设置使成膜材料堆积的基板的基板设置机构,其特征在于,成膜材料供给机构至少具有使坍塌等的成

膜材料或成膜材料前体气化的气化机构,该气化机构由排放气体少的材料构成。

[0024] 再者,本发明的成膜装置,至少具有:减压容器、和被直接或间接地连接在该减压容器上的减压机构、和在该减压容器内或减压容器外被直接或间接地连接在该减压容器上的供给成膜材料或成膜材料前体的成膜材料供给机构、和设置在该减压容器内设置使成膜材料堆积的基板的基板设置机构,其特征在于,成膜材料供给机构至少具有使坩埚等的成膜材料或成膜材料前体气化的气化机构,该气化机构由催化效果少的材料构成。

[0025] 再者本发明的成膜装置为连接有基板传送装置的成膜装置,其特征在于,向该基板传送装置的内空间供给露点温度低于 $-80^{\circ}\text{C}$ 的空气。因此可以降低基板吸附水分量而抑制成膜环境的污染。

[0026] 再者,本发明的成膜装置,其特征在于,减压容器成膜时的压力和非成膜时的压力分别为分子流压力区域、和中间流压力区域或粘性流压力区域。

[0027] 本发明中,所谓的排放气体少的材料,优选为指对象材料的成膜材料气化温度时的气体产生量,和与对象材料相同形状、具有电研磨表面的 SUS-316L 材料的该温度下气体产生量进行比较时,处于前者的气体产生量与后者的气体产生量相等或较少的状态,或者用该对象材料形成成膜装置构成部件设置到成膜装置内时的产生气体所示的分压处于成膜压力的 $1/10$ 以下的状态,适合其中之一材料,更优的是适合两者的材料。

[0028] 本发明中所谓的催化效果少的材料,优选为指使对象材料与成膜材料或成膜材料前体接触升温时测量的该成膜材料或成膜材料前体的分解温度,和使与该对象材料同形状、具有电研磨表面的 SUS-316L 材料与成膜材料或成膜材料前体接触升温时测量的该成膜材料或成膜材料前体的分解温度进行比较,前者的材料分解温度等于或高于后者的材料分解温度的状态,或者对于该成膜材料或成膜材料前体单独显示的分解开始温度,使该对象材料与该成膜材料或成膜材料前体接触时显示的分解开始温度进行比较时,对于前者的温度后者的温度的差为 $20^{\circ}\text{C}$ 以下的状态,适合其中之一材料,更优的是适合两者的材料。

[0029] 在本发明的另外的形态中,在减压容器内使规定材料的膜堆积在基板上的成膜方法中,其特征在于,包括:为了形成前述规定材料的膜的使原料气化的工序、和将气化后的前述原料用气体输送到前述基板表面的工序。在上述的成膜方法中,其特征在于,前述气化工序包括将前述原料加热到前述原料气化温度以上的第一温度的工序,前述减压容器内部的规定部分被加热到超过前述原料的气化温度的第二温度。前述基板的温度以维持在比前述原料的气化温度低的第三温度为特征。本发明的其它特征在于,前述第一温度及前述第二温度也比气化后的前述原料的分解温度低,前述第二温度也比前述第一温度高,前述第二温度也比前述第一温度高 $20^{\circ}\text{C}$ 以上,前述第三温度在前述原料的气化温度以下,前述规定材料为有机 EL 材料,前述第三温度小于 $100^{\circ}\text{C}$ ,前述规定部分为前述气化后的原料接触的部分,即除去前述基板的部分,前述原料为前述规定材料或者前述规定材料的前体。

[0030] 在本发明中,也可以获得一种成膜方法,其特征在于,将前述原料载置在耐热容器中并将该耐热容器收纳到气体容器中,向该气体容器中导入前述气体,再在构成前述气体容器的出口部分上设置与前述基板相对配置的具有多个细孔的气体排放部,前述气体输送前述气化后的原料,同时经由前述气体排放部到达前述基板的表面。本发明的特征还有:将前述气体容器加热到前述第二温度;进行成膜时供给前述气体而不进行成膜时停止供给前述气体;进行成膜时使前述原料气化而不进行成膜时停止前述原料的气化;进行成膜时

将前述原料加热到前述第一温度而不进行成膜时将前述原料加热到小于前述原料的气化温度的第四温度；将前述的第一温度和前述的第四温度的差设在 70℃ 至 150℃；进行成膜时将前述减压容器内的压力维持在 10mTorr 至 0.1mTorr，不进行成膜时至少一定期间将前述减压容器内的压力减压维持在 1mTorr 以上；进行成膜时将前述减压容器内的气体流动作为分子流域，不进行成膜时至少一定期间将前述减压容器内的气体流动作为中间流域或粘性流域。在上述的成膜方法中，优选为：前述气体为氙气；前述气体以惰性气体为主要成分；前述惰性气体包含氮、Xe、Kr、Ar、Ne 及 He 中的至少一种；将前述气体的温度至少在输送前述被气化的原料之前的阶段，设定为与前述第一温度相同或在前述第一温度以上。

[0031] 根据本发明，采用上述的成膜装置或成膜方法，可以获得以包含成膜有机 EL 元件材料的工序为特征的有机 EL 装置的制造方法，和以包含成膜规定材料层的工序为特征电子装置的制造方法。另外，也可以获得具有采用上述的成膜方法形成的有机 EL 层的有机 EL 装置，具有采用上述的成膜方法对规定材料层进行了成膜的电子装置。

[0032] 根据本发明，因为蒸发后的成膜材料由于输运气体的流动到达基板表面，可以根据气体的流动控制成膜条件并在大面积基板上堆积均匀的薄膜。即、通过将气化后的原料引导向基板而提高成膜速度，使均匀成膜变为可能。例如：在 400mm×500mm 尺寸的玻璃基板上形成 3 色的有机 EL 层的时间仅用 1～2 分钟就已足够，能够将成膜时间缩短到现有的 10 分之 1 以下。另外，通过将气化后的原料引导向基板，再将基板以外的部分提高到气化温度以上、防止气化原料的不必要的附着，或者将重气体氙气用于输运而使原料的流动保持在一定的方向，可以将高价的原料选择性地被覆在基板上，可以节省原料、进行具有高经济性的成膜。再者，因为用输运气体的流向输送蒸发后的成膜材料，如果非成膜时停止气体的流动，可以停止原料的排放，能够防止产生原料的浪费。

[0033] 本发明的成膜装置，因为彻底地排除了对成膜材料的特性造成不良影响的有机污染物质、材料分解分离物的产生，所以能够堆积高品质的薄膜。将本发明的成膜装置用于有机 EL 元件的形成，可以获得高辉度、长寿命、高品质的有机 EL 显示装置。

## 附图说明

[0034] 图 1 是绿色发光 OLED 的剖面构造示意图。

[0035] 图 2 是表示 OLED 的发光强度的时间依存性的曲线图。

[0036] 图 3 是表示中性气体原子的平均自由行程的曲线图。

[0037] 图 4 是表示减压装置内及洁净室放置基板表面吸附有机物的量的时间依存性的曲线图。

[0038] 图 5 是表示晶片表面附着有机物的储存压力依存性的曲线图。

[0039] 图 6 是表示储存压力为 3Torr 时的基板表面吸附有机物的流向腔的 N<sub>2</sub> 气体流量依存性的曲线图。

[0040] 图 7 是表示  $7.5 \times 10^{-8}$ Torr 的真空状态下的基板表面吸附有机物的时间依存性曲线图。

[0041] 图 8 是表示设置了使二十烷 (C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>) 固定的带有 SiO<sub>2</sub> 硅基板的压力为  $7.5 \times 10^{-8}$ Torr 的腔内的用四重极质量分析计测量的质量数为 28、43、57 的离子电流的温度依存性曲线图。

[0042] 图 9 是表示将温度设为一定、用  $N_2$  气体使腔内的压力变化时的四重极质量分析计的质量数为 28、43、57 的离子电流的压力依存性曲线图。

[0043] 图 10 是表示  $7.5 \times 10^{-8}$ Torr 的真空气氛大气下的二十烷 ( $C_{20}H_{42}$ ) 的离解分子即质量数 43、57 的四重极质量分析计的离子电流的温度依存性曲线图。

[0044] 图 11 是表示将腔内压力变为 90Torr、10Torr、3Torr 时的  $C_{20}H_{42}$  分子的基板表面吸附量的时间依存曲线图。

[0045] 图 12A 是表示  $C_{20}H_{42}$  分子的特性曲线图,和基板表面吸附的表面平衡吸附量曲线图。

[0046] 图 12B 是表示  $C_{20}H_{42}$  分子的特性曲线图,和吸附时定数的压力依存性曲线图。

[0047] 图 13 是表示将基板表面的暴露时间从 1 分钟到 400 分钟为止变化 7 种时的  $C_{20}H_{42}$  分子的基板表面吸附量的压力依存性曲线图。

[0048] 图 14A 是表示在室温大气压下吸附到基板表面上的直链碳氢化合物的吸附量的分子量依存性曲线图。

[0049] 图 14B 是表示在室温大气压下吸附到基板表面上的邻苯二甲酸酯的吸附量的分子量依存性曲线图。

[0050] 图 14C 是表示为在室温大气压下吸附到基板表面上的环状聚硅氧烷的吸附量的分子量依存性曲线图。

[0051] 图 15 是表示减压蒸汽装置的气体排放系统的构成概略图。

[0052] 图 16 是表示腔压力和流向腔的气体流量的关系曲线图。

[0053] 图 17A 所示为  $Alq_3$  的分子构造图。

[0054] 图 17B 是表示 NPD 的分子构造图。

[0055] 图 18 是表示  $Alq_3$  分子的离解评价实验系的概略构成图。

[0056] 图 19(a)、(b) 分别表示蒸发的  $Alq_3$  的 FT-IR 吸收能谱曲线图和固体状  $Alq_3$  的 FT-IR 吸收能谱曲线图。

[0057] 图 20 是表示水分子 ( $H_2O$ )、 $CO_2$  气体的 FT-IR 吸收能谱曲线图。

[0058] 图 21 是表示  $Alq_3$  的 IR 能谱鉴定曲线图。

[0059] 图 22 是表示各个  $Alq_3$  峰值的温度依存性曲线图。

[0060] 图 23(a)、(b) 分别表示气相、固相下的 NPD 的红外吸收能谱对比曲线图。

[0061] 图 24 是表示 NPD 分子的红外吸收能谱曲线图。

[0062] 图 25 是表示各个 NPD 峰值的蒸发皿的温度依存性曲线图。

[0063] 图 26 是表示有机膜成膜装置的概略构成剖面图。

[0064] 图 27 是表示各种水中的 Cu 溶出量的说明曲线图。

[0065] 图 28 是表示温度控制用冷却水循环系统的构成说明图。

[0066] 图 29 是表示冷却管的形状说明图。

[0067] 图 30 是表示温度控制用冷却水循环系统的构成说明图。

[0068] 图 31 是表示有机物分子吹出装置部分的剖面图。

[0069] 图 32 是表示基板向上型有机膜成膜装置的构成图。

[0070] 图 33 是表示基板横向型有机膜成膜装置的构成图。

[0071] 图 34 是表示具备 Xe、Kr 气体回收循环系统的有机膜成膜装置的构成图。

- [0072] 图 35 是表示 Kr 循环供给装置的构成图。
- [0073] 图 36 是表示 Xe 循环供给装置的构成图。
- [0074] 图 37 是表示 Ar/Kr 循环供给装置的构成图。
- [0075] 图 38 是表示 Ar/Xe 循环供给装置的构成图。
- [0076] 图 39A 是表示气体上浮传送装置的构成剖面图。
- [0077] 图 39B 是表示气体上浮传送装置的构成立体图。
- [0078] 图 40 是表示对成膜装置的剖面进行概略说明的模式图。

## 具体实施方式

[0079] 以下,对被本发明的发明者们明确的事项进行说明。

[0080] <来自大气的污染>

[0081] 图 3 所示为代表性的气体 Ar(质量数 40)、Kr(质量数 80)、Xe(质量数 131) 的平均自由行程的气体压力依存性。平均自由行程与压力成反比变长,当气体原子、分子变重,冲突剖面面积变大时变短。通常在  $1 \times 10^{-7}$ Torr 下平均自由行程达到数百米。将基板表面暴露到洁净室的空气中时,众所周知会吸附大量的有机物。

[0082] <减压下的污染状况>

[0083] 图 4 所示为在室温 T 下将带有热氧化膜 ( $\text{SiO}_2$ ) 硅基板暴露在洁净室中时,被减压到 1mTorr 以下,暴露于基板传送腔内时的基板表面的有机物吸附的时间依存性。吸附到基板表面的有机物,通过加热脱离气相色谱/质谱法进行了测量。有机物吸附量换算为直链烃的正十六烷 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$ ;分子量 226) 后表示。图 4 显示在一直被认为干净的气氛即真空减压的情况下,有机物的吸附量非常多。这些有机物的起源,有腔内被暴露于大气时的从大气中吸附到腔内表面的成分;为了传送基板等被涂布在机械性滑动部上的润滑油类的蒸发;为了保持真空减压的气压的来自塑料制 O 型环的蒸发,以及被连接在真空减压排气用的气体排放泵二次一侧中的润滑油的蒸发成分向腔的逆扩散等。

[0084] <减压下的有机物吸附原理>

[0085] 其次,对减压下的基板表面的有机物吸附行为进行说明。

[0086] 将用 0.5% HF 溶液进行 5 分钟的处理,用超纯水清洗 20 分钟后的带热氧化膜的基板在室温下、0.8Torr ~ 10Torr 的气氛中暴露 60 分钟时的表面吸附有机物量的储存压力依存性如图 5 所示。将  $\text{N}_2$  气体流量设为固定的 300cc/min,通过改变排气泵的排气速度对储存压力进行了控制。

[0087] 即使在 0.8Torr ~ 10Torr 的粘性流区域中,压力变低后有机物的分压变高,平均自由行程变长时,吸附有机物量与储存压力成反比而增大。将相同的实验,将储存压力固定为 3Torr,使流向腔的气体流量从 300cc/min 增加到 500cc/min 时的基板表面吸附有机物量的测定结果如图 6 所示。这是因为如果使气体流量增加,使有机物的分压降低,即使有机物分子的平均自由行程相同,吸附有机物的量也会变少。已知大气压下的有机物分子的基板表面吸附可以用朗缪尔 (langmuir) 单分子吸附模型进行描述。在真空、减压下将会如何呢。 $7.5 \times 10^{-8}$ Torr(气体流量为零)的真空压力下被放置的带热氧化膜的硅基板表面上吸附的有机物量的时间依存如图 7 所示。图 7 中所示为基于朗缪尔单分子吸附模型的吸附有机物 C(分子/cm<sup>2</sup>) 的时间变化

[0088]  $C(t) = C_e(1-10^{-t/\tau})$  (1)

[0089] 的计算值。其中,  $C_e$  为表面平衡吸附量 (分子/cm<sup>2</sup>),  $\tau$  表示吸附时的定数。图 7 的结果显示, 即使在真空、减压下, 基板表面的有机物吸附也可以用朗缪尔单分子吸附模型记述。

[0090] 其次, 对从腔内表面吸附的有机物或润滑油、塑料、O 型环蒸发的有机物量的温度、压力的依存性进行描述。在保持  $7.5 \times 10^{-8}$ Torr 的腔内设置使直链构造烃即二十烷 ( $C_{20}H_{42}$ :  $CH_3(CH_2)_{18}CH_3$ ; 分子量 282、25℃ 的蒸汽压  $9.1 \times 10^{-5}$ mmHg、熔点 36℃、沸点 237 ~ 240℃) 固定的带热氧化膜的硅基板, 使温度变化时的用四重极质量分析计测量的质量数 28、43、及 57 的离子电流如图 8 所示。质量数 28 的离子电流表示大气的残留成分即  $N_2$  分子, 质量数 43 及 57 的离子电流表示二十烷 ( $C_{20}H_{42}$ ; 分子量 282) 的离解成分的离子电流。 $N_2$  分子的离子电流几乎不依存于温度, 但  $C_{20}H_{42}$  的离子电流与温度上升同时呈指数函数式地上升。

[0091] 另一方面, 温度一定时通过  $N_2$  气体使腔内压力从  $7.5 \times 10^{-8}$ Torr 变化到  $3 \times 10^{-6}$ Torr 时, 与此相同四重极质量分析计的质量数 28、43、57 的离子电压的压力依存性如图 9 所示。图 9 显示即使腔内压力 (全压力) 产生接近两位数的变化,  $C_{20}H_{42}$  的压力也根本没有发生变化。即、可以确认有机物分子 (此时指  $C_{20}H_{42}$ ) 的蒸汽压仅依存于温度, 不依存于压力。

[0092] 有机物分子的向气相的蒸汽压  $P_v$  通常可以用 Antonie 公式表示。即、

[0093] 
$$P_v = 10^A \times 10^{-B/(C+T(^{\circ}C))}$$
 (2)

[0094] 图 10 所示为使图 8 的  $C_{20}H_{42}$  的结果符合 Antonie 公式而进行计算更正的结果。当设定  $A = 7.0664$ 、 $B = 1994.0^{\circ}C$ 、 $C = 133.2^{\circ}C$  时, 图 10 的结果显示  $C_{20}H_{42}$  的蒸汽压能够正确地用 Antonie 公式表示。吸附在表面或包含在材料中的有机物分子的蒸汽压, 几乎不依存于气氛的压力, 仅依存于温度, 可以确认随着温度的上升指数函数随之增大, 用 Antonie 公式大致可以正确地记述。所以, 在制造装置设计、制造上重要的是润滑油涂布部分或树脂的 O 型环部分尽可能地保持低温, 抑制有机物分子的蒸发。

[0095] 以上明确了二十烷 ( $C_{20}H_{42}$ ) 的蒸发行为。在同一腔内插入表面干净的带有  $SiO_2$  的硅基板, 对干净的硅基板表面的  $C_{20}H_{42}$  分子吸附的气氛压力依存性进行调查的结果如图 11 所示。图 11 表示腔内压力变为 90Torr、10Torr、3Torr 时的干净的带有  $SiO_2$  的硅基板上吸附的  $C_{20}H_{42}$  的分子数的暴露时间依存性。从图 11 清楚地可知即使腔内压力发生变化表面平衡吸附量几乎不发生变化, 吸附时定数随着压力的降低而变短。表 1 所示为从朗缪尔单分子吸附的上述 (1) 求出的表面平衡吸附量  $C_e$  (分子/cm<sup>2</sup>) 及吸附时定数  $\tau$  (min), 其压力依存性如图 12A 及图 12B 所示。随着压力变低、分子分压的上升和平均自由行程的增加, 可知吸附时定数变短。

[0096] 表 1 各压力下的表面平衡吸附量  $C_e$  及吸附时定数  $\tau$

[0097]

压力	$C_e$ (分子/cm <sup>2</sup> )	$\tau$ (min)
90Torr	5.54E+13	300.0

压力	Ce(分子/cm <sup>2</sup> )	$\tau$ (min)
10Torr	5.76E+13	59.5
3Torr	5.94E+13	17.3

[0098] 将基板表面的暴露时间由 1 分钟到 400 分钟为止变换 7 种时的 C<sub>20</sub>H<sub>42</sub> 分子的基板表面吸附量的气氛压力依存性如图 13 所示。

[0099] 为了进行超高品质工艺管理,彻底地抑制向基板表面的有机物分子吸附的技术已经变得清晰。

[0100] (1) 彻底地很低地抑制有机物分子的处理腔内及基板传送腔内的分压,

[0101] (2) 使向处理腔及基板传送腔的压力保持在不产生问题的范围。

[0102] (3) 尽可能地缩短减压状态下的处理腔及基板传送腔内的基板的停留时间。

[0103] 项目(1)相关的减压腔内的有机物污染源为:(a)为了保持密封使用的树脂制的 O 型环,(b)用于滑动部的润滑的润滑油(以尽可能除去腔内的滑动部为原则),(c)出自气体排放泵出口一侧的油的逆扩散,(d)将腔内暴露于大气时的腔内表面吸附的有机物,(e)基板表里面从大气吸附的有机物。

[0104] (a)的树脂制的 O 型环,就像基板的搬入、搬出部上设置的门阀一样,不得不使用于反复开关的部分。从塑料排出的有机物为分子量相对小的分子。图 14A ~ 图 14C 所示为也使直链烃(C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)、邻苯二甲酸酯、环状聚硅氧烷的分子量变化,对室温大气压下的基板表面上的吸附量的调查结果。

[0105] 分子量小的有机物分子,因为吸附脱离的活化能小,不吸附于基板表面。分子量在一定程度以上(直链烃(C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>)或邻苯二甲酸酯为 400 左右,环状聚硅氧烷为 900 左右)的有机物分子,由于蒸汽压小不能排出到气相中,因此不吸附于基板。当然,温度变高时,排出到气相的有机物的临界分子量不断地向大的一侧移动。应该使用这样的不包含排出到气相、吸附于基板表面的低分子量的有机物的树脂 O 型环(例如:大金工业(株)制 DU351)。对于项目(b)的润滑油,也应该使用不包含排出到气相的、低分子量的有机物的产品。

[0106] 优选没有机械性滑动部,将使用润滑油的 O 型环或润滑油使用部分的温度设为尽可能低的温度。在高温下使用时,由于排出临界分子量向高的一侧移动,考虑到该原因使直链烃或邻苯二甲酸酯中不包含分子量 800 以下的物质,环状聚硅氧烷中不包含分子量 1500 以下的物质等。

[0107] 为了抑制从项目(c)的泵齿轮部分的润滑油发出的挥发有机物向腔内的逆扩散,绝对不使使用润滑油的齿轮等存在的部分的压力降低到分子流区域,一定变为粘性流区域,即使向净化端口向腔内发生逆流,有必要向过程中流入不造成坏影响的 Ar 或 N<sub>2</sub> 等高纯度气体。

[0108] 图 15 所示为有机膜成膜装置的腔 6 连接的泵系统。在图 15 中包含阀 1 ~ 5,腔 6,涡轮分子泵 7,净化端口 8,粗抽泵 9 以及排气管 10。

[0109] 高真空排气用的涡轮分子泵 7(排气速度 S<sub>1</sub>(litter/sec))通过门阀 1(蝴蝶阀等)与腔 6 连接,通过阀 2 与粗抽泵 9 连接。即使涡轮分子泵 7 的净化端口 8 向腔 6 内逆扩散,向过程中流入没有影响的 Ar 或 N<sub>2</sub> 气体。粗抽泵 9 通过阀 3 被直接连接在腔 6 上。粗抽泵

9 通过阀 4 被连接到排气管 10 上,被排放的气体经由排气管 9 排放到大气。在装置停止时,为了使包含水分等的大气成分不进入到排气管 9 或粗抽泵 9 中,在阀 4 的下流一侧流动不含有水分或有机物的干洁空气。

[0110] 在有机膜成膜时,分子的平均自由行程将腔内设定为从变为数公分以上的迁移流域到分子流域的气体压力。从图 3 可知为 1mTorr 以上的气体压力。此时进行成膜时,将阀 1 设为开,将阀 3 设为关,气体的排放由涡轮分子泵和粗抽泵进行。将有机膜没有成膜,搬出、搬入基板时的腔 6 内的压力设定为 1Torr 以上的粘性流域。优选为 5Torr,更优选为 10Torr 以上,将污染物的分压设为较低,其平均自由行程变短。此时关闭阀 1,开启阀 3,打开气体导入部的阀 5。气体流量  $f_1$ (cc/min)(气体导入部流量), $f_2$ (cc/min)(涡轮分子泵净化端口流量),泵的排气速度  $S_1$ (litter/sec)(涡轮分子泵), $S_2$ (litter/sec)(粗抽泵),腔内压力  $P_c$ (Torr),各自的关系式为:

[0111] 非成膜时,

$$[0112] \quad f_1 + f_2 = 79P_c S_2 / 60 \quad (3)$$

[0113] 成膜时,

$$[0114] \quad f_1 = 79P_c S_1 \quad (4)$$

$$[0115] \quad f_1 + f_2 = 79P_b S_2 / 60 \quad (5)$$

[0116]  $P_b$  为涡轮分子泵下流侧压力。

[0117] 例如,考虑到大型的玻璃基板、金属基板等的成膜,当设定  $S_1 = 12000$ litter/sec, $S_2 = 2400$ litter/sec 时,非成膜时,即使  $f_1 = 2000$ cc/min, $f_2 = 1600$ cc/min 流入,从上式 (3) 非成膜时的腔内压力  $P_c$  仅变为 1Torr 左右。如果缩小阀 3,将粗抽泵 9 的实效排气速度设为 1/10 的 240litter/sec,腔内压力  $P_c$  变为 10Torr 左右。

[0118] 成膜时,关闭阀 3,打开阀 1。此时将气体流量设为  $f_1 = 1000$ cc/min, $f_2 = 1600$ cc/min 时,从上式 (4) 得出腔压力  $P_c$  为 1.05mTorr,涡轮分子泵 7 的下流  $P_b$  为 0.82Torr。

[0119] 图 16 所示为流向图 15 的腔 6 的气体流量和腔压力之间的关系。当然如果将涡轮分子泵 7 的排气速度设为 2 倍的 24000litter/sec,腔压力  $P_c$  变为一半, $f_1 = 1000$ cc/min 时成为 0.52mTorr 的迁移流域。如果缩小到  $f_1 = 200$ cc/min 为止,腔压力  $P_c$  变为 0.1mTorr,气体分子的平均自由行程变长为数十公分左右。

[0120] 以上,对抑制有机物污染的方法进行了说明。其次对有机膜成膜技术进行详述。

[0121] 由于升温有机 EL 材料后使其蒸发,向相对的玻璃基板或金属基板等进行成膜,所以使温度上升时不使有机 EL 分子分解、离解非常重要。有机 EL 分子分解、离解的原因有二。一个是有机 EL 分子接触的表面在温度上升到一定程度时显示的因催化效果产生的分解、离解。另外一个为有机 EL 材料吸附、吸纳的水分 ( $H_2O$ ) 或氧气 ( $O_2$ ) 造成的氧化分解起因的分解、离解。所以,蒸发有机 EL 材料供给成膜容器前,有必要将有机 EL 材料放在多孔质的碳加热器上,通过多孔碳流动高纯度  $N_2$  气体使温度从 150°C 升高到 220°C 乃至 230°C,除去吸附、吸收的水分或氧气。

[0122] 其次,对使有机 EL 材料蒸发、气化的最合适的、催化效果最少的材料进行说明。

[0123] 对作为有机 EL 材料的代表的  $Alq_3$ ( $C_{27}H_{18}AlN_3O_3$ ) 和 NPD( $C_{44}H_{32}N_2$ ) 的结果进行说明。 $Alq_3$  及 NPD 的分子量、熔点、玻璃转移温度分别为 459.43 及 588.74,因为升华性而无熔点,并且 280°C、175°C 及 96°C。 $Alq_3$  和 NPD 的分子构造如图 17A 及图 17B 所示。如果设为从

270℃到 300℃以上, Alq<sub>3</sub>、NPD 的分子蒸发后变为气体分子。

[0124] 向图 18 所示的管式炉 21 内插入具备各种测定样品 22 的表面的蒸发皿, 流通 N<sub>2</sub> 气体并使管式炉的温度上升, 用 FT-IR 检测出蒸发的检测样品 22、例如 Alq<sub>3</sub> 分子的红外吸收能谱。管式炉 21 为 1/2 英寸的不锈钢管。为了使 Alq<sub>3</sub> 分子不堆积在窗材而流通 5cc/min 的 N<sub>2</sub> 气体, 在管式炉 21 内流入 10cc/min 的 N<sub>2</sub> 气体。N<sub>2</sub> 气体在管式炉 21 内的流动速度在室温 (25℃) 下为 2.8mm/sec, 500℃时为 7.2mm/sec。管式炉 21 的温度, 从 25℃到 600℃为止以 2.5℃/min 升温。将管式炉 21 的温度设为 382.4℃时的 FT-IR 的吸收能谱和 Alq<sub>3</sub> 粉末做成薄层时的固体状 Alq<sub>3</sub> 的 FT-IR 吸收能谱如图 19(a)、(b) 所示。可见在 3400cm<sup>-1</sup> 附近和 2400cm<sup>-1</sup> 附近仅存在于固体 Alq<sub>3</sub> 上的峰值, 但其它的峰值两者都基本一致。气化后的 Alq<sub>3</sub> 不分解、不离解。

[0125] 图 20 所示为水分 (H<sub>2</sub>O) 及 CO<sub>2</sub> 气体的 FT-IR 吸收能谱。图 19B 的波数 3400cm<sup>-1</sup> 附近及 2400cm<sup>-1</sup> 附近的能谱为固体 Alq<sub>3</sub> 吸收的水分或 CO<sub>2</sub> 的可能性高。图 21 所示为在 382.4℃下气化的 Alq<sub>3</sub> 的 FT-IR 吸收能谱的鉴定。图 22 中从下向上按顺序表示 Alq<sub>3</sub> 分子的各个吸收能谱 (3054cm<sup>-1</sup>、1599cm<sup>-1</sup>、748cm<sup>-1</sup>、1115cm<sup>-1</sup>、1467cm<sup>-1</sup>) 的强度的温度依存性。温度超过 300℃时, 蒸发到气相中的 Alq<sub>3</sub> 温度逐渐增加, 但在 390.1℃的温度下, 所有的吸收能谱急剧减少。这是因为 Alq<sub>3</sub> 分子在用于蒸发皿的、被电研磨的不锈钢 (SUS316L) 表面的催化效果下开始分解、离解。为了使气相中存在大量的 Alq<sub>3</sub>, 必须提高蒸发皿的温度, 所以分解、离解温度越高越好。

[0126] 改变使 Alq<sub>3</sub> 蒸发的蒸发皿的表面材料时的 Alq<sub>3</sub> 分子进行分解、离解的温度如表 2 所示。表中的各种材料的电阻值, 为距离各种表面 1cm 按压电阻测量端子测得的值。

[0127] 表 2 不同蒸发皿表面材料的 Alq<sub>3</sub> 分子的分解、离解温度

[0128]

Alq <sub>3</sub>	温度 (°C)	电阻
碳	422.5	2 Ω/cm
SiC	412.7	400 Ω/cm
TaN	409.5	0.8 Ω/cm
AlN	409.4	4000M Ω/cm 以上
BN	408.2	4000M Ω/cm 以上
TiN	405.1	0.2 Ω/cm
MgO	404.9	4000M Ω/cm 以上
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	403.0	4000M Ω/cm 以上

Alq3	温度(°C)	电阻
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SUS	402.0	0.3 Ω/cm
高电阻 SiC	401.8	10M Ω/cm
Ni	400.7	0.2 Ω/cm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	399.7	4000M Ω/cm 以上
SiC(20% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	399.4	400k Ω/cm
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	397.0	4000M Ω/cm 以上
SUS316L-EP	390.1	0.2 Ω/cm
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SUS	389.3	0.2 Ω/cm

[0129] 碳在 422.5°C 和到最高温度为止不使 Alq3 产生分解、离解。低电阻 SiC、TaN、AlN、BN、TiN、MgO 紧接其后。用于蒸发皿的材料应该采用分解、离解开始温度尽可能高的材料。

[0130] 其次对 NPD 进行说明。首先以 SUS316L 电研磨表面作为蒸发皿，在 417.2°C 下蒸发的 NPD 分子(C<sub>44</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>) 的红外吸收能谱如图 23(a) 所示，固体状 NPD 的红外吸收能谱如图 23(b) 所示。除去分数 3500cm<sup>-1</sup> 附近的举动之外，两者的红外吸收能谱动态非常一致。蒸发后变为分子状的 NPD 分子的代表性的各吸收能谱的详细情况如图 24 所示。与 Alq3 的分子构造的差异变为各吸收能谱的不同表现出来。吸收能谱的各波数，3054cm<sup>-1</sup>、1587cm<sup>-1</sup>、768cm<sup>-1</sup>、1277cm<sup>-1</sup>、1489cm<sup>-1</sup> 的吸收峰值中的吸收量的、蒸发皿的温度依存性从下起按顺序如图 25 所示。所有的吸收峰值的温度超过 417.2°C 时急剧减少。由于电研磨 SUS316 表面的催化效果，NPD 分子开始进行分解、离解。

[0131] 各种材料相对的 NPD 分子开始分解、离解的温度如表 3 所示。与 Alq3 分子相同，碳的分解、离解开始温度最高，为 452.8°C。其后依次是高电阻 SiC、低电阻 SiC、AlN、MgO、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

[0132] 表 3 NPD 分子的各种表面的分解、离解开始温度

[0133]

NPD	温度(°C)	电阻
碳	452.8	2 Ω/cm
高电阻 SiC	431.5	10M Ω/cm
SiC	426.2	400 Ω/cm

NPD	温度 (°C)	电阻
AlN	423.0	4000MΩ/cm 以上
MgO	420.1	4000MΩ/cm 以上
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	418.8	4000MΩ/cm 以上
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	417.9	4000MΩ/cm 以上
SUS316L-EP	417.2	0.2Ω/cm
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SUS	415.5	0.3Ω/cm
Ni	414.4	0.2Ω/cm
TaN-SUS	414.1	0.8Ω/cm
SiC(20% H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	410.9	400kΩ/cm
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	408.3	4000MΩ/cm 以上
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SUS	407.2	0.2Ω/cm
BN	403.7	4000MΩ/cm 以上
TiN-SUS	398.3	0.2Ω/cm

[0134] 以下参考图纸对本发明的实施例 1 进行说明。

[0135] 明确了不用使有机 EL 材料产生分解、离解而使之蒸发为气相的材料。对不用使有机 EL 材料产生分解、离解，而且将昂贵的有机 EL 材料极为高效、高速地成膜在玻璃基板、塑料基板或者金属基板上的装置进行说明。

[0136] 参考图 26，对蒸发有机 EL 材料、向设置在处理腔（减压容器）31 内的基板 32 进行成膜的机构进行说明。

[0137] 图 26 中包含：阀 11～20，处理腔 31、基板 32、平台 33、气体吹出板 34、有机物分子吹出装置 35、蒸发皿 36、环状气体吹出部 37、涡轮分子泵 38、温度控制用电热器电源 39 以及温度控制用粗抽泵 41。

[0138] 在此，如前所述已知各种有机 EL 材料大致被加热到 300°C 左右以上时，在气相中变为单分子状而蒸发。再者，可知最难使有机 EL 分子分解、离解的材料为碳。

[0139] 玻璃基板、金属基板等基板 32 的表面，具有向上、向下、横向等各种，首先对基板表面被向下设置的构造进行说明。图 26 所示为基板 32 被向下设置的有机膜成膜装置的剖

面图。

[0140] 为了将基板表面全部的温度均匀地、严格地控制在接近室温的温度，用静电夹盘等的基板固定装置将玻璃基板、塑料基板、金属基板等的基板 32 紧密固定在平台 33 上。平台 33 去除从大气中溶入的  $N_2$ 、 $O_2$ ，将氢 ( $H_2$ ) 控制在饱和溶解度以下，例如通过使添加 0.5 ~ 1.4ppm 的加氢冷却水在整面上循环流动，能够均匀、严密地控制表面温度。去除  $N_2$ 、 $O_2$ ，添加了  $H_2$  的氢添加水的氧化还原电位 (ORP) 为 -400mV，通常从大气中  $N_2$ 、 $O_2$  溶入水的 ORP，与 +600mV 相比实际上是 1V 偏向还原侧的水，不会使金属生锈，也不会是细菌繁殖。即使是密封型、长期使用，水质也几乎不产生劣化。

[0141] 图 27 所示为加氢冷却水的金属溶解量，以一般的冷却水即空气饱和水及经脱气的水中的金属溶解量作为比较。作为金属，对 Cu 进行评价。可以理解加氢冷却水具有不使金属腐蚀的效果。用热传导率大（热交换效率大）的铜或者铝在基板平台内部构成温度控制用冷却水循环系统如图 28 所示。在图 28 中包括基板平台 50，流量控制器 51、57，阀 52、56，压气机 53 以及温度传感器 54、55。

[0142] 为了将基板表面的温度控制到室温附近的  $T_0$ ( $^{\circ}C$ )，将流通基板平台 50 的冷却水量设为一定，预先明确与冷却水出口的温度传感器 55 的温度  $T_1$ ( $^{\circ}C$ ) 的相关关系为 ( $T_0 > T_1$ )，将温度升高后的出口侧冷却水的一部分返回后从冷却水管排出，从左侧的冷却水供给管抽取同量的冷却水，通过循环电机使冷却水循环于基板平台 50。

[0143] 基板平台 50 的温度控制用冷却水管  $C_1$ 、 $C_2$ 、~  $C_n$  的根数（配置间隔）及其内径如下进行决定。即、基板表面的温度差在  $\pm 1^{\circ}C$  以内，优选为在  $\pm 0.3^{\circ}C$  以内决定根数（配置间隔）。此基板表面的温度不均原样反映到被成膜的有机膜的厚度不均上。例如，基板温度  $30^{\circ}C$  的情况，温度差  $\pm 0.3^{\circ}C$  相当于温度不均的 1%。冷却水管的内径，为了使内部流动的冷却水与壁面之间进行高效的热交换而被设定为不是层流域的、稍微成为乱流域的细内径。内径过细，设为过于激烈的乱流域的情况下，热交换效率虽然上升，但用于使冷却水流动的压降变得过大。所以，冷却水循环泵的负荷过大，系统全体的消费量变得过大。结果优选将流过冷却水管的冷却水的雷诺兹 (raynolds) 数设定为从 1000 到 7000 的范围。为了将压降调小，使冷却水流经平台的时间缩短，冷却水管  $C_1$ 、 $C_2$ 、~  $C_n$  被并列设置。如果不使全部的冷却水管中流动的冷却水量相同的话，基板表面的温度不可能保持均匀。

[0144] 必须对冷却水管的内径进行极其精确的控制。内径必须控制在  $\pm 1\%$  以内的精度。进行大面积基板的有机膜成膜时的基板的大小为 1m、2m、~，或 5m 以上。因此，基板平台变得非常大。难以对长细管的内径进行精密控制。即使在该情况下，所有的冷却水管中流动的冷却水量必须相同。稍微进入乱流域的区域的冷却水的压降  $Pd$  将流量设为一定时，冷却水管的内径  $D$  对于长度  $L$  具有以下的依存关系。

$$[0145] \quad Pd \propto L/D^{\alpha}$$

[0146] 在乱流域中，

$$[0147] \quad Pd \propto L/D^{\beta}$$

[0148] 所以，内径的不均，分别被  $\alpha$  次方， $\beta$  次方与压降的变动相联，反映到流量的变动上。在此  $\alpha = 2$ 、 $\beta = 1.25$  左右。为了解决该问题，如图 29 所示，也可以在各冷却水管 59 的入口部或出口部上，设置比长度  $L1$  的冷却水管内径  $d1$  细的内径  $d2$  的、长度极短仅为  $L2$  的细管部。

[0149] 将该长度为  $L_2$  的短细管部的内径做成  $\pm 0.3\%$  以下的精度。全体的压降  $P_t$  为冷却水管部分的压降  $P_{t1}$  和细管部分的压降  $P_{t2}$  之和。

[0150]  $P_t \propto L_1/D_1^a + L_2/D_2^b$

[0151] 如果将细管部的压降  $L_2/D_2^b$  设为比冷却水管部分的压降  $L_1/D_1^a$  大, 压降的不均变成仅由细管部的内径精度决定, 全部的冷却水管的冷却水量可以相同。极短长度的细管的内径也可以控制在例如  $\pm 0.1\%$  左右。

[0152] 图 30 中所示为基板变大, 基板平台 50A 变大为 2m、5m 的情况。这种情况, 流经冷却水管内部的冷却水的基板平台通过时间变长, 如图 28 所示基板平台 50 的左右的温度产生差异。此时如图 30 所示的冷却水管那样, 将冷却水的流向设为一根根交互地向右方向、左方向和反方向流动的话, 可以提高基板整面的温度的均匀性。以上对使基板表面的温度保持均匀的技术进行了详细的说明。由此可以完全地控制由于基板表面温度的不均导致的有机膜厚度的不均。

[0153] 其次, 对有机膜成膜方法进行说明。图 26 中有机物分子吹出装置 35 由直到最高的温度也不使前述的有机物分子分解、离解的碳、SiC 等构成。作为原料的有机 EL 材料或者有机物, 在  $100^\circ\text{C} \sim 220^\circ\text{C}$  左右的温度的高纯度  $\text{N}_2$  气氛中吸附、吸收的水分及氧气被除去后, 被配置在有机物分子吹出装置 35 内安装的蒸发皿 36 上。蒸发皿 36 上安装有加热器, 升高温度而使有机 EL 或各种有机物的分子蒸发。为了使从蒸发皿 36 蒸发的有机物分子不产生吸附, 包围蒸发皿 36 的有机物分子吹出装置 35 的壁面及吹出板的温度, 被设定为高于蒸发皿 36 的温度。通常设为高出  $20^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 。例如, 原料为  $\text{Alq}_3$ , 壁面或吹出板的构成材料为碳时, 原料的分解、离解温度为  $422^\circ\text{C}$ , 所以蒸发皿的温度为  $370^\circ\text{C} \sim 390^\circ\text{C}$ , 外周部 (壁面或吹出板) 的温度为  $400^\circ\text{C} \sim 410^\circ\text{C}$ 。

[0154] 蒸发的有机物分子, 被关闭在有机物分子吹出装置 35 (图 26) 内部。如图 31 所示, 与基板 61 相对的有机物分子吹出板 63 为多孔质材料, 或者形成淋浴盘构造。当然原材料为有机物分子的分解、离解温度高的材料。将蒸发皿 36 (图 26) 的热容量设小, 例如将温度设为可以在  $270^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$  (不使有机物分子蒸发的状态) 和  $370^\circ\text{C} \sim 390^\circ\text{C}$  (使有机物分子蒸发的状态) 之间短时间变化。外周部的温度被保持一定。在非成膜时, 将图 26 所示的蒸发皿 36 的温度定为非蒸发状态, 将阀 11、12 设为关闭状态, 阀 15 设为开启状态, 通过从腔 31 的上部流入的 Ar 或  $\text{N}_2$  等的气体流量  $F_{ch}$  (cc/min) 使腔内压力保持在  $1 \sim 10\text{Torr}$  的粘性流域。成膜时, 将蒸发皿温度设为有机物蒸发状态 (高温), 关闭阀 15, 开启阀 11、12 而关闭阀 20, 将  $F_{ch}$  设为零, 并且开启阀 19 向有机物分子吹出装置 35 内供给  $100\text{cc}/\text{min} \sim 1\text{L}/\text{min}$  左右的惰性气体, 流经吹出板 (多孔质板或淋浴盘) 34, 向基板 32 吹出气体。

[0155] 在吹出的气体中含有蒸发的有机物分子, 在被控制在室温附近的温度下基板表面吸附有机物分子。在大面积基板的情况下, 为了正确地形成气体的流型 (flow pattern), 最好采用比质量数 40 的 Ar 质量重的气体。优选是质量数 80 的 Kr 或质量数 131 的 Xe, 特别是氙。当然也可以采用 Ar 和 Kr 或者 Ar 和 Xe 的各自的混合气体。有机物分子吹出用气体, 在流入有机物分子吹出装置 35 内之前, 通过加热装置被升温到与蒸发皿 36 相同的温度。这是为了不引发蒸发皿 36 的温度变动。有机膜成膜时的腔 31 内的压力, 被设定为从数 mTorr 到  $0.1\text{mTorr}$  以下程度的迁移流域。气体分子的平均自由行程为数 mm 到数十 cm 的范围。

[0156] 在基板表面上形成规定膜厚的有机膜的阶段, 停止有机物分子吹出用气体, 使蒸

发皿的温度降低到非成膜状态的温度。成膜结束,并且关闭阀 11、12,开启阀 15,开启阀 20 流入 Ar、N<sub>2</sub> 等气体,将腔内压力设为 1 ~ 10Torr 左右。为了取得有机物吹出装置内和腔的压力的平衡,有效的是向有机物吹出装置内流入少量的气体。

[0157] 在一般的基板传送系统中,元件被形成的面即基板表面被朝上传送。使基板表面朝上、被平行流动水平传送的大面积基板向图 26 那样向下回转需要复杂的系统。如果基板表面朝上或者将基板垂直立起的话,其系统相对简易。

[0158] 图 32 所示为基板 65 朝向上方、被配置在平台 64 上并与吹出板 66 相对的情况的构造。另外,图 33 所示为被大致垂直立起的基板 71 被配置在平台 72 上并与吹出板 73 相对,在吹出板 73 的背侧配备蒸发皿 74 的构造下,进行有机物成膜的成膜装置的剖面图。由于在任何一种情况下除了基板表面朝向的不同,都可以获得与图 26 的基板朝向下方的装置具有同样的构成和作用效果。因此省略其详细说明。

[0159] 另外,即使是上述的单色的有机 EL 层,也有进行复数层成膜的需要。为了像这样连续地进行多层的成膜,在同一的腔(减压容器)的内部配置如图 26 所示的多个横向整队排列的有机物吹出装置,将其上(图 32 的情况为其下,图 33 的情况为其侧)设为能够与基板排列的方向平行移动。而且,在第一的有机物吹出装置之上(还有下方或者侧方)使基板停止、使第一有机物气体从第一有机物吹出装置吹出,在基板上成膜第一有机物层,接着将基板自动传送到第一有机物吹出装置相邻的第二有机物吹出装置的上方(还有下方或者侧方)为止后使之停止,从第二有机物吹出装置吹出第二有机物气体而在基板上成膜第二有机物层。以下采用同样的方法,可以在同一腔内连续形成复数的有机物层。

[0160] (实施例 2)

[0161] 如果使分子量具有数百到 1000 左右重量的有机物分子包含到 Xe 或 Kr 等重基底气中照射到基板,由于气体流动准确地到达基板表面,所以更为优选。在室温附近变为固体的有机物分子吸附到基板表面上,只有 Xe 气体或 Kr 气体被排气泵排出到外部。Xe 或 Kr 与通常工业用的 Ar 或 N<sub>2</sub> 相比,为极其昂贵的气体。优选将 Xe 或 Kr 的回收循环系统设置在粗抽泵的后面。

[0162] 图 34 所示为回收、循环 Xe 气体或 Kr 气体的系统。在图 34 中,通过腔 75 和阀连接的涡轮分子泵 77 和粗抽泵 78 相连接,涡轮分子泵 77 及粗抽泵 78 接收 Ar 或 N<sub>2</sub>,通过向回收装置 79 排气对 Xe 气体或 Kr 气体进行回收。

[0163] 为了使 Xe 气体或 Kr 气体的回收效率分别达到 99.99% 以上,或者 99.9% 以上,必须将涡轮分子泵 77、粗抽泵 78 的净化气体设为与 Xe 气体或 Kr 气体的流量的相同程度以下。当然必须防止用于泵轴承等的润滑油的蒸发成分混入。

[0164] 图 35 和图 36 分别表示 Kr 和 Xe 各自的循环供给装置的构成。在图 35 中,包括补充用 Kr 储气罐 81、低压原料罐 82、隔膜压缩机 83、高压原料罐 84、GL1(Kr 吸附筒)85、GL1 制品罐 86、GL2(N<sub>2</sub> 吸附筒)87 以及 GL2 制品罐 88。同样,在图 36 中包括补充用 Xe 储气罐 81A、低压原料罐 82A、隔膜压缩机 83A、高压原料罐 84A、GL1(Xe 吸附筒)85A、GL1 制品罐 86A、GL2(N<sub>2</sub> 吸附筒)87A 以及 GL2 制品罐 88A。

[0165] 另外,图 37 及图 38 分别表示 Ar 和 Kr、Ar 和 Xe 各自的混合气体的循环供给装置的构成。图 37 中包括补充用 Kr 储气罐 91、Ar 缓冲箱 92、低压原料罐 93、隔膜压缩机 94、高压原料罐 95、GL1-1(Kr 吸附筒)96、GL1-2(Kr 吸附筒)97、(Kr+Ar) 缓冲箱 98 及 (Kr+Ar)

制品罐 99。同样,图 38 中包括补充用 Xe 储气罐 91A、Ar 缓冲箱 92A、低压原料罐 93A、隔膜压缩机 94A、高压原料罐 95A、GL1-1 (Xe 吸附筒) 96A、GL1-2 (Xe 吸附筒) 97A、(Xe+Ar) 缓冲箱 98A 及 (Xe+Ar) 制品罐 99A。

[0166] 在吸附筒内都具有用于吸收稀有气体成分或氮等不纯物的吸收剂,通过使吸附筒内的压力产生变化,反复进行吸附、脱离而对 Xe 或 Kr 进行分离、提炼。

[0167] (实施例 3)

[0168] 通过去除有机 EL 薄膜的有机物污染,可以提高有机 EL 元件的寿命及辉度特性,但是清洗后,通过使用将玻璃基板传送到成膜装置时不给基板表面造成有机物污染的传送装置,可以进一步提高其寿命和辉度特性。在这样的玻璃基板的传送中,优选为通过如图 39 例示的由使用了多孔质陶瓷的清洁干燥的气体上浮装置对基板进行向上或向下的传送。如实施例 1 所例示的那样,在成膜装置中的基板表面(成膜材料的堆积面)朝上的情况,气体上浮传送时的基板面向上,在成膜装置中的基板表面朝下的情况,气体上浮传送时的基板面向上,在成膜装置中的基板被大致垂直立起的状态下,进行气体上浮传送时,基板面适宜于向上乃至向下。

[0169] 图 39A 及图 39B 所示为用使用了干洁空气的气体上浮传送系统响成膜基板传送基板的例子。在图 39A 及图 39B 中包括外壳 111、软 X 线除电装置 112、软 X 线 113、驱动轴 114、玻璃基板 115 以及上浮用陶瓷 116。

[0170] 因为基板在不包含水分和有机物的干洁空气气氛中被上浮传送,基板的最表面上根本不会吸附水分或有机物,所以不仅可以进行超高品质的成膜,在使用了多孔质陶瓷进行的气体上浮传送中根本不会带上静电,可以减少元件或者元件周边部分产生的绝缘破坏、断线的问题,能够提高制造的生利率并减少生产成本。

[0171] (实施例 4)

[0172] 参考图 40 对本发明的实施例 4 中的成膜装置进行说明。图 40 所示为本实施例 4 的蒸发装置的一例的剖面图,主要构成为:构成进行成膜处理的处理室 125 的减压容器;通过与减压容器之间进行分隔或保持处理室 125 的气密性的闸阀 124 被与处理室 125 连接的、进行基板的出入的基板导入室 123;被连接到基板导入室 123 的基板导入门 121;减压容器中固定基板 131 的基板支持体 132;通过泵闸阀 126 被分别连接到减压容器及基板导入室 123 上的 1 次泵 127;被连接在 1 次泵 127 的排气一侧上的 2 次泵 130;位于 1 次泵 127 和 2 次泵 130 之间的位置、控制来自 2 次泵 130 的不纯物的逆扩散的泵基底煤气导入机构 128、129;被连接到减压容器的、供给成膜材料 134 或成膜材料前体的成膜材料供给机构 135,此外,由被设置于该减压容器内的设置使成膜材料堆积的基板 131 的基板设置机构、和被与该基板 131 相对设置的将从该成膜材料供给机构 135 供给的成膜材料 134 或者成膜材料前体向基板表面放出的成膜材料放出机构、和存在于各部位的连接部分上保持与外部的气密性的密封垫 122 组成。

[0173] 其中,在本实施例中的成膜装置中,基板导入门 121 和基板导入室 123 之间以及蒸发源室和快门机构之间存在的密封垫 122 为全氟化橡胶制,除此之外的密封垫为 Cu 制。如此,能够尽可能少地使用含有有机物的密封垫,且、即使是含有有机物的密封垫也采用有机物的排放极少的材料,所以能够控制在基板上成膜的有机物薄膜中,吸附从密封垫释放出的不纯物。另外,蒸发源室为  $Al_2O_3$  制,通过研磨处理可以使内面呈大致平坦的状态,所以根

本没有催化性,能够抑制在蒸发源室内部产生的蒸发材料的热分解。

[0174] 使用本蒸发装置,形成有机 EL 层对有机 EL 元件特性进行测量的结果为相同电流下的辉度相对现有(一般的氟橡胶制的密封垫及一般的蒸发源容器)的装置有 30% 的提高,辉度减半寿命变为 2 倍的 10000 小时。因为抑制了从密封垫的有机物排放以及蒸发源容器中的蒸发材料的分解,可以抑制不纯物被夹杂到有机 EL 层中。所以,能够提高辉度及寿命。

[0175] 工业上的利用可能性

[0176] 根据本发明,蒸发的成膜材料因输运气体的流动到达基板表面,所以可以通过气体的流动控制成膜条件,能够将均匀的薄膜堆积到大面积的基板上。本发明的成膜装置,由于彻底地排除了给成膜材料的特性造成坏的影响的有机污染物质、材料分解离解物质的产生,可以堆积高品质的薄膜。通过将本发明的成膜装置及成膜方法用于有机 EL 元件的形成,可以获得高辉度、长寿命、高品质的有机 EL 显示装置。本发明的成膜装置及成膜方法,不仅仅限于有机 EL 的领域,在其它的平板显示装置、半导体装置、其它一般的电子装置中,具有适用于使原料气化后成膜的所有领域的效果。

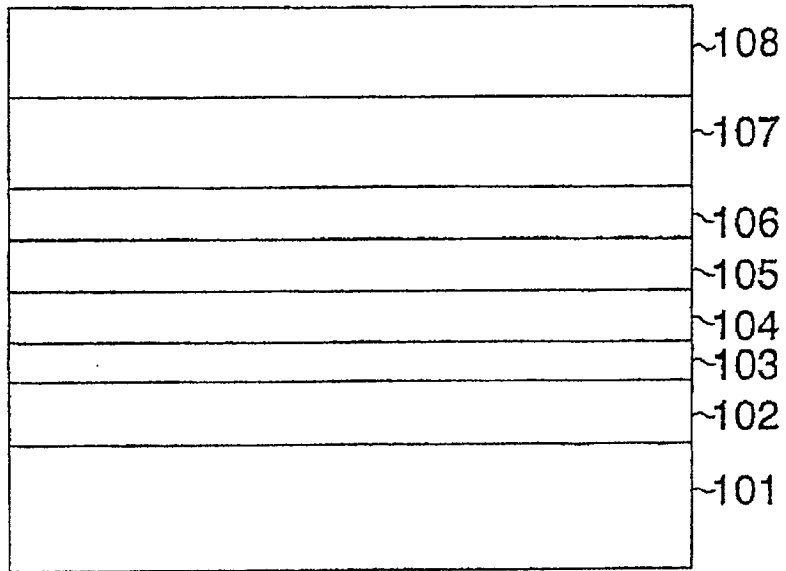


图 1

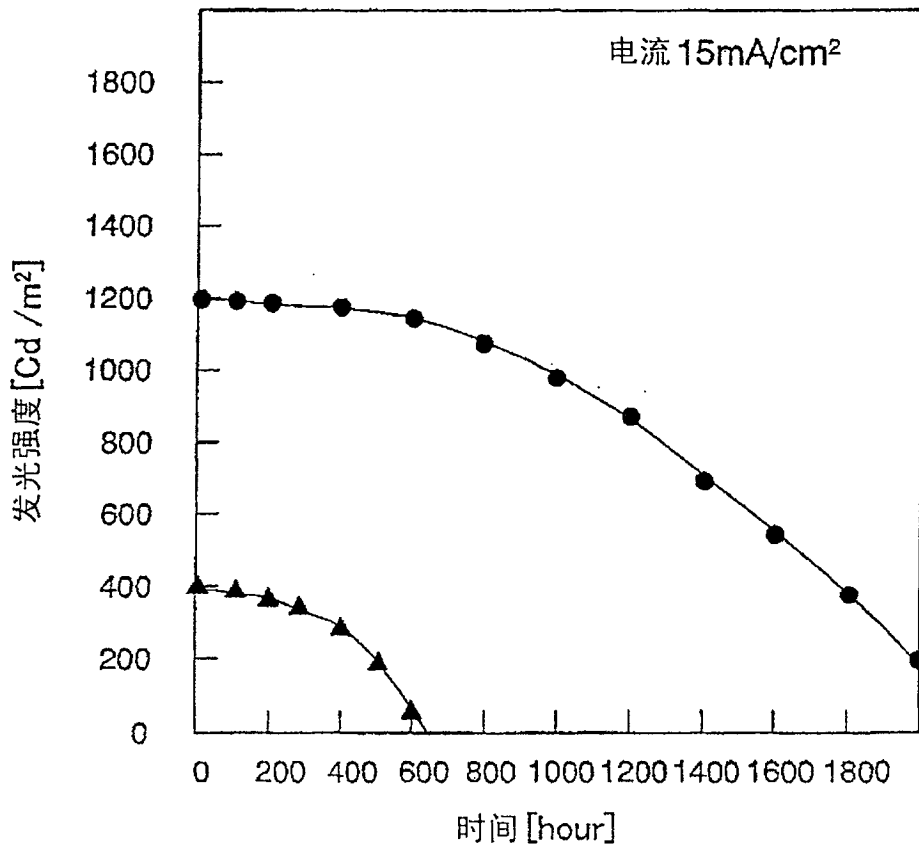


图 2

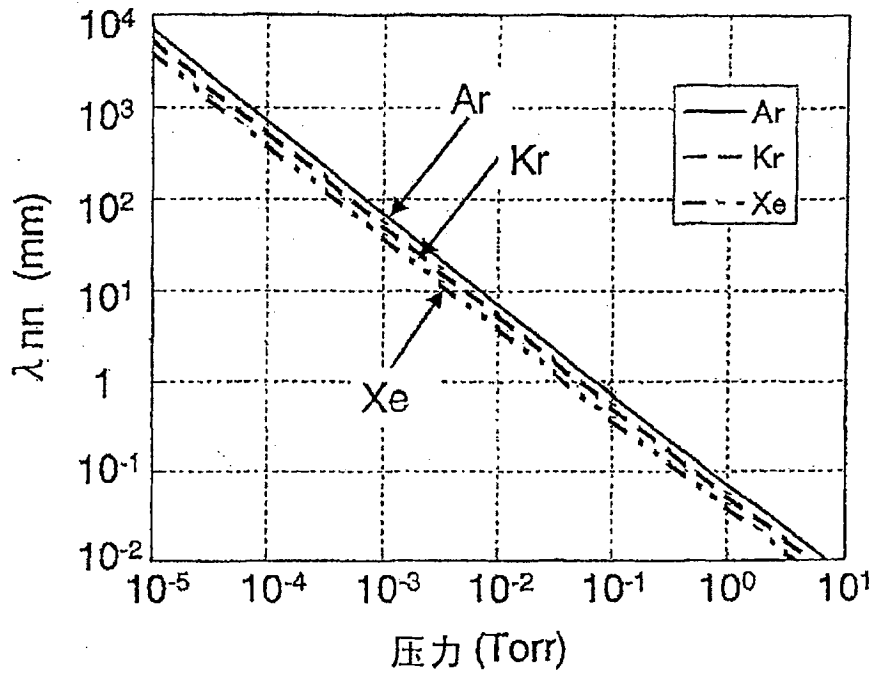


图 3

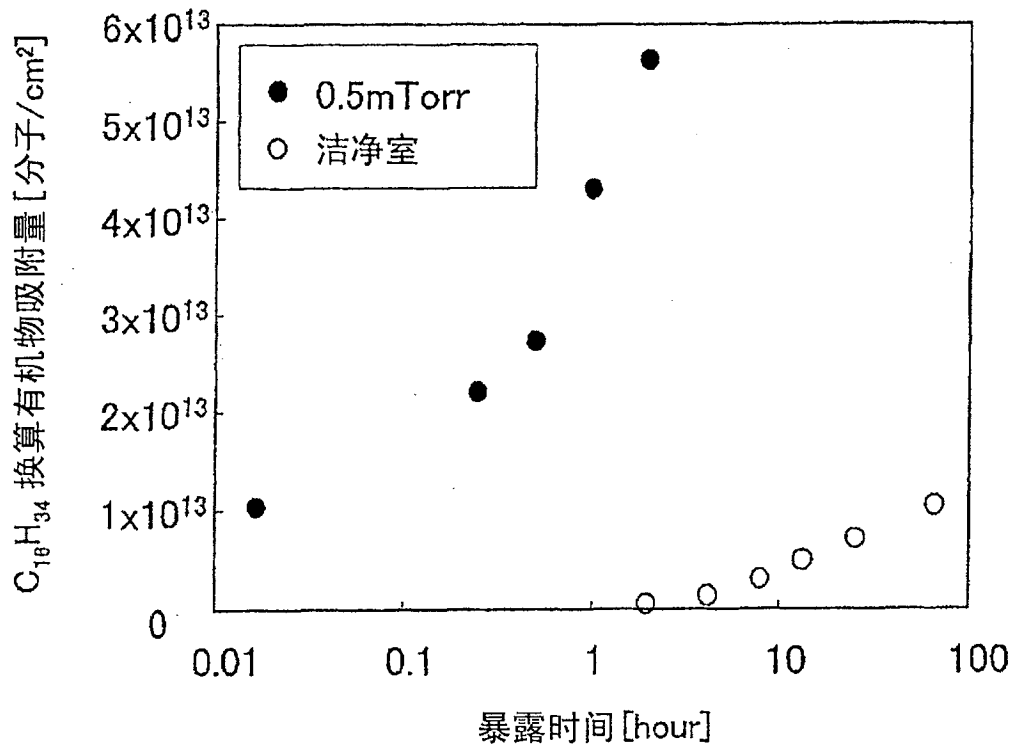


图 4

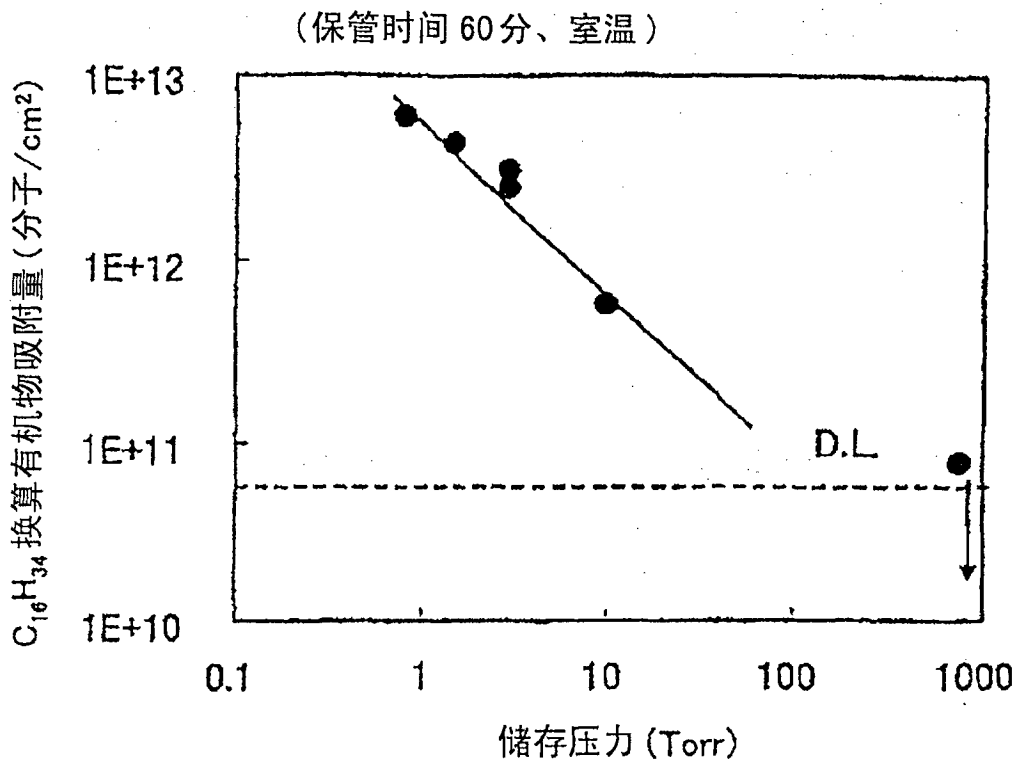


图 5

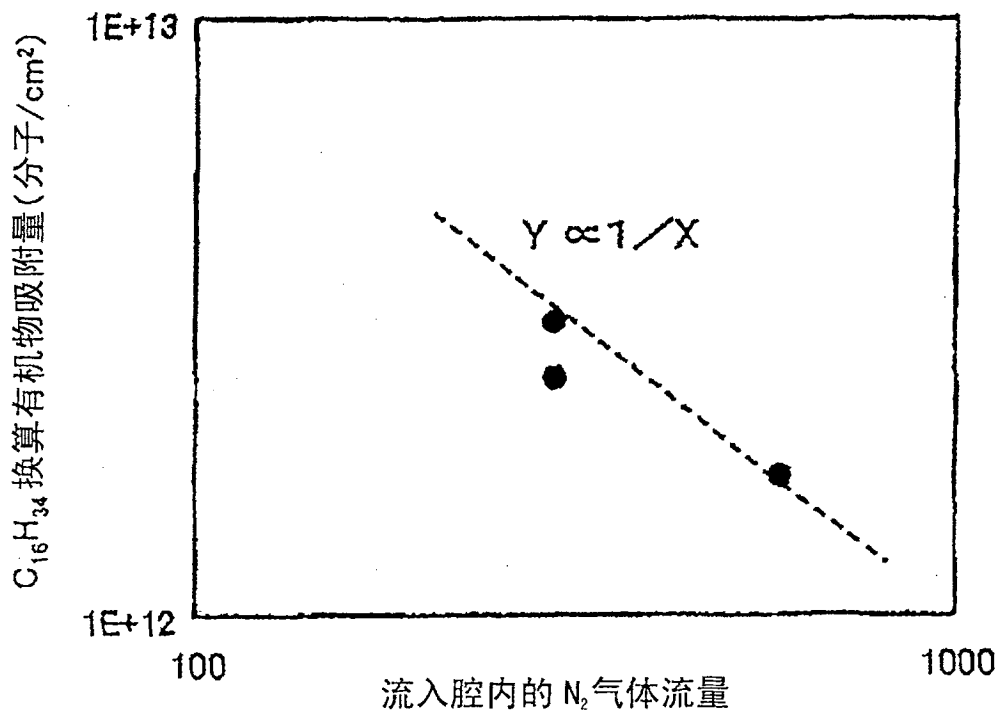


图 6

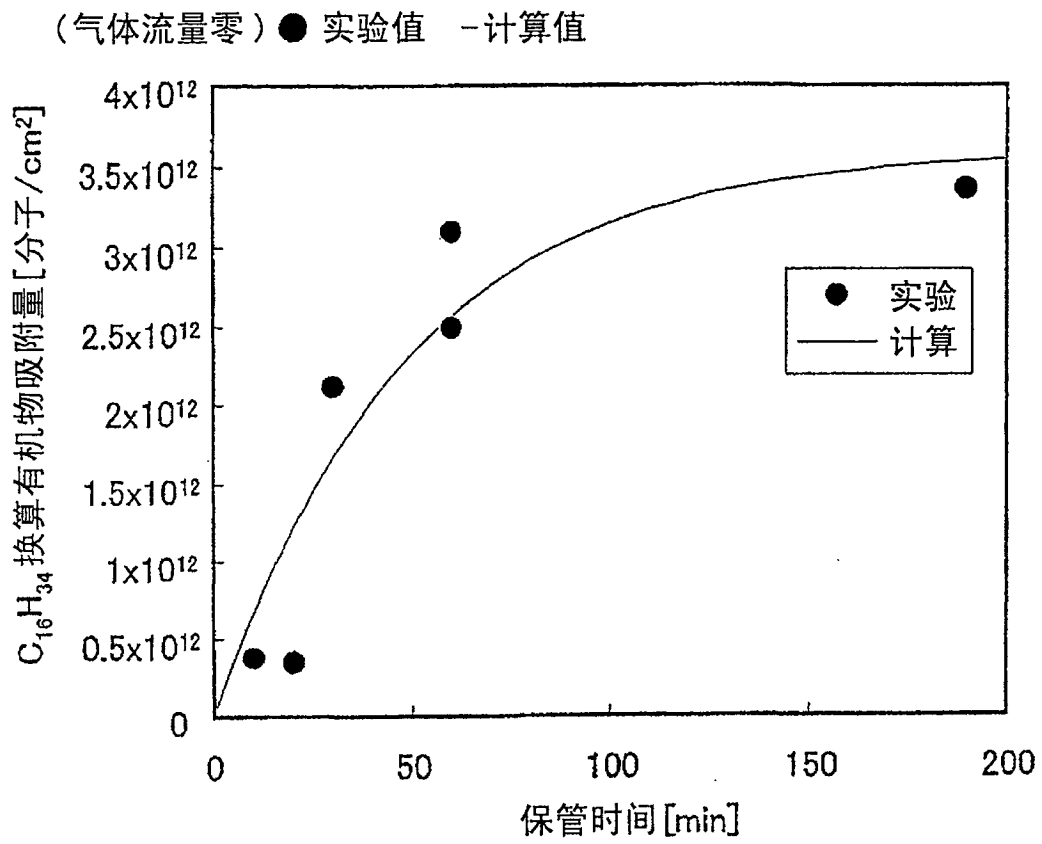


图 7

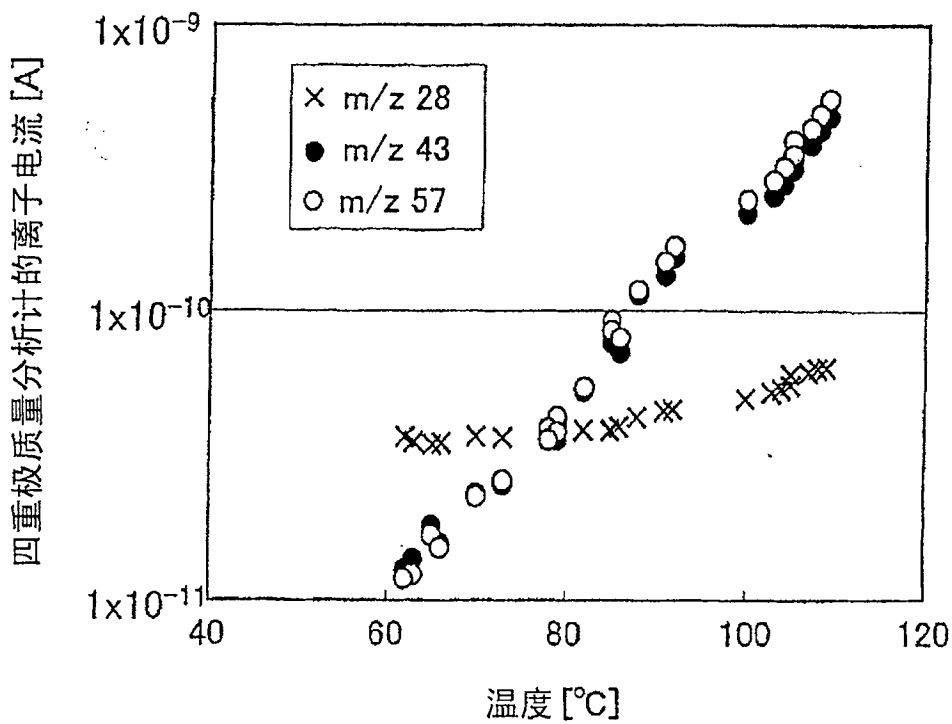


图 8

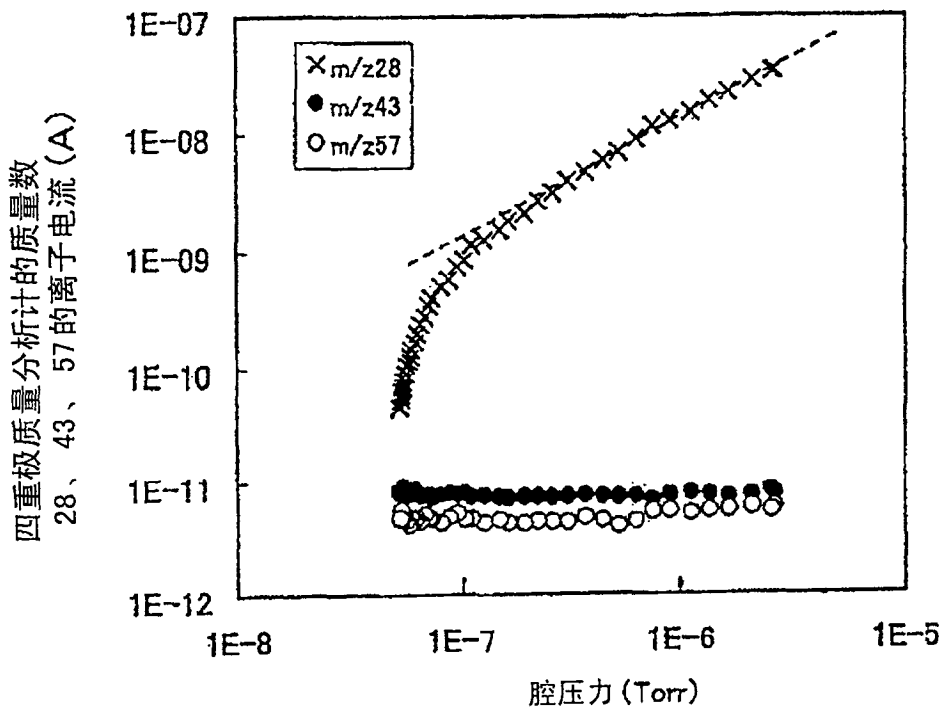


图 9

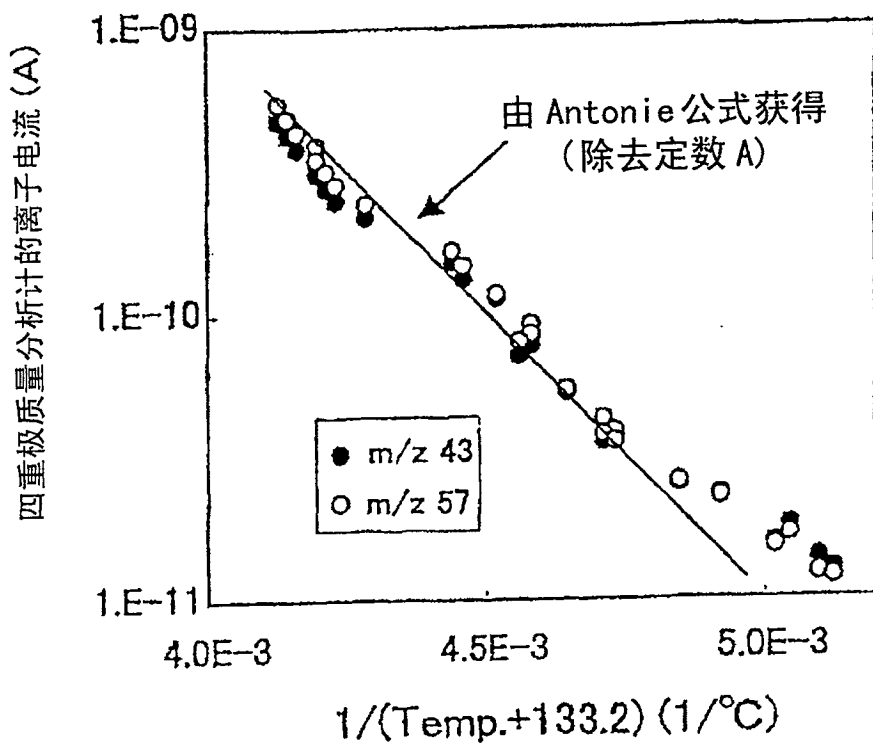


图 10

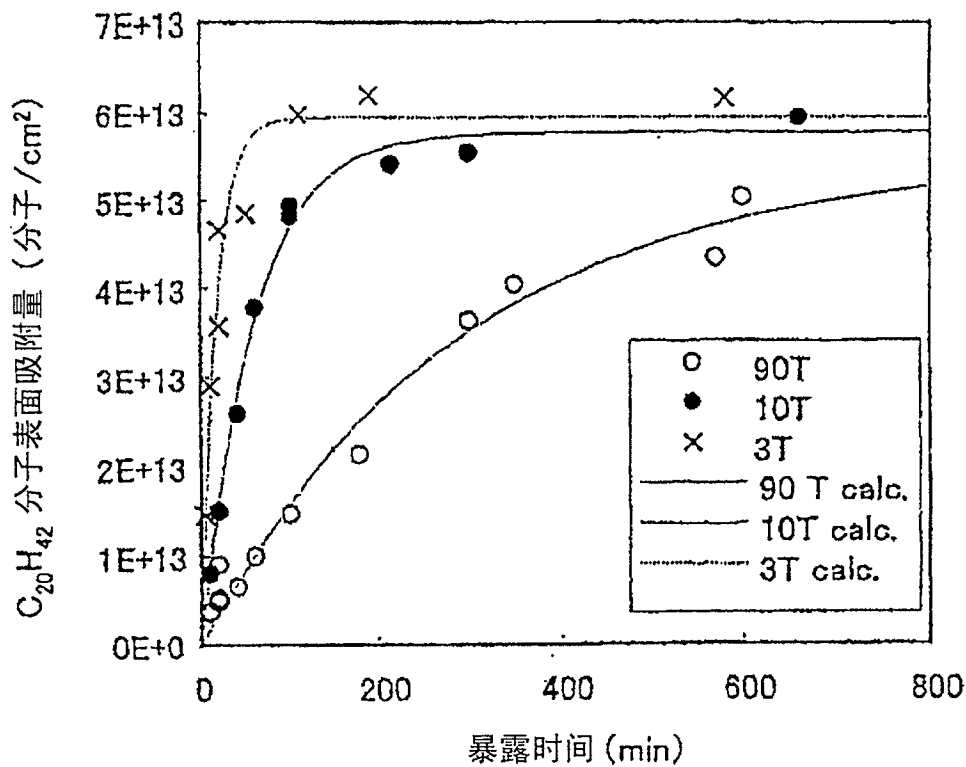


图 11

C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>分子的基板表面平衡吸附量 [分子/cm<sup>2</sup>]

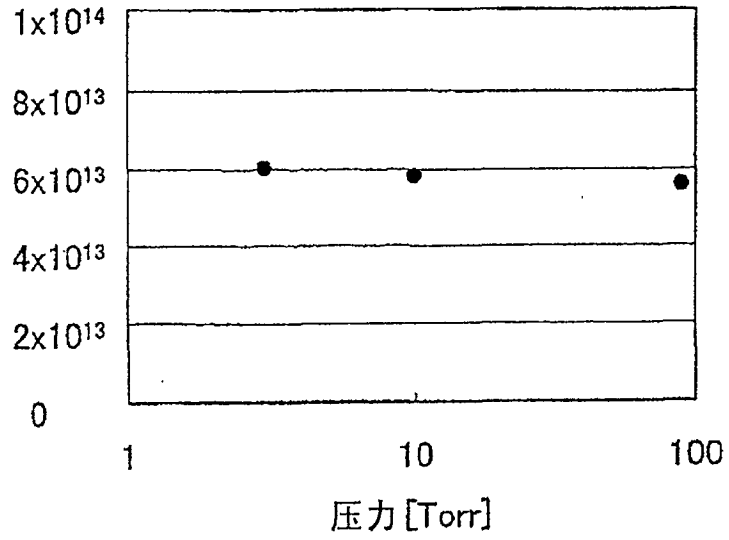


图 12A

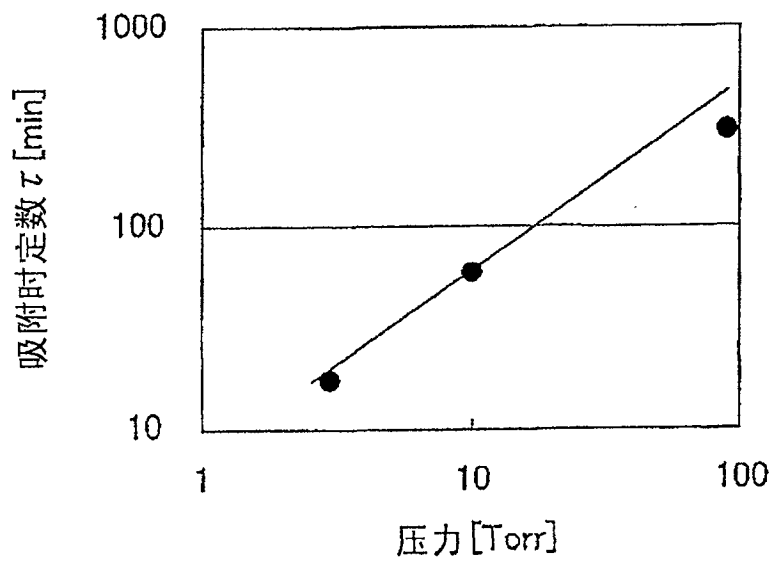


图 12B

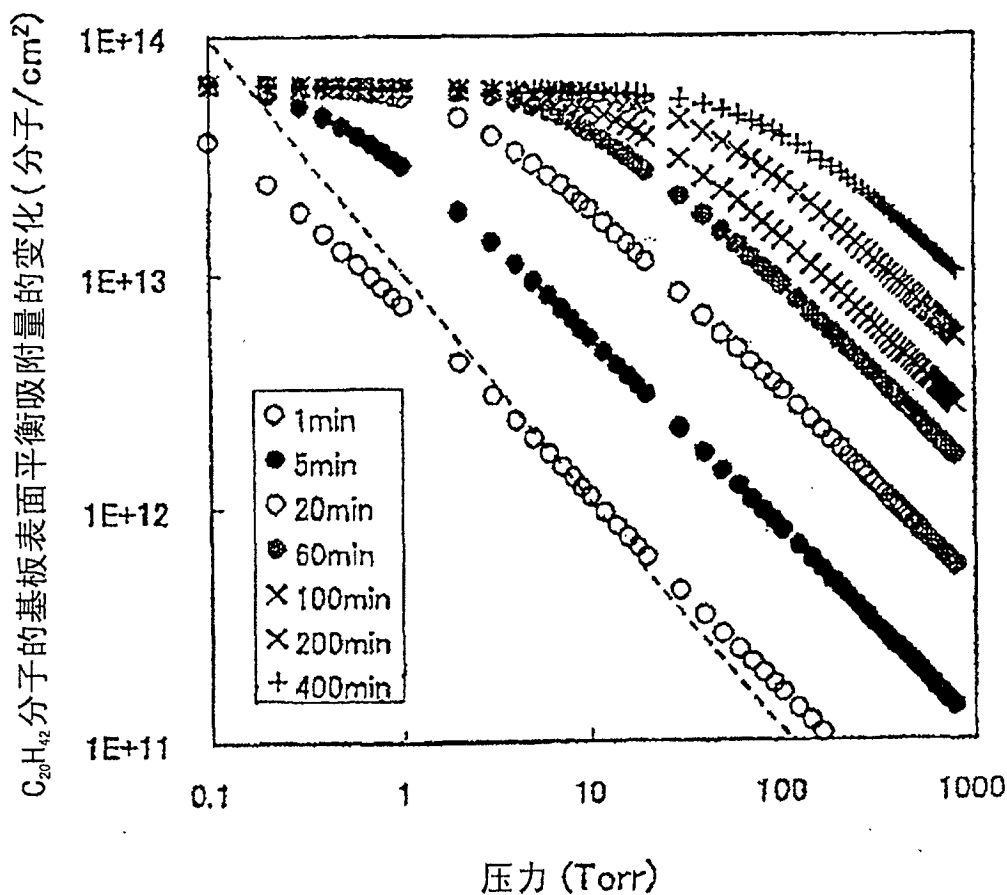


图 13

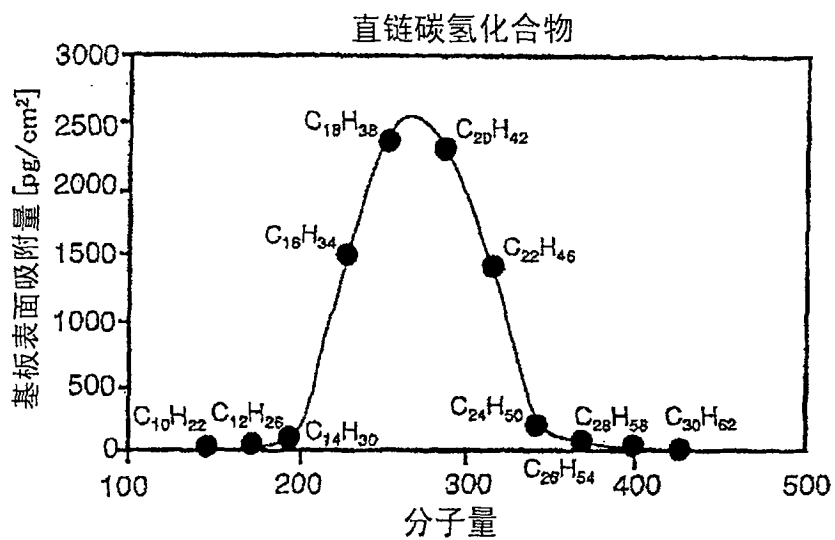


图 14A

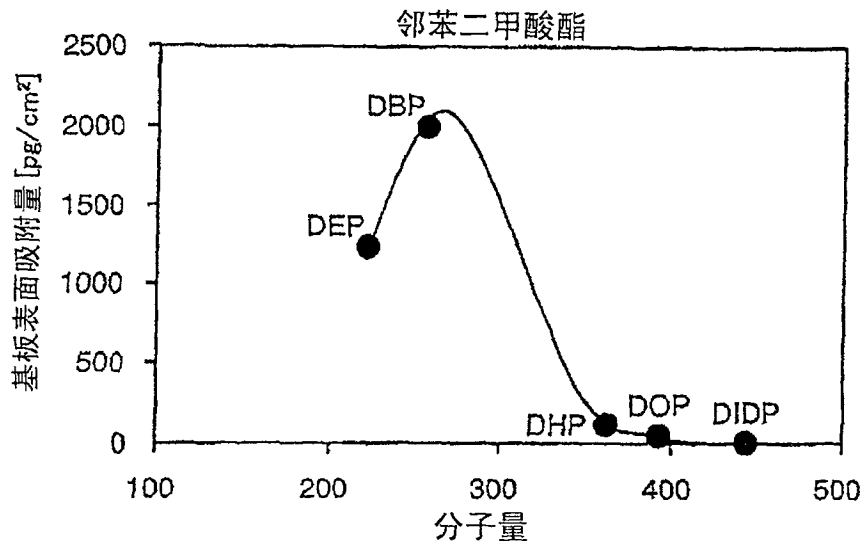


图 14B

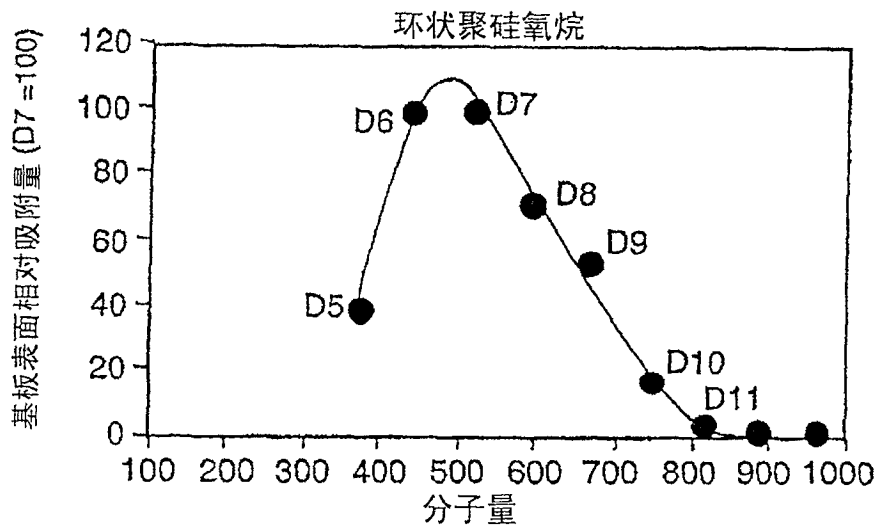


图 14C

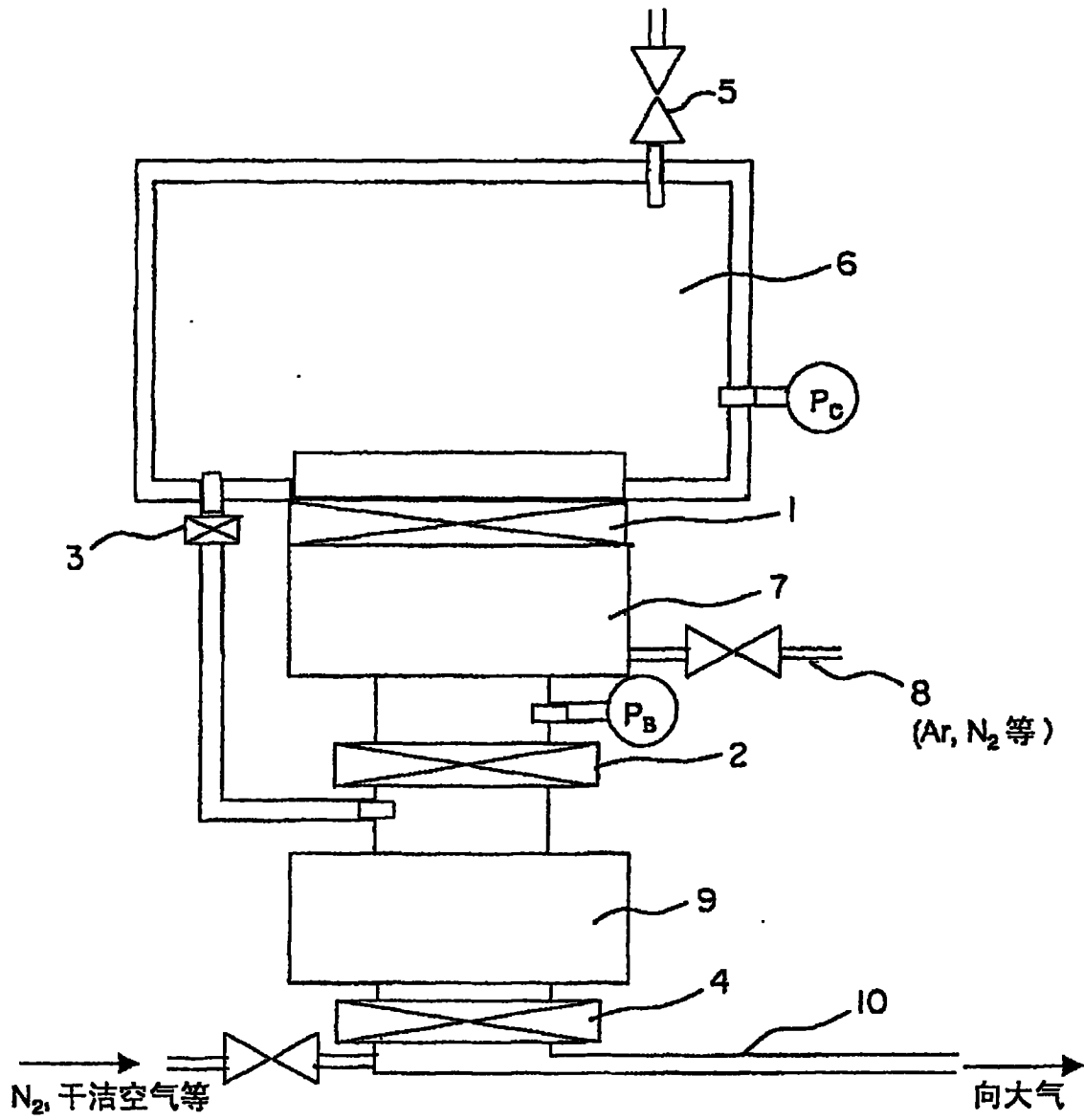


图 15

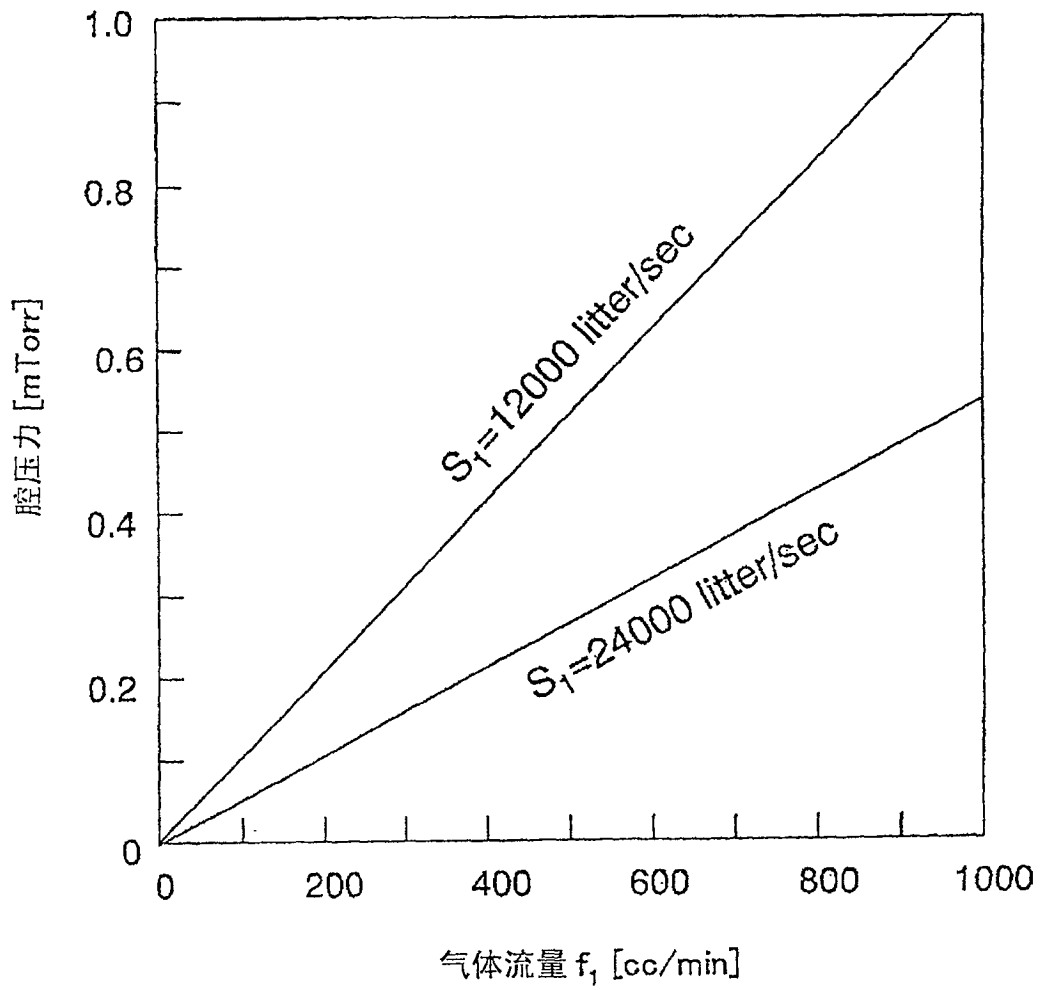


图 16

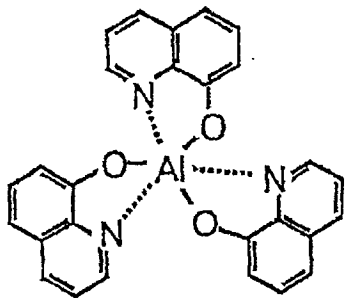
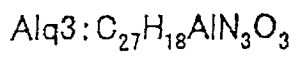


图 17A

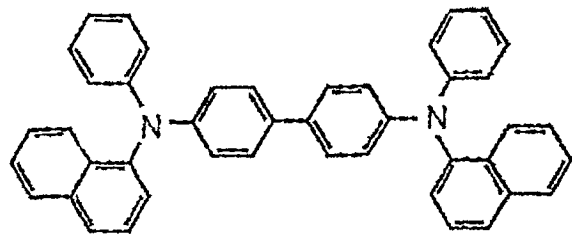
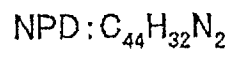


图 17B

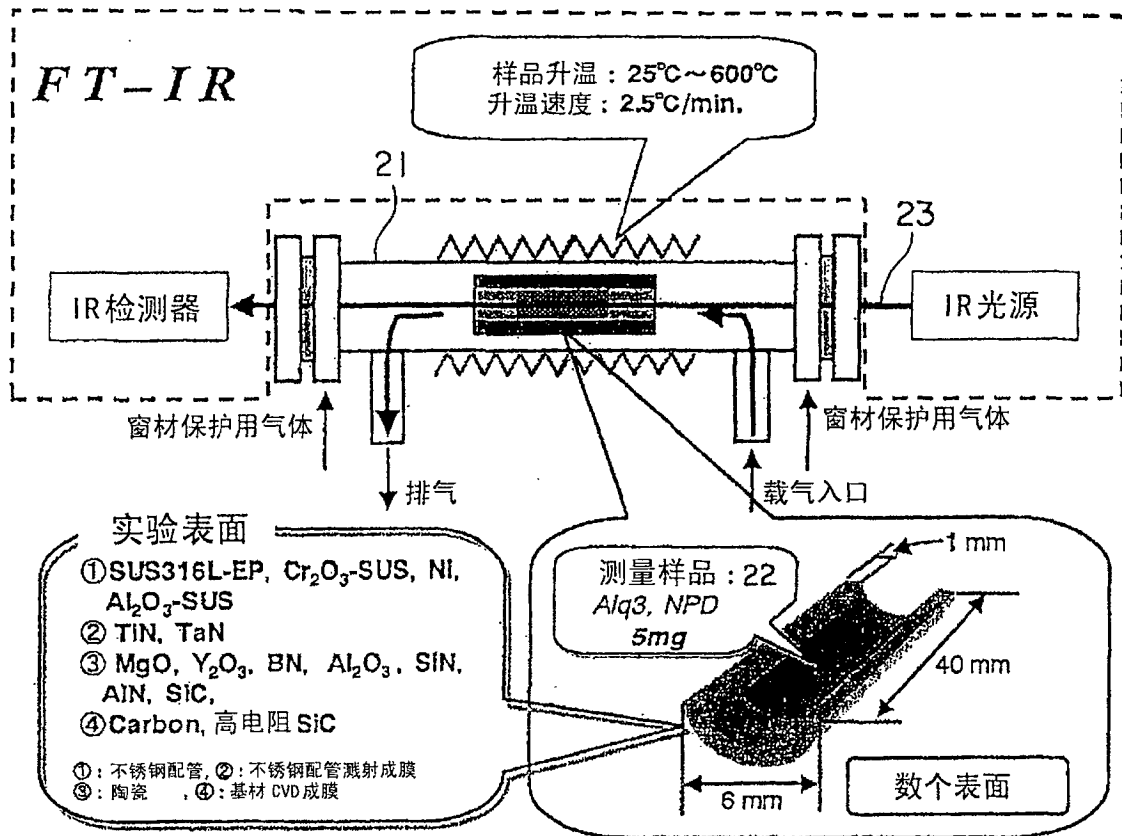


图 18

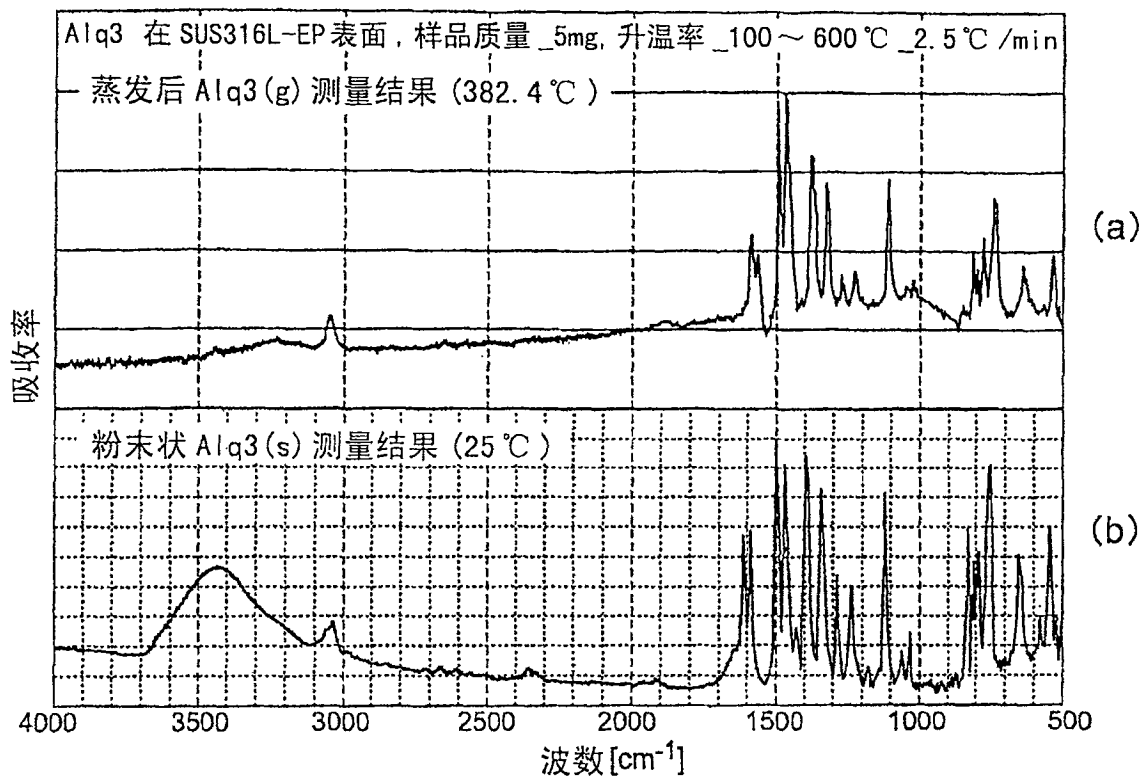


图 19

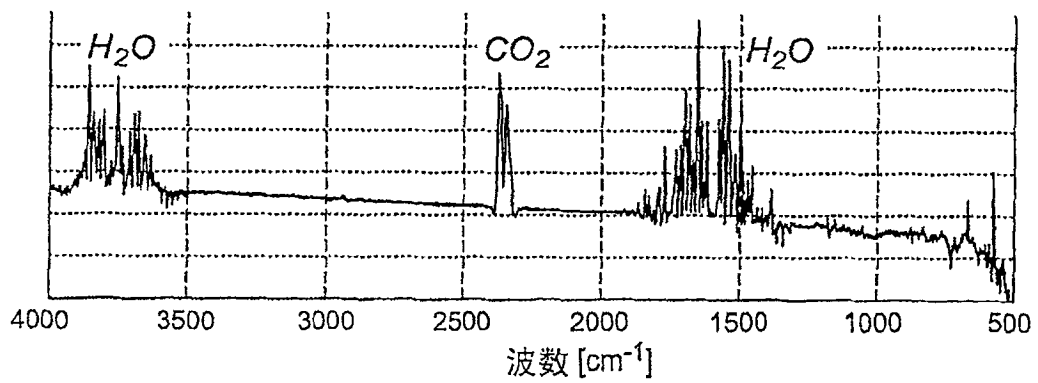


图 20

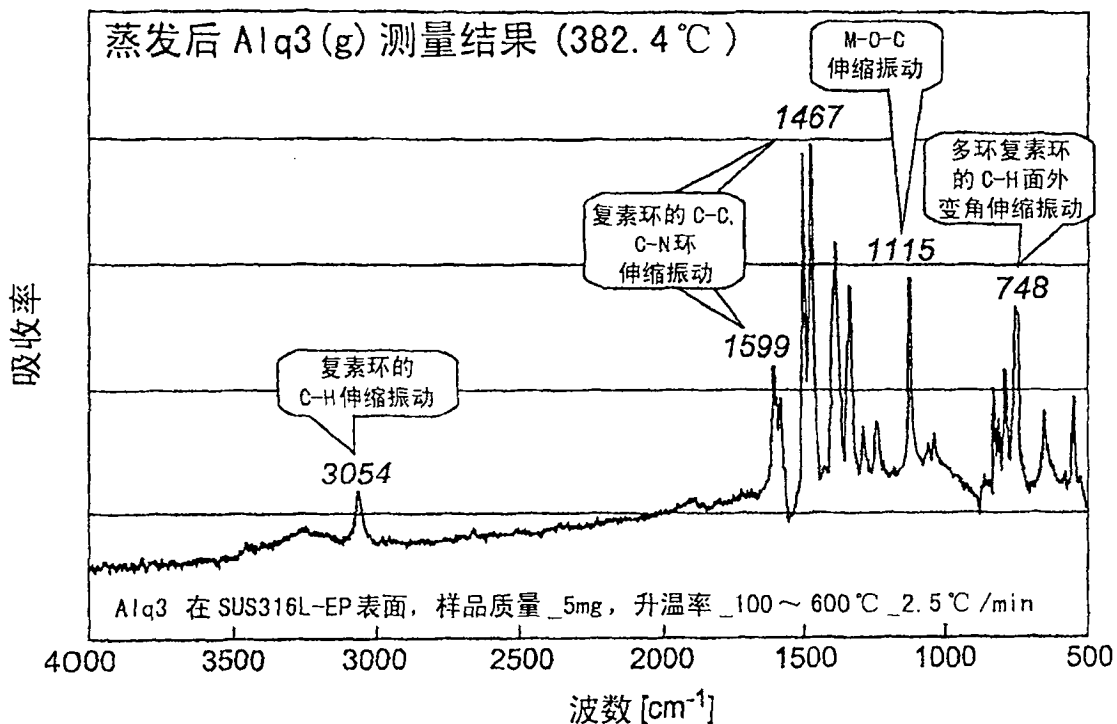


图 21

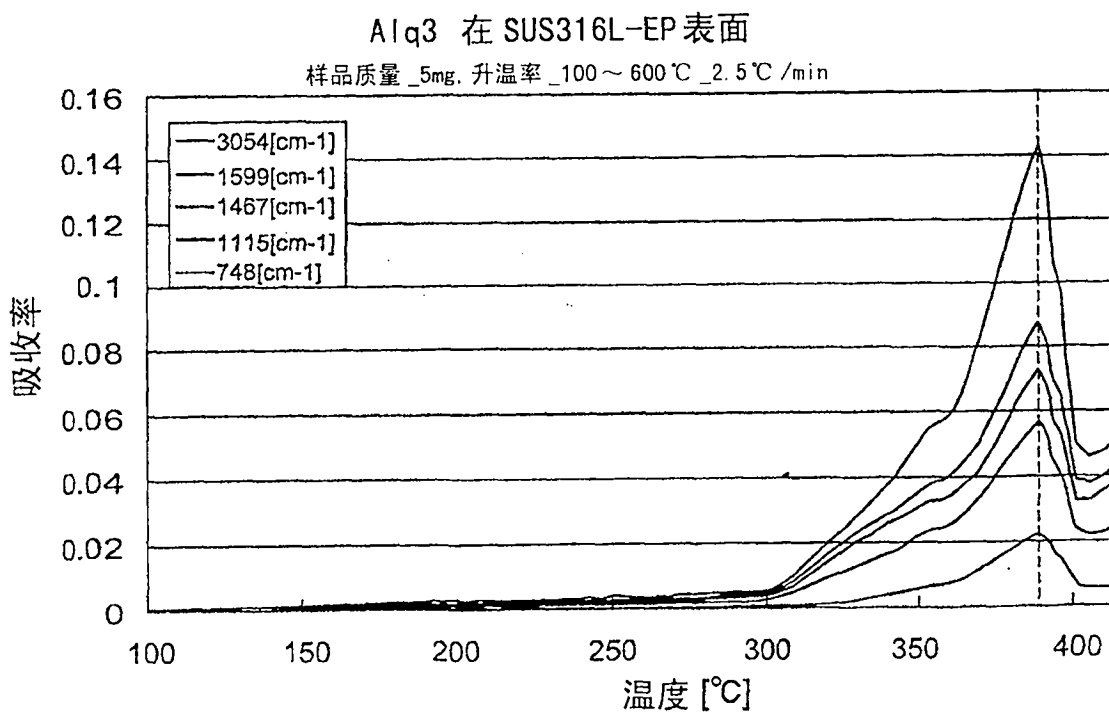


图 22

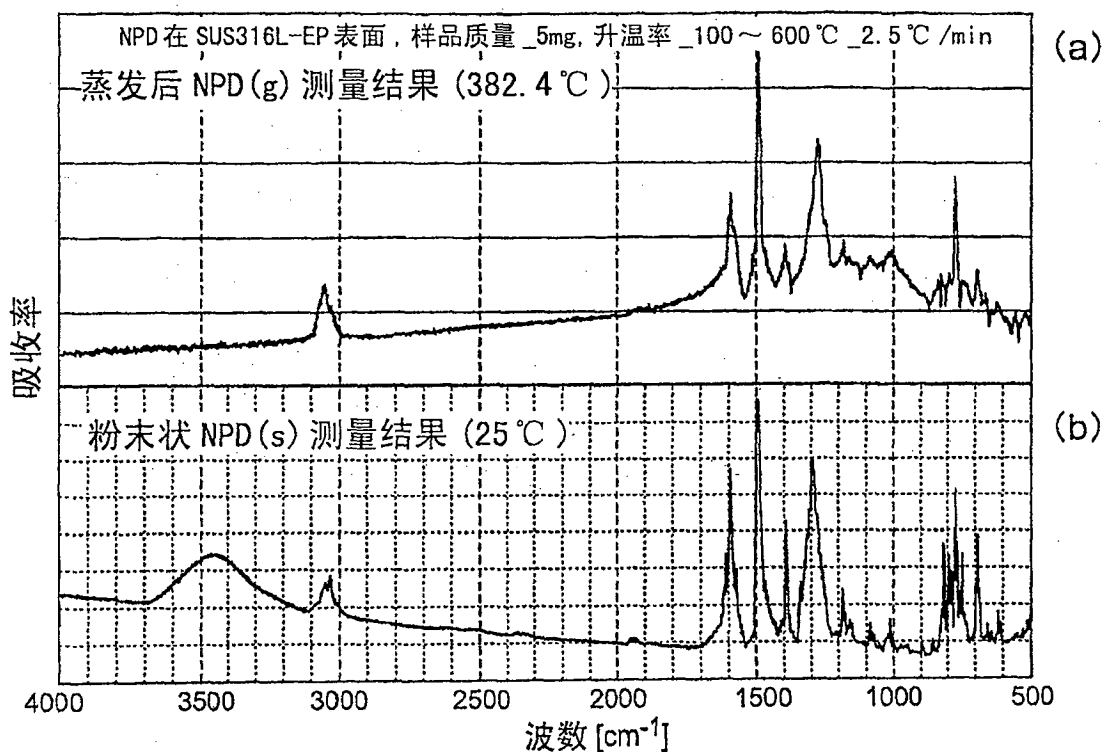


图 23

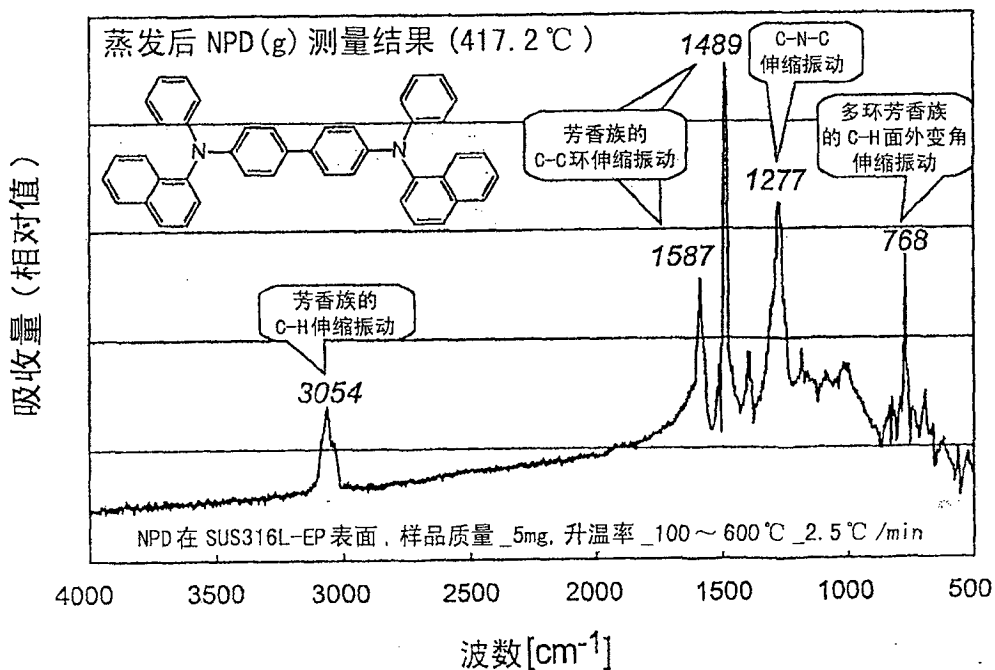


图 24

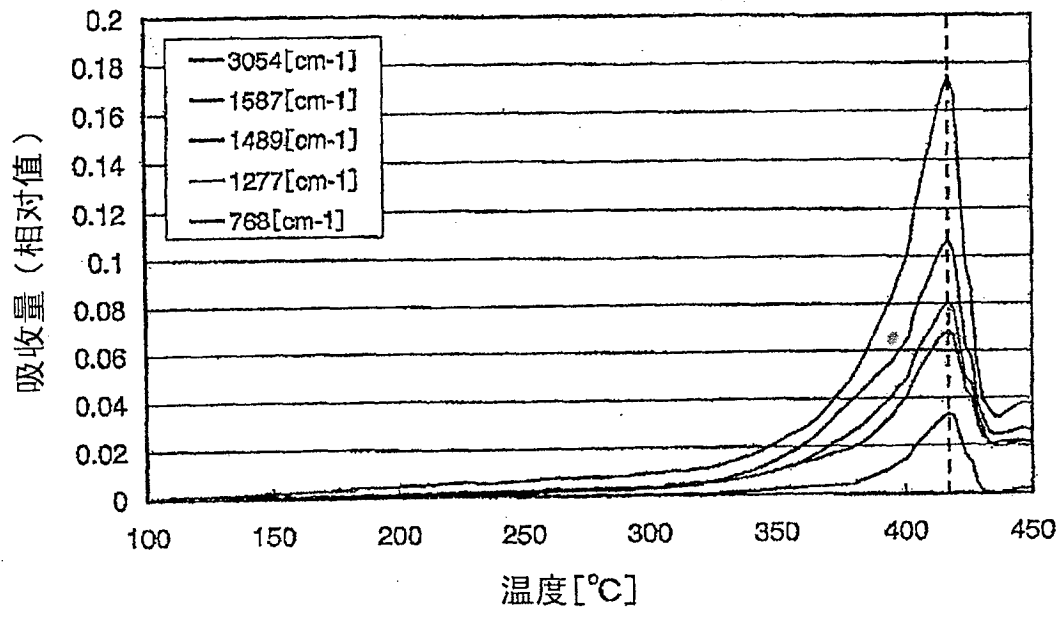


图 25

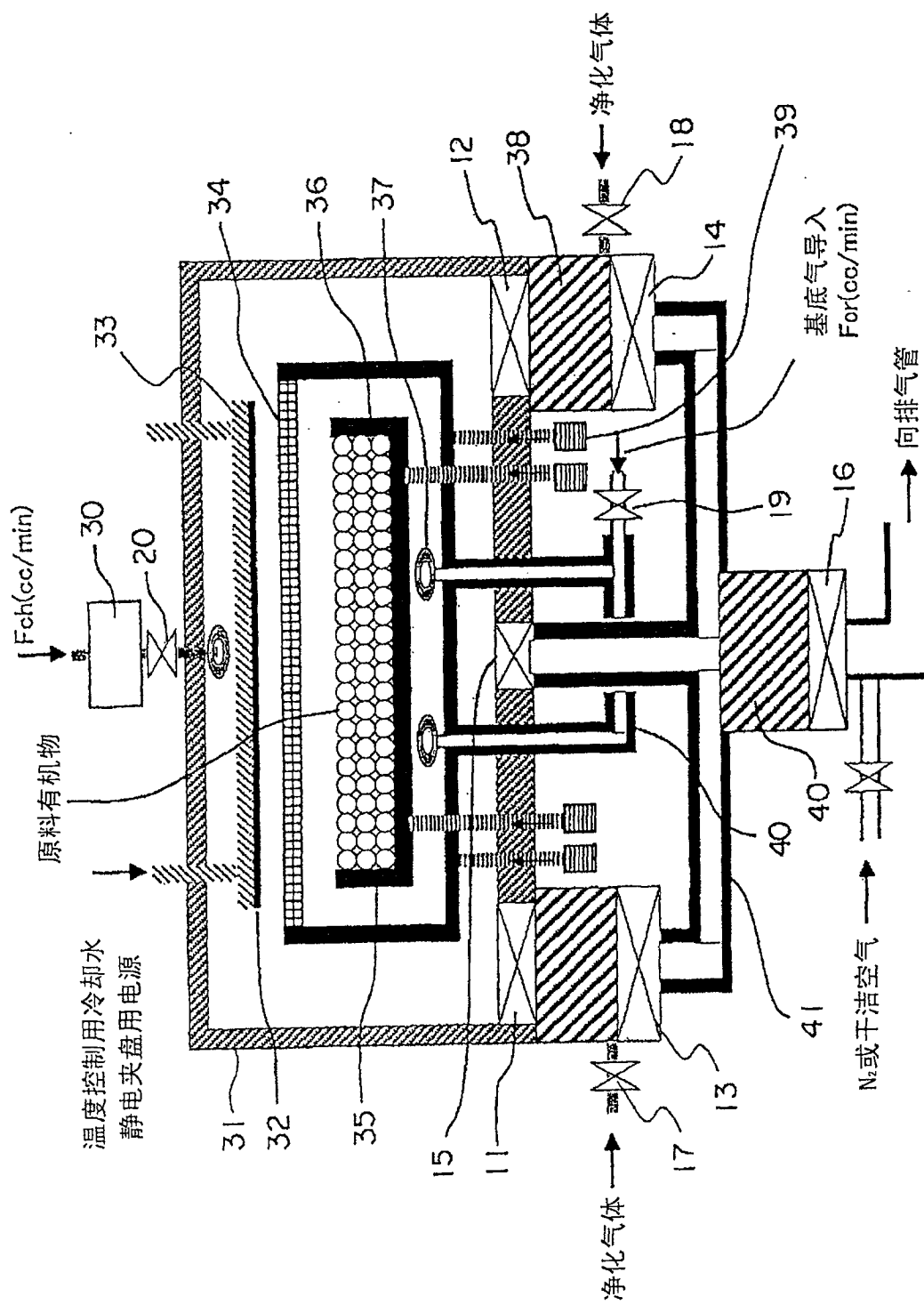


图 26

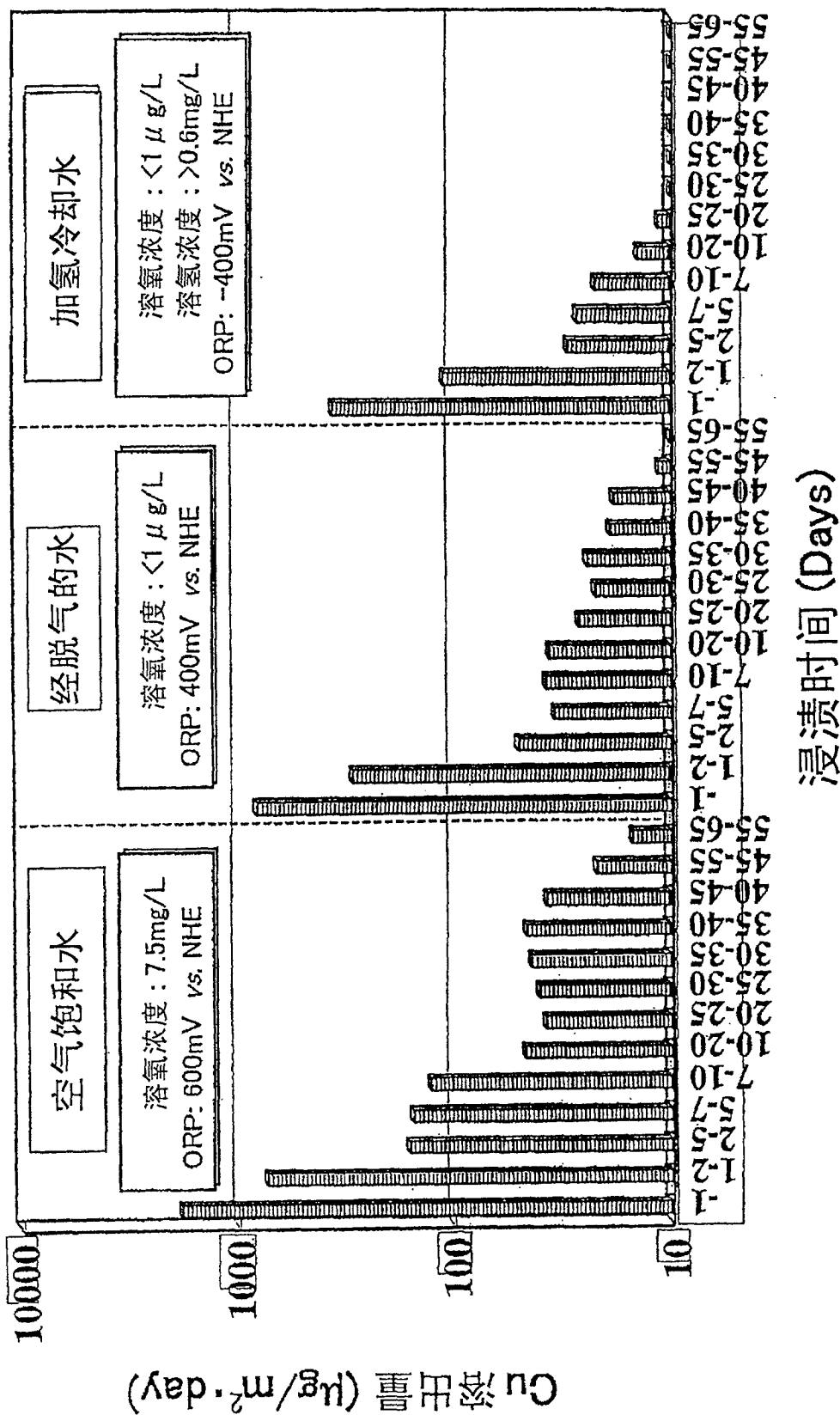


图 27

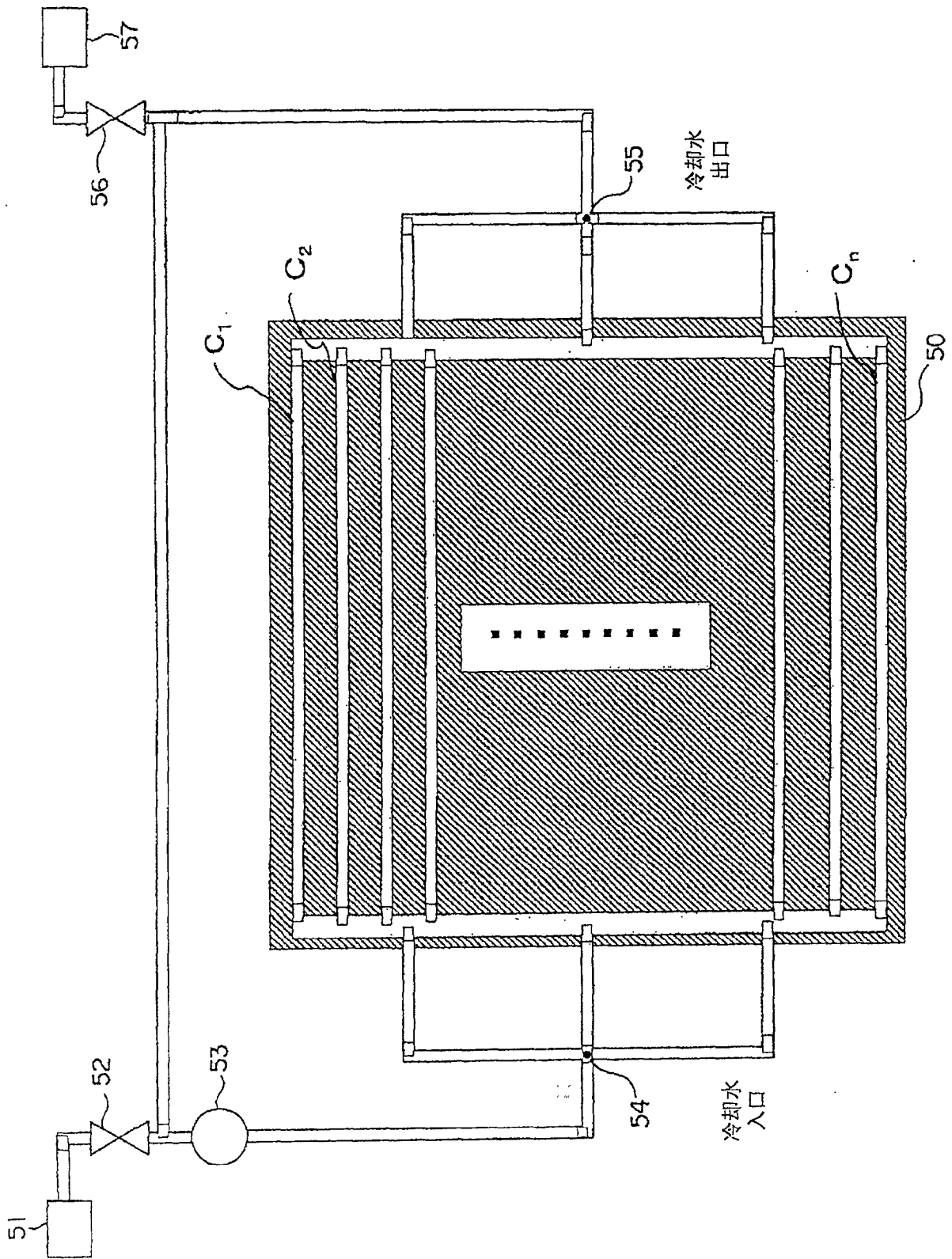


图 28

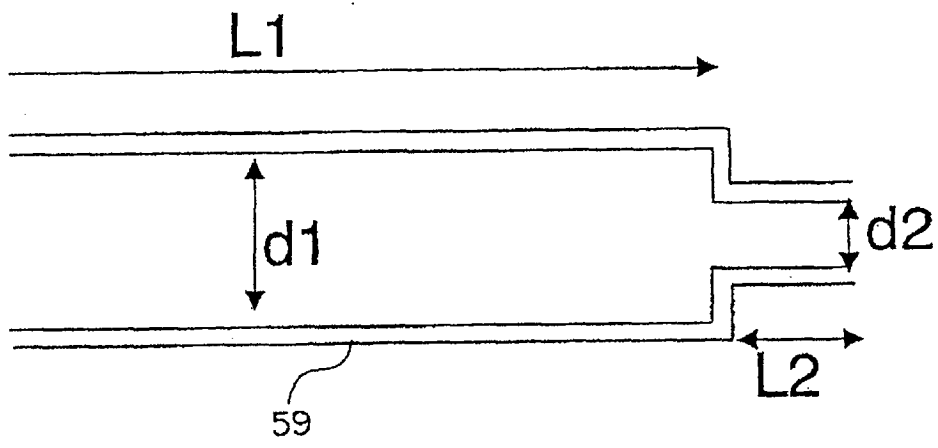


图 29

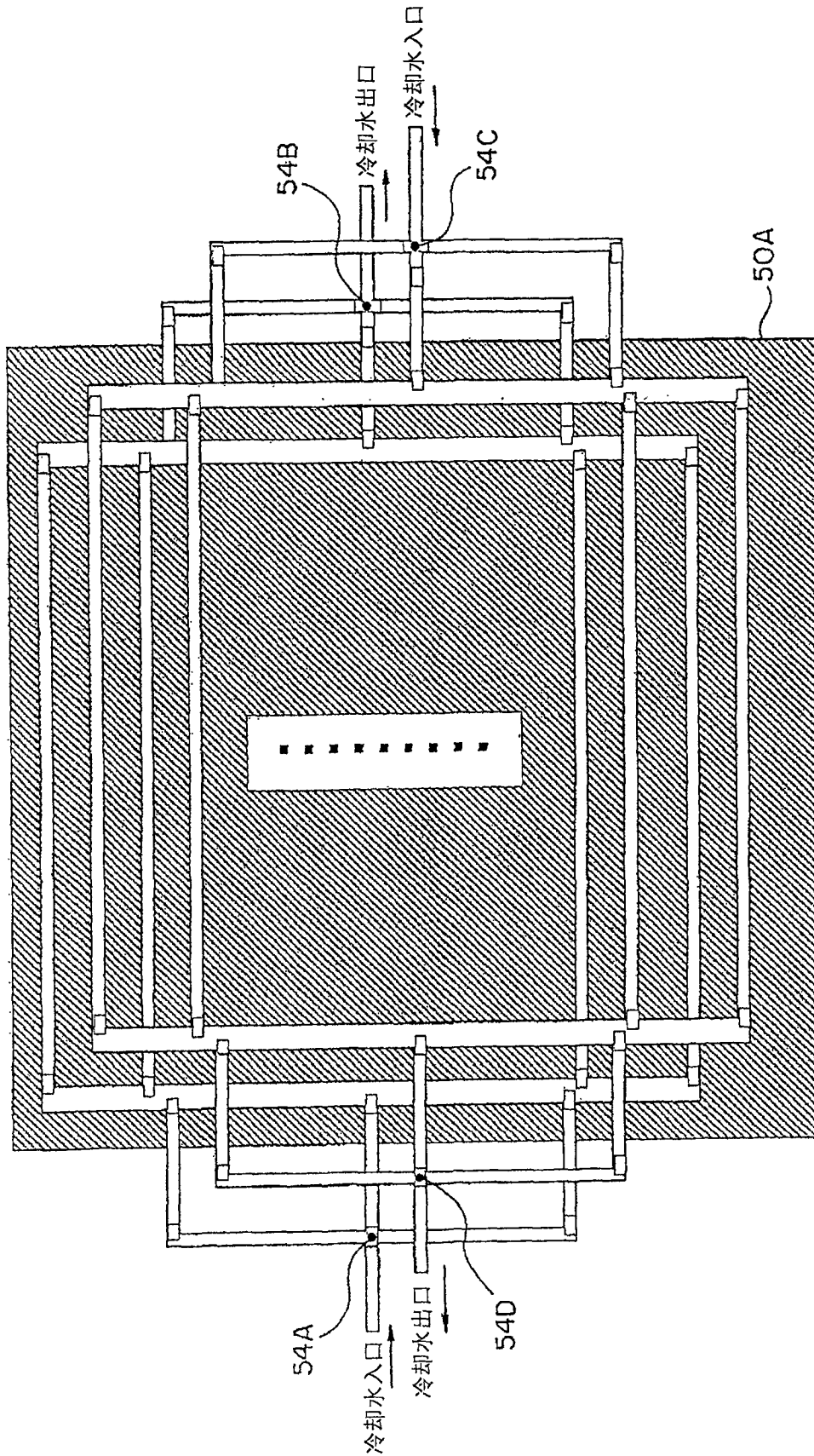


图 30

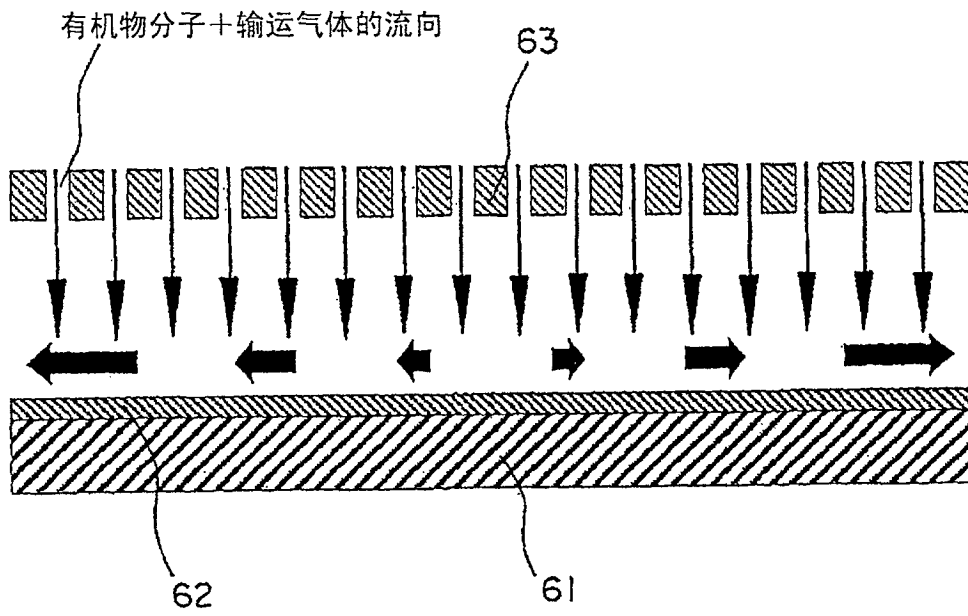


图 31

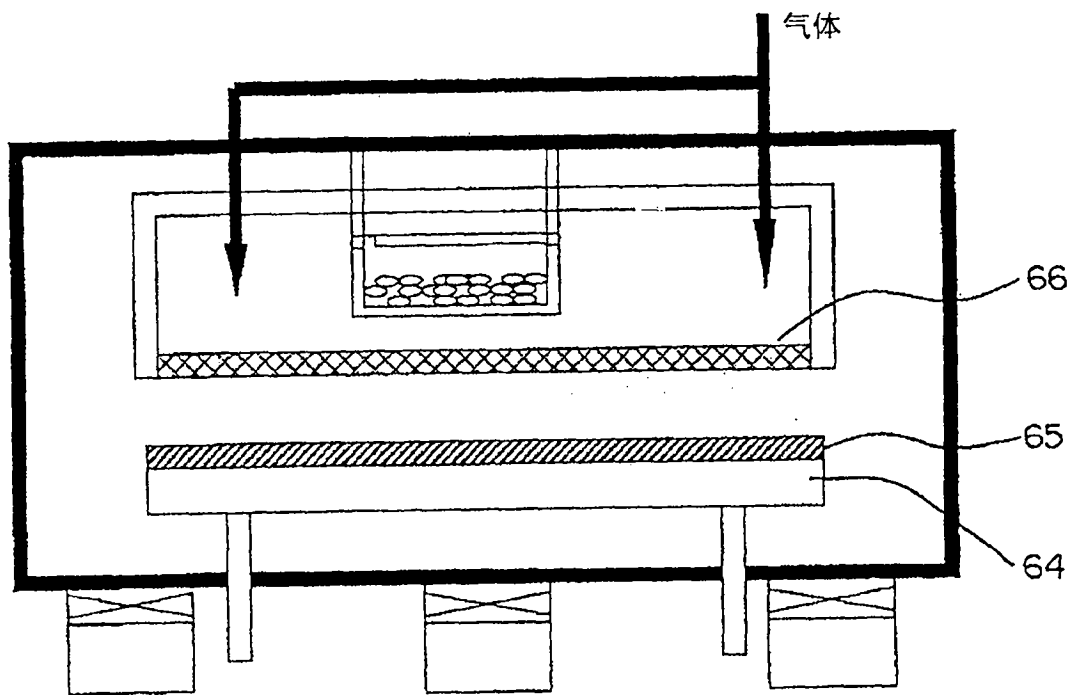


图 32

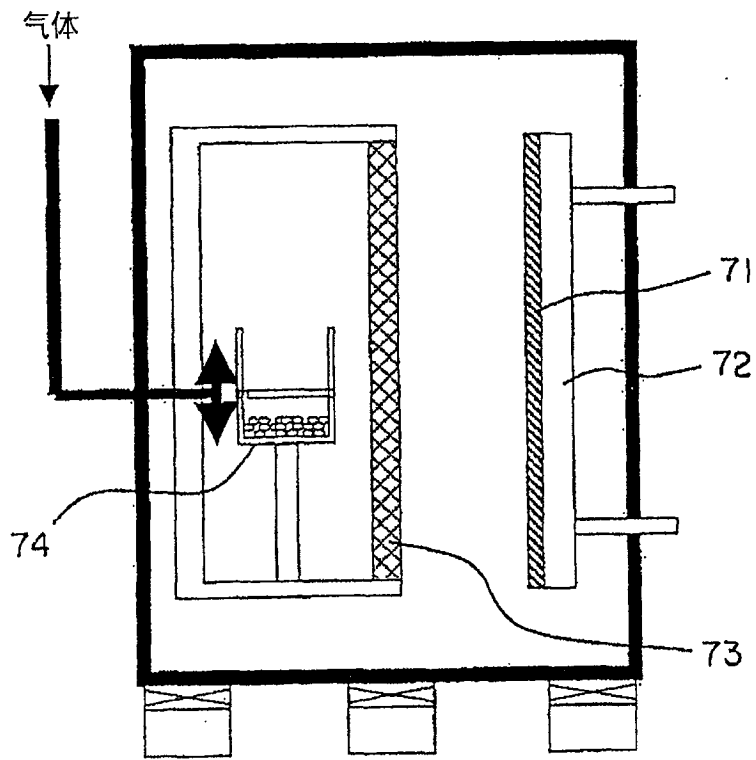


图 33

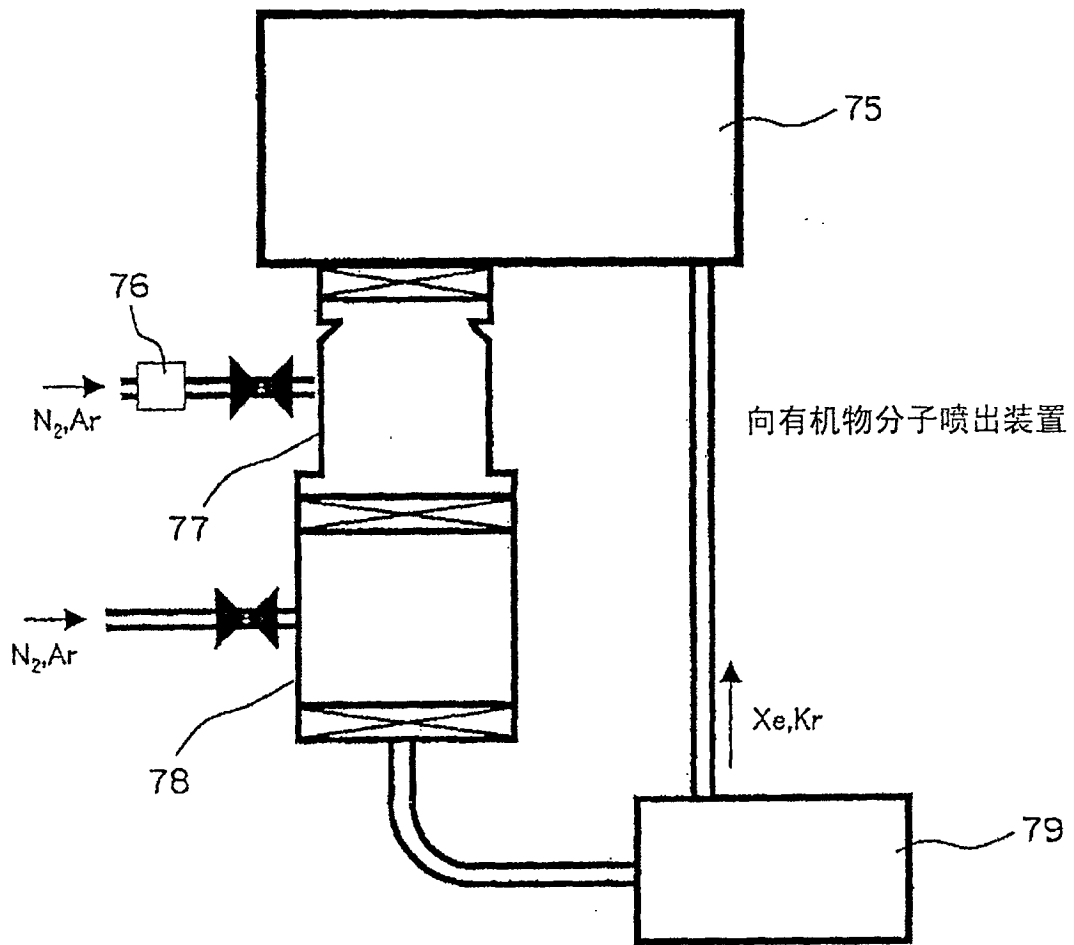


图 34

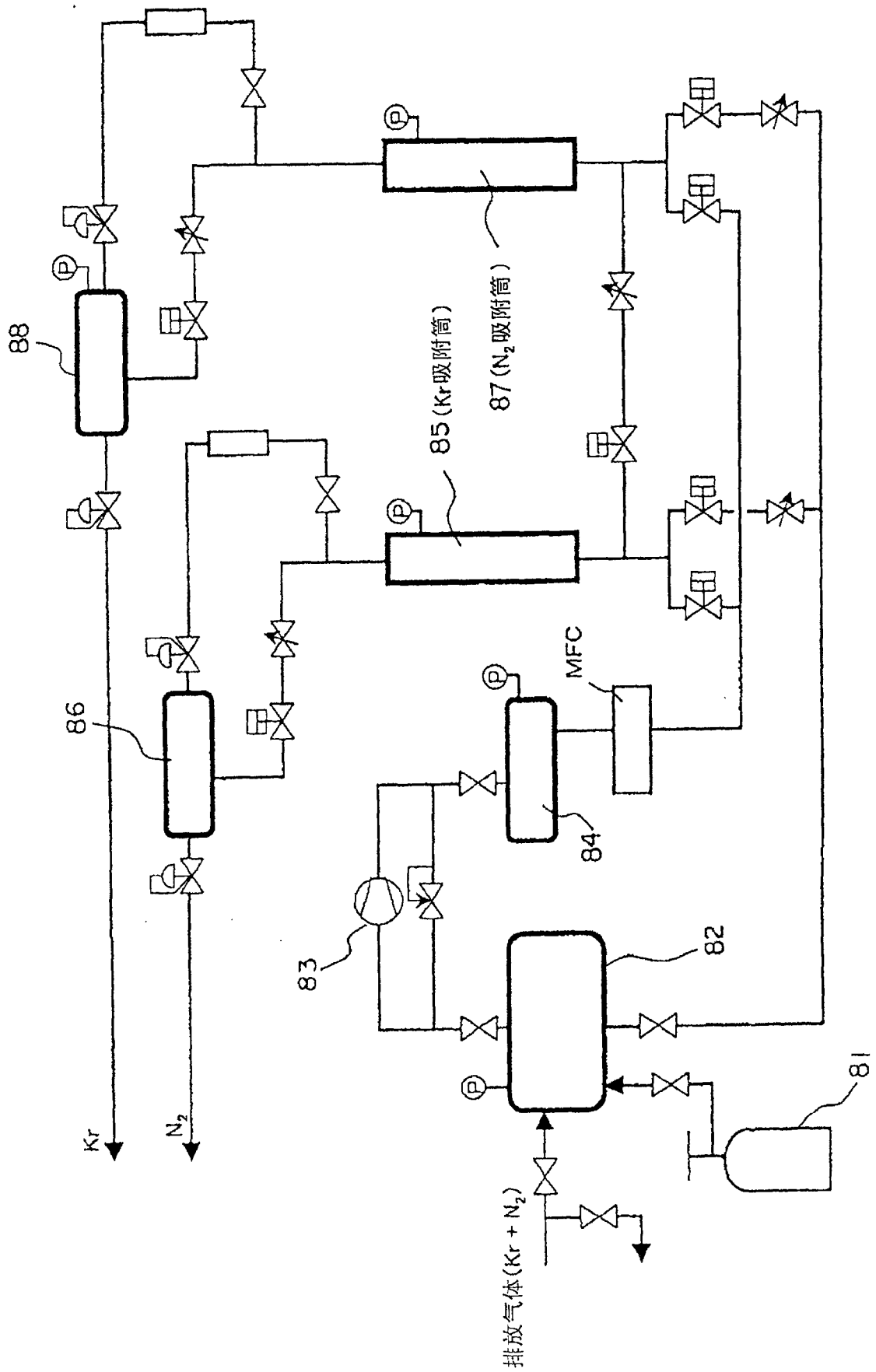


图 35

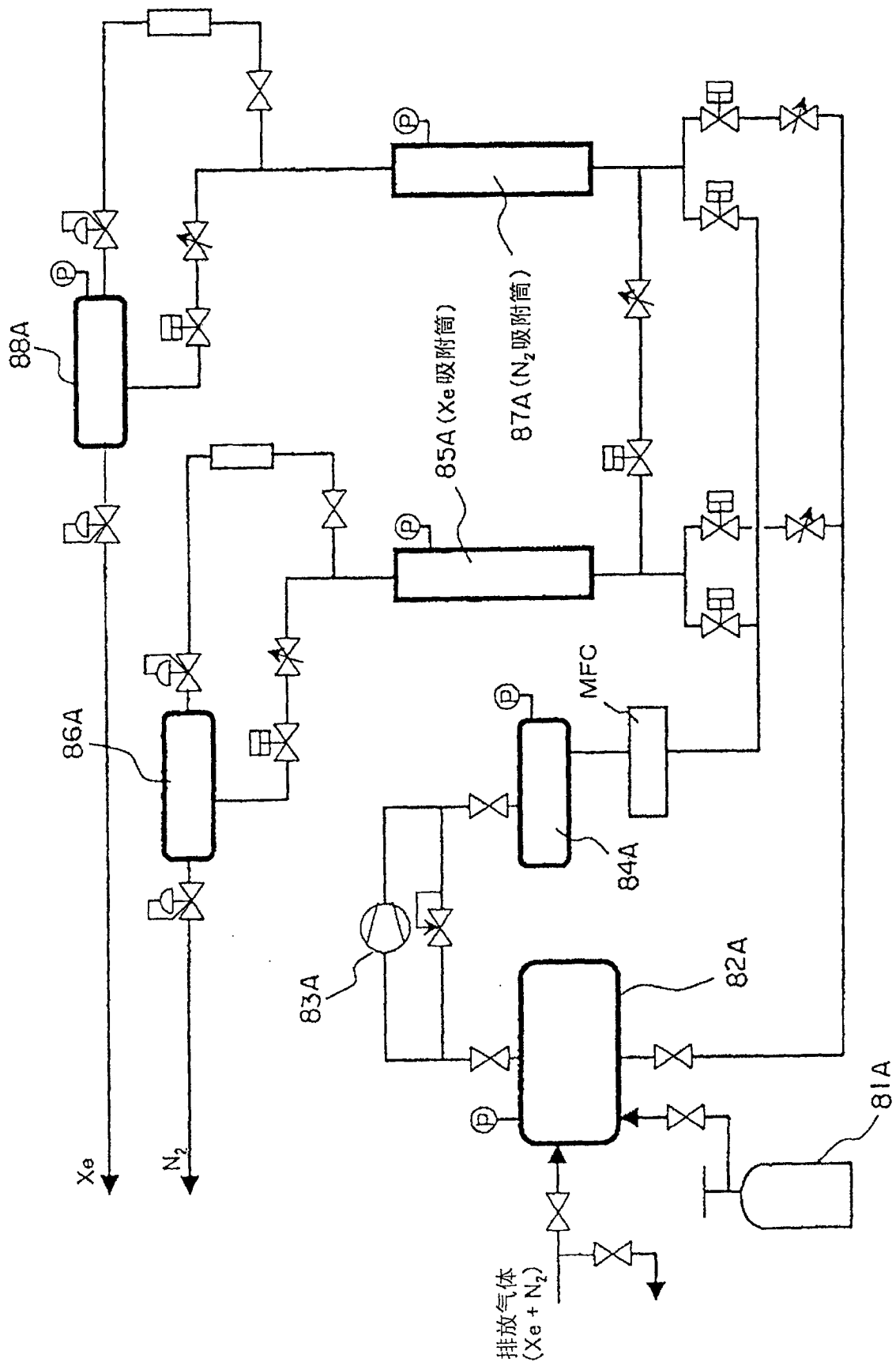


图 36



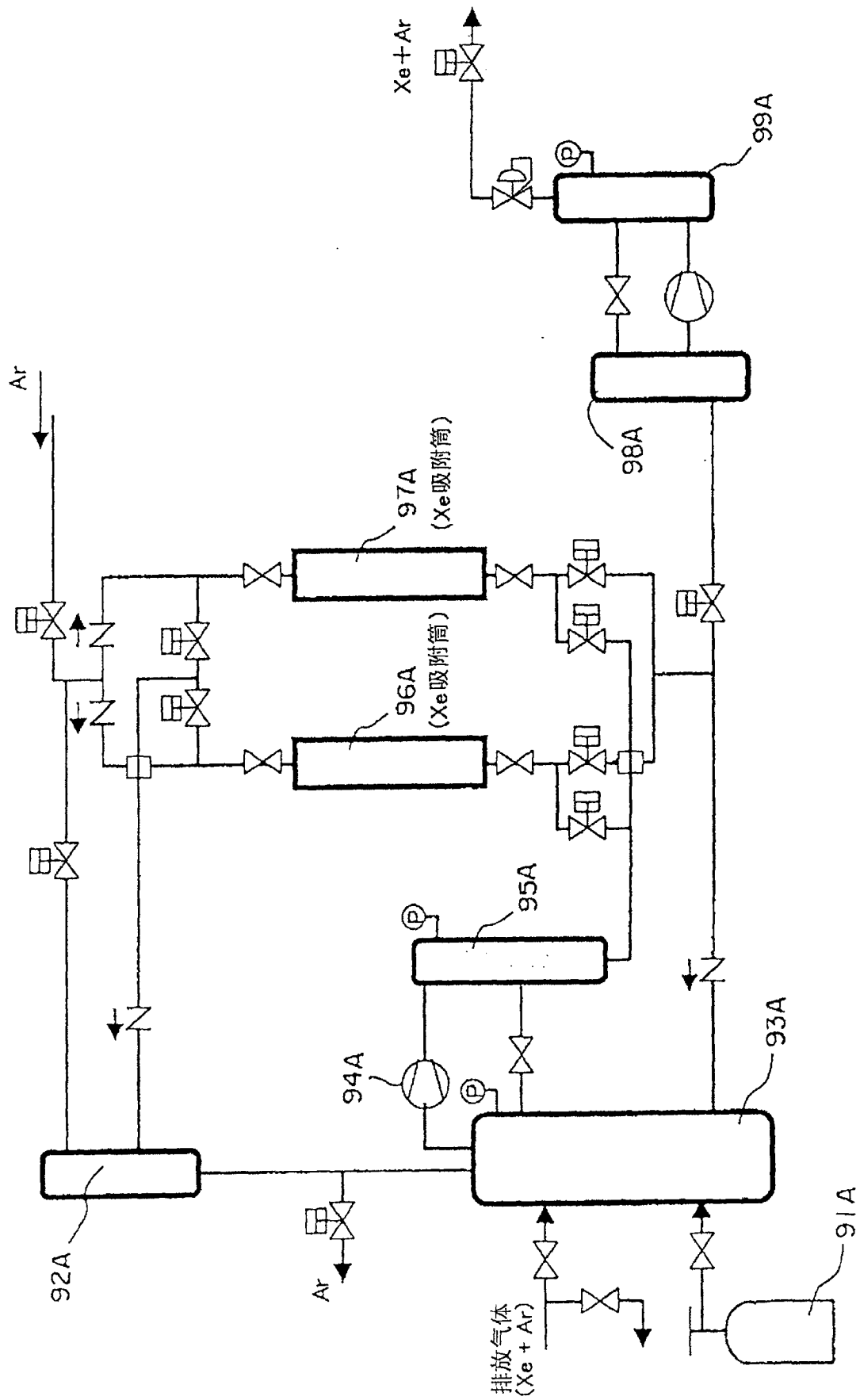


图 38

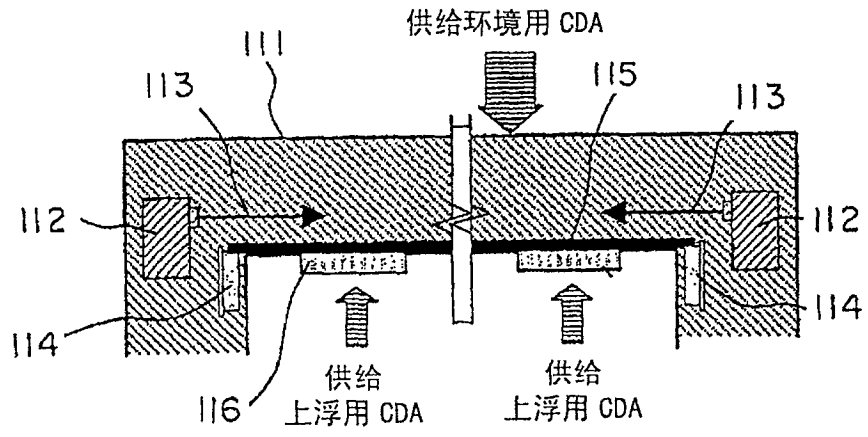


图 39A

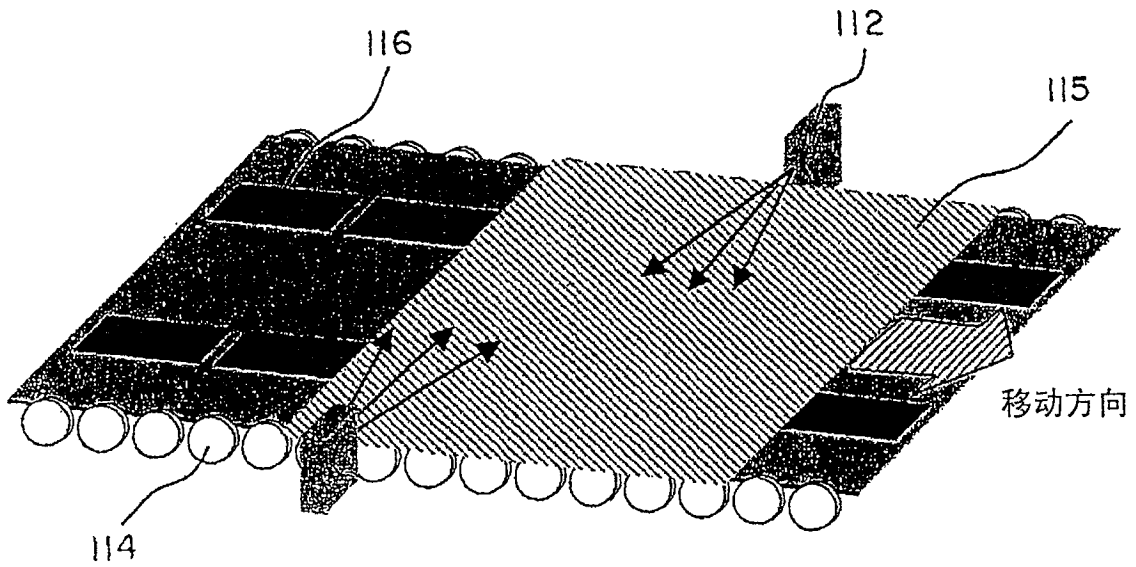


图 39B

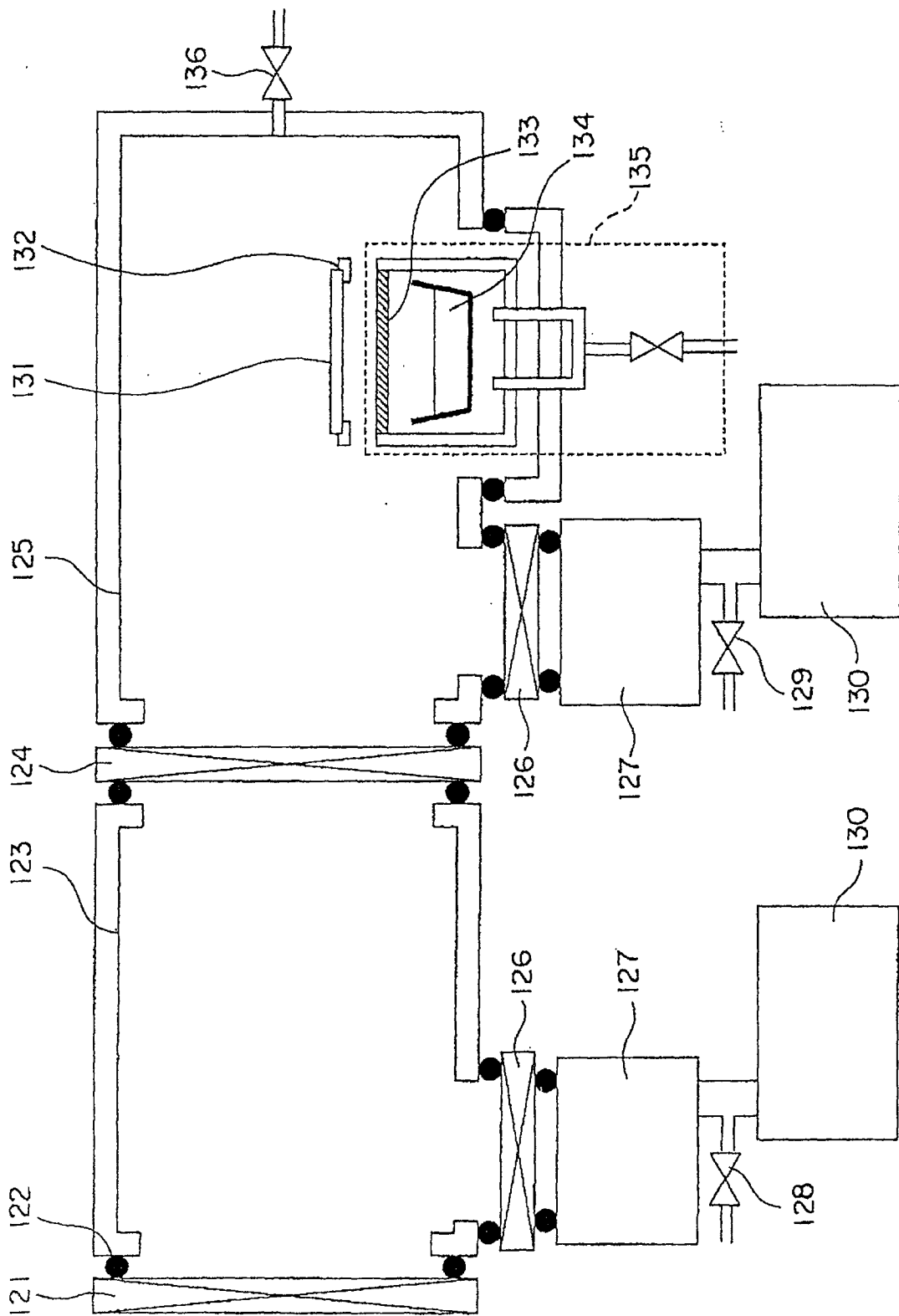


图 40