



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년07월24일

(11) 등록번호 10-1881470

(24) 등록일자 2018년07월18일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01L 21/318* (2006.01) *H01L 21/205* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7022207
- (22) 출원일자(국제) 2012년02월06일  
심사청구일자 2016년11월10일
- (85) 번역문제출일자 2013년08월22일
- (65) 공개번호 10-2014-0006907
- (43) 공개일자 2014년01월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2012/052608
- (87) 국제공개번호 WO 2012/114856  
국제공개일자 2012년08월30일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2011-038342 2011년02월24일 일본(JP)  
JP-P-2011-233620 2011년10월25일 일본(JP)

## (56) 선행기술조사문헌

KR1020090030230 A\*

JP2006278580 A

JP2003288983 A

KR1020080046734 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

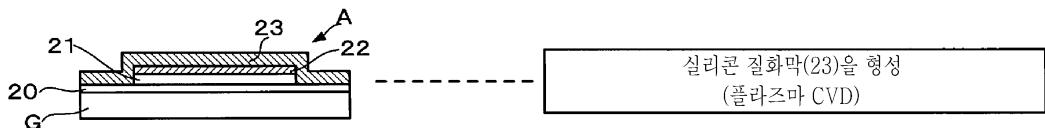
전체 청구항 수 : 총 24 항

심사관 : 홍종선

(54) 발명의 명칭 실리콘 질화막의 성막 방법, 유기 전자 디바이스의 제조 방법 및 실리콘 질화막의 성막 장치

**(57) 요 약**

처리 용기 내에 수용된 기관 상에 실리콘 질화막을 성막하는 실리콘 질화막의 성막 방법으로서, 상기 처리 용기 내로 실란계 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하고, 상기 처리 가스를 여기시켜 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리를 행하여 기관 상에 실리콘 질화막을 성막한다. 상기 실리콘 질화막은 유기 전자 디바이스의 밀봉막으로서 이용된다. 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리 중, 상기 처리 용기 내의 압력을 20 Pa ~ 60 Pa로 유지한다.

**대 표 도** - 도2d

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

처리 용기 내에 수용된 기관 상에 실리콘 질화막을 성막하는 실리콘 질화막의 성막 방법으로서,  
상기 처리 용기 내로 실란계 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하고,  
상기 처리 가스를 여기시켜 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리를 행하여 기관 상에 실  
리콘 질화막을 성막하며,  
상기 처리 용기 내로 공급되는 상기 처리 가스에 있어서, 상기 실란계 가스의 공급 유량에 대한 상기 질소 가스  
의 공급 유량의 비는 1 ~ 1.5인  
것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,  
상기 실리콘 질화막은 유기 전자 디바이스의 밀봉막으로서 이용되는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막  
방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,  
상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리 중, 상기 처리 용기 내의 압력을 20 Pa ~ 60 Pa로 유지하는 것을 특징으로  
하는 실리콘 질화막의 성막 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,  
상기 수소 가스의 공급 유량을 제어하여, 상기 실리콘 질화막의 막 응력을 제어하는 것을 특징으로 하는 실리콘  
질화막의 성막 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,  
상기 플라즈마는 마이크로파에 의해 상기 처리 가스가 여기되어 생성되는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의  
성막 방법.

#### 청구항 6

제 5 항에 있어서,  
상기 마이크로파의 파워를 제어하여, 상기 실리콘 질화막의 막 응력을 제어하는 것을 특징으로 하는 실리콘 질  
화막의 성막 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서,  
상기 처리 가스는, 상기 실리콘 질화막을 성막하기 위한 원료 가스와,  
상기 플라즈마를 생성하기 위한 플라즈마 여기용 가스를 포함하고,  
상기 원료 가스의 공급은, 상기 플라즈마 여기용 가스에 의한 상기 플라즈마의 생성과 동시 또는 상기 플라즈마

의 생성 전에 행해지는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 방법.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

유기 전자 디바이스의 제조 방법으로서,

기판 상에 유기 소자를 형성하고,

이 후, 상기 기판을 수용한 처리 용기 내로 실란계 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하고, 상기 처리 가스를 여기시켜 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리를 행하여, 상기 유기 소자를 덮도록 밀봉막으로서 실리콘 질화막을 성막하며,

상기 처리 용기 내로 공급되는 상기 처리 가스에 있어서, 상기 실란계 가스의 공급 유량에 대한 상기 질소 가스의 공급 유량의 비는 1 ~ 1.5인

것을 특징으로 하는 유기 전자 디바이스의 제조 방법.

#### 청구항 10

제 9 항에 있어서,

상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리 중, 상기 처리 용기 내의 압력을 20 Pa ~ 60 Pa로 유지하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 디바이스의 제조 방법.

#### 청구항 11

제 9 항에 있어서,

상기 수소 가스의 공급 유량을 제어하여, 상기 실리콘 질화막의 막 응력을 제어하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 디바이스의 제조 방법.

#### 청구항 12

제 9 항에 있어서,

상기 플라즈마는 마이크로파에 의해 상기 처리 가스가 여기되어 생성되는 것을 특징으로 하는 유기 전자 디바이스의 제조 방법.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 마이크로파의 파워를 제어하여, 상기 실리콘 질화막의 막 응력을 제어하는 것을 특징으로 하는 유기 전자 디바이스의 제조 방법.

#### 청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 처리 가스는, 상기 실리콘 질화막을 성막하기 위한 원료 가스와,

상기 플라즈마를 생성하기 위한 플라즈마 여기용 가스를 포함하고,

상기 원료 가스의 공급은, 상기 플라즈마 여기용 가스에 의한 상기 플라즈마의 생성과 동시 또는 상기 플라즈마의 생성 전에 행해지는 것을 특징으로 하는 유기 전자 디바이스의 제조 방법.

#### 청구항 15

삭제

**청구항 16**

기판 상에 실리콘 질화막을 성막하는 실리콘 질화막의 성막 장치로서,  
 기판을 수용하고 처리하는 처리 용기와,  
 상기 처리 용기 내로 실란계 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하는 처리 가스 공급부와,  
 상기 처리 가스를 여기시켜 플라즈마를 생성하는 플라즈마 여기부와,  
 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리를 행하여 기판 상에 실리콘 질화막을 성막하도록, 상기 처리 가스 공급부와 상기 플라즈마 여기부를 제어하는 제어부를 가지고,  
 상기 제어부는, 상기 실란계 가스의 공급 유량에 대한 상기 질소 가스의 공급 유량의 비가 1 ~ 1.5가 되도록 상기 처리 가스 공급부를 제어하는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 17**

제 16 항에 있어서,  
 상기 실리콘 질화막은 유기 전자 디바이스의 밀봉막으로서 이용되는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 18**

제 16 항에 있어서,  
 상기 제어부는 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리 중, 상기 처리 용기 내의 압력을 20 Pa ~ 60 Pa로 유지하도록, 상기 처리 가스 공급부를 제어하는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 19**

제 16 항에 있어서,  
 상기 제어부는 상기 수소 가스의 공급 유량을 제어하여, 상기 실리콘 질화막의 막 응력을 제어하는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 20**

제 16 항에 있어서,  
 상기 플라즈마 여기부는 마이크로파를 공급하여 상기 처리 가스를 여기하는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,  
 상기 제어부는 상기 마이크로파의 파워를 제어하여, 상기 실리콘 질화막의 막 응력을 제어하는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 22**

제 16 항에 있어서,  
 상기 처리 가스는, 상기 실리콘 질화막을 성막하기 위한 원료 가스와,  
 상기 플라즈마를 생성하기 위한 플라즈마 여기용 가스를 포함하고,  
 상기 제어부는 상기 원료 가스의 공급이, 상기 플라즈마 여기용 가스에 의한 상기 플라즈마의 생성과 동시 또는 상기 플라즈마의 생성 전에 행해지도록, 상기 처리 가스 공급부와 상기 플라즈마 여기부를 제어하는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 23**

삭제

**청구항 24**

기판 상에 실리콘 질화막을 성막하는 실리콘 질화막의 성막 장치로서,  
 기판을 수용하고 처리하는 처리 용기와,  
 상기 처리 용기 내로 실란계 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하는 처리 가스 공급부  
 와,  
 상기 처리 가스를 여기시켜 플라즈마를 생성하는 플라즈마 여기부와,  
 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리를 행하여 기판 상에 실리콘 질화막을 성막하도록, 상기 처리 가스 공급부  
 와 상기 플라즈마 여기부를 제어하는 제어부를 가지며,  
 상기 처리 가스는, 상기 실리콘 질화막을 성막하기 위한 원료 가스와 상기 플라즈마를 생성하기 위한 플라즈마  
 여기용 가스를 포함하고,  
 상기 처리 용기의 상부에는 상기 플라즈마 여기부가 설치되고,  
 상기 처리 용기의 하부에는 기판을 재치하는 재치부가 설치되고,  
 상기 플라즈마 여기부와 상기 재치부의 사이에는, 상기 처리 용기 내를 구획하고, 상기 처리 가스 공급부를 구  
 성하는 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체 및 원료 가스 공급 구조체가 설치되고,  
 상기 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체에는, 상기 플라즈마 여기부측의 영역으로 상기 플라즈마 여기용 가스를  
 공급하는 플라즈마 여기용 가스 공급구와, 상기 플라즈마 여기부측의 영역에서 생성된 상기 플라즈마를 상기 재  
 치부측의 영역에 통과시키는 개구부가 형성되고,  
 상기 원료 가스 공급 구조체에는, 상기 재치부측의 영역으로 상기 원료 가스를 공급하는 원료 가스 공급구와,  
 상기 플라즈마 여기부측의 영역에서 생성된 상기 플라즈마를 상기 재치부측의 영역에 통과시키는 개구부가 형성  
 되어 있는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 25**

제 24 항에 있어서,

상기 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체는 상기 플라즈마 여기부로부터 30 mm 이내의 위치에 배치되어 있는 것  
 을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 26**

제 24 항에 있어서,

상기 원료 가스 공급구는 수평 방향을 향해 형성되어 있는 것을 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**청구항 27**

제 26 항에 있어서,

상기 원료 가스 공급구는 그 내경이 내측으로부터 외측을 향해 테이퍼 형상으로 확대되도록 형성되어 있는 것을  
 특징으로 하는 실리콘 질화막의 성막 장치.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은, 실리콘 질화막의 성막 방법, 유기 전자 디바이스의 제조 방법 및 실리콘 질화막의 성막 장치에 관한  
 것이다.

## 배경기술

[0002] 최근, 유기물층을 포함하는 발광 디바이스인 유기 일렉트로 루미네센스(EL : Electro Luminescence)를 이용한 유기 EL 소자가 개발되고 있다. 유기 EL 소자는 자발광하므로 소비 전력이 작고, 또한 액정 디스플레이(LCD) 등에 비해 시야각이 뛰어나다는 등의 이점이 있어, 향후의 발전이 기대되고 있다.

[0003] 이 유기 EL 소자의 가장 기본적인 구조는, 글라스 기판 상에 애노드(양극)층, 발광층 및 캐소드(음극)층을 적층하여 형성한 샌드위치 구조이다. 이 중 발광층은, 수분 및 산소에 약하고, 수분 및 산소가 혼입되면, 특성이 변화하여 비발광점(다크 스포트)이 발생하고, 유기 EL 소자의 수명을 줄이는 한 요인이 된다. 이 때문에, 유기 전자 디바이스의 제조에서, 외부의 수분 및 산소를 디바이스 내에 투과시키지 않도록 유기 소자를 밀봉하는 것이 행해지고 있다. 즉, 유기 전자 디바이스의 제조에서는, 글라스 기판 상에 애노드층, 발광층, 캐소드층을 차례로 성막하고, 또한 밀봉막층을 성막하고 있다.

[0004] 상술한 밀봉막으로서는, 예를 들면 실리콘 질화막(SiN막)이 이용된다. 이 실리콘 질화막은, 예를 들면 플라즈마 CVD(Chemical Vapor Deposition)에 의해 형성된다. 구체적으로, 예를 들면 마이크로파의 파워에 의해 실란(SiH<sub>4</sub>) 가스 및 질소(N<sub>2</sub>) 가스를 포함하는 원료 가스를 여기시켜 플라즈마를 생성하고, 생성된 플라즈마를 이용하여 실리콘 질화막을 형성한다. 또한, 유기 EL 소자는 글라스 기판의 온도가 100°C 이상의 고온이 되면 데미지를 받을 우려가 있기 때문에, 실리콘 질화막은 100°C 이하의 저온 환경하에서 형성된다(특허 문헌 1).

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 일본특허공개공보 2010-219112호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 그러나, 특허 문헌 1에 기재된 방법을 이용했을 경우, 실리콘 질화막은 저온 환경하에서 형성되기 때문에, 당해 실리콘 질화막의 막 특성이 저하될 우려가 있었다. 구체적으로, 예를 들면 실리콘 질화막의 스텝 커버리지(단차 피복성) 또는 막질(예를 들면 불산에 대한 웨트 에칭 레이트에 관련된 치밀도)이 낮은 경우가 있으며, 또한 실리콘 질화막의 막 스트레스(막 응력)가 적절하지 않을 경우가 있었다.

[0007] 또한, 상술에서는 유기 전자 디바이스의 밀봉막으로서 글라스 기판 상에 실리콘 질화막을 형성할 경우에 대하여 설명했지만, 이러한 문제는 유기 전자 디바이스의 밀봉막 이외의 용도로 실리콘 질화막을 형성할 경우에도 발생할 우려가 있다. 즉, 기판의 온도가 예를 들면 100°C 이하의 저온 환경하에서 기판 상에 실리콘 질화막을 형성할 시에는, 상술한 바와 마찬가지로 실리콘 질화막의 막질이 저하될 우려가 있다.

[0008] 본 발명은, 이러한 점을 감안하여 이루어진 것이며, 기판의 온도가 100°C 이하의 저온 환경하에서, 기판 상에 실리콘 질화막을 적절히 성막하고, 당해 실리콘 질화막의 막 특성을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 상기한 본 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 한 관점에 따르면, 처리 용기 내에 수용된 기판 상에 실리콘 질화막을 성막하는 실리콘 질화막의 성막 방법으로서, 상기 처리 용기 내로 실란계 가스, 질소(N<sub>2</sub>) 가스 및 수소(H<sub>2</sub>) 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하고, 상기 처리 가스를 여기시켜 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리를 행하여 기판 상에 실리콘 질화막을 성막한다.

[0010] 발명자들이 예의 검토한 결과, 플라즈마 성막 방법에 따라 기판 상에 실리콘 질화막을 성막할 시, 실란계 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 이용하면, 실리콘 질화막의 웨트 에칭 레이트에 대한 에칭 특성이 향상하는 것을 알았다. 구체적으로, 처리 가스에 수소 가스를 첨가함으로써, 웨트 에칭 레이트가 저하되거나 실리콘 질화막의 스텝 커버리지가 향상되는 것을 알았다. 또한, 처리 가스에의 수소 가스의 첨가량을 증대시키면, 실리콘 질화막의 막 스트레스가 마이너스측이 된다. 즉, 실리콘 질화막의 막 스트레스를 적절히 제어할

수 있는 것을 알았다. 따라서 본 발명에 따르면, 처리 용기 내의 기판의 온도가 예를 들면 100°C 이하의 저온 환경하여도, 기판 상에 성막되는 실리콘 질화막의 성막의 제어성을 향상시킬 수 있다. 또한, 이와 같이 처리 가스에의 수소 가스의 첨가에 의해 막 특성의 제어성이 향상되는 것에 대해서는, 후술에서 상세히 설명한다.

[0011] 본 발명의 다른 관점에 따르면, 유기 전자 디바이스의 제조 방법으로서, 기판 상에 유기 소자를 형성하고, 이후, 상기 기판을 수용한 처리 용기 내로 실란계 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하고, 상기 처리 가스를 여기시켜 플라즈마를 생성하고, 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리를 행하여, 상기 유기 소자를 덮도록 밀봉막으로서 실리콘 질화막을 성막한다.

[0012] 또한 본 발명의 다른 관점에 따르면, 기판 상에 실리콘 질화막을 성막하는 실리콘 질화막의 성막 장치로서, 기판을 수용하고 처리하는 처리 용기와, 상기 처리 용기 내로 실란계 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 공급하는 처리 가스 공급부와, 상기 처리 가스를 여기시켜 플라즈마를 생성하는 플라즈마 여기부와, 상기 플라즈마에 의한 플라즈마 처리를 행하여 기판 상에 실리콘 질화막을 성막하도록, 상기 처리 가스 공급부와 상기 플라즈마 여기부를 제어하는 제어부를 가진다.

### 발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 기판의 온도가 100°C 이하의 저온 환경하에서, 기판 상에 실리콘 질화막을 적절히 성막하고, 당해 실리콘 질화막의 막 특성의 제어성을 향상시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 실시예에 따른 유기 EL 디바이스의 제조 방법을 실시하기 위한 기판 처리 시스템의 구성의 개략을 도시한 설명도이다.

도 2a ~ 도 2d는 본 실시예에 따른 유기 EL 디바이스의 제조 공정을 도시한 설명도이다.

도 3은 플라즈마 성막 장치의 구성의 개략을 도시한 종단면도이다.

도 4는 원료 가스 공급 구조체의 평면도이다.

도 5는 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체의 평면도이다.

도 6은 본 실시예에 따른 플라즈마 성막 방법을 이용한 경우에서, 수소 가스의 공급 유량과 실리콘 질화막의 웨트 에칭 레이트의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 실시예에 따른 플라즈마 성막 방법을 이용한 경우에서, 수소 가스의 공급 유량과 실리콘 질화막의 막 스트레스의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 실시예에 따른 플라즈마 성막 방법을 이용한 경우에서, 마이크로파의 파워와 실리콘 질화막의 막 스트레스의 관계를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 실시예와 같이 실란 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 이용하여 실리콘 질화막을 성막한 경우와, 종래와 같이 실란 가스와 암모니아 가스를 포함하는 처리 가스를 이용하여 실리콘 질화막을 성막한 경우를 비교한 설명도이다.

도 10은 다른 실시예에 따른 원료 가스 공급 구조체의 평면도이다.

도 11은 다른 실시예에 따른 원료 가스 공급관의 단면도이다.

도 12는 다른 실시예에 따른 원료 가스 공급관의 단면도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하에, 본 발명의 실시예에 대하여 도면을 참조하여 설명한다. 또한, 본 명세서 및 도면에서, 실질적으로 동일한 기능 구성을 가지는 구성 요소에 대해서는, 동일한 부호를 부여함으로써 중복 설명을 생략한다.

[0016] 먼저, 본 발명의 실시예에 따른 유기 전자 디바이스의 제조 방법에 대하여, 당해 제조 방법을 실시하기 위한 기판 처리 시스템과 함께 설명한다. 도 1은, 기판 처리 시스템(1)의 구성의 개략을 도시한 설명도이다. 도 2a ~ 도 2d는, 유기 EL 디바이스의 제조 공정을 도시한 설명도이다. 또한 본 실시예에서는, 유기 전자 디바이스로서 유기 EL 디바이스를 제조할 경우에 대하여 설명한다.

- [0017] 도 1에 도시한 바와 같이, 클러스터형의 기판 처리 시스템(1)은 반송실(10)을 가지고 있다. 반송실(10)은, 예를 들면 평면에서 봤을 때 대략 다각형 형상(도시의 예에서는 육각 형상)을 가지고, 내부를 밀폐 가능하게 구성되어 있다. 반송실(10)의 주위에는 로드록실(11), 세정 장치(12), 증착 장치(13), 스퍼터링 장치(14), 에칭 장치(15), 플라즈마 성막 장치(16)가, 평면에서 봤을 때 시계 회전 방향으로 이 순으로 나란하도록 배치되어 있다.
- [0018] 반송실(10)의 내부에는, 굴신 및 선회 가능한 다관절 형상의 반송 암(17)이 설치되어 있다. 이 반송 암(17)에 의해, 기판으로서의 글라스 기판이 로드록실(11) 및 각 처리 장치(12 ~ 16)로 반송된다.
- [0019] 로드록실(11)은, 대기계(大氣系)로부터 반송된 글라스 기판을, 감압 상태에 있는 반송실(10)로 반송하기 위하여 내부를 소정의 감압 상태로 유지한 진공 반송실이다.
- [0020] 또한, 플라즈마 성막 장치(16)의 구성에 대해서는 후술에서 상세히 설명한다. 또한, 이 외의 처리 장치인 세정 장치(12), 증착 장치(13), 스퍼터링 장치(14), 에칭 장치(15)에 대해서는, 일반적인 장치를 이용하면 되고, 그 구성의 설명은 생략한다.
- [0021] 이어서, 이상과 같이 구성된 기판 처리 시스템(1)에서 행해지는 유기 EL 디바이스의 제조 방법에 대하여 설명한다.
- [0022] 도 2a에 도시한 바와 같이, 글라스 기판(G)의 상면에는 이미 애노드(양극)층(20)이 성막되어 있다. 애노드층(20)은, 예를 들면 인듐 주석 산화물(ITO : Indium Tin Oxide) 등의 투명한 도전성 재료로 이루어진다. 또한 애노드층(20)은, 예를 들면 스퍼터링법 등에 의해 글라스 기판(G)의 상면에 형성된다.
- [0023] 그리고 세정 장치(12)에서, 글라스 기판(G) 상의 애노드층(20)의 표면을 클리닝한 후, 도 2a에 도시한 바와 같이, 증착 장치(13)에서, 애노드층(20) 상에 발광층(유기층)(21)이 증착법에 따라 성막된다. 또한 발광층(21)은, 예를 들면 흰 수송층, 비발광층(전자 블록층), 청색 발광층, 적색 발광층, 녹색 발광층, 전자 수송층을 적층한 다층 구성 등으로 이루어진다.
- [0024] 이어서 도 2b에 도시한 바와 같이, 스퍼터링 장치(14)에서, 발광층(21) 상에 예를 들면 Ag, Al 등으로 이루어지는 캐소드(음극)층(22)이 형성된다. 캐소드층(22)은, 예를 들면 스퍼터링에 의해 패턴 마스크를 개재하여 발광층(21) 상에 타겟 원자가 퇴적함으로써 형성된다. 또한, 이들 애노드층(20), 발광층(21) 및 캐소드층(22)이 본 발명의 유기 EL 소자를 구성하고 있고, 이하에서 단순히 ‘유기 EL 소자’라고 하는 경우가 있다.
- [0025] 이어서 도 2c에 도시한 바와 같이, 에칭 장치(15)에서, 캐소드층(22)을 마스크로서 발광층(21)이 드라이 에칭된다. 이렇게 하여 발광층(21)이 소정의 패턴으로 패터닝된다.
- [0026] 또한, 발광층(21)의 에칭 후, 유기 EL 소자 및 글라스 기판(G)(애노드층(20))의 노출 부분을 클리닝하여, 유기 EL 소자에 흡착한 물질, 예를 들면 유기물 등을 제거하는, 이른바 프리클리닝이 행해져야 된다. 또한 프리클리닝 후, 예를 들면 커플링제를 이용한 시릴화 처리를 행하고, 캐소드층(22) 상에 매우 얇은 밀착층(도시하지 않음)을 형성해도 된다. 이 밀착층과 유기 EL 소자는 강고하게 밀착하고, 또한 밀착층과 후술하는 실리콘 질화막(23)은 강고하게 밀착한다.
- [0027] 이어서 도 2d에 도시한 바와 같이, 플라즈마 성막 장치(16)에서, 발광층(21) 및 캐소드층(22)의 주위와, 애노드층(20)의 노출부를 덮도록, 예를 들면 밀봉막인 실리콘 질화막(SiN막)(23)이 성막된다. 이 실리콘 질화막(23)의 형성은, 후술하는 바와 같이 예를 들면 마이크로파 플라즈마 CVD법에 의해 행해진다.
- [0028] 이와 같이 하여, 제조된 유기 EL 디바이스(A)는, 애노드층(20)과 캐소드층(22)의 사이에 전압을 가함으로써, 발광층(21)을 발광시킬 수 있다. 이러한 유기 EL 디바이스(A)는, 표시 장치 또는 면발광 소자(조명 · 광원 등)에 적용할 수 있고, 그 외에 각종 전자 기기에 이용하는 것이 가능하다.
- [0029] 이어서, 상술한 실리콘 질화막(23)을 성막하는 성막 방법에 대하여, 당해 실리콘 질화막(23)을 성막하는 플라즈마 성막 장치(16)와 함께 설명한다. 도 3은, 플라즈마 성막 장치(16)의 구성의 개략을 도시한 종단면도이다. 또한 본 실시예의 플라즈마 성막 장치(16)는, 래디얼 라인 슬롯 안테나를 이용하여 플라즈마를 발생시키는 CVD 장치이다.
- [0030] 플라즈마 성막 장치(16)는, 예를 들면 상면이 개구된 바닥이 있는 원통 형상의 처리 용기(30)를 구비하고 있다. 처리 용기(30)는, 예를 들면 알루미늄 합금에 의해 형성되어 있다. 또한, 처리 용기(30)는 접지되어 있다. 처리 용기(30)의 저부(底部)의 대략 중앙부에는, 예를 들면 글라스 기판(G)을 재치하기 위한 재치부로서의 재치대(31)가 설치되어 있다.

- [0031] 재치대(31)에는 예를 들면 전극판(32)이 내장되어 있고, 전극판(32)은 처리 용기(30)의 외부에 설치된 직류 전원(33)에 접속되어 있다. 이 직류 전원(33)에 의해 재치대(31)의 표면에 정전기력을 발생시켜, 글라스 기판(G)을 재치대(31) 상에 정전 흡착할 수 있다. 또한 전극판(32)은, 예를 들면 바이어스용 고주파 전원(도시하지 않음)에 접속되어 있어도 된다.
- [0032] 처리 용기(30)의 상부 개구에는, 예를 들면 기밀성을 확보하기 위한 O 링 등의 셀재(40)를 개재하여 유전체창(41)이 설치되어 있다. 이 유전체창(41)에 의해 처리 용기(30) 내가 폐쇄되어 있다. 유전체창(41)의 상부에는, 플라즈마 생성용의 마이크로파를 공급하는 플라즈마 여기부로서의 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)가 설치되어 있다. 또한, 유전체창(41)에는 예를 들면 알루미나( $Al_2O_3$ )가 이용된다. 이러한 경우, 유전체창(41)은 드라이 클리닝에서 이용되는 삼불화질소( $NF_3$ ) 가스에 내성을 가진다. 또한, 삼불화질소 가스에 대한 내성을 더 향상시키기 위하여, 유전체창(41)의 알루미나의 표면에 이트리아( $Y_2O_3$ ), 스피넬( $MgAl_2O_4$ ) 또는 질화 알루미늄( $AlN$ )을 괴복해도 된다.
- [0033] 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)는, 하면이 개구된 대략 원통 형상의 안테나 본체(50)를 구비하고 있다. 안테나 본체(50)의 하면의 개구부에는, 다수의 슬롯이 형성된 원반 형상의 슬롯판(51)이 설치되어 있다. 안테나 본체(50) 내의 슬롯판(51)의 상부에는, 저손실 유전체 재료에 의해 형성된 유전체판(52)이 설치되어 있다. 안테나 본체(50)의 상면에는, 마이크로파 발진 장치(53)에 통하는 동축 도파관(54)이 접속되어 있다. 마이크로파 발진 장치(53)는 처리 용기(30)의 외부에 설치되어 있고, 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)에 대하여, 소정 주파수, 예를 들면 2.45 GHz의 마이크로파를 발진할 수 있다. 이러한 구성에 의해, 마이크로파 발진 장치(53)로부터 발진된 마이크로파는, 래디얼 라인 슬롯 안테나(42) 내에 전반(傳搬)되고, 유전체판(52)에서 압축되고 단파장화된 후, 슬롯판(51)에서 원편파를 발생시키고, 유전체창(41)으로부터 처리 용기(30) 내를 향해 방사된다.
- [0034] 처리 용기(30) 내의 재치대(31)와 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)의 사이에는, 예를 들면 대략 평판 형상의 원료 가스 공급 구조체(60)가 설치되어 있다. 원료 가스 공급 구조체(60)는, 외형이 평면에서 봤을 때 적어도 글라스 기판(G)의 직경보다 큰 원형 형상으로 형성되어 있다. 이 원료 가스 공급 구조체(60)에 의해, 처리 용기(30) 내는, 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)측의 플라즈마 생성 영역(R1)과, 재치대(31)측의 원료 가스 해리 영역(R2)으로 구획되어 있다. 또한, 원료 가스 공급 구조체(60)에는 예를 들면 알루미나를 이용하는 것이 좋다. 이러한 경우, 알루미나는 세라믹스이기 때문에, 알루미늄 등의 금속 재료에 비해 고내열성 및 고강도를 가진다. 또한, 플라즈마 생성 영역(R1)에서 생성된 플라즈마를 트랩하지도 않으므로, 글라스 기판에 대하여 충분한 이온을 조사할 수 있다. 그리고, 글라스 기판 상의 막으로 충분한 이온을 조사함으로써, 치밀한 막을 생성할 수 있다. 또한 원료 가스 공급 구조체(60)는, 드라이 클리닝에서 이용되는 삼불화질소 가스에 내성을 가진다. 또한, 삼불화질소 가스에 대한 내성을 향상시키기 때문에, 원료 가스 공급 구조체(60)의 알루미나의 표면에 이트리아, 스피넬 또는 질화 알루미늄을 괴복해도 된다.
- [0035] 원료 가스 공급 구조체(60)는, 도 4에 도시한 바와 같이 동일 평면 상에서 대략 격자 형상으로 배치된 일련의 원료 가스 공급관(61)에 의해 구성되어 있다. 원료 가스 공급관(61)은 축방향에서 봤을 때 종단면이 사각형으로 형성되어 있다. 원료 가스 공급관(61)끼리의 간극에는 다수의 개구부(62)가 형성되어 있다. 원료 가스 공급 구조체(60)의 상측의 플라즈마 생성 영역(R1)에서 생성된 플라즈마와 라디칼은, 이 개구부(62)를 통하여 재치대(31)측의 원료 가스 해리 영역(R2)으로 진입할 수 있다.
- [0036] 원료 가스 공급 구조체(60)의 원료 가스 공급관(61)의 하면에는, 도 3에 도시한 바와 같이 다수의 원료 가스 공급구(63)가 형성되어 있다. 이를 원료 가스 공급구(63)는 원료 가스 공급 구조체(60)면 내에서 균등하게 배치되어 있다. 원료 가스 공급관(61)에는, 처리 용기(30)의 외부에 설치된 원료 가스 공급원(64)에 연통하는 가스관(65)이 접속되어 있다. 원료 가스 공급원(64)에는, 예를 들면 원료 가스로서 실란( $SiH_4$ ) 가스와 수소( $H_2$ ) 가스가 개별로 봉입되어 있다. 가스관(65)에는 밸브(66), 매스 플로우 컨트롤러(67)가 설치되어 있다. 이러한 구성에 의해, 원료 가스 공급원(64)로부터 가스관(65)을 통하여 원료 가스 공급관(61)으로 소정 유량의 실란 가스와 수소 가스가 각각 도입된다. 그리고, 이를 실란 가스와 수소 가스는, 각 원료 가스 공급구(63)로부터 하방의 원료 가스 해리 영역(R2)을 향해 공급된다.
- [0037] 플라즈마 생성 영역(R1)의 외주면을 덮는 처리 용기(30)의 내주면에는, 플라즈마의 원료가 되는 플라즈마 여기용 가스를 공급하는 제 1 플라즈마 여기용 가스 공급구(70)가 형성되어 있다. 제 1 플라즈마 여기용 가스 공급구(70)는, 예를 들면 처리 용기(30)의 내주면을 따라 복수 개소에 형성되어 있다. 제 1 플라즈마 여기용 가스 공급구(70)에는 예를 들면 처리 용기(30)의 측벽부를 관통하고, 처리 용기(30)의 외부에 설치된 제 1 플라즈마

여기용 가스 공급원(71)에 통하는 제 1 플라즈마 여기용 가스 공급관(72)이 접속되어 있다. 제 1 플라즈마 여기용 가스 공급관(72)에는 벨브(73), 매스 플로우 컨트롤러(74)가 설치되어 있다. 이러한 구성에 의해, 처리 용기(30) 내의 플라즈마 생성 영역(R1) 내에는, 측방으로부터 소정 유량의 플라즈마 여기용 가스를 공급할 수 있다. 본 실시예에서는, 제 1 플라즈마 여기용 가스 공급원(71)에, 플라즈마 여기용 가스로서 예를 들면 아르곤(Ar) 가스가 봉입되어 있다.

[0038] 원료 가스 공급 구조체(60)의 상면에는, 예를 들면 당해 원료 가스 공급 구조체(60)와 동일한 구성을 가지는 대략 평판 형상의 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)가 적층되어 배치되어 있다. 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)는, 도 5에 도시한 바와 같이 격자 형상으로 배치된 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급관(81)에 의해 구성되어 있다. 또한, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)에는 예를 들면 알루미나가 이용되면 된다. 이러한 경우에도, 상술한 바와 같이 알루미나는 세라믹스이기 때문에, 알루미늄 등의 금속 재료에 비해 고내열성 및 고강도를 가진다. 또한, 플라즈마 생성 영역(R1)에서 생성된 플라즈마를 트랩하지도 않으므로, 글라스 기판에 대하여 충분한 이온을 조사할 수 있다. 그리고, 글라스 기판 상의 막으로 충분한 이온을 조사함으로써, 치밀한 막을 생성할 수 있다. 또한, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)는, 드라이 클리닝에서 이용되는 삼불화질소 가스에 내성을 가진다. 또한, 삼불화질소 가스에 대한 내성을 향상시키기 때문에, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)의 알루미나의 표면에 이트리아, 스피넬 또는 질화 알루미늄을 피복해도 된다.

[0039] 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급관(81)의 상면에는, 도 3에 도시한 바와 같이 복수의 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구(82)가 형성되어 있다. 이를 복수의 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구(82)는, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)면 내에서 균등하게 배치되어 있다. 이에 의해, 플라즈마 생성 영역(R1)에 대하여 하측으로부터 상방을 향해 플라즈마 여기용 가스를 공급할 수 있다. 또한 본 실시예에서는, 이 플라즈마 여기용 가스는 예를 들면 아르곤 가스이다. 또한 아르곤 가스에 더하여, 원료 가스인 질소(N<sub>2</sub>) 가스도 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)로부터 플라즈마 생성 영역(R1)에 대하여 공급된다.

[0040] 격자 형상의 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급관(81)끼리의 간극에는 개구부(83)가 형성되어 있고, 플라즈마 생성 영역(R1)에서 생성된 플라즈마와 라디칼은, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)와 원료 가스 공급 구조체(60)를 통과하여 하방의 원료 가스 해리 영역(R2)으로 진입할 수 있다.

[0041] 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급관(81)에는, 처리 용기(30)의 외부에 설치된 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급원(84)에 연통하는 가스관(85)이 접속되어 있다. 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급원(84)에는, 예를 들면 플라즈마 여기용 가스인 아르곤 가스와 원료 가스인 질소 가스가 개별로 봉입되어 있다. 가스관(85)에는 벨브(86), 매스 플로우 컨트롤러(87)가 설치되어 있다. 이러한 구성에 의해, 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구(82)로부터 플라즈마 생성 영역(R1)에 대하여, 소정 유량의 질소 가스와 아르곤 가스를 각각 공급할 수 있다.

[0042] 또한, 상술한 원료 가스와 플라즈마 여기용 가스가 본 발명의 처리 가스를 구성하고 있다. 또한, 원료 가스 공급 구조체(60)와 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)가 본 발명의 처리 가스 공급부를 구성하고 있다.

[0043] 처리 용기(30)의 저부의 재치대(31)를 개재한 양측에는, 처리 용기(30) 내의 분위기를 배기하기 위한 배기구(90)가 형성되어 있다. 배기구(90)에는 터보 분자 펌프 등의 배기 장치(91)에 통하는 배기관(92)이 접속되어 있다. 이 배기구(90)로부터의 배기에 의해, 처리 용기(30) 내를 소정의 압력, 예를 들면 후술하는 바와 같이 20 Pa ~ 60 Pa로 유지할 수 있다.

[0044] 이상의 플라즈마 성막 장치(16)에는 제어부(100)가 설치되어 있다. 제어부(100)는 예를 들면 컴퓨터이며, 프로그램 저장부(도시하지 않음)를 가지고 있다. 프로그램 저장부에는, 플라즈마 성막 장치(16)에서의 글라스 기판(G) 상에의 실리콘 질화막(23)의 성막 처리를 제어하는 프로그램이 저장되어 있다. 또한 프로그램 저장부에는, 상술한 원료 가스의 공급 및 플라즈마 여기용 가스의 공급, 마이크로파의 방사, 구동계의 동작 등을 제어하여, 플라즈마 성막 장치(16)에서의 성막 처리를 실현시키기 위한 프로그램도 저장되어 있다. 또한 상기 프로그램은, 예를 들면 컴퓨터 판독 가능한 하드 디스크(HD), 플렉시블 디스크(FD), 콤팩트 디스크(CD), 마그넷 옵티컬 디스크(MO), 메모리 카드 등의 컴퓨터에 판독 가능한 기억 매체에 기록되어 있던 것으로서, 그 기억 매체로부터 제어부(100)에 인스톨된 것이어야도 된다.

[0045] 이어서, 이상과 같이 구성된 플라즈마 성막 장치(16)에서 행해지는 실리콘 질화막(23)의 성막 방법에 대하여 설명한다.

[0046] 먼저, 예를 들면 플라즈마 성막 장치(16)의 기동 시, 제 1 플라즈마 여기용 가스 공급구(70)로부터 공급되는 아르곤 가스의 공급 유량과 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구(82)로부터 공급되는 아르곤 가스의 공급 유량이,

플라즈마 생성 영역(R1) 내로 공급되는 아르곤 가스의 농도가 균일하게 되도록 조정된다. 이 공급 유량 조정에서는, 예를 들면 배기 장치(91)를 가동시키고, 처리 용기(30) 내에 실제의 성막 처리 시와 동일한 것과 같은 기류를 형성한 상태에서, 각 플라즈마 여기용 가스 공급구(70, 82)로부터 적당한 공급 유량으로 설정된 아르곤 가스가 공급된다. 그리고 그 공급 유량 설정으로, 실제로 시험용의 기판에 성막이 실시되고, 그 성막이 기판면 내에서 균일하게 행해졌는지 여부가 검사된다. 플라즈마 생성 영역(R1) 내의 아르곤 가스의 농도가 균일할 경우, 기판면 내의 성막이 균일하게 행해지므로, 검사 결과 성막이 기판면 내에서 균일하게 행해져 있지 않을 경우에는, 각 아르곤 가스의 공급 유량의 설정이 변경되고, 재차 시험용의 기판에 성막이 실시된다. 이를 반복하여, 성막이 기판면 내에서 균일하게 행해지고 플라즈마 생성 영역(R1) 내의 아르곤 가스의 농도가 균일하게 되도록, 각 플라즈마 여기용 가스 공급구(70, 82)로부터의 공급 유량이 설정된다.

[0047] 상술한 바와 같이 각 플라즈마 여기용 가스 공급구(70, 82)의 공급 유량이 설정된 후, 플라즈마 성막 장치(16)에서의 글라스 기판(G)의 성막 처리가 개시된다. 우선, 글라스 기판(G)이 처리 용기(30) 내로 반입되고, 재치대(31) 상에 흡착 보지된다. 이 때, 글라스 기판(G)의 온도는 100°C 이하, 예를 들면 50°C ~ 100°C로 유지된다. 이어서, 배기 장치(91)에 의해 처리 용기(30) 내의 배기가 개시되고, 처리 용기(30) 내의 압력이 소정의 압력, 예를 들면 20 Pa ~ 60 Pa로 감압되고, 그 상태가 유지된다. 또한, 글라스 기판(G)의 온도는 100°C 이하에 한정되지 않고, 유기 EL 디바이스(A)가 데미지를 받지 않는 온도이면 되고, 당해 유기 EL 디바이스(A)의 재질 등에 의해 정해진다.

[0048] 여기서, 발명자들이 예의 검토한 결과, 처리 용기(30) 내의 압력이 20 Pa보다 낮으면 글라스 기판(G) 상에 실리콘 질화막(23)을 적절히 성막할 수 없을 우려가 있는 것을 알았다. 또한, 처리 용기(30) 내의 압력이 60 Pa을 초과하면, 기상(氣相) 중에서의 가스 분자 간의 반응이 증가하고, 파티클이 발생할 우려가 있는 것을 알았다. 이 때문에, 상술한 바와 같이 처리 용기(30) 내의 압력을 20 Pa ~ 60 Pa로 유지했다.

[0049] 처리 용기(30) 내가 감압되면, 플라즈마 생성 영역(R1) 내에, 측방의 제 1 플라즈마 여기용 가스 공급구(70)로부터 아르곤 가스가 공급되고, 또한 하방의 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구(82)로부터 질소 가스와 아르곤 가스가 공급된다. 이 때, 플라즈마 생성 영역(R1) 내의 아르곤 가스의 농도는, 플라즈마 생성 영역(R1) 내에서 균등하게 유지된다. 또한, 질소 가스는 예를 들면 21 sccm의 유량으로 공급된다. 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)로부터는, 직하(直下)의 플라즈마 생성 영역(R1)을 향해, 예를 들면 2.45 GHz의 주파수로 2.5 kW ~ 3.0 kW의 파워의 마이크로파가 방사된다. 이 마이크로파의 방사에 의해, 플라즈마 생성 영역(R1) 내에서 아르곤 가스가 플라즈마화되고, 질소 가스가 라디칼화(혹은 이온화)된다. 또한 이 때, 하방으로 진행하는 마이크로파는, 생성된 플라즈마에 흡수된다. 그 결과, 플라즈마 생성 영역(R1) 내에는 고밀도의 플라즈마가 생성된다.

[0050] 플라즈마 생성 영역(R1) 내에서 생성된 플라즈마와 라디칼은, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)와 원료 가스 공급 구조체(60)를 통과하여 하방의 원료 가스 해리 영역(R2) 내로 진입한다. 원료 가스 해리 영역(R2)에는, 원료 가스 공급 구조체(60)의 각 원료 가스 공급구(63)로부터 실란 가스와 수소 가스가 공급되어 있다. 이 때, 실란 가스는 예를 들면 18 sccm의 유량으로 공급되고, 수소 가스는 예를 들면 64 sccm의 유량으로 공급된다. 또한, 이 수소 가스의 공급 유량은, 후술하는 바와 같이 실리콘 질화막(23)의 막 특성에 따라 설정된다. 실란 가스와 수소 가스는, 각각 상방으로부터 진입한 플라즈마에 의해 해리된다. 그리고, 이들 라디칼과 플라즈마 생성 영역(R1)으로부터 공급된 질소 가스의 라디칼에 의해, 글라스 기판(G) 상에 실리콘 질화막(23)이 퇴적된다.

[0051] 이 후, 실리콘 질화막(23)의 성막이 진행되어, 글라스 기판(G) 상에 소정 두께의 실리콘 질화막(23)이 형성되면, 마이크로파의 방사 및 처리 가스의 공급이 정지된다. 이 후, 글라스 기판(G)은 처리 용기(30)로부터 반출되어 일련의 플라즈마 성막 처리가 종료된다.

[0052] 여기서, 발명자들이 예의 검토한 결과, 상술한 플라즈마 성막 처리에 의해 글라스 기판(G) 상에 실리콘 질화막(23)을 성막할 시, 실란 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 이용하면, 실리콘 질화막(23)의 막 특성의 제어성이 향상되는 것을 알았다.

[0053] 도 6은, 상기 실시예의 플라즈마 성막 방법을 이용하여, 처리 가스 중의 수소 가스의 공급 유량을 변화시킨 경우, 불산에 대한 실리콘 질화막(23)의 웨트 에칭 레이트가 변화하는 상태를 나타내고 있다. 또한 이 때, 실란 가스의 공급 유량은 18 sccm이고, 질소 가스의 공급 유량은 21 sccm였다. 또한, 플라즈마 성막 처리 중, 글라스 기판(G)의 온도는 100°C였다.

[0054] 도 6을 참조하면, 실란 가스와 질소 가스를 포함하는 처리 가스 중에 수소 가스를 더 첨가함으로써, 실리콘 질화막(23)의 웨트 에칭 레이트가 저하되는 것을 알 수 있다. 따라서, 처리 가스 중의 수소 가스에 의해, 실리콘

질화막(23)의 치밀도가 향상되고, 실리콘 질화막(23)의 막질(내약품성, 치밀성)이 향상된다. 또한, 실리콘 질화막(23)의 스텝 커버리지도 향상된다. 또한, 실리콘 질화막(23)의 굴절률이 예를 들면  $2.0 \pm 0.1$ 로 향상되는 것도 알 수 있다. 따라서, 수소 가스의 공급 유량을 제어함으로써, 실리콘 질화막(23)의 웨트 에칭 레이트를 제어할 수 있고, 실리콘 질화막(23)의 막 특성을 제어할 수 있다.

[0055] 도 7은, 상기 실시예의 플라즈마 성막 방법을 이용하여, 처리 가스 중의 수소 가스의 공급 유량을 변동시킨 경우, 실리콘 질화막(23)의 막 스트레스가 변화하는 상태를 나타내고 있다. 또한 이 때, 실란 가스의 공급 유량은 18 sccm이고, 질소 가스의 공급 유량은 21 sccm였다. 또한, 플라즈마 성막 처리 중, 글라스 기판(G)의 온도는 100°C였다.

[0056] 도 7을 참조하면, 실란 가스와 질소 가스를 포함하는 처리 가스 중에 수소 가스를 더 첨가함으로써, 실리콘 질화막(23)의 막 스트레스가 마이너스측(압축측)으로 변화하는 것을 알 수 있다. 따라서, 수소 가스의 공급 유량을 제어함으로써, 실리콘 질화막(23)의 막 스트레스를 제어할 수 있다.

[0057] 이상과 같이, 본 실시예에 따르면, 처리 가스 중의 수소 가스의 유량을 변화시킴으로써, 실리콘 질화막(23)의 막 특성을 변화시킬 수 있다. 따라서, 유기 EL 디바이스(A) 중의 밀봉막으로서 실리콘 질화막(23)을 적절히 성막할 수 있으므로, 당해 유기 EL 디바이스(A)를 적절히 제조할 수 있다. 또한, 밀봉막으로서 이용할 경우, 밀봉막의 스트레스의 크기의 절대값은 작은 편이 좋다.

[0058] 또한 본 실시예의 플라즈마 성막 방법에서는, 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)로부터 방사되는 마이크로파를 이용하여 플라즈마를 생성하고 있다. 여기서, 발명자들이 예의 검토한 결과, 처리 가스가 실란 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함할 경우, 예를 들면 도 8에 나타낸 바와 같이 마이크로파의 파워와 실리콘 질화막(23)의 막 스트레스는 대략 비례 관계에 있는 것을 알 수 있다. 따라서 본 실시예에 따르면, 마이크로파의 파워를 제어함으로써도, 실리콘 질화막(23)의 막 스트레스를 제어할 수 있다. 수소 가스의 유량을 최적화하고, 마이크로파 파워를 최적화함으로써, 정밀하게 원하는 막 특성을 구비하는 막을 얻을 수 있다. 구체적으로, 마이크로파의 파워를 결정한 후, 수소 가스의 유량을 최적화하면 된다.

[0059] 그런데, 종래, 글라스 기판 상에 실리콘 질화막을 성막할 시에는, 상술한 실란 가스와 암모니아( $\text{NH}_3$ ) 가스를 포함하는 처리 가스를 이용하는 것도 행해지고 있다. 그러나, 글라스 기판의 온도가 100°C 이하의 저온 환경에서는, 실리콘 질화막의 성막 전에 공급되는 암모니아 가스가, 당해 실리콘 질화막의 하지에 형성되어 있는 금속 전극, 예를 들면 알루미늄 전극을 부식시킨다. 또한, 저온 환경하에서 성막하기 때문에, 실리콘 질화막 중에 미반응의 암모니아가 트랩된다. 실리콘 질화막 중에 암모니아가 트랩되면, 환경 시험 등을 행한 후, 당해 암모니아가 실리콘 질화막으로부터 탈가스하고, 유기 EL 디바이스를 열화시킬 우려가 있다.

[0060] 이에 대하여 본 실시예에서는, 암모니아 가스 대신에 질소 가스를 이용하고 있다. 따라서, 상술한 하지의 금속 전극의 부식 및 유기 EL 디바이스의 열화를 방지할 수 있다.

[0061] 또한, 본 실시예와 같이 암모니아 가스 대신에 질소 가스를 이용하고, 또한 처리 가스에 수소 가스를 첨가한 경우, 도 9에 나타낸 바와 같이 성막되는 실리콘 질화막의 막 특성을 향상시킬 수 있다. 즉, 단차부에서의 실리콘 질화막의 막질(치밀도)을 향상시킬 수 있다. 또한, 도 9의 상단은 실란 가스와 암모니아 가스를 포함하는 처리 가스를 이용한 경우의 실리콘 질화막의 상태를 나타내고, 하단은 실란 가스, 질소 가스 및 수소 가스를 포함하는 처리 가스를 이용한 경우의 실리콘 질화막의 상태를 나타내고 있다. 또한, 도 9의 좌열은 성막 직후의 실리콘 질화막의 상태를 나타내고, 우열은 베퍼드 불산(BHF)에 의해 웨트 에칭을 120 초 행한 후의 실리콘 질화막의 상태를 나타내고 있다.

[0062] 이상의 실시예의 플라즈마 성막 장치(16)에서는, 원료 가스 공급 구조체(60)로부터 실란 가스와 수소 가스를 공급하고, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)로부터 질소 가스와 아르곤 가스를 공급하고 있었지만, 수소 가스는 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)로부터 공급되어도 된다. 혹은, 수소 가스는 원료 가스 공급 구조체(60)와 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)의 양방으로부터 공급되어도 된다. 모든 경우, 상술한 바와 같이 수소 가스의 공급 유량을 제어함으로써, 실리콘 질화막(23)의 막 특성을 제어할 수 있다.

[0063] 여기서, 발명자들이 예의 검토한 결과, 실리콘 질화막(23)의 막질, 특히 막 중의 Si-N 결합 밀도가 가장 많은 치밀한 막질의 경우, 당해 실리콘 질화막(23)의 굴절률은 약 2.0이 되는 것을 알 수 있다. 또한, 실리콘 질화막(23)의 배리어성(밀봉성)의 관점으로부터, 굴절률은  $2.0 \pm 0.1$ 이 바람직한 것을 알았다.

[0064] 따라서 상술한 굴절률  $2.0 \pm 0.1$ 로 하기 위하여, 플라즈마 성막 장치(16)에서, 실란 가스의 공급 유량에 대한

질소 가스의 공급 유량의 비를 1 ~ 1.5로 하는 것이 바람직하다. 이에 대하여, 통상(종래)의 플라즈마 CVD 장치에서 실란 가스와 질소 가스로 실리콘 질화막을 성막할 경우, 실란 가스의 공급 유량에 대한 질소 가스의 공급 유량의 비는 10 ~ 50이 일반적이다. 통상의 플라즈마 CVD 장치에서는 이와 같이 질소를 대량으로 필요로 하기 때문에, 성막 속도를 올리기 위하여 실란 가스 유량을 올리고, 또한 그 증가에 적합한 질소 유량이 필요해져 배기 시스템에 한계가 발생한다. 이 때문에, 성막 속도가 큰 조건에서는, 실리콘 질화막의 굴절률로서 상술한 굴절률 2.0 ± 0.1을 유지하는 것이 곤란해진다. 따라서 본 실시예의 플라즈마 성막 장치(16)는, 통상의 플라즈마 CVD 장치에 비해 매우 뛰어난 효과를 나타낸다.

[0065] 또한, 실란 가스의 공급 유량에 대한 질소 가스의 공급 유량의 비를 제어함으로써, 굴절률이 2.0 ± 0.1의 범위 내에서, 실리콘 질화막(23)의 막 스트레스를 제어할 수 있다. 구체적으로, 당해 막 스트레스를 제로에 근접시킬 수 있다. 또한 이 막 스트레스는, 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)로부터의 마이크로파의 파워, 또는 수소 가스의 공급 유량을 조정하여 제어할 수도 있다.

[0066] 또한, 상술한 바와 같이 통상의 플라즈마 CVD 장치에 비해, 플라즈마 성막 장치(16)에서의 질소 가스의 공급 유량을 소량으로 할 수 있는 것은, 공급된 질소 가스를 쉽게 활성화할 수 있어, 해리도를 높일 수 있기 때문이다. 즉, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)로부터 질소 가스를 공급할 시, 플라즈마가 생성되는 유전체창(41)에 충분히 가까운 위치에 있음으로써, 상기 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)의 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구(82)보다 비교적 고압 상태로 처리 용기(30) 내의 플라즈마 생성 영역(R1)으로 방출된 질소 가스는 용이하게 이온화되고 활성인 질소 라디칼 등을 대량으로 생성한다. 그리고, 이와 같이 질소 가스의 해리도를 높게 하기 위하여, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)는 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)(엄밀하게는 유전체창(41))로부터 30 mm 이내의 위치에 배치된다. 발명자들이 조사한 바, 이러한 위치에 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)를 배치한 경우, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80) 자체가 플라즈마 생성 영역(R1)에 배치되게 된다. 이 때문에, 질소 가스의 해리도를 높일 수 있다.

[0067] 이상의 실시예의 플라즈마 성막 장치(16)에서, 원료 가스의 공급은, 플라즈마의 생성과 동시 또는 플라즈마 생성 전에 행해져도 된다. 즉, 먼저 원료 가스 공급 구조체(60)로부터 실란 가스와 수소 가스(혹은 실란 가스만)를 공급한다. 이 실란 가스와 수소 가스의 공급과 동시에 또는 가스 공급 후, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)로부터 아르곤 가스와 질소 가스(및 수소 가스)를 공급하고, 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)로부터 마이크로파를 방사한다. 그리고, 플라즈마 생성 영역(R1)에서 플라즈마를 생성한다.

[0068] 여기서, 실리콘 질화막(23)이 성막되는 글라스 기판(G) 상에는, 금속 원소를 포함하는 캐소드층(22)이 형성되어 있다. 예를 들면 캐소드층(22)을 포함하는 유기 EL 디바이스(A)가 플라즈마에 노출되면, 캐소드층(22)은 발광층(21)으로부터 박리되고, 또한 유기 EL 디바이스(A)는 손상을 입는 경우가 있다. 이에 대하여 본 실시예에서는, 실란 가스와 수소 가스의 공급과 동시에 또는 공급 후에 플라즈마가 생성되기 때문에, 당해 플라즈마의 생성과 동시에 실리콘 질화막(23)의 성막이 개시된다. 따라서, 당해 캐소드층(22)의 표면이 보호되고, 유기 EL 디바이스(A)가 플라즈마에 노출되지 않고, 유기 EL 디바이스(A)를 적절히 제조할 수 있다.

[0069] 이상의 실시예에서는, 원료 가스 공급구(63)는 원료 가스 공급 구조체(60)로부터 하방을 향해 형성되고, 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구(82)는 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)로부터 상방을 향해 형성되어 있었지만, 이들 원료 가스 공급구(63)와 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구(82)는 수평 방향, 또는 수직 하방 이외의 경사 방향으로서, 보다 바람직하게는 수평 방향으로부터 기울기 45 도의 방향을 향해 형성되어 있어도 된다.

[0070] 이러한 경우, 도 10에 도시한 바와 같이 원료 가스 공급 구조체(60)에는, 서로 평행하게 연장되는 복수의 원료 가스 공급관(61)이 형성되어 있다. 원료 가스 공급관(61)은, 원료 가스 공급 구조체(60)에서 등간격으로 배치되어 있다. 원료 가스 공급관(61)의 측면 양측에는, 도 11에 도시한 바와 같이 원료 가스를 수평 방향으로 공급하는 원료 가스 공급구(63)가 형성되어 있다. 원료 가스 공급구(63)는, 도 10에 도시한 바와 같이 원료 가스 공급 관(61)에 등간격으로 배치되어 있다. 또한, 이웃하는 원료 가스 공급구(63)는 서로 수평 방향의 반대 방향을 향해 형성되어 있다. 또한 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)도, 상기 원료 가스 공급 구조체(60)와 동일한 구성을 가지고 있어도 된다. 그리고, 원료 가스 공급 구조체(60)의 원료 가스 공급관(61)과, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)의 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급관(81)이 대략 격자 형상이 되도록, 원료 가스 공급 구조체(60)와 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)가 배치되어 있다.

[0071] 원료 가스 공급구(63)로부터 공급되는 원료 가스는, 주로 실리콘 질화물로서 원료 가스 공급구(63)에 퇴적되기 때문에, 퇴적된 실리콘 질화물은 메인더너스 시에 드라이 클리닝에 의해 제거된다. 이러한 경우, 원료 가스 공급구(63)가 하방향을 향해 형성되어 있었을 경우, 원료 가스 공급구(63) 내로 플라즈마가 진입하기 어렵기 때문

예, 당해 원료 가스 공급구(63)에 퇴적된 실리콘 질화물을 내부까지 완전히 제거할 수 없는 경우가 있다. 이 점, 본 실시예와 같이 원료 가스 공급구(63)가 수평 방향을 향하고 있을 경우, 당해 원료 가스 공급구(63)의 내부까지 드라이 클리닝 시 생성되는 플라즈마가 진입한다. 이 때문에, 원료 가스 공급구(63)의 내부까지 실리콘 질화물을 완전히 제거할 수 있다. 따라서 메인더너스 후, 원료 가스 공급구(63)로부터 원료 가스를 적절히 공급 할 수 있어, 실리콘 질화막(23)을 보다 적절히 성막할 수 있다.

[0072] 또한, 원료 가스 공급 구조체(60)의 원료 가스 공급관(61)과, 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)의 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급관(81)이 대략 격자 형상이 되도록, 원료 가스 공급 구조체(60)와 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)가 배치되어 있다. 이 때문에, 각 원료 가스 공급 구조체(60)와 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80) 자체를 대략 격자 형상으로 하는 것보다, 원료 가스 공급 구조체(60)와 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체(80)를 용이하게 제작할 수 있다. 또한, 플라즈마 생성 영역(R1)에서 생성된 플라즈마도 쉽게 통과시킬 수 있다.

[0073] 또한 원료 가스 공급구(63)는, 도 12에 도시한 바와 같이 그 내경이 내측으로부터 외측을 향해 테이퍼 형상으로 확대되도록 형성되어 있어도 된다. 이러한 경우, 드라이 클리닝 시에, 플라즈마가 원료 가스 공급구(63)의 내부에 의해 진입하기 쉬워진다. 따라서, 원료 가스 공급구(63)에 퇴적된 실리콘 질화물을 보다 확실히 제거할 수 있다. 또한, 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구(82)에 대해서도, 마찬가지로 그 내경이 내측으로부터 외측을 향해 테이퍼 형상으로 확대되도록 형성되어 있어도 된다.

[0074] 이상의 실시예에서는, 실란계 가스로서 실란 가스를 이용한 경우에 대하여 설명했지만, 실란계 가스는 실란 가스에 한정되지 않는다. 발명자가 예의 검토한 바, 예를 들면 디실란( $\text{Si}_2\text{H}_6$ ) 가스를 이용한 경우, 실란 가스를 이용한 경우에 비해, 실리콘 질화막(23)의 스텝 커버리지가 더 향상되는 것을 알았다.

[0075] 또한, 이상의 실시예의 플라즈마 성막 장치(16)에서는, 래디얼 라인 슬롯 안테나(42)로부터의 마이크로파에 의해 플라즈마를 생성하고 있었지만, 당해 플라즈마의 생성은 본 실시예에 한정되지 않는다. 플라즈마로서는, 예를 들면 CCP(용량 결합 플라즈마), ICP(유도 결합 플라즈마), ECRP(전자 사이클로트론 공명 플라즈마), HWP(헬리콘파 여기 플라즈마) 등을 이용해도 된다. 모든 경우, 실리콘 질화막(23)의 성막은 기판(G)의 온도가 100°C 이하의 저온도 환경하에서 행해지기 때문에, 고밀도의 플라즈마를 이용하는 것이 바람직하다.

[0076] 또한 이상의 실시예에서는, 글라스 기판(G) 상에 밀봉막으로서 실리콘 질화막(23)을 성막하고, 유기 EL 디바이스(A)를 제조할 경우에 대하여 설명했지만, 본 발명은 다른 유기 전자 디바이스를 제조할 경우에도 적용할 수 있다. 예를 들면, 유기 전자 디바이스로서 유기 트랜지스터, 유기 태양 전지, 유기 FET(Field Effect Transistor) 등을 제조할 경우에도, 본 발명의 실리콘 질화막의 성막 방법을 적용할 수 있다. 또한 본 발명은, 이러한 유기 전자 디바이스의 제조 이외에도, 기판의 온도가 100°C 이하의 저온 환경하에서, 기판 상에 실리콘 질화막을 성막할 경우에 폭넓게 적용할 수 있다.

[0077] 이상, 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 적합한 실시예에 대하여 설명했지만, 본 발명은 이러한 예에 한정되지 않는다. 당업자라면, 특히 청구의 범위에 기재된 사상의 범주 내에서, 각종의 변경에 또는 수정예에 상도할 수 있는 것은 명백하며, 그들에 대해서도 당연히 본 발명의 기술적 범위에 속하는 것으로 이해된다.

## 부호의 설명

[0078] 1 : 기판 처리 시스템

16 : 플라즈마 성막 장치

20 : 애노드층

21 : 발광층

22 : 캐소드층

23 : 실리콘 질화막

30 : 처리 용기

31 : 재치대

42 : 래디얼 라인 슬롯 안테나

60 : 원료 가스 공급 구조체

62 : 개구부

63 : 원료 가스 공급구

70 : 제 1 플라즈마 여기용 가스 공급구

80 : 플라즈마 여기용 가스 공급 구조체

82 : 제 2 플라즈마 여기용 가스 공급구

83 : 개구부

90 : 배기구

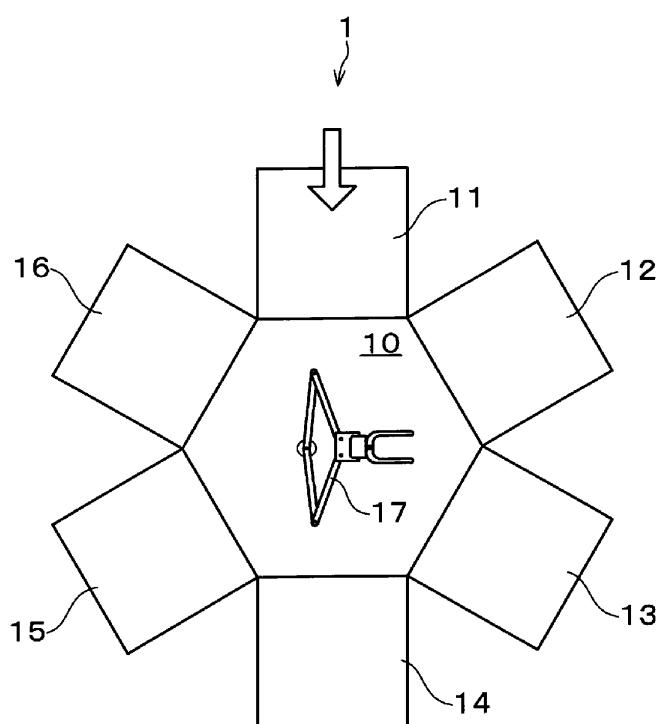
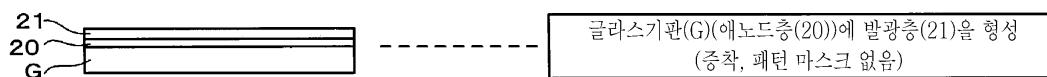
100 : 제어부

A : 유기 EL 디바이스

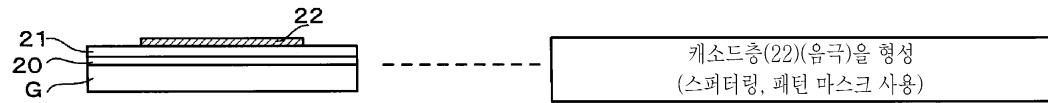
G : 글라스 기판

R1 : 플라즈마 생성 영역

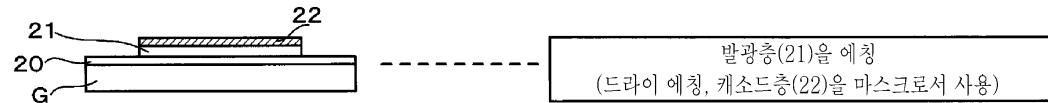
R2 : 원료 가스 해리 영역

**도면****도면1****도면2a**

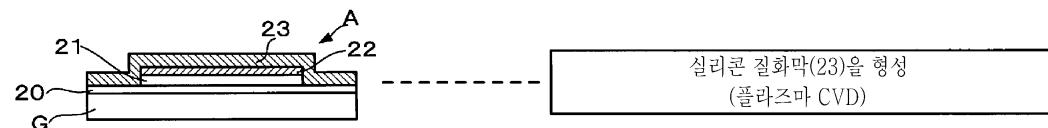
도면2b



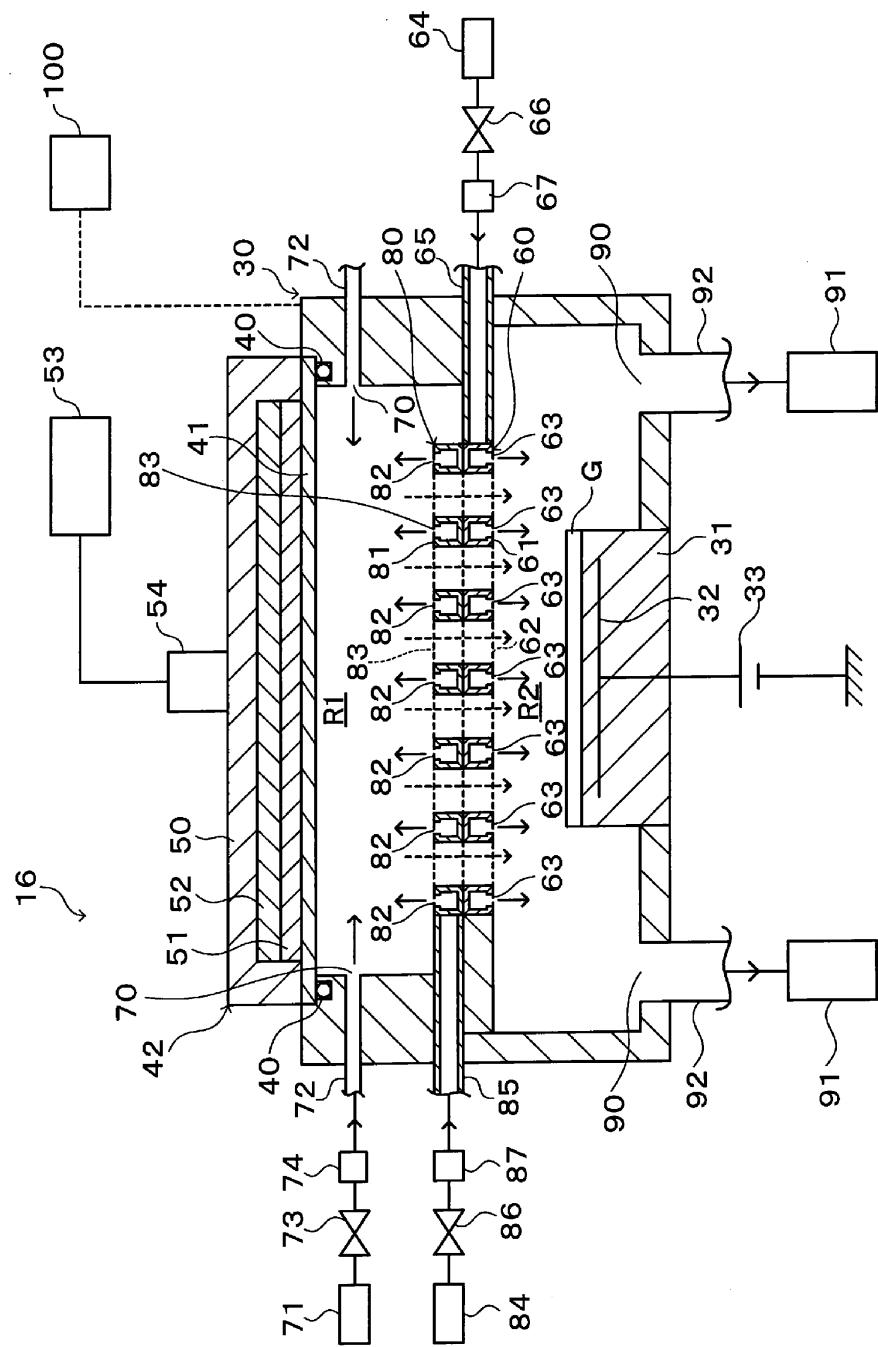
도면2c



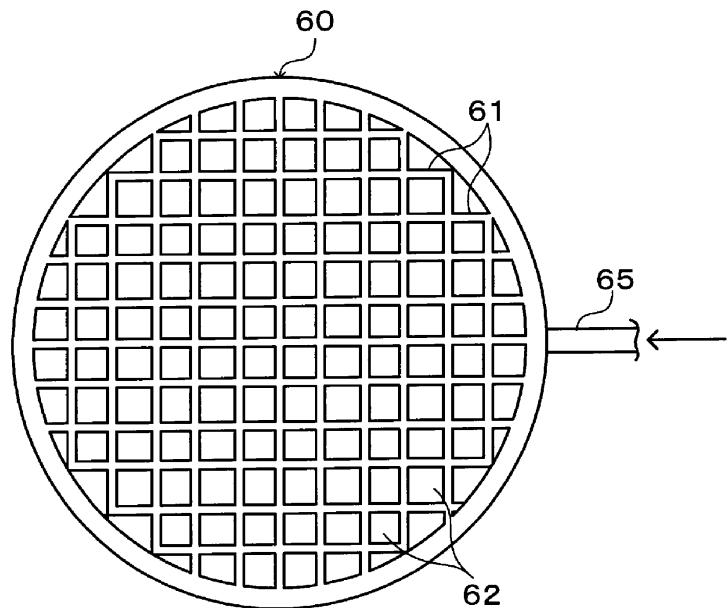
도면2d



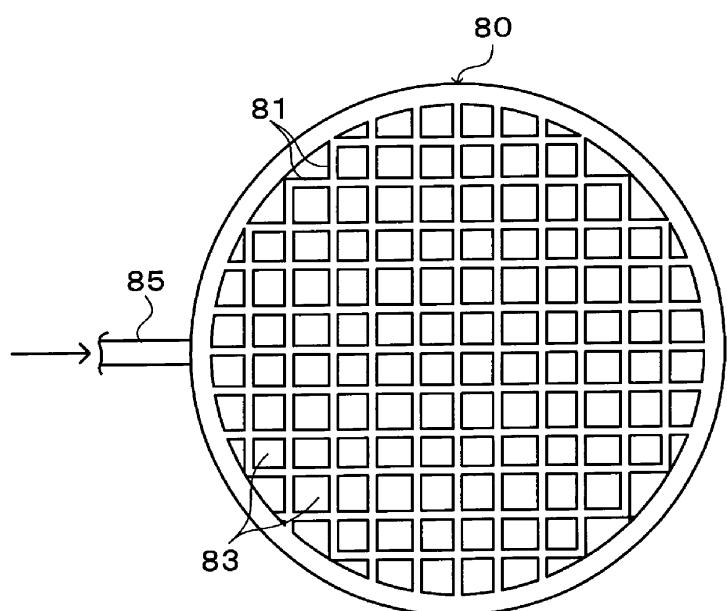
도면3



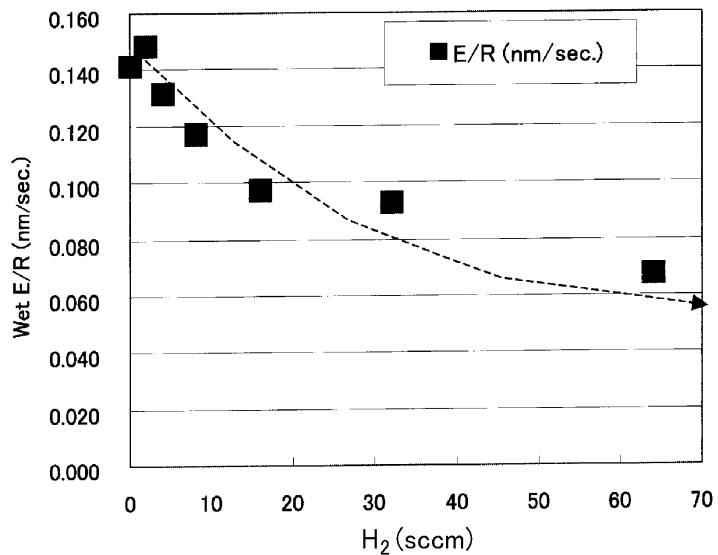
도면4



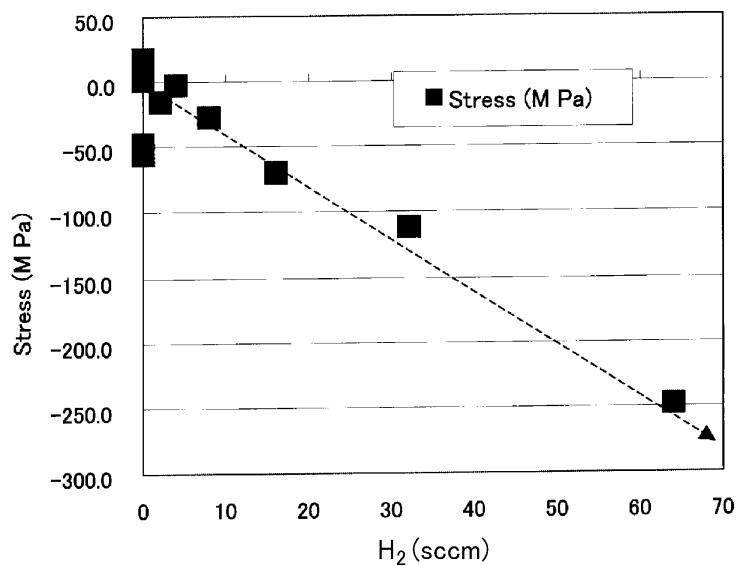
도면5



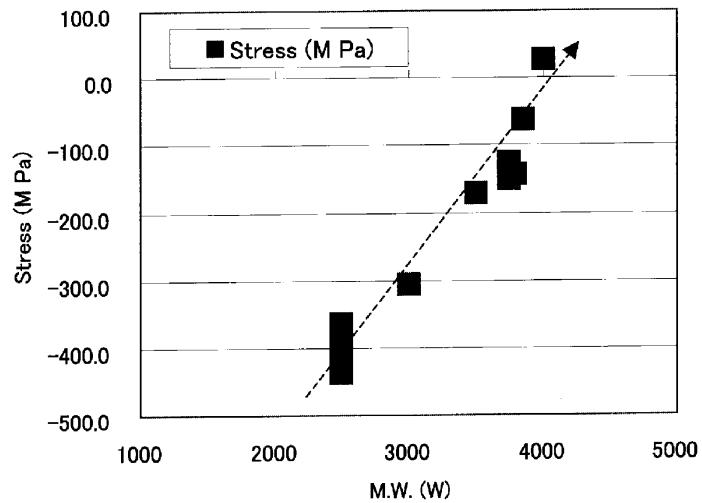
도면6



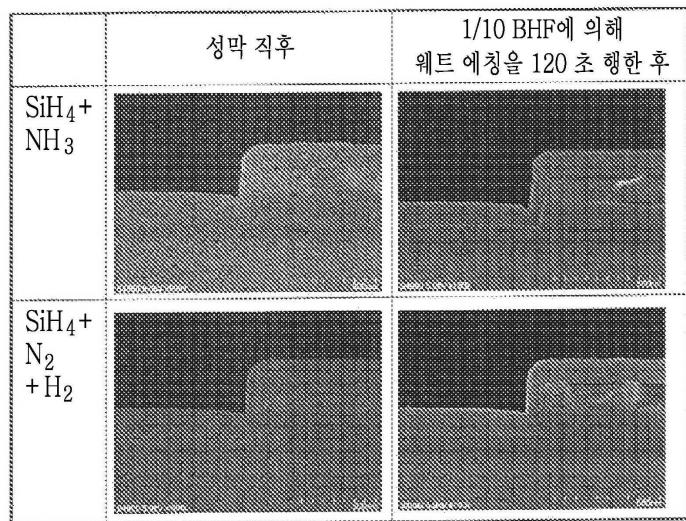
도면7



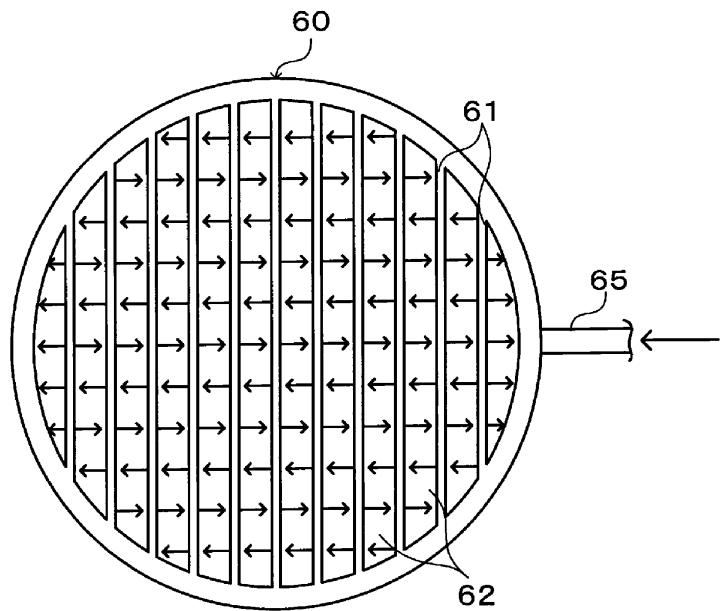
도면8



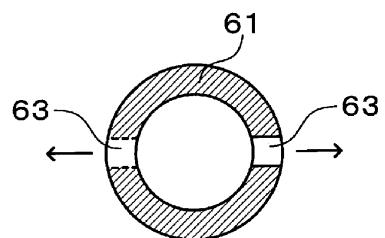
도면9



도면10



도면11



도면12

