

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第5016712号
(P5016712)

(45) 発行日 平成24年9月5日(2012.9.5)

(24) 登録日 平成24年6月15日(2012.6.15)

(51) Int.Cl.	F I
H O 5 B 33/26 (2006.01)	H O 5 B 33/26 Z
H O 5 B 33/02 (2006.01)	H O 5 B 33/02
H O 1 L 51/50 (2006.01)	H O 5 B 33/14 A
H O 5 B 33/24 (2006.01)	H O 5 B 33/24
H O 1 L 51/42 (2006.01)	H O 1 L 31/04 D

請求項の数 16 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2010-211189 (P2010-211189)	(73) 特許権者 000006183 三井金属鉱業株式会社 東京都品川区大崎1丁目11番1号
(22) 出願日 平成22年9月21日(2010.9.21)	
(65) 公開番号 特開2012-69286 (P2012-69286A)	
(43) 公開日 平成24年4月5日(2012.4.5)	(74) 代理人 100117787 弁理士 勝沼 宏仁
審査請求日 平成24年4月18日(2012.4.18)	(74) 代理人 100091487 弁理士 中村 行孝
早期審査対象出願	(74) 代理人 100107342 弁理士 横田 修孝
	(74) 代理人 100111730 弁理士 伊藤 武泰
	(74) 代理人 100113365 弁理士 高村 雅晴
	最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極箔および有機デバイス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属箔と、
前記金属箔上に直接設けられ、前記金属箔に由来する金属の拡散を防止する拡散防止層と、

前記拡散防止層上に直接設けられる反射層と
を備えてなる電極箔。

【請求項 2】

有機EL素子または有機太陽電池のアノードまたはカソードとして用いられる、請求項1に記載の電極箔。

【請求項 3】

少なくとも前記反射層側に絶縁層を有しない、請求項1または2に記載の電極箔。

【請求項 4】

前記電極箔の前記反射層側の最表面が、J I S B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 に準拠して測定される、10.0nm以下の算術平均粗さRaを有する超平坦面である、請求項1～3のいずれか一項に記載の電極箔。

【請求項 5】

前記金属箔が、1～250μmの厚さを有する、請求項1～4のいずれか一項に記載の電極箔。

【請求項 6】

前記金属箔が、非磁性金属箔である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電極箔。

【請求項 7】

前記金属箔が、銅箔である、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の電極箔。

【請求項 8】

前記拡散防止層が、Mo、Ti、Ta、Cr、W、Ni、Fe、Co、C、Zn、Li、Y、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化ガリウム、酸化バナジウム、酸化タングステン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、窒化チタン、窒化クロム、窒化タンタル、NiP、Ni-Zn、LiF、MgF₂、CaF₃、NaAlF₆、NaF₆ からなる群から選択される少なくとも 1 種を含んでなる層である、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の電極箔。

10

【請求項 9】

前記反射層が、アルミニウム膜、アルミニウム系合金膜、銀膜、銀系合金膜からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の電極箔。

【請求項 10】

前記反射層上に直接設けられる透明又は半透明のバッファ層をさらに備えてなり、前記バッファ層の表面が前記超平坦面を構成する、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の電極箔。

【請求項 11】

前記バッファ層が、導電性非晶質炭素膜、導電性酸化物膜、マグネシウム系合金膜、およびフッ化物膜からなる群から選択される少なくとも一種である、請求項 10 に記載の電極箔。

20

【請求項 12】

前記電極箔が、1 ~ 300 μm の厚さを有する、請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の電極箔。

【請求項 13】

前記金属箔の前記反射層と反対側の表面が、JIS B 0601 - 1994 に準拠して測定される、1.0 μm 以上の十点平均粗さ R_a を有する粗化面である、請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の電極箔。

【請求項 14】

請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の電極箔と、

30

前記電極箔の前記反射層側の最表面に直接設けられ、有機 EL 層および / または有機太陽電池活性層からなる有機半導体層と、

前記有機半導体層上に設けられる、透明又は半透明の対向電極と、
を備えた、有機 EL 素子および / または有機太陽電池である、有機デバイス。

【請求項 15】

前記対向電極が、導電性非晶質炭素膜、導電性酸化物膜、マグネシウム系合金膜、およびフッ化物膜からなる群から選択される少なくとも一種を備えてなる、請求項 14 に記載の有機デバイス。

【請求項 16】

請求項 14 または 15 に記載の有機デバイスを有機 EL 素子として備えてなる、有機 EL 照明。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、金属箔を用いた電極箔、ならびに電極箔を用いた有機 EL 素子、有機 EL 照明、有機太陽電池等の有機デバイスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、有機 EL 照明が、環境に配慮したグリーンデバイスとして注目されている。有機 EL 照明の特徴としては、1) 白熱灯に対して低消費電力であること、2) 薄型かつ軽量

50

であること、３）フレキシブルであることが挙げられる。現在、有機ＥＬ照明は、上記２）および３）の特徴を実現すべく開発が進められている。この点、フラットパネルディスプレイ（ＦＰＤ）等で従来使用されてきたガラス基板では、上記２）および３）の特徴を実現することは不可能である。

【０００３】

そこで、有機ＥＬ照明のための支持体としての基板（以下、支持基材という）に対する研究が進められており、その候補として、極薄ガラス、樹脂フィルム、金属箔等が提案されている。極薄ガラスは、耐熱性、バリア性、および光透過性に優れ、フレキシブル性も良好であるが、ハンドリング性がやや劣り、熱伝導性が低く、材料コストも高い。また、樹脂フィルムは、ハンドリング性およびフレキシブル性に優れ、材料コストも低く、光透過性も良好であるが、耐熱性およびバリア性に乏しく、熱伝導性が低い。

10

【０００４】

これに対し、金属箔は、光透過性がないことを除けば、耐熱性、バリア性、ハンドリング性、熱伝導性に優れ、フレキシブル性も良好であり、材料コストも低いといった優れた特徴を有する。特に、熱伝導性については、典型的なフレキシブルガラスやフィルムが１Ｗ／ｍ以下と極めて低いのに対し、銅箔の場合、２８０Ｗ／ｍ程度と極めて高い。ただし、金属箔をフレキシブル電子デバイスの支持基材として用いるためには、その表面を絶縁膜で被覆することが必要とされている。

【０００５】

例えば、特許文献１には、フレキシブル基板上に、下部電極層、有機層および上部電極層を備えた有機発光デバイスが開示されており、フレキシブル基板として、絶縁層で被覆してもよい金属箔を使用することが記載されている。

20

【０００６】

特許文献２には、表面粗さＲ_aが３０ｎｍ以上５００ｎｍ以下のステンレス箔を備えた、フレキシブルな電子デバイス用絶縁被覆金属箔が開示されている。この金属箔は、表面に絶縁膜が被覆されることで、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）等の電子デバイスが形成されるための支持基材として用いられる。

【０００７】

特許文献３には、表面粗さＲ_aが０．２μｍ以下程度の金属箔表面に熱圧着性ポリイミド塗膜が積層されたフレキシブル金属箔積層体が開示されている。

30

【０００８】

特許文献４には、絶縁層構成材料との張り合わせ面の低プロファイル化を図るべく、析出面側の表面粗さ（Ｒ_z）を１．０μｍ未満とした電解銅箔が開示されているが、この文献に開示される表面粗さ（Ｒ_z）は最も平坦なものでもせいぜい０．２７μｍである。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００９】

【特許文献１】特表２００７－５３６６９７号公報

【特許文献２】特開２００８－１４２９７０号公報

【特許文献３】特開２００１－２７００３６号公報

【特許文献４】特開２００７－２１７７８７号公報

40

【発明の概要】

【００１０】

本発明者は、今般、反射層を金属箔上に設けることで、支持基材および反射電極としての機能を兼ね備え、かつ、熱伝導性に優れた、フレキシブル有機デバイスに有用な電極箔が得られるとの知見を得た。その上、反射層と金属箔との間に、金属箔に由来する金属の拡散を防止する拡散防止層を介在させることで、電極箔の耐熱性を向上することができる。

【００１１】

50

したがって、本発明の目的は、支持基材および反射電極としての機能を兼ね備え、かつ、熱伝導性および耐熱性に優れた、フレキシブル有機デバイスに有用な電極箔を提供することにある。

【0012】

本発明の一態様によれば、
金属箔と、

前記金属箔上に直接設けられ、前記金属箔に由来する金属の拡散を防止する拡散防止層と、

前記拡散防止層上に直接設けられる反射層と
を備えてなる電極箔が提供される。

10

【0013】

本発明の別の態様によれば、上記電極箔と、

前記電極箔の前記反射層側の最表面に直接設けられ、有機EL層および/または有機太陽電池活性層からなる有機半導体層と、

前記有機半導体層上に設けられる、透明又は半透明の対向電極と、
を備えた、有機EL素子および/または有機太陽電池である、有機デバイスが提供される。

【0014】

本発明にさらに別の態様によれば、上記有機デバイスを有機EL素子として備えてなる、有機EL照明が提供される。

20

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図1】本発明による電極箔の一例を示す模式断面図である。

【図2】本発明による電極箔をアノードとして用いた有機EL素子の層構成を示す模式断面図である。

【図3】本発明によるトップエミッション型有機EL照明の一例を示す模式断面図である。

【図4】本発明による電極箔をカソードとして用いた有機EL素子の層構成を示す模式断面図である。

【図5】例4で作製した有機EL素子が発光する様子を撮影した写真である。

30

【図6】例4および5で測定された輝度の電圧依存特性を示す図である。

【図7】例4および5で測定された電流密度の電圧依存特性を示す図である。

【図8】例5で測定された輝度の電圧依存特性を示す図である。

【図9A】例6で作製された拡散防止層付き電極箔(Cu/C/Al合金/C)のCu/C/Al合金積層断面をTEMにより観察した顕微鏡写真である。

【図9B】図9Aに示されるAl合金層断面上の点BをEDX分析して得られたスペクトルである。

【図9C】図9Aに示される銅箔断面上の点CをEDX分析して得られたスペクトルである。

【図10A】例7で作製された拡散防止層付き電極箔(Cu/Cr-Ti/Al合金/C)のCu/Cr-Ti/Al合金積層断面をTEMにより観察した顕微鏡写真である。

40

【図10B】図10Aに示されるAl合金層断面上の点BをEDX分析して得られたスペクトルである。

【図10C】図10Aに示される銅箔断面上の点CをEDX分析して得られたスペクトルである。

【図11A】例8で評価された拡散防止層を含まない電極箔(Cu/Al合金/C)のCu/Al合金積層断面を撮影した写真である。

【図11B】図11Aに示されるAl合金層断面上の点BをEDX分析して得られたスペクトルである。

【図11C】図11Aに示される銅箔断面上の点CをEDX分析して得られたスペクトル

50

である。

【発明を実施するための形態】

【0016】

電極箔

図1に本発明による電極箔の一例の模式断面図を示す。図1に示される電極箔10は、金属箔12、金属箔上に直接設けられる拡散防止層13、拡散防止層上に直接設けられる反射層14、および所望により反射層上に直接設けられるバッファ層15を備えてなる。すなわち、電極箔10は金属箔12、拡散防止層13、反射層14およびバッファ層15を備えた4層構成であるが、本発明の電極箔はこれに限定されず、金属箔12、拡散防止層13および反射層14の3層構成であってもよい。トップエミッション型有機EL素子において金属電極層上に反射層を形成することは一般的に行われているが、この金属電極層は絶縁基板等の支持基材上に形成されなければならないものと信じられてきた。事実、本発明者の知るかぎり、それ自体単独でハンドリングが可能な金属箔に反射層を形成して有機EL素子のアノードまたはカソードとして使用しようとする試みは今までなされていない。本発明にあっては、金属箔12を支持基材のみならず電極として用い、かつ、その上に拡散防止層13を介して反射層14を設けることで、支持基材、電極および反射層の3つの機能を兼ね備えた従来に無い電極箔を提供することができる。したがって、本発明の電極箔によれば、従来のトップエミッション型フレキシブル発光デバイスで必要とされてきた支持基材および反射層を不要にすることができる。このため、本発明の電極箔は、少なくとも反射層側に絶縁層を有しないものであり、好ましくはいかなる部位にも絶縁層を有しない。

【0017】

金属箔12は、支持基材としての強度および電極として必要な電気的特性を有する箔状金属材料であれば特に限定されない。好ましい金属箔は、加工時に発生する粒子状物の帯磁による付着を防止できる観点から、非磁性金属箔である。非磁性金属の好ましい例としては、銅、アルミニウム、非磁性ステンレス、チタン、タンタル、モリブデン等が挙げられ、より好ましくは銅、アルミニウム、および非磁性ステンレスである。最も好ましい金属箔は銅箔である。銅箔は比較的安価でありながら、強度、フレキシブル性、電気的特性等に優れる。

【0018】

電極箔10の少なくとも一方の最表面は、10.0nm以下の算術平均粗さRaを有する超平坦面とするのが好ましく、より好ましくは7.0nm以下、さらに好ましくは5.0nm以下、最も好ましくは3.0nm以下である。算術平均粗さRaの下限は特に限定されずゼロであってもよいが、平坦化処理の効率を考慮すると0.5nmが下限値の目安として挙げられる。この算術平均粗さRaは、JIS B 0601-2001に準拠して市販の粗さ測定装置を用いて測定することができる。

【0019】

ここで、電極箔10の少なくとも一方の最表面とは、3層構成の場合には反射層14の表面14aを、4層構成の場合にはバッファ層15の表面15aを意味する。もっとも、3層構成の場合において反射層14の表面14aにおける上記算術平均粗さRaの実現は、反射層14が形成されることになる拡散防止層13の表面13aおよびその下方の金属箔12の表面12aの算術平均粗さRaを上記同様の範囲、すなわち10.0nm以下、好ましくは6.0nm以下、より好ましくは3.0nm以下にしておき、その上に反射層14を成膜することにより行うことができる。4層構成の場合におけるバッファ層15の表面15aにおける上記算術平均粗さRaの実現は、上記のようにして10.0nm以下、好ましくは6.5nm以下、より好ましくは4.0nm以下の算術平均粗さRaが付与された反射層14の上にバッファ層15を成膜することにより行うことができる。こうして形成されたバッファ層15の表面15aは、10.0nm以下、好ましくは7.0nm以下、より好ましくは5.0nm以下の算術平均粗さRaを有する。このように、最表面において付与されるべき算術平均粗さRaよりも同等もしくは若干小さめの算術平均粗さ

Raをそれよりも下の層ないし箔の表面に付与しておくのが好ましい。なお、積層状態のため最表面を構成しない金属箔表面の算術平均粗さRaの評価は、金属箔表面からFIB (Focused Ion Beam) 加工にて断面を作製し、その断面を透過型電子顕微鏡 (TEM) にて観察することにより行うことができ、積層状態のため最表面を構成しない反射層表面の算術平均粗さRaの評価も同様に行うことができる。

【0020】

本発明者の知るかぎり、このような超平坦表面を有する金属箔（特に銅箔）は今まで工業的に製造されておらず、ましてやそれをフレキシブル電子デバイスの電極そのものとして応用しようとする試みは今までなされていなかった。表面を平坦化した銅箔は市販されているが、このような銅箔の平坦化レベルは有機EL素子用電極としては不十分なものであり、有機EL素子とした場合に表面の凹凸により短絡を起こしてしまい、発光が得られないおそれがある。

【0021】

これに対し、金属箔12の超平坦面12aの算術平均粗さRaが、好ましくは10.0nm以下、より好ましくは6.0nm以下、さらに好ましくは3.0nm以下と極めて小さいと、有機EL素子用電極として用いても対向電極等との間で起こりうる短絡を効果的に防止できる。このような超平坦面は、CMP (Chemical Mechanical Polishing) 処理により金属箔を研磨することにより実現することができる。CMP処理は、公知の研磨液および公知の研磨パッドを用いて、公知の条件に従って行うことができる。好ましい研磨液としては、セリア、シリカ、アルミナ、ジルコニア等から選択される1種以上の研磨砥粒約0.5～2重量%程度を含んでなり、かつ、ベンゾトリアゾール (BTA) 等の酸化剤と、さらにノまたは、キナルシン酸、キノリン酸、ニコチン酸等の有機錯体形成剤と、カチオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤等の界面活性剤と、所望により防食剤とをさらに含むものが挙げられる。好ましい研磨パッドとしては、ウレタン製のパッドが挙げられる。研磨条件は、パッド回転速度、ワーク荷重、研磨液塗布流量等を適宜調整すればよく特に限定されないが、回転速度を20～1000rpmの範囲内に、ワーク荷重を100～500gf/cm²の範囲内に、研磨液塗布流量を20～200cc/min範囲内に調整するのが好ましい。

【0022】

超平坦面12aは、電解研磨法、バフ研磨法、薬液研磨法、およびこれらの組み合わせ等を用いて金属箔12を研磨することによっても実現することができる。薬液研磨法は、薬液、薬液温度、薬液浸漬時間等を適宜調整して行えばよく特に限定されないが、例えば、銅箔の薬液研磨は、2-アミノエタノールと塩化アンモニウムとの混合物を使用することにより行うことができる。薬液温度は室温が好ましく、浸漬法 (Dip法) を用いるのが好ましい。また、薬液浸漬時間は、長くなると平坦性が悪化する傾向があるため、10～120秒間が好ましく、30～90秒間がより好ましい。薬液研磨後の金属箔は流水により洗浄されるのが好ましい。このような平坦化処理によれば、Ra算術平均粗さRa12nm程度の表面をRa10.0nmまたはそれ以下の程度にまで平坦化することができる。

【0023】

超平坦面12aは、金属箔12の表面をブラストにより研磨する方法や、金属箔12の表面をレーザ、抵抗加熱、ランプ加熱等の手法により熔融させた後に急冷させる方法等によっても実現することもできる。また、金属箔12として、銅、ニッケル、クロムのようにメッキが可能な金属箔を用いた場合には、転写法を用いて超平坦面を実現することもできる。転写法は、公知の手法及び公知の条件に基づいて行えばよい。例えば、電解研磨法及びバフ研磨法を用いて、SUS、チタン等の電極板の表面を算術平均粗さRaが10.0nm以下になるよう平坦化しておく。この平坦化された電極板の表面に金属箔12の材料をめっきし、所望の厚さに達した時点で金属箔12の材料を電極板より剥離する。こうして金属箔12の剥離面に電極板表面の平坦性を転写させることで、超平坦面を実現することができる。

【0024】

金属箔12の厚さは、フレキシブル性を損なうことなく、箔として単独でハンドリングが可能な厚さである限り特に限定されないが、1~250 μ m、好ましくは25~250 μ m、より好ましくは35~150 μ mである。このような厚さであれば、市販の裁断機を用いて簡単に切断することが可能である。また、金属箔12は、ガラス基板と異なり、割れ、欠け等の問題が無く、また、切断時のパーティクルが発生しづらい等の利点も有する。金属箔12は、四角形以外の形状、例えば、円形、三角形、多角形といった様々な形状とすることができ、しかも切断および溶接も可能なことから、切り貼りによりキュービク状やボール状といった立体的な形状の発光体を作製することも可能である。この場合、金属箔12の切断部や溶接部には、発光層を形成しないことが好ましい。

10

【0025】

超平坦面12aはアルカリ溶液で洗浄することが好ましい。そのようなアルカリ溶液としては、アンモニアを含有した溶液、水酸化ナトリウム溶液、水酸化カリウム溶液等の公知のアルカリ溶液が使用可能である。好ましいアルカリ溶液はアンモニアを含有した溶液であり、より好ましくはアンモニアを含有した有機系アルカリ溶液、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)溶液である。TMAH溶液の好ましい濃度は0.1~3.0wt%である。そのような洗浄の一例としては、0.4%TMAH溶液を用いて23で1分間の洗浄を行うことが挙げられる。このようなアルカリ溶液による洗浄と併せて、または、アルカリ溶液による洗浄の代わりに、UV(Ultra Violet)処理を行っても同様の洗浄効果を得ることができる。さらに、銅箔等の場合、希硫酸等の酸性洗浄液を用いて、銅表面に形成されうる酸化物を除去することも可能である。酸洗浄の一例としては、希硫酸を用いて30秒間の洗浄を行うことが挙げられる。

20

【0026】

拡散防止層13の成膜前に、超平坦面12a上に存在するパーティクルを除去することが好ましい。有効なパーティクル除去の手法としては、超純水によるソニック洗浄法やドライアイスブラスト法等が挙げられるが、ドライアイスブラスト法がより効果的である。ドライアイスブラスト法は、高圧に圧縮した炭酸ガスを細いノズルから噴射させることにより、低温固化した炭酸を超平坦面12aに吹き付けてパーティクルを除去する方法である。このドライアイスブラスト法は、ウェット工程とは異なり、乾燥工程を省くことができ、また有機物の除去ができる等の利点を有する。ドライアイスブラスト法は、例えばドライアイススノーシステム(エアウォーター社製)等の市販の装置を用いて行うことができる。

30

【0027】

金属箔12の超平坦面12a上には拡散防止層13が直接設けられる。拡散防止層13は、金属箔に由来する金属の拡散を防止する機能を有するものであればよく、公知のあらゆる組成および構造の膜が採用可能である。これにより、電極箔がかなりの高温に曝される場合であっても、銅箔とアルミニウム含有反射層の間の界面から起こりうるサーマルマイグレーションを効果的に抑制して、サーマルマイグレーションに起因する表面平坦性や反射率の低下を抑制することができる。すなわち、電極箔の耐熱性を向上することができる。したがって、この態様は、200以上、好ましくは230以上、より好ましくは250以上の温度で行われる、正孔注入層塗布後の熱処理において特に有効であるといえる。なお、拡散防止層13は2層以上の積層構造としてもよい。

40

【0028】

拡散防止層13を構成する好ましい材料としては、(i)Mo、Ti、Ta、Cr、W等の高融点金属、その合金および窒化物、(ii)Ni、Fe、Co等の遷移金属およびその合金、(iii)バフファ層にも使用される、導電性非晶質炭素、導電性酸化物、マグネシウム系合金、およびフッ化物が挙げられる。したがって、拡散防止層の例としては、Mo、Ti、Ta、Cr、W、Ni、Fe、Co、C、Zn、Li、Y、酸化インジウム、酸化錫、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化ガリウム、酸化バナジウム、酸化タンゲステン、酸化ルテニウム、酸化アルミニウム、酸化チタン、窒化チタン、窒化クロム、窒

50

化タンタル、 NiP 、 Ni-Zn 、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_3 、 NaAlF_6 、 NaF となる群から選択される少なくとも１種を含んでなる層が挙げられる。また、これらの化合物については化学量論的な組成に限定されるものではなく、例えば、酸化インジウム (In_2O_3) の酸素が一部不足しているような物質も拡散防止層として使用可能である。これにより、金属箔 12 と反射層 14 を電気的および機械的に密着させつつ、サーマルマイグレーションを効果的に防止することができる。拡散防止層の形成は、スパッタリング法、真空蒸着法、電解メッキ法、無電解メッキ法等の公知の種々の方法によって行うことができる。拡散防止層 13 の厚さは、拡散防止層に求められる金属の拡散を防止する効果が得られるかぎり特に限定されるものではないが、1 nm 以上が好ましく、より好ましくは 3 nm 以上、さらに好ましくは 5 nm 以上である。また、電極箔の表面平坦性を維持する観点から、拡散防止層 13 の厚さは 200 nm 以下とするのが好ましく、より好ましくは 100 nm 以下である。

10

【0029】

拡散防止層の超平坦面 13a 上には反射層 14 が直接設けられる。反射層 14 は、アルミニウム、アルミニウム系合金、銀、および銀系合金からなる群から選択される少なくとも一種で構成されるのが好ましい。これらの材料は、光の反射率が高いため反射層に適しており、しかも薄膜化した際の平坦性にも優れる。特に、アルミニウムまたはアルミニウム系合金は安価な材料であることから好ましい。アルミニウム系合金および銀系合金としては、有機 EL 素子等の表示デバイスにおいてアノードまたはカソードとして使用される一般的な合金組成を有するものが幅広く採用可能である。好ましいアルミニウム系合金組成の例としては、 Al-Ni 、 Al-Cu 、 Al-Ag 、 Al-Ce 、 Al-Zn 、 Al-B 、 Al-Ta 、 Al-Nd 、 Al-Si 、 Al-La 、 Al-Co 、 Al-Ge 、 Al-Fe 、 Al-Li 、 Al-Mg 、 Al-Mn 合金が挙げられる。これらの合金を構成する元素であれば、必要な特性に合わせて任意に組み合わせることが可能である。また、好ましい銀合金組成の例としては、 Ag-Pd 、 Ag-Cu 、 Ag-Al 、 Ag-Zn 、 Ag-Mg 、 Ag-Mn 、 Ag-Cr 、 Ag-Ti 、 Ag-Ta 、 Ag-Co 、 Ag-Si 、 Ag-Ge 、 Ag-Li 、 Ag-B 、 Ag-Pt 、 Ag-Fe 、 Ag-Nd 、 Ag-La 、 Ag-Ce 合金が挙げられる。これらの合金を構成する元素であれば、必要な特性に合わせて任意に組み合わせることが可能である。反射層 13 の膜厚は特に限定されるものではないが、30 ~ 500 nm の厚さを有するのが好ましく、より好ましくは 50 ~ 300 nm であり、さらに好ましくは 100 ~ 250 nm である。

20

30

【0030】

反射層 14 の表面 14a は好ましくは 10.0 nm 以下、より好ましくは 6.5 nm 以下、さらに好ましくは 4.0 nm 以下の算術平均粗さ R_a を有する。前述のとおり、本発明の電極箔においては超平坦な金属箔表面に反射層が形成されるため、反射層の表面においても算術平均粗さ R_a を小さくして高い平坦性を実現できる。これにより、過度な凹凸の発生に起因する有機 EL 層間における短絡のリスクを低減することができる。また、反射層表面の凹凸による影響を排除すべく正孔注入層および正孔輸送層あるいは電子注入層および電子輸送層を厚く設ける必要がないので、これらの層ならびにそれらを含む有機 EL 層を従来以上に薄くすることができる。その結果、極めて高価な有機原料の使用量を減らして製造コストを低減するとともに、有機 EL 層の薄膜化により発光効率を向上することができる。

40

【0031】

反射層 14 上にはバッファ層 15 が直接設けられるのが好ましい。バッファ層 15 は、有機 EL 素子において有機 EL 層と接触して正孔注入効率または電子注入効率を向上させ、所望の仕事関数を与えるものであれば特に限定されない。もっとも、本発明におけるバッファ層は、金属箔を反射層として機能させる観点から、透明または半透明であるのが好ましい。

【0032】

バッファ層 15 は、導電性非晶質炭素膜、導電性酸化物膜、マグネシウム系合金膜、お

50

よびフッ化物膜から選択される少なくとも一種であるのが好ましく、アノードまたはカソードといった適用用途および要求される特性に応じて適宜選択すればよい。

【0033】

導電性非晶質炭素膜としては、水素濃度や不純物濃度を制御することにより導電性が付与された種々の非晶質炭素膜が使用可能である。導電性非晶質炭素膜の形成はスパッタリング法によって行われるのが好ましい。スパッタリングに用いるカーボンターゲットとしては、純化处理を施した物を使用することが望ましい。また、多孔質のカーボンに、B、Si、Al、Cuを含浸させたものを使用することも可能である。導電性非晶質炭素膜をバッファ層として用いる場合には、反射層として、アルミニウム膜、アルミニウム系合金膜、銀膜、および銀系合金膜のいずれも適するが、平坦性および材料コストを考慮するとアルミニウム合金が好ましい。

10

【0034】

好ましい導電性非晶質炭素膜は、水素濃度が15at%以下である導電性非晶質炭素で構成される。より好ましい水素濃度は12at%以下であり、さらに好ましくは5at%以下である。なお、水素濃度の下限は特に限定されずゼロであってもよいが、スパッタリング時の成膜環境等に起因する水素の不可避的混入を考慮すると3at%が下限値の目安として挙げられる。なお、バッファ層中の水素濃度の測定は公知の各種方法により行うことができるが、HFS（水素前方散乱：Hydrogen Forward Scattering）により行われるのが好ましい。本明細書において、導電性非晶質炭素膜中の水素濃度は、HFS等で炭素および水素を定量し、これらの原子数の合計を100at%としたときの水素濃度として定義される。このように水素濃度を極めて低くすることにより、バッファ層を構成する炭素が水素で終端されることによる導電性の低下ないし絶縁性の発現を回避して、電極としての高い導電性をバッファ層に持たせることができる。したがって、導電性非晶質炭素には炭素および水素以外の不純物が実質的にドーピングされていないのが好ましい。ここで「実質的にドーピングされていない」とは何らかの機能を付与するために不純物が意図的にドーピングされていないとの意味であり、スパッタリング時の成膜環境等に起因して不可避的に混入される不純物は許容される。このような観点から、本発明において導電性非晶質炭素は、0～300wtppmの酸素濃度、0～1000wtppmのハロゲン元素濃度、0～500wtppmの窒素濃度を有するのが好ましい。バッファ層14の膜厚は特に限定されないが3～30nmであるのが好ましく、より好ましくは3～15nmであり、さらに好ましくは5～10nmである。

20

30

【0035】

好ましい導電性酸化物膜としては InO_x 、 SnO_x 、 ZnO_x 、 MoO_x 、 GaO_x 、 VO_x 、 WO_x 、 RuO_x 、 AlO_x 、 TiO_x 、および GeO_x からなる群から選ばれる1種または2種以上で構成される膜が挙げられ、典型例としてはITO（インジウム錫酸化物）やIZO（インジウム亜鉛酸化物）が挙げられる。導電性酸化物膜の形成は、スパッタリング法、真空蒸着法等の公知の手法によって行えばよく、好ましくはDCマグネトロンスパッタリング法により行われる。スパッタリング法に用いられるターゲット材は、ホットプレス法やコールドプレス法により作製可能であるため、上記酸化物を適宜組み合わせることで所望の特性が得られるようにすることが可能である。導電性酸化物膜をバッファ層として用いる場合には、反射層としては、Al-Ni系合金、Ag、またはAg系合金が特に適する。

40

【0036】

好ましいマグネシウム系合金膜としては、MgにAg、Al、Zn、Li、YおよびCaから選択される1種以上が添加された合金で構成される膜が挙げられる。マグネシウム系合金膜の形成はスパッタリング法、真空蒸着法等の公知の手法によって行えばよく、好ましくは真空蒸着法により行われる。

【0037】

好ましいフッ化物膜としては、 LiF 、 MgF_2 、 CaF_2 、 AlF_3 、 Na_3AlF_6 、および NaF から選択される1種以上で構成される膜が挙げられる。フッ化物膜の形

50

成はスパッタリング法、真空蒸着法等の公知の手法によって行えばよく、好ましくは真空蒸着法により行われる。

【0038】

バッファ層15の表面15aは10.0nm以下、好ましくは7.0nm以下、より好ましくは5.0nm以下の算術平均粗さRaを有する。前述のとおり、本発明の電極箔においては超平坦な金属箔に起因する超平坦な反射膜表面にバッファ層が形成されるため、バッファ層の表面においても算術平均粗さRaを小さくして高い平坦性を実現できる。これにより、過度な凹凸の発生に起因する有機EL層間における短絡のリスクを低減することができる。また、バッファ層表面の凹凸による影響を排除すべく正孔注入層および正孔輸送層あるいは電子注入層および電子輸送層を厚く設ける必要がないので、これらの層ならびにそれらを含む有機EL層を従来以上に薄くすることができる。その結果、極めて高価な有機原料の使用量を減らして製造コストを低減するとともに、有機EL層の薄膜化により発光効率を向上することができる。

10

【0039】

反射層14とバッファ層15の間には酸化膜(図示せず)が存在していてもよい。この酸化膜は、典型的にはアノード層が雰囲気中の酸素によって不可避免的に酸化されることにより形成されることがある。このような酸化膜はできるだけ薄い方が好ましく、好ましい厚さは3.0nm以下であり、より好ましくは1.5nm以下である。このような酸化膜はエッチング等により除去してもよい。

【0040】

20

本発明による電極箔は、1~300μmの厚さを有するのが好ましく、より好ましくは25~250μm、さらに好ましくは35~150μm、最も好ましくは40~100μmの厚さを有する。

【0041】

本発明の好ましい態様によれば、金属箔12の反射層14と反対側の表面12bが、1.0μm以上、より好ましくは2.0μm以上、さらに好ましくは5.0μm以上の十点平均粗さRzを有する粗化面となるように加工してもよい。この十点平均粗さRzは、JIS B 0601-1994に準拠して市販の粗さ測定装置を用いて測定することができる。この表面を粗くする加工は、ドライアイスブラスト、サンドブラスト、ウェットエッチング、ドライエッチング等の公知の手法により好ましく行うことができる。この粗化面の表面に形成された凹凸により放熱特性を向上させることができる。

30

【0042】

本発明による電極箔は、金属箔をベースとしているため、支持基材を特に必要とすることなく、例えばロール・トゥ・ロール(roll-to-roll)プロセスによって効率的に製造することができる。

【0043】

本発明による電極箔は、各種フレキシブル有機デバイス用(特にフレキシブル発光または発電デバイス)のアノードまたはカソードとして好ましく用いることができ、それにより反射電極として機能することができる。そのようなフレキシブル有機デバイスの例としては、有機EL素子、有機EL照明、有機ELディスプレイ、電子ペーパー、薄膜太陽電池、液晶ディスプレイ、無機EL素子、無機ELディスプレイ、LED照明、LEDディスプレイが挙げられるが、好ましくは有機EL素子、有機EL照明、有機ELディスプレイ、有機太陽電池、色素増感太陽電池であり、より好ましくは極薄で高輝度の発光が得られる点で有機EL照明である。また、有機太陽電池の場合、電極材料に求められる特性の多くが有機EL素子の場合に求められる特性と共通するため、本発明による電極箔は有機太陽電池のアノードまたはカソードとして好ましく用いることができる。すなわち、本発明による電極箔上に積層させる有機半導体層の種類を公知の技術に従い適宜選択することにより、有機デバイスを有機EL素子および有機太陽電池のいずれにも構成することが可能となる。また、同一電極上に発光素子および発電素子を同時に形成することも可能となり、それによって有機EL素子の機能と有機太陽電池の機能を併せ持った複合デバイスを

40

50

作製することもできる。さらに、本発明による電極箔は、有機 E L 素子の電極のみならず、LED の実装基板にも使用することができる。特に、本発明による電極箔は、LED 素子を密に実装することができる点で LED 照明用のアノードまたはカソードとして好ましく用いることができる。

【0044】

有機 E L 素子および有機 E L 照明

本発明による電極箔を反射電極として用いて、トップエミッション型有機 E L 素子および有機 E L 照明を構築することができる。

【0045】

図 2 に、本発明の電極箔をアノードとして用いたトップエミッション型有機 E L 素子の層構成の一例を示す。図 2 に示される有機 E L 素子は、金属箔 22、拡散防止層 23、反射層 24 およびバッファ層 25 を備えたアノード電極箔 20 と、バッファ層 25 上に直接設けられる有機 E L 層 26 と、有機 E L 層 26 上に直接設けられる対向電極としてのカソード 28 とを備えてなる。バッファ層 25 は、アノードとして適するように導電性非晶質炭素膜または導電性酸化物膜で構成されるのが好ましい。

【0046】

有機 E L 層 26 としては、有機 E L 素子に使用される公知の種々の E L 層構成が使用可能であり、所望により正孔注入層および/または正孔輸送層、発光層、ならびに所望により電子輸送層および/または電子注入層を、アノード電極箔 20 からカソード 28 に向かって順次備えてなることができる。正孔注入層、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、および電子注入層としては、それぞれ公知の種々の構成ないし組成の層が適宜使用可能であり特に限定されるものではない。

【0047】

前述のように、有機 E L 層 26 を公知の有機太陽電池活性層で置き換えることにより、有機太陽電池を構成することができる。本発明の電極箔をアノードとして用いる有機太陽電池の場合、バッファ層（例えばカーボンバッファ層）上に、正孔輸送層（PEDOT：PSS（30 nm））、p 型有機半導体層（例えば BP（ベンゾポルフィリン））、n 型有機半導体と p 型有機半導体の i 型ミキシング層（例えば BP：PCBNB（フラレン誘導体））、n 型有機半導体層（例えば PCBM（フラレン誘導体））、低い仕事関数を有するバッファ層（例えば Mg-Ag）および透明電極層（例えば IZO）を順次積層させて太陽電池を構成することが可能である。これらの各層を構成する材料としては公知の材料を適宜使用することができ、特に限定されない。有機太陽電池に使用される電極は、有機 E L 素子に使用される電極と同じ材料および構造を有するものであってよい。本発明の電極箔は反射層を備えることで、キャビティー効果に起因する光の閉じ込めによる発電効率の向上が期待される。

【0048】

図 3 に、図 2 に示される有機 E L 素子が組み込まれたトップエミッション型有機 E L 照明の層構成の一例が示される。図 3 に示される有機 E L 照明において、有機 E L 素子はアノード電極箔 20 の金属箔 22 を介して電源 30 に電氣的に接続可能とされる。バッファ層 25 上の、有機 E L 層 26 と非接触の領域は層間絶縁膜 29 で被覆される。層間絶縁膜 29 としては、CVD 成膜した Si 系絶縁膜が、有機層を劣化させる原因となる水分および酸素に対するバリア性が高いことから好ましく、より好ましくは SiN 系絶縁膜である。さらに好ましい層間絶縁膜は、膜の内部応力が小さく、屈曲性に優れる点で、SiNO 系絶縁膜である。

【0049】

カソード 28 の上方には有機 E L 素子と対向して封止材 32 が設けられ、封止材 32 と有機 E L 素子 20 との間には封止用樹脂が充填されて封止膜 34 が形成される。封止材 32 としては、ガラスやフィルムを用いることができる。ガラスの場合は、封止膜 34 上に疎水性粘着テープを用いて直接接着することができる。フィルムの場合は、両面及び端面を Si 系絶縁膜で被覆して用いることが可能である。将来的にバリア性の高いフィルムが

開発された場合には、被覆処理を行うことなく封止することが可能となり、量産性に優れたものになることが予想される。封止材 32 としては、フレキシブル性を付与する観点からはフィルムの方が望ましいが、厚さ 20 ~ 100 μm の非常に薄いガラスにフィルムを接着させた封止材を使用して所望の性能を得ることも可能である。

【0050】

カソード 28 としてはトップエミッション型有機 EL 素子に使用される公知の種々のカソードが使用可能であり、光を透過する必要があるため透明または半透明のものであれば特に限定されないが、仕事関数の低いものが好ましい。好ましいカソードとしては、導電性酸化物膜、マグネシウム系合金膜およびフッ化物膜が挙げられ、これらを 2 層以上に組み合わせるのがより好ましい。これらの膜は、電極箔のバッファ層で述べたものと同様のものが使用可能である。

10

【0051】

特に好ましいカソードは、導電性酸化物膜からなるカソード層としての透明酸化物層に、マグネシウム系合金膜および / またはフッ化物膜からなるバッファ層としての半透過金属層を積層させた 2 層構造であり、抵抗の観点からも実用性が高い。この場合、カソード 28 の半透過金属層 (バッファ層) 側を有機 EL 層 26 と接触させて用いることにより、高い光透過性と低い仕事関数がもたらされ、有機 EL 素子の輝度および電力効率を向上することができる。最も好ましい例としては、IZO (インジウム亜鉛酸化物) からなる透明酸化物層 (カソード層) と Mg - Ag からなる半透過金属層 (バッファ層) が積層されてなるカソード構造体が挙げられる。また、カソード構造体は、2 層以上の透明酸化物層および / または 2 層以上の半透過金属層を備えるものであってもよい。こうして、有機 EL 層 26 で発生した光はカソード 28 および封止膜 34 および封止材 32 を通過して外部に放出される。

20

【0052】

なお、電極箔 20 の裏面には、使用形態に応じて補助的な基材を適宜設置してもよい。この部分は、発光特性に影響を与えない為、材料選択の自由度は高い。例えば、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリイミド (PI)、ポリカーボネート (PC)、ポリエーテルサルフォン (PES)、ポリエーテルニトリル (PEN) 等の樹脂フィルムを使用すればフレキシブル性を損なうことが無いので最適といえる。

【0053】

図 4 に、本発明の電極箔をカソードとして用いたトップエミッション型有機 EL 素子の層構成の一例を示す。図 4 に示される有機 EL 素子は、金属箔 42、拡散防止層 43、反射層 44 およびバッファ層 45 を備えたカソード電極箔 40 と、バッファ層 45 上に直接設けられる有機 EL 層 46 と、有機 EL 層 46 上に直接設けられる対向電極としてのアノード 48 とを備えてなる。有機 EL 層 46 は、図 2 に示される有機 EL 層 26 と同様に構成可能であり、バッファ層 45 は、図 2 に示されるカソード 28 と同様に構成可能であり、導電性酸化物膜、マグネシウム系合金膜、フッ化物膜、またはそれらの 2 層以上の組み合わせで構成されるのが好ましい。より好ましいバッファ層 45 は、マグネシウム系合金膜および / またはフッ化物膜からなる半透過金属層である。

30

【0054】

すなわち、図 4 に示されるカソード電極箔 40 を用いた有機 EL 素子は、図 2 に示されるアノード電極箔 20 を用いた有機 EL 素子において、バッファ層 25 とカソード 28 を入れ替え、かつ、有機 EL 層 26 内部のアノード側からカソード側への積層順序を逆転させた構成に相当する。例えば、カソード電極箔 40 のバッファ層 45 としてマグネシウム系合金膜またはフッ化物膜をスパッタリングまたは蒸着により形成する一方、アノード 48 として導電性非晶質炭素、 MoO_3 または V_2O_5 の膜を蒸着法により形成するのが好ましい。特に、導電性非晶質炭素膜を有機 EL 層上に成膜する場合には、スパッタ時のプラズマダメージを避けるため真空蒸着法を用いるのが好ましい。

40

【実施例】

【0055】

50

本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。なお、以下に示される例 1 ~ 5 は拡散防止層を有する態様ではない点で参考例として位置づけられるが、拡散防止層による金属の拡散防止効果は例 6 ~ 8 で実証されることから、本発明により所期の効果が得られることは以下の例の全体および技術常識に照らして明らかである。

【0056】

例 1 : Cu / Al 合金 / ITO 電極箔の作製

金属箔として、厚さ $64\text{ }\mu\text{m}$ の市販の両面平坦電解銅箔（三井金属鉱業社製 DFF (Dual Flat Foil)）を用意した。銅箔表面の粗さを走査型プローブ顕微鏡（Veeco 社製、Nano Scope V）を用いて JIS B 0601 - 2001 に準拠して測定したところ、算術平均粗さ R_a : 12.20 nm であった。この測定は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 平方の範囲について、Tapping Mode AFM にて行った。

10

【0057】

この銅箔を、エムエーティー社製研磨機を用いた CMP (Chemical Mechanical Polishing) 処理に付した。この CMP 処理は、XY 溝付き研磨パッドおよびコロイダルシリカ系研磨液を用いて、パッド回転数 : 30 rpm 、荷重 : 200 gf/cm^2 、液供給量 : 100 cc/min の条件で行った。こうして CMP 処理された銅箔表面の粗さを走査型プローブ顕微鏡（Veeco 社製、Nano Scope V）を用いて JIS B 0601 - 2001 に準拠して測定したところ、算術平均粗さ R_a は 0.7 nm であった。この測定は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 平方の範囲について、Tapping Mode AFM にて行った。CMP 処理後の銅箔の厚さは $48\text{ }\mu\text{m}$ であった。

20

【0058】

CMP 処理された銅箔の表面に、膜厚 150 nm の Al 合金反射層をスパッタリング法により成膜した。このスパッタリングは、Al - 0.2 B - 3.2 Ni (at. %) の組成を有するアルミニウム合金ターゲット（直径 $203.2\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 厚）をクライオ (Cryo) ポンプが接続されたマグネトロンスパッタ装置 (MSL - 464、トッキ株式会社製) に装着した後、投入パワー (DC) : 1000 W (3.1 W/cm^2)、到達真空度 : $< 5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 、スパッタ圧力 : 0.5 Pa 、Ar 流量 : 100 sccm 、基板温度 : 室温の条件で行った。

【0059】

こうして得られた Al 合金反射層の表面に、膜厚 10 nm の ITO バッファ層をスパッタリング法により成膜した。このスパッタリングは、Sn を 10 重量 % 含有した ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$) ターゲット（直径 $203.2\text{ mm} \times 6\text{ mm}$ 厚）をクライオ (Cryo) ポンプが接続されたマグネトロンスパッタ装置 (MSL - 464、トッキ株式会社製) に装着した後、投入パワー (DC) : 300 W (0.9 W/cm^2)、到達真空度 : $< 5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 、スパッタ圧力 : 0.35 Pa 、Ar 流量 : 80 sccm 、 O_2 流量 : 1.9 sccm 、基板温度 : 室温の条件で行った。膜厚の制御は、放電時間を制御することにより行った。こうして得られたバッファ層表面の粗さを上記同様にして測定したところ、算術平均粗さ R_a は 2.0 nm であった。得られた電極箔の全体としての厚さは $48\text{ }\mu\text{m}$ であった。

30

【0060】

例 2 : Cu / Al 合金 / C 電極箔の作製

ITO バッファ層の代わりに膜厚 1.7 nm または 3.5 nm のカーボンバッファ層をスパッタリング法により形成したこと以外は例 1 と同様にして電極箔を作製した。このスパッタリングのためのカーボンターゲットとしては、カーボン材料 (IGS 743 材、東海カーボン社製) から作製された未処理の純度 3N (99.9%) のカーボンターゲットと、このカーボン材料にハロゲンガスによる純化処理を施して作製された純度 5N (99.999%) のカーボンターゲットの 2 種類を用意した。これらのターゲットの各々を用いてスパッタリング法によりカーボンバッファ層を成膜した。このスパッタリングは、各カーボンターゲット（直径 $203.2\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 厚）をクライオ (Cryo) ポンプが接続されたマグネトロンスパッタ装置 (マルチチャンバー枚葉式成膜装置 MSL - 464

40

50

、トッキ株式会社製)に装着した後、投入パワー(DC):250W(0.8 W/cm^2)、到達真空度: $<5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 、スパッタ圧力: 0.5 Pa 、Ar流量: 100 sccm 、基板温度:室温の条件で行った。膜厚の制御は、放電時間を制御することにより行った。こうして得られたパuffa層表面の粗さを例1と同様にして測定したところ、算術平均粗さRaは 2.45 nm であった。得られた電極箔の全体としての厚さは $48\text{ }\mu\text{m}$ であった。

【0061】

例3: Cu/Ag合金/ITO電極箔の作製

Al合金反射層の代わりに膜厚 150 nm のAg合金反射層をスパッタリング法により形成したこと以外は例1と同様にして、パuffa層および反射層付き電極箔を作製する。このスパッタリングは、Ag-1.0Cu-1.0Pd(at.%)の組成を有する銀合金ターゲット(直径 $101.6\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ 厚)をクライオ(Cryo)ポンプが接続されたマグネトロンスパッタ装置(MSL-464、トッキ株式会社製)に装着した後、投入パワー(DC):150W(1.9 W/cm^2)、到達真空度: $<5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 、スパッタ圧力: 0.5 Pa 、Ar流量: 90 sccm 、基板温度:室温の条件で行う。膜厚の制御は、放電時間を制御することにより行う。

【0062】

例4:有機EL素子の作製

例1で作製された電極箔(Cu/Al合金/ITO)をアノードとして用いて、拡散防止層が無いことを除いて図2および3に示されるような構造の有機EL素子を作製した。まず、電極箔20(5 cm 平方)の上にガラス基板(3 cm 平方 $\times 0.5\text{ mm}$ 厚)を載せてマスキングし、窒化ケイ素からなる層間絶縁膜29をプラズマCVD(Chemical Vapor Deposition)法により形成した。このプラズマCVDは、メカニカルブースターポンプ(MBP)およびロータリーポンプ(RP)が接続されたプラズマCVD装置(PD-2202L、サムコ社製)を用い、成膜エリア:有効エリア直径 8 inch 、投入パワー(RF):250W(0.8 W/cm^2)、到達真空度: $<5 \times 10^{-3}\text{ Pa}$ 、スパッタ圧力: 80 Pa 、ガス: SiH_4 (H_2 希釈10%): $\text{NH}_3:\text{N}_2=100:10:200\text{ sccm}$ 、基板温度: 250 の条件で行った。その後、ガラスを電極箔20から除去して、 3 cm 平方の開口部を有する層間絶縁膜29を電極箔上に得た。

【0063】

次に、層間絶縁膜が形成された電極箔の表面を以下のとおり洗浄した。まず、超純水($>18.0\text{ M}$)で満たした槽内において、3分間の超音波洗浄を、超純水を入れ替えて2回行った。引き続き、窒素ガスを用いて水分を除去したのち、アフターキュアを 100 で3時間行った。こうして処理された表面をUV照射により洗浄した。

【0064】

こうして洗浄された電極箔上に、有機EL層26、カソード28、封止層34および封止材32の積層を行った。具体的には、電極箔のパuffa層表面に、銅フタロシアニンからなる厚さ 50 nm の正孔注入層、4,4'-ビス(N,N'-(3-トリル)アミノ)-3,3'-ジメチルピフェニル(HMTPD)からなる厚さ 40 nm の正孔輸送層、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム錯体(Ir(ppy)_3)がホスト材料中にドーブされてなる厚さ 30 nm の発光層、Alq3からなる厚さ 30 nm の電子輸送層、厚さ 10 nm のMg-Ag半透過膜層(Mg:Ag=1:9)、厚さ 100 nm のIZO(In-Zn-O)透明酸化物層、厚さ 300 nm の窒化ケイ素パシベーション膜(封止層)、厚さ 2000 nm の接着層、厚さ $200\text{ }\mu\text{m}$ の封止ガラス(封止材)の順に積層した。なお、封止ガラス層の積層は両面テープで行い、この両面テープが接着層に相当する。こうして、図3に示されるような、 50 mm 平方 \times 厚さ $300\text{ }\mu\text{m}$ 、発光面積 30 mm 平方の有機EL素子サンプルを得た。このサンプルを電源30に接続して 5.0 V の電圧を加えたところ、図5に示されるような強い発光を確認することができた。また、印加電圧を変化させて、輝度(cd/m^2)および電流密度(mA/cm^2)の変化を測定したところ、図6および図7に示される結果を得た(図中、「ITO」と表記されるプロットを

10

20

30

40

50

参照)。このように、本発明の電極箔を用いれば、低電圧で極めて高い輝度の発光を得ることができる。

【0065】

なお、比較のため、例1で用いた算術平均粗さ $Ra: 12.20\text{ nm}$ の両面平坦電解銅箔を用いて上記同様に有機EL素子を作製して通電したところ、電極間で短絡が起きてしまい、点灯しなかった。

【0066】

例5：有機EL素子の作製

例2で作製された、以下の3種類のカーボンバッファ層を有する電極箔(Cu/Al合金/C)を用いたこと以外は、例4と同様にして、3種類の有機EL素子サンプルを作製した。

- ・サンプル「5N-C 35」：純度5Nのカーボンターゲットを用いて形成された厚さ 3.5 nm のカーボンバッファ層を用いた有機EL素子、
- ・サンプル「3N-C 17」：純度3Nのカーボンターゲットを用いて形成された厚さ 1.7 nm のカーボンバッファ層を用いた有機EL素子、および
- ・サンプル「5N-C 17」：純度5Nのカーボンターゲットを用いて形成された厚さ 1.7 nm のカーボンバッファ層を用いた有機EL素子。

【0067】

上記サンプルの各々を図3に示されるように電源30に接続した。印加電圧を変化させて、輝度(cd/m^2)および/または電流密度(mA/cm^2)の変化を測定したところ、図6～8に示される結果を得た。このように、本発明の電極箔を用いれば、低電圧で極めて高い輝度の発光を得ることができる。

【0068】

例6：Cu/C/Al合金/C電極箔の作製および耐熱性評価

銅箔とAl合金反射層の間に拡散防止層としてのカーボン層をスパッタリング法により形成したこと以外は、例2と同様にして電極箔を作製した。このカーボン拡散防止層のスパッタリングは、例2のカーボンバッファ層の形成と同様、純度5N(99.999%)のカーボンターゲット(直径 $203.2\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ 厚)をクライオ(Cryo)ポンプが接続されたマグネトロンスパッタ装置(マルチチャンバー枚葉式成膜装置MSL-464、トッキ株式会社製)に装着した後、投入パワー(DC)： 250 W ($0.8\text{ W}/\text{cm}^2$)、到達真空度： $< 5 \times 10^{-5}\text{ Pa}$ 、スパッタ圧力： 0.5 Pa 、Ar流量： 100 sccm 、基板温度：室温の条件で行った。膜厚の制御は、放電時間を制御することにより行った。こうして、カーボン拡散防止層の形成ならびにそれに続くAl合金反射層およびカーボンバッファ層の形成をスパッタリング法による連続成膜により行った。

【0069】

得られたCu/C/Al合金/C電極箔について、サーマルマイグレーションの有無を評価すべく250℃で30分間の熱処理を大気雰囲気下で行った。熱処理された電極箔におけるCu/C/Al合金の積層断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、図9Aに示される顕微鏡写真が得られた。また、カーボン拡散防止層63の厚さを測定したところ 1.7 nm であった。図9Aに示される積層断面におけるAl合金反射層64断面上の点Bと銅箔62断面上の点Cに対してエネルギー分散型X線分析(EDX分析)を行ったところ、それぞれ図9Bおよび9Cに示されるスペクトルが得られた。図9Bおよび9Cの比較から、銅箔に由来するCuはAl合金反射層にまで拡散されていない、すなわちカーボン拡散防止層によってCuのAl合金反射層への拡散(サーマルマイグレーション)が阻止されていることが分かる。

【0070】

例7：Cu/Cr-Ti/Al合金/C電極箔の作製および耐熱性評価

銅箔とAl合金反射層の間に拡散防止層としてCr-Ti層をスパッタリングにより形成したこと以外は、例2と同様にして電極箔を作製した。このCr-Ti拡散防止層のスパッタリングは、重量比Cr：Ti = 1：1の組成を有するCr-Ti合金ターゲット(

10

20

30

40

50

直径203.2mm×8mm厚)をクライオ(Cryo)ポンプが接続されたマグネトロンスパッタ装置(マルチチャンバー枚葉式成膜装置MSL-464、トッキ株式会社製)に装着した後、投入パワー(DC):500W($1.6\text{W}/\text{cm}^2$)、到達真空度: $<5\times 10^{-5}\text{Pa}$ 、スパッタ圧力:0.5Pa、Ar流量:100sccm、基板温度:室温の条件で行った。膜厚の制御は、放電時間を制御することにより行った。こうして、Cr-Ti拡散防止層の形成ならびにそれに続くAl合金反射層およびカーボンバッファ層の形成をスパッタリング法による連続成膜により行った。

【0071】

得られたCu/Cr-Ti/Al合金/C電極箔について、サーマルマイグレーションの有無を評価すべく250で30分間の熱処理を大気雰囲気下で行った。熱処理された電極箔におけるCu/Cr-Ti/Al合金の積層断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、図10Aに示される顕微鏡写真が得られた。また、Cr-Ti拡散防止層73の厚さを測定したところ20nmであった。図10Aに示される積層断面におけるAl合金反射層74断面上のB点と銅箔72断面上のC点に対してエネルギー分散型X線分析(EDX分析)を行ったところ、それぞれ図10Bおよび10Cに示されるスペクトルが得られた。図10Bおよび10Cの比較から、銅箔に由来するCuはAl合金反射層にまで拡散されていない、すなわちCr-Ti拡散防止層によってCuのAl合金反射層への拡散(サーマルマイグレーション)が阻止されていることが分かる。

10

【0072】

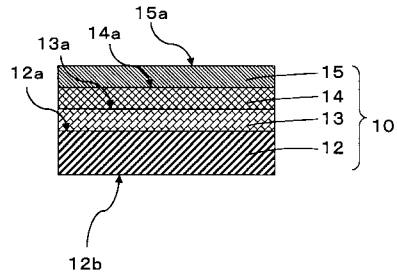
例8: Cu/Al合金/C電極箔の耐熱性評価

20

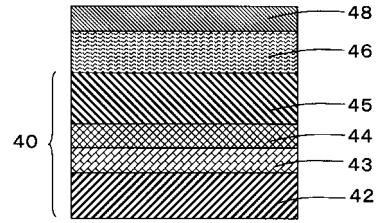
比較のため、例2で作製された、拡散防止層を有しないCu/Al合金/C電極箔についても例7および8と同様にして耐熱性の評価を行った。すなわち、例2で得られたCu/Al合金/C電極箔について、サーマルマイグレーションの有無を評価すべく250で30分間の熱処理を大気雰囲気下で行った。熱処理された電極箔におけるCu/Al合金の積層断面を透過型電子顕微鏡(TEM)で観察したところ、図11Aに示される顕微鏡写真が得られた。図11Aに示される積層断面におけるAl合金反射層84断面上のB点と銅箔82断面上のC点に対してエネルギー分散型X線分析(EDX分析)を行ったところ、それぞれ図11Bおよび11Cに示されるスペクトルが得られた。図11Bおよび11Cの比較から、銅箔に由来するCuがAl合金反射層にまで拡散されて約100nmの厚さの拡散層が形成されている、すなわち拡散防止層が無い場合CuのAl合金反射層への拡散(サーマルマイグレーション)が進行したことが分かる。

30

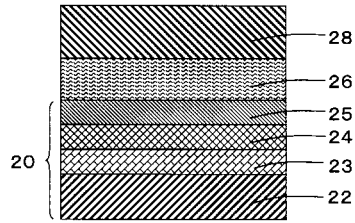
【図 1】



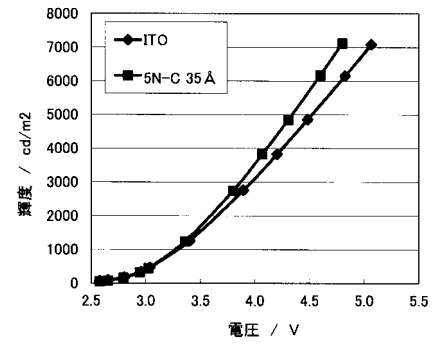
【図 4】



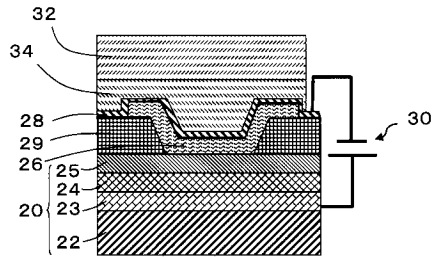
【図 2】



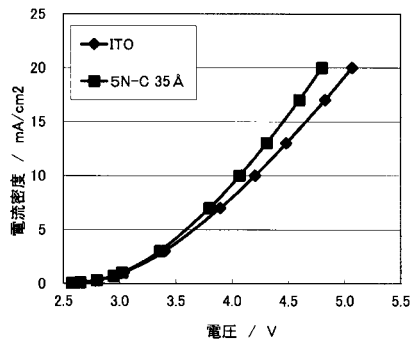
【図 6】



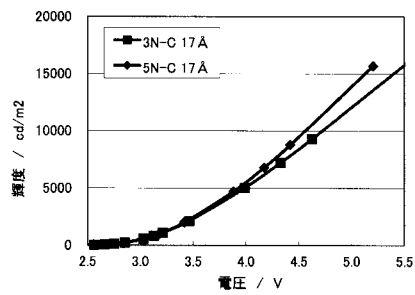
【図 3】



【図 7】



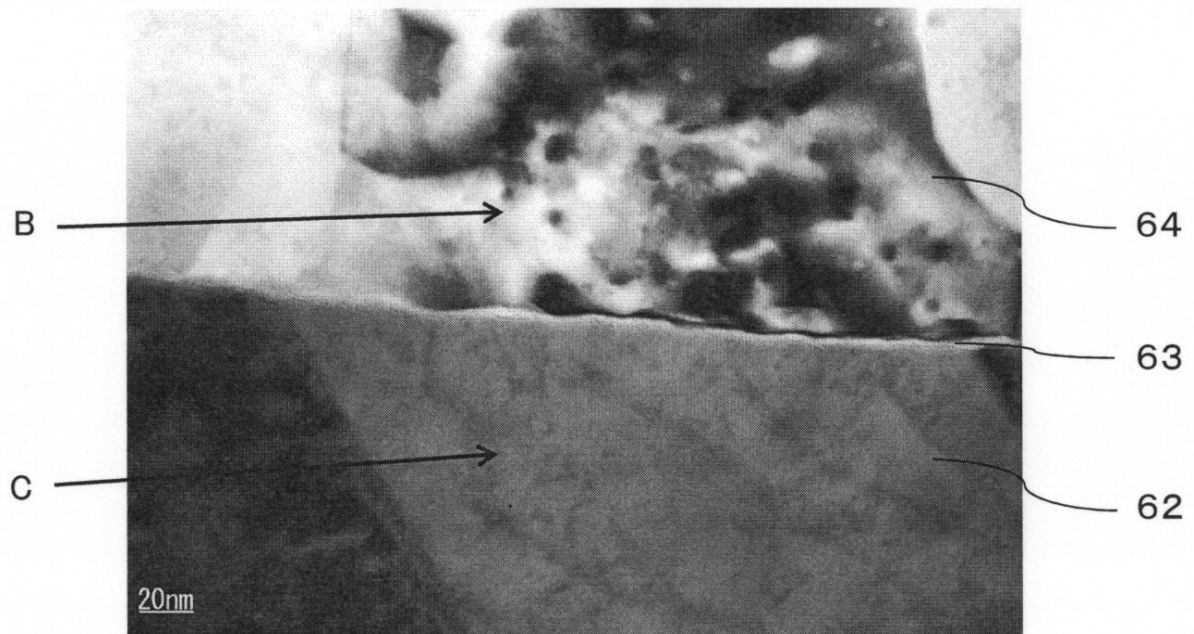
【図 8】



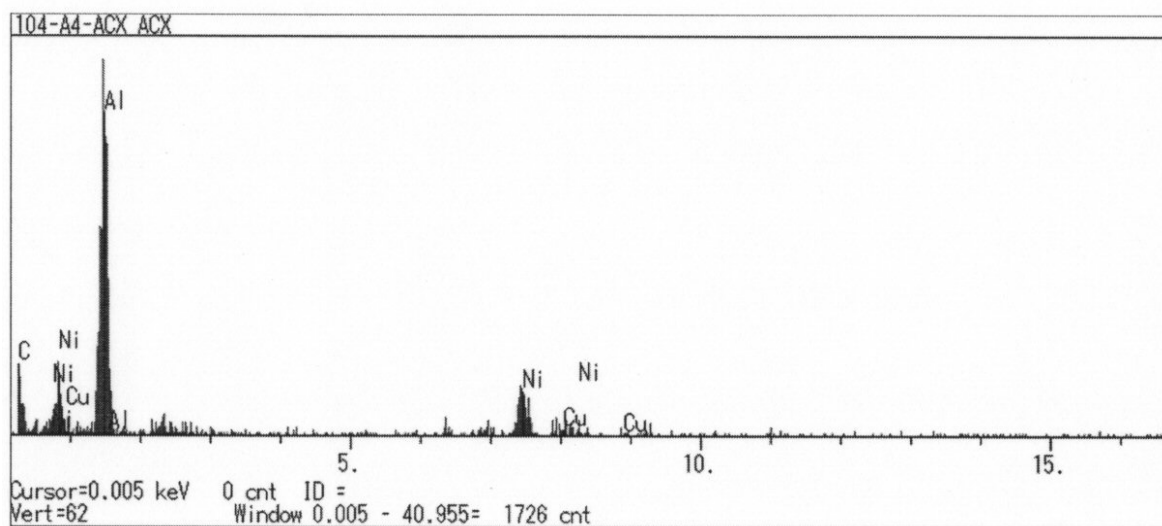
【図 5】



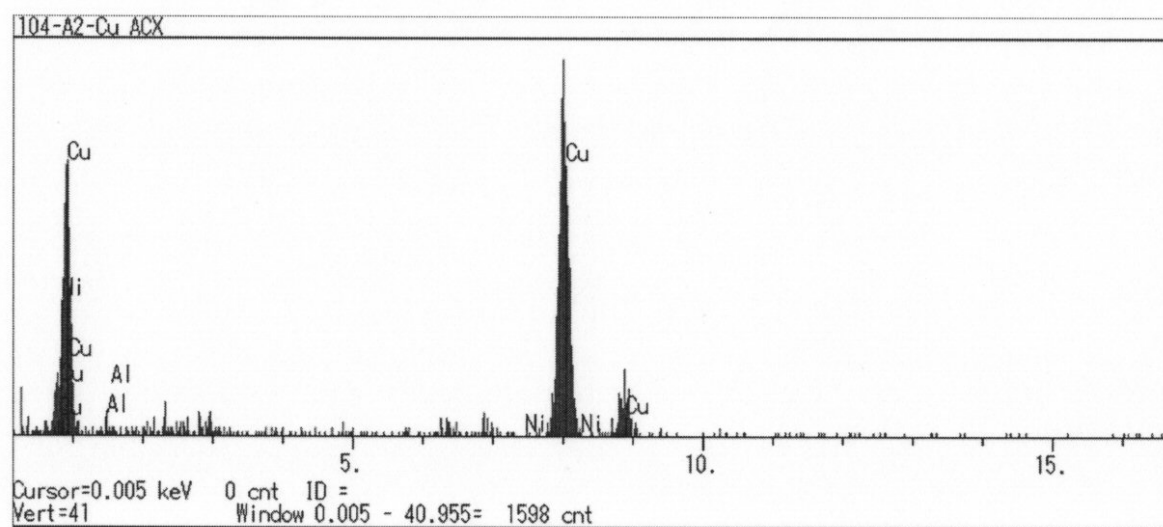
【図 9 A】



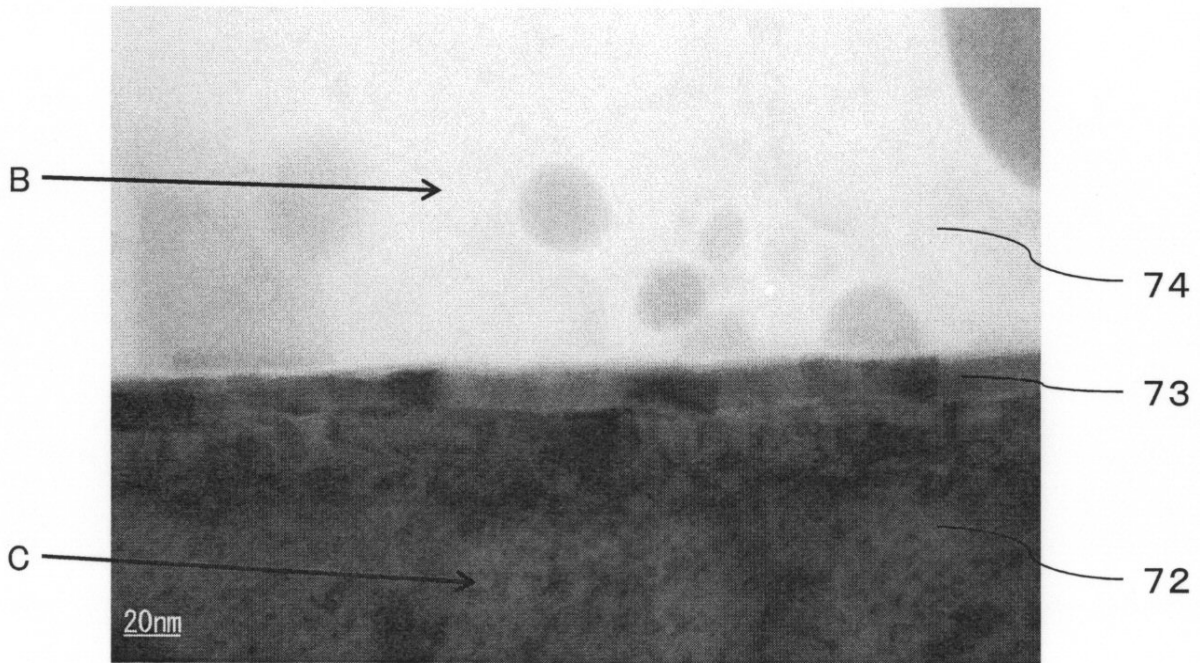
【 9 B 】



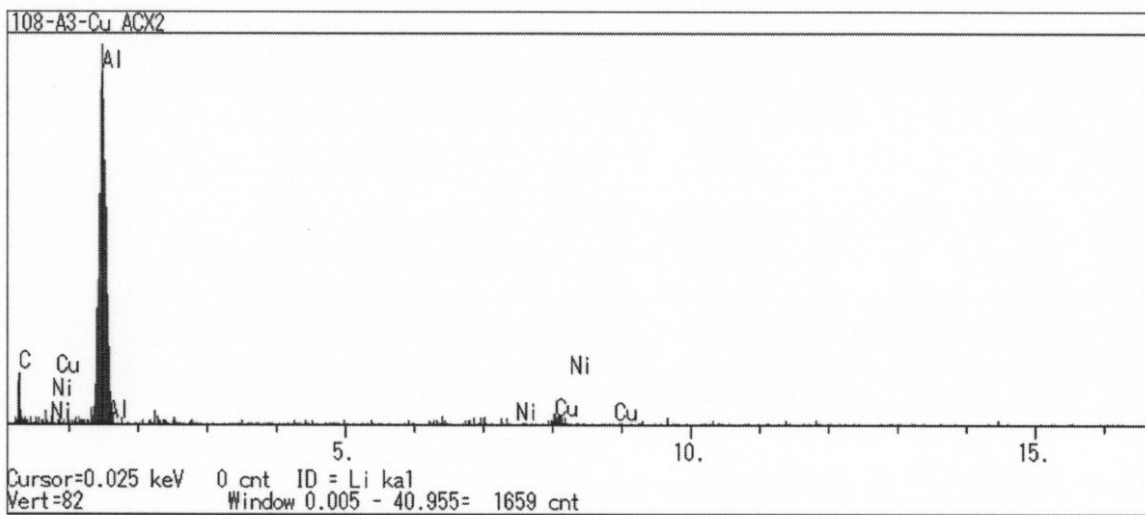
【 9 C 】



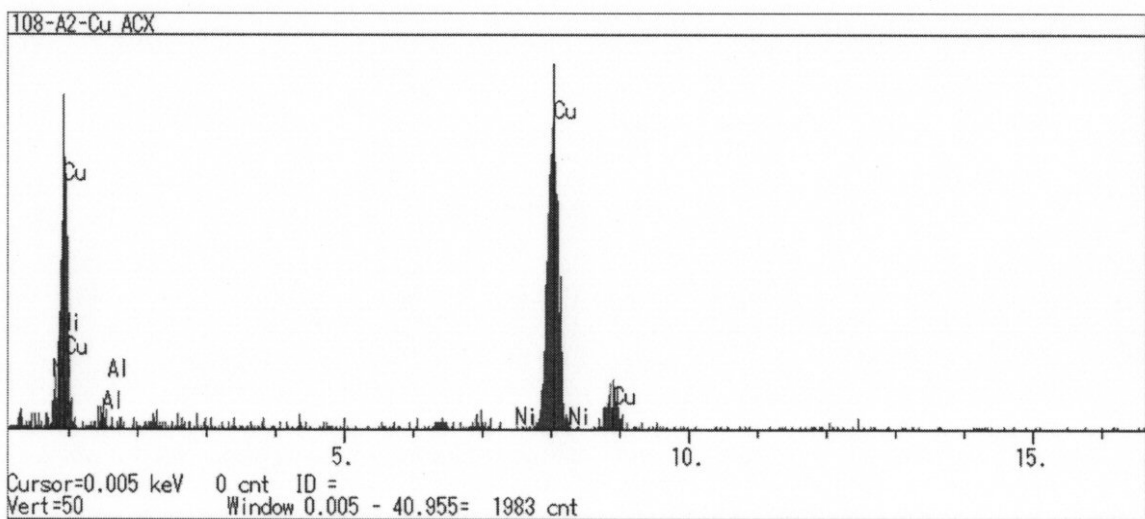
【図10A】



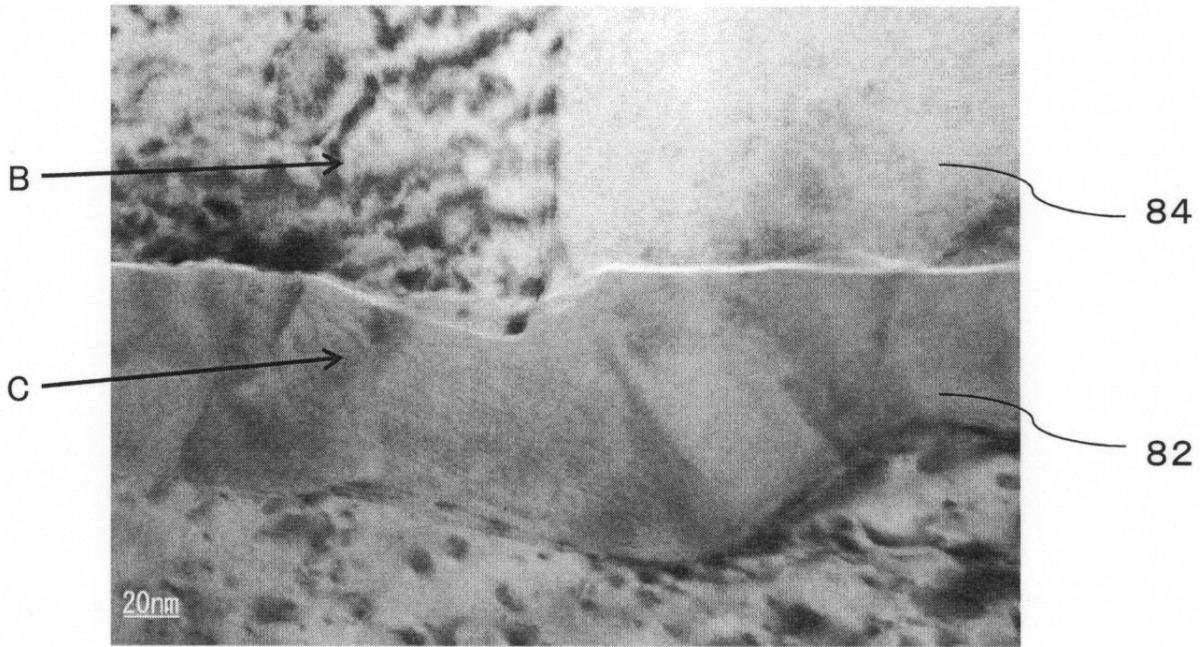
【図10B】



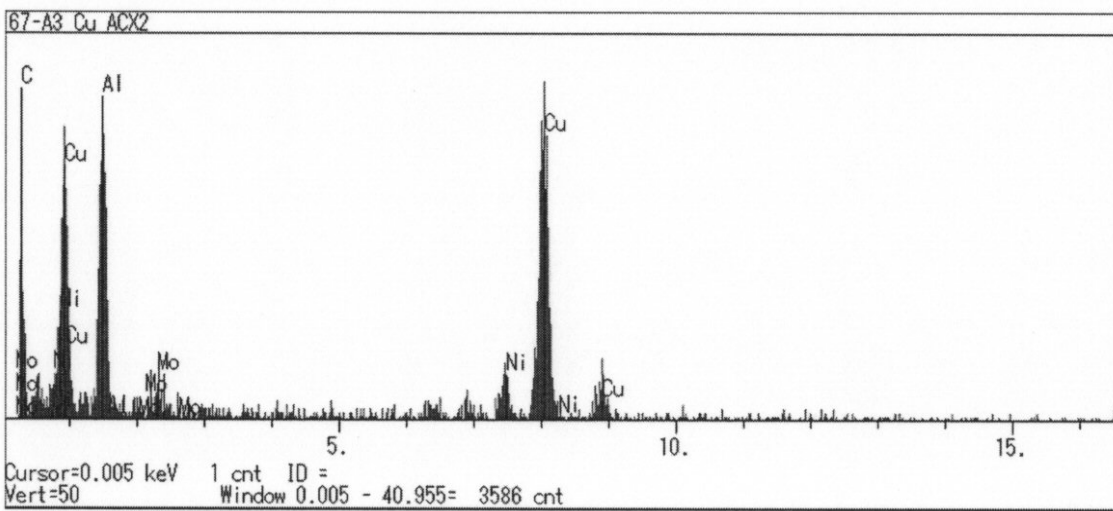
【図10C】



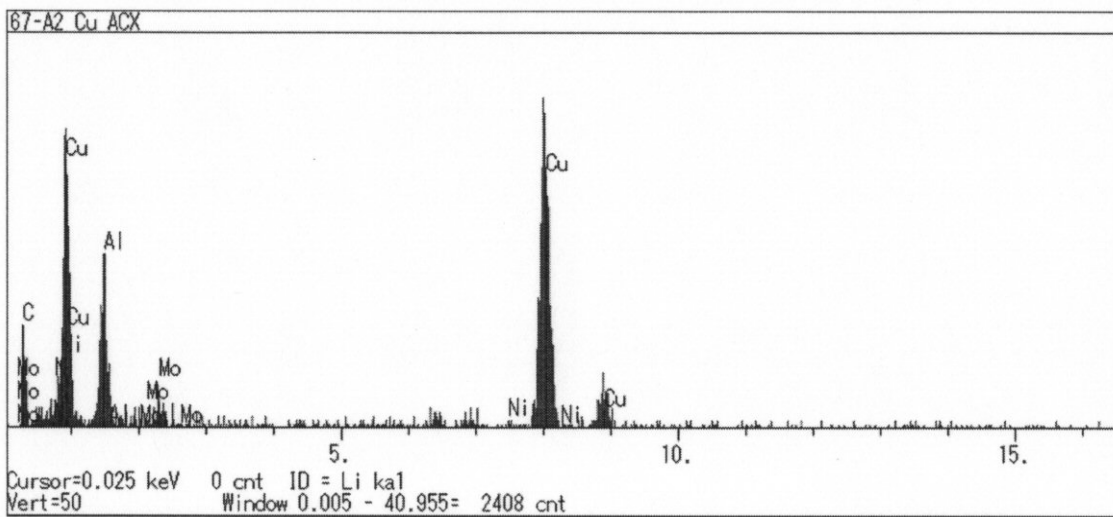
【図11A】



【図11B】



【図11C】



フロントページの続き

- (72)発明者 松 浦 宜 範
東京都品川区大崎 1 - 1 1 - 1 三井金属鉱業株式会社内
- (72)発明者 北 島 望
東京都品川区大崎 1 - 1 1 - 1 三井金属鉱業株式会社内

審査官 濱野 隆

- (56)参考文献 特開 2 0 0 9 - 2 9 5 8 2 2 (J P , A)
特開 2 0 0 9 - 1 7 0 6 2 1 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 2 6 9 3 1 2 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 0 8 6 4 4 (J P , A)
特開 2 0 0 4 - 2 8 2 0 6 6 (J P , A)
特開 2 0 0 2 - 2 3 1 4 5 7 (J P , A)
特開平 5 - 1 0 2 1 5 4 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- | | |
|---------|-----------|
| H 0 5 B | 3 3 / 2 6 |
| H 0 1 L | 5 1 / 4 2 |
| H 0 1 L | 5 1 / 5 0 |
| H 0 5 B | 3 3 / 0 2 |
| H 0 5 B | 3 3 / 2 4 |