

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2013年8月15日(15.08.2013)



(10) 国際公開番号  
WO 2013/118325 A1

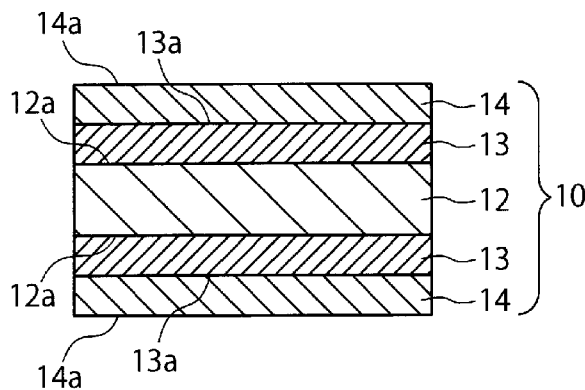
- (51) 国際特許分類:  
H05B 33/26 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)  
H01L 51/42 (2006.01) H01M 14/00 (2006.01)  
H01L 51/50 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)  
H01M 4/64 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/069230
- (22) 国際出願日: 2012年7月27日(27.07.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2012-023794 2012年2月7日(07.02.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井金属鉱業株式会社(MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松浦 宜範 (MATSUURA Yoshinori) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 北島 望 (KITAJIMA Nozomu) [JP/JP]; 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目11番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 勝沼 宏仁, 外(KATSUNUMA Hirohito et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内三丁目2番3号 富士ビル323号 協和特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRODE FOIL AND ELECTRONIC DEVICE

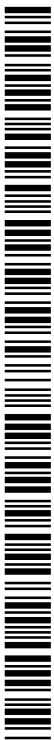
(54) 発明の名称: 電極箔および電子デバイス

[図1]



(57) Abstract: Provided is an electrode foil that has both functions as a supporting base and an electrode and is suitable for highly efficiently producing an electronic device, which is provided with functionality on both surfaces, at low cost. An electrode foil of the present invention comprises a metal foil that has a thickness of 1-250 μm, and the outermost surfaces on both sides of the electrode foil are ultra-flat surfaces having an arithmetic mean roughness (Ra) of 30.0 nm or less as determined in accordance with JIS B 0601 (2001).

(57) 要約: 支持基材および電極としての機能を兼ね備え、かつ、両面に機能性を持たせた電子デバイスを安価かつ高効率で製造するのに適した電極箔の提供が提供される。本発明の電極箔は、厚さ1~250 μmの金属箔を備えてなり、電極箔の両側の最表面が、JIS B 0601-2001に準拠して測定される、30.0 nm以下の算術平均粗さRaを有する超平坦面である。



WO 2013/118325 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ  
シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロツ  
パ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,  
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,  
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

## 明 細 書

発明の名称：電極箔および電子デバイス

### 関連出願の相互参照

[0001] この出願は、2012年2月7日に提出された日本国特許出願第2012-23794号に基づく優先権を主張するものであり、その全体の開示内容が参照により本明細書に組み込まれる。

### 技術分野

[0002] 本発明は、金属箔を用いた電極箔およびそれを用いた発光素子、光電素子、熱電素子等の電子デバイスに関するものであり、より詳しくは電子デバイスを両面に備えた両面機能素子に適した電極箔に関する。

### 背景技術

[0003] 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。

[0004] 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。

[0005] 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 $1\text{ W/m}^{\circ}\text{C}$ 以下と極めて低いのに対し、銅箔の場合、 $280\text{ W/m}^{\circ}\text{C}$ 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。これに対し、特許文献1および2には、金属箔を支持基材兼電極として用いることが提案されている。

[0006] 一方で、両面に発光機能を持たせた有機又は無機EL素子が検討されている（例えば非特許文献1および2を参照）。このような両面発光素子によれば全方位への光放出が理論上可能となるため照明用途に適していると考えられるが、未だ実用化には至っていない。その理由の一つとして、検討されている基板がガラス基板や樹脂基板であるため、両面に電極を別途形成する必要があり、プロセスが複雑化して量産化には適しないことが考えられる。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0007] 特許文献1：国際出願2011/152091号パンフレット

特許文献2：国際出願2011/152092号パンフレット

#### 非特許文献

[0008] 非特許文献1：佐藤利文等、「両面発光分散型無機EL発光パネルの電気特性」、日本印刷学会誌、43(6)、436-440、2006-12-31

非特許文献2：継田浩平等、「両面発光型OLEDにおける透明電極スパッタダメージ発生機構の解析と抑制（機能性有機薄膜、一般）」、電子情報通信学会技術研究報告、OME、有機エレクトロニクス、103(441)、55-59、2003-11-12

### 発明の概要

[0009] 本発明者らは、今般、金属箔の両面を極度に平坦化することで、支持基材および電極としての機能を兼ね備え、かつ、両面に機能性を持たせたフレキシブル電子デバイスを安価かつ高効率で製造するのに適した電極箔が得られ

るとの知見を得た。

[0010] したがって、本発明の目的は、支持基材および電極としての機能を兼ね備え、かつ、両面に機能性を持たせた電子デバイスを安価かつ高効率で製造するのに適した電極箔を提供することにある。

[0011] 本発明の一態様によれば、厚さ1～250 $\mu\text{m}$ の金属箔を備えてなる電極箔であって、前記電極箔の両側の最表面が、JIS B 0601-2001に準拠して測定される、30.0nm以下の算術平均粗さRaを有する超平坦面である、電極箔が提供される。

[0012] 本発明の別の態様によれば、上記電極箔と、  
前記電極箔の少なくとも一方の最表面に直接設けられる、半導体特性を有する半導体機能層とを備えた、電子デバイスが提供される。

### 図面の簡単な説明

[0013] [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両面有機EL素子の一例を示す模式断面図である。

[図3]本発明による両面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両面有機EL素子の一例を示す模式断面図である。

[図5]本発明による電極箔を電極として用いた両面光電素子の一例を示す模式断面図である。

[図6]本発明による電極箔を電極として用いた両面熱電素子の一例を示す模式断面図である。

[図7]本発明による電極箔を電極として用いた発光／光電複合素子を示す模式断面図である。

[図8]例4で作製した両面光電素子を示す模式断面図である。

### 発明を実施するための形態

[0014] 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、厚さ1~250 $\mu$ mの金属箔12を有してなる。電極箔10は、所望により金属箔12の一方の面又は両面に直接設けられる反射層13を備えていてもよい。また、電極箔10は、所望により少なくとも金属箔12の一方の面または両面または、存在する場合には、反射層13の表面上に直接設けられるバッファ層14を備えていてもよい。図1に示される電極箔10は金属箔12、反射層13、13およびバッファ層14、14を備えた5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の1層構成であってもよいし、金属箔12と反射層13、13またはバッファ層14、14の3層構成であってもよい。あるいは、金属箔12の一方の面のみに反射層13および/またはバッファ層14を設けて他方の面にはこれらの層を設けなくてもよいし、一方の面と他方の面とで異なる層構成を採用してもよい。つまり、本発明の電極箔にあつては、両面機能素子として各面に求められる機能ないし特性に応じて電極箔10の各面の構成を適宜個別に決定することができる。

[0015] 電極箔12の両側の最表面は、JIS B 0601-2001に準拠して測定される、30.0nm以下の算術平均粗さRaを有する超平坦面である。このように電極箔12の両側の最表面の粗さを極度に小さくすることで、電極箔12の両面に電子デバイスのための機能層（典型的には半導体機能層）を形成して、両面機能素子ないし両面機能素子箔を実現することができる。これにより、発光素子にあつては全方位への光放出が可能となり、光電素子および熱電素子にあつてはより高い電圧を得ることができる。また、表側と裏面側（例えば室内側と外側）で別の機能を持たせた素子の作製も可能となる。

[0016] 本発明にあつては、金属箔12を支持基材のみならず電極として用いることで、支持基材と電極の機能を兼ね備えた電極箔が提供される。その上、金属箔12の厚さを1~250 $\mu$ mとしたことで、フレキシブル電子デバイス用の支持基材を兼ねた電極として用いることができる。このようなフレキシ

ブル電子デバイスの製造に関して、本発明の電極箔12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。ロール・トゥ・ロール・プロセスは、ロール状に巻いた長尺状の箔を引き出して所定のプロセスを施したのち再び巻き取るという電子デバイスを効率的に量産する上で極めて有利なプロセスであり、本願発明の用途である発光素子、光電素子および熱電素子等の電子デバイスの量産化を実現する上で鍵になるプロセスである。このように、本発明の電極箔は、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、少なくとも電子デバイスが構築される部分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] 特に、本発明にあっては、両面発光素子に関して今まで検討されてきたガラス基板や樹脂基板ではなく、金属箔を電極兼支持基材として用いることができる。金属箔の使用は、1) 導電性が高く電極として適すること、2) それ自体が電極兼支持基材として機能するため、両面に別途電極を形成する工程を不要として製造プロセスを大幅に単純化し量産化に寄与すること、3) 高い熱伝導性を有するため電子デバイス化した際の信頼性や耐久性が向上することといった利点をもたらす。とりわけ、上記2) の利点は上述したとおりロール・トゥ・ロール・プロセスによる連続製造と相俟って、高機能な両面機能箔の生産性を顕著に向上するものである。なお、現在商業的に入手可能な金属箔の殆どは、算術平均粗さ $R_a$ で $0.1\mu\text{m}$ 以上の表面粗さを有するものであり、その上に電子デバイスを形成すると対向電極との間で短絡を発生させてしまう。

[0018] 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。

[0019] 電極箔10の両側の最表面は、30.0nm以下の算術平均粗さRaを有する超平坦面であり、好ましくは20.0nm以下、より好ましくは10.0nm以下、さらに好ましくは7.0nm以下、特に好ましくは5.0nm以下、3.0nm以下、2.8nm以下、2.5nm以下、または2.0nm以下であり、電極箔に求められる用途や性能等に応じて粗さを適宜決定すればよい。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。

[0020] ここで、電極箔10の両側の最表面とは、1層構成の場合は金属箔12の両側の表面となり、反射層13やバッファ層14を含む複数層構成の場合には各側において最も外側に位置する金属箔12、反射層13またはバッファ層14を意味する。もっとも、このような複数層構成の場合における上記算術平均粗さRaの実現は、反射層13および／またはバッファ層14が形成されることになる金属箔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30.0nm以下、好ましくは20.0nm以下、より好ましくは10.0nm以下、さらに好ましくは7.0nm以下、特に好ましくは5.0nm以下、3.0nm以下、2.8nm以下、2.5nm以下、2.0nm以下、または1.5nm以下にしておき、その上に反射層13および／またはバッファ層14を成膜することにより行うことができる。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  $R_a$  の評価も同様にして行うことができる。

[0021] 本発明者の知るかぎり、このような超平坦表面を両面に有する金属箔（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、このような銅箔両面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。

[0022] これに対し、金属箔12の超平坦面12aの算術平均粗さ  $R_a$  が上述のごとく極めて小さいと、有機EL素子等の電子デバイス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。CMP処理は金属箔12の両面に同時に行ってもできるし、片面ごとに行ってもよい。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）等の防錆剤と、さらに／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/cm<sup>2</sup>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。

[0023] 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。この場合も、金属箔12の両面を同時に研磨してもよいし、片面ごとに研磨してもよい。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以下、例えば3.0nm程度にまで平坦化することができる。

[0024] 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の表面をレーザー、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。この場合も、金属箔12の両面を同時に平坦化処理してもよいし、片面ごとに平坦化処理してもよい。

[0025] 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 $\mu$ mであり、好ましくは5~200 $\mu$ m、より好ましくは10~150 $\mu$ m、さらに好ましくは15~100 $\mu$ mであるが、電極箔に求められる用途や性能等に応じて厚さを適宜決定すればよい。したがって、金属の使用量の低減や軽量化がより望まれる場合には厚さの上限は50 $\mu$ m、35 $\mu$ mまたは25 $\mu$ mとするのが特に好ましい一方、強度がより望まれる場合には厚さの下限を25 $\mu$ m、35 $\mu$ mまたは50 $\mu$ mとするのが特に好ましい。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

ュービック状やボール状といった立体的な形状の電子デバイス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、半導体機能層を形成しないことが好ましい。

[0026] 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ヒドロオキシド (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。

[0027] 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。

[0028] 所望により金属箔12の超平坦面上には反射層13が直接設けられてもよい。反射層13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、30~500nmの厚さを有するのが好ましく、より好ましくは50~300nmであり、さらに好ましくは100~250nmである。

[0029] 反射層13の表面13aは30.0nm以下、好ましくは20.0nm以下、より好ましくは10.0nm以下、さらに好ましくは7.0nm以下、特に好ましくは5.0nm以下、3.0nm以下、2.8nm以下、2.5nm以下、または2.0nm以下の算術平均粗さRaを有しうる。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層等の半導体機能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、有機EL素子の場合、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半導体機能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。このような薄膜化による利点は、有機EL素子以外の電子デバイスの場合にも概ね同様に当てはまる。

[0030] 反射層13がアルミニウム膜またはアルミニウム系合金膜で構成される場合、反射層を少なくとも2つの層からなる積層構造で構成してもよい。この態様にあつては、反射層13が界面によって仕切られた2つの層の積層構造を有し、この界面を境に下層および上層が互いに異なる結晶方位を有する。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。このような耐熱性の向上は、結晶粒界を優先して進行するサーマルマイグレーションが、結晶粒界が不連続となる界面によって阻止されることにより実現されるものと考えられる。なお、反射層13中の界面の数は2つ以上であってもよく、この場合、反射層は3層以上の積層構造となる。

[0031] 積層構造の反射層は、スパッタリング等の成膜プロセスを、所定のインターバルを経て複数回行うことにより作製することができる。そのような方法の好ましい例としては以下のものが挙げられる。

(1) スパッタリング法により下層の成膜を好ましくは厚さが10nm以上になるまで行い、スパッタリングを一時的に停止する。この状態で下層をスパッタリング装置のチャンバ内に放置する。この放置時間は30秒以上とすることが好ましい。次いで、スパッタリングを再開して上層の成膜を行う。

(2) スパッタリング法により下層の成膜を好ましくは厚さが10nm以上になるまで行い、スパッタリングを一時的に停止する。そして、下層を大気に接触させる。この大気接触は、下層が形成された金属箔をスパッタリング装置のチャンバから取り出して大気に曝してもよいし、金属箔を取り出すことなくチャンバを大気に解放してもよい。次いで、スパッタリングを再開して上層の成膜を行う。下層を大気に曝す時間は数秒程度で十分であり、通常のクリーンルーム環境におけるような湿度および温度で所望の効果が得られる。

(3) スパッタリング法により下層の成膜を好ましくは厚さが10nm以上になるまで行い、スパッタリングを一時的に停止する。次いで、スパッタリング装置のチャンバ内に酸素を導入して酸素雰囲気にした後、再度真空引きして上層の成膜を行う。酸素を導入したチャンバ内の圧力は0.01Pa以上であるのが好ましく、より好ましくは0.1Pa以上、さらに好ましくは1Pa以上である。

[0032] 積層構造の反射層の場合において、界面の数は一つで十分である。一つの界面であっても250℃程度という高温下で十分な耐熱性を発揮する。もっとも、成膜プロセスの回数を増やして界面を2つ以上に設けることにより、更なる耐熱性の向上を図ってもよい。

[0033] 反射層13上にはバッファ層14が直接設けられてもよい。有機EL素子の場合、バッファ層14は、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。また、有機EL素子以外の電子デバイスの場合であっても、所望の用途または特性を満たすためにバッファ層を適宜設けることができる。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場合には、透明または半透明であるのが好ましい。

[0034] バッファ層14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、電子デバイスの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。

[0035] 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。

[0036] 好ましい導電性非晶質炭素膜は、水素濃度が15 at %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12 at %以下であり、さらに好ましくは5 at %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3 at %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100 at %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、0～300 wt ppmの酸素

濃度、0～1000 wt ppmのハロゲン元素濃度、0～500 wt ppm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3～30 nmであるのが好ましく、より好ましくは3～15 nmであり、さらに好ましくは5～10 nmである。

[0037] 好ましい導電性酸化物膜としては $\text{InO}_x$ 、 $\text{SnO}_x$ 、 $\text{ZnO}_x$ 、 $\text{MoO}_x$ 、 $\text{GaO}_x$ 、 $\text{VO}_x$ 、 $\text{WO}_x$ 、 $\text{RuO}_x$ 、 $\text{AlO}_x$ 、 $\text{TiO}_x$ 、および $\text{GeO}_x$ 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。

[0038] 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。

[0039] 好ましいフッ化物膜としては、LiF、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{AlF}_3$ 、 $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ および $\text{NaF}_6$ 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。

[0040] バッファ層14の表面14aは30.0 nm以下、好ましくは20.0 nm以下、より好ましくは10.0 nm以下、さらに好ましくは7.0 nm以下、特に好ましくは5.0 nm以下、3.0 nm以下、2.8 nm以下、2.5 nm以下、または2.0 nm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  $R_a$  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層等の半導体機能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、有機EL素子の場合、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。このような薄膜化による利点は、有機EL素子以外の電子デバイスの場合にも概ね同様に当てはまる。

[0041] 反射層13とバッファ層14との間には酸化膜（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3.0 nm以下であり、より好ましくは1.5 nm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。

[0042] 本発明による電極箔の厚さは、1～300  $\mu\text{m}$ であり、好ましくは1～250  $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは5～200  $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは10～150  $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは15～100  $\mu\text{m}$ であるが、電極箔に求められる用途や性能等に応じて厚さを適宜決定すればよい。したがって、金属の使用量の低減や軽量化がより望まれる場合には厚さの上限は50  $\mu\text{m}$ 、35  $\mu\text{m}$ または25  $\mu\text{m}$ とするのが特に好ましい一方、強度がより望まれる場合には厚さの下限を25  $\mu\text{m}$ 、35  $\mu\text{m}$ または50  $\mu\text{m}$ とするのが特に好ましい。これらの電極箔の厚さはいずれも前述した金属箔12の厚さと同様であるが、これは金属箔12上に形成されてもよい反射層13および／またはバッファ層14の厚さは、通常、金属箔12の厚さに比べて無視できるほどに小さいためである。

[0043] 本発明による電極箔の長さは特に限定されないが、ロール・トゥ・ロール・プロセスに適用させるためにはある程度の長さを有するのが好ましい。電極箔の好ましい長さは、装置の仕様等に応じて異なってくるが、概ね2 m以上であり、より好ましくは100 m以上、さらに好ましくは生産性の観点から1000 m以上である。ところで、一般的に、このように金属箔が長い場合、巻きズレ、巻きジワ等の不具合を防止する目的で、例えば5～100 kgf / 100 mm幅といった高い張力で金属箔を巻く必要が出てくるが、その際、表面と裏面の接触により巻きによる傷が発生しやすくなるのが一般的である。しかしながら、本発明による電極箔は表面のみならず裏面においても極度に平坦化されているため、巻きによる傷を効果的に防止することができる。巻きによる傷を防止する対策として、フィルム、エンボスフィルム等、電極箔よりも弾力性の高い材料を表面と裏面の間に挟むことも有効ではあるが、次工程などに移行する際、別途、層間材料を巻き取る必要があるため、取り扱いが複雑化する。この点、本発明の電極箔はそのような材料を挟むことなく巻きによる傷を防止できる点でも有利である。

[0044] 本発明による電極箔は、各種電子デバイス用の電極（すなわち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。本発明の電極箔は、概して低応力で屈曲が容易なことからフレキシブル電子デバイス用の電極として用いるのが特に好ましいが、フレキシブル性に劣る又は剛性のある電子デバイスに用いるものであってもよい。前述したとおり、本発明の電極箔はその両面が超平坦面であるため、電極箔の両側の最表面に電子デバイスを設けるのに極めて有利であり、これにより電子デバイスを両面に備えた両面機能素子または両面機能素子箔を提供することができる。そのような電子デバイス（主としてフレキシブル電子デバイス）の例としては、i) 発光素子、例えば有機EL素子、有機EL照明、有機ELディスプレイ、電子ペーパー、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、ii) 光電素子、例えば薄膜太陽電池、iii) 熱電素子が挙げられるが、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、熱電素子であり、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機能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、同一電極の一方の面に発光素子を、他方の面に発電素子を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従来に無い複合電子デバイスを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EL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。

[0045] 電子デバイス

本発明による電極箔を用いることで、電極箔の少なくとも一方の最表面に直接設けられる、半導体特性を有する半導体機能層を備えた、電子デバイスを提供することができる。好ましくは、本発明による電極箔はその両面が超平坦面であるため、電極箔の両側の最表面に半導体機能層を直接設けることができる。半導体機能層は、電極上または電極間で所望の機能を発現しうる半導体特性を有する層であればいかなる構成や材質のものであってもよいが、有機半導体、無機半導体またはそれらの混合物または組合せを含むものであるのが好ましい。例えば、半導体機能層は、光励起発電、熱励起発電、および励起発光からなる群から選択される少なくとも一種の機能を有するのが好ましい。また、発光素子や光電素子にあっては、半導体機能層上に透明又は半透明の対向電極が設けられるのが好ましい。本発明の電極箔は、半導体機能層の形成に際して、高分子材料や低分子材料をクロロベンゼン等の溶剤に溶解させて塗布するプロセスが好ましく適用可能であり、また、インライ

ン式の真空プロセスも適用可能であり、生産性の向上に適する。

[0046] 本発明の好ましい態様によれば、半導体機能層が電極箔の両側の最表面に直接設けられ、半導体機能層の一方が前記半導体機能層の他方と同じ機能を有するものとすることができる。電極箔の両面に同じ機能を持たせる構成とすれば、片面だけに機能を付与する場合と比較して大幅な機能向上が期待できる。発光素子にあっては全方位への光放出が可能となり、光電素子および熱電素子にあってはより高い電圧を得ることができる。

[0047] 本発明の別の好ましい態様によれば、半導体機能層が電極箔の両側の最表面に直接設けられ、半導体機能層の一方が前記半導体機能層の他方と互いに異なる機能を有するものとすることができる。このように電極箔の面ごとに異なる機能を持たせる構成とすれば、表側と裏面側（例えば室内側と外側）で別の機能を持たせた素子の作製も可能となる。例えば、同一電極の一方の面に発光素子を、他方の面に発電素子を形成することで、有機EL素子の機能と有機太陽電池の機能を併せ持った従来に無い複合電子デバイスが提供される。

[0048] (1) 両面有機EL素子および両面有機EL照明

本発明による電極箔を反射電極として用いて、その両面にトップエミッション型有機EL素子を備えた両面発光素子および両面有機EL照明を構築することができる。

[0049] 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EL素子の層構成の一例を示す。図2に示される有機EL素子は、金属箔22、反射層23、23および所望によりバッファ層24、24を備えたアノードとしての電極箔20と、バッファ層の表面に直接設けられる有機EL層26、26と、有機EL層の表面に直接設けられる透光電極としてのカソード28、28とを備えてなる。バッファ層24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。

[0050] 有機EL層26としては、有機EL素子に使用される公知の種々のEL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。

[0051] 図 3 に、図 2 に示される有機 EL 素子が両面に組み込まれたトップエミッション型有機 EL 照明の層構成の一例が示される。図 3 に示される有機 EL 照明において、有機 EL 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 24 表面の、有機 EL 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。

[0052] カソード 28 の上方および下方には有機 EL 素子と対向して封止材 32 が設けられ、封止材 32 と有機 EL 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。

[0053] 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。

[0054] 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をもたらされ、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。

[0055] 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、反射層43、43およびバッファ層44、44を備えたカソード電極箔40と、バッファ層の表面に直接設けられる有機EL層46、46と、有機EL層の表面に直接設けられる対向電極としてのアノード48、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44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44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。

[0056] 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24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44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、 $\text{MoO}_3$ または $\text{V}_2\text{O}_5$ 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。

[0057] (2) 画面光電素子

図5に示されるように、本発明による電極箔を反射電極として用いて、その両面に熱電素子を構築することができる。図5に示される光電素子は、電極箔50と、電極箔の表面に直接設けられる半導体機能層としての光励起層56、56と、光励起層の表面に直接設けられる対向電極としての透光電極58、58とを備えてなる。光励起層56としては、光電素子の半導体機能層として知られる種々の構成および材料が使用可能である。

[0058] 例えば、図2に示される有機EL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（30nm））、p型有機半導体機能層（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（フラーレン誘導体））、n型有機半導体機能層（例えばPCBM（フラーレン誘導体））、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EL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。

[0059] (3) 両面熱電素子

図6に示されるように、本発明による電極箔を反射電極として用いて、その両面に熱電素子を構築することができる。図6に示される熱電素子は、電極箔60と、電極箔の表面に直接設けられる半導体機能層としての熱励起層66、66と、熱励起層の表面に直接設けられる対向電極68、68（例えば銅箔）とを備えてなる。熱励起層66は、n型半導体機能層とp型半導体機能層を組み合わせる構成されるのが好ましい。例えば、図6において、上側の対向電極68からn型半導体機能層、p型半導体機能層、電極箔60、n型半導体機能層、p型半導体機能層、下側の対向電極68の順に構成されてもよいし、上側の対向電極68から順にp型半導体機能層、n型半導体機能層、電極箔60、n型半導体機能層、p型半導体機能層、下側の対向電極68の順に構成されてもよい。また、上記層構成においてp型半導体機能層とn型半導体機能層を入れ替えてもよい。

[0060] 熱励起層66に用いられる導電性高分子の例としては、ポリアセチレン、ポリフェニレン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリフラン、ポリセレン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアニリン、ポリフェニレンビニレン、ポリチオフェンビニレン、ポリペリナフタレン、ポリアントラセン、ポリナフタリン、ポリピレン、ポリアズレン、およびこれらの誘導体又は、共重合体（2元または3元共重合体）、あるいはこれらの2種以上の混合ポリマーが考えられる。より好ましい導電性高分子は、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアニリン、およびこれらの誘導体、あるいは共重合体（2元または3元共重合体）である。これらの化合物からn型やp型のものを適宜選択して組み合わせることにより熱励起層66を構成することができる。

[0061] (4) 発光／光電複合素子

図7に示されるように、本発明による電極箔を反射電極として用いて、その一方の面に発光素子を、他方の面に光電素子を構築することができる。図7に示される発光／光電複合素子は、電極箔70と、電極箔の一方の表面に直接設けられる半導体機能層としての発光層76aと、発光層の表面に直接設けられる対向電極としての透光電極78とを備える一方、電極箔の他方の表面に直接設けられる半導体機能層としての光励起層76bと、光励起層の表面に直接設けられる対向電極としての透光電極78とを備えてなる。発光層76aは図2～4に示される有機EL層26、46と同様に構成することができ、光励起層76bは図5に示される光励起層56と同様に構成することができる。

## 実施例

[0062] 本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明する。

[0063] 例1：ITO／Al合金／Cu／Al合金／ITO電極箔の作製

金属箔として、厚さ64 $\mu$ mの市販の電解銅箔（三井金属鉱業社製DF F（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、表面の算術平均粗さRaが12.20nmであり、裏面のRaは248nmであった。この測定は、10 $\mu$ m平方の範囲について、Tapping Mode AFMにて行った。

[0064] この銅箔の一方の面を、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：30rpm、荷重：200gf/cm<sup>2</sup>、液供給量：100cc/minの条件で行った。引き続き、銅箔の他方の面についても上記同様にしてCMP処理を行った。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、両面とも、算術平均粗さRaは0.7nmであった。この測定は、10 $\mu$ m平方の範囲について、Tapp

ing Mode AFMにて行った。CMP処理後の銅箔の厚さは $61\mu\text{m}$ であった。

[0065] CMP処理された銅箔の一方の面に、膜厚 $150\text{nm}$ 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-0.2B-3.2Ni (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) :  $1000\text{W}$  ( $3.1\text{W}/\text{cm}^2$ )、到達真空度 :  $<5\times 10^{-5}\text{Pa}$ 、スパッタ圧力 :  $0.5\text{Pa}$ 、Ar流量 :  $100\text{sccm}$ 、基板温度 : 室温の条件で行った。

[0066] こうして得られたアルミ合金反射層の表面に、膜厚 $10\text{nm}$ 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) :  $300\text{W}$  ( $0.9\text{W}/\text{cm}^2$ )、到達真空度 :  $<5\times 10^{-5}\text{Pa}$ 、スパッタ圧力 :  $0.35\text{Pa}$ 、Ar流量 :  $80\text{sccm}$ 、 $\text{O}_2$ 流量 :  $1.9\text{sccm}$ 、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Raは $2.0\text{nm}$ であった。銅箔の他方の面についても上記同様に反射層およびバッファ層の作製を行った。得られた電極箔の全体としての厚さは $62\mu\text{m}$ であった。

[0067] 例2 : 両面有機EL素子の作製

例1で作製された電極箔 (ITO/Al合金/Cu/Al合金/ITO) をアノードとして用いて図2および4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 ( $5\text{cm}$ 平方) の一方の面上にガラス基板 ( $3\text{cm}$ 平方 $\times 0.5\text{mm}$ 厚) を載せてマスクングし、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 (0.8W/cm<sup>2</sup>)、到達真空度： $<5 \times 10^{-3}$  Pa、スパッタ圧力：80 Pa、ガス：SiH<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>希釈10%) : NH<sub>3</sub> : N<sub>2</sub> = 100 : 10 : 200 sccm、基板温度：250°C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。

[0068] 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 MΩ) 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°C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。

[0069] 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20のバッファ層24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)<sub>3</sub>) がホスト材料中にドーピングされてなる厚さ30 nmの発光層、Alq<sub>3</sub>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 = 9 : 1)、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 μm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。

[0070] こうして、電極箔の一方の面に50 mm平方×厚さ300 μm、発光面積30 mm平方の有機EL素子を得た。次いで、電極箔の他方の面についても上記同様に50 mm平方×厚さ300 μm、発光面積30 mm平方の両面有

機EL素子を得た。すなわち、電極箔20に対して互いに対称となる層構成で有機EL層26, 26が構成される。こうして両面に有機EL素子が設けられたサンプルを電源30に接続して5.0Vの電圧を加えたところ、両面から強い発光を確認することができた。

[0071] 例3：両面有機EL素子の作製

例1と同様の条件で作製した銅箔上に、膜厚150nm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-4Mg (at.%)の組成を有するアルミニウム合金ターゲット(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(MSL-464、トッキ株式会社製)に装着した後、投入パワー(DC):1000W(3.1W/cm<sup>2</sup>)、到達真空度:<5×10<sup>-5</sup>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。こうして、有機EL素子においてカソード電極として用いることができる電極箔を得た。

[0072] こうして作製された電極箔(Cu/Al合金)をカソードとして用いて、有機EL素子を作製した。まず、電極箔(5cm平方)の上にガラス基板(3cm平方×0.5mm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8inch、投入パワー(RF):250W(0.8W/cm<sup>2</sup>)、到達真空度:<5×10<sup>-3</sup>Pa、スパッタ圧力:80Pa、ガス:SiH<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>希釈10%):NH<sub>3</sub>:N<sub>2</sub>=100:10:200sccm、基板温度:250°Cの条件で行った。その後、ガラスを電極箔から除去して、3cm平方の開口部を有する層間絶縁膜を電極箔上に得た。

[0073] こうして洗浄された電極箔上に、有機EL層、アノード、封止層および封止材の積層を行った。具体的には、電極箔の反射層表面に、厚さ50nmの

$\alpha$ -NPD層、厚さ50nmのAlq3層、厚さ20nmのMoO<sub>3</sub>層、厚さ100nmのIZO(In-Zn-O)透明酸化物層、厚さ300nmの窒化ケイ素パシベーション膜(封止層)、厚さ2000nmの接着層、厚さ200 $\mu$ mの封止ガラス(封止材132)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。

[0074] こうして、電極箔の一方の面に50mm平方×厚さ300 $\mu$ m、発光面積30mm平方の有機EL素子を得た。次いで、電極箔の他方の面についても上記同様に50mm平方×厚さ300 $\mu$ m、発光面積30mm平方の有機EL素子を得た。こうして両面に有機EL素子が設けられたこのサンプルを電源に接続して10Vの電圧を加えたところ、Alq3に起因する緑色の発光を確認することができた。

[0075] 例4：両面光電素子の作製

金属箔として、厚さ64 $\mu$ mの市販の両面平坦電解銅箔(三井金属鉱業社製DFE(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Ra:12.20nmであった。この測定は、10 $\mu$ m平方の範囲について、Tapping Mode AFMにて行った。

[0076] この銅箔の一方の面を、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:30rpm、荷重:200gf/cm<sup>2</sup>、液供給量:100cc/minの条件で行った。引き続き、銅箔の他方の面についても上記同様にしてCMP処理を行った。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、両面とも、算術平均粗さRaは0.7nmであった。この測定は、10 $\mu$ 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61 $\mu$

mであった。

[0077] 図8に示されるように、得られた銅箔82の一方の面に、スパッタリングによってAl-Ni合金の反射層83を形成した。反射層上に、プラズマCVD装置(サムコ社製、PD-2202L)を用いて、窒化ケイ素からなる層間絶縁膜を形成した。その際、厚さ0.1mm、幅2mm、長さ10mmの複数枚の薄ガラスを2mm幅で電極箔上に並べることにより、受光部となるべき箇所を覆った。窒化ケイ素成膜後、薄ガラスを除去した。その後、電極箔80を、40~50℃に加熱したイソプロピルアルコール溶液で洗浄し、窒素ガスを用いて乾燥させた。次に、クロロベンゼン溶液中にP3HTとPCBMを各々10mg/ml浸漬させ、24時間で25℃前後の環境下で放置させ、完全に溶解させた。P3HTとPCBMが溶解した混合クロロベンゼン溶液を1500rpmで電極箔80にスピコートし、P3HT:PCBM層86aが100nmの厚さになるように調整した。次に、PEDOT:PSS(ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン)/ポリ(4-スチレンスルホネート))分散溶液(1.3重量%)を5000rpmで電極箔にスピコートした。コーティングを180℃で30分間、ホットプレート上で乾燥させて、PEDOT:PSS層86bを得た。金を真空蒸着装置にて約100nmの厚さになるように成膜して対向電極88aを得た。その際、受光部となるべき箇所は、楕形のメタルマスクを用いて光を遮蔽しないようにした。その後、150℃で30分間、不活性雰囲気(窒素)下で焼成を行った。

[0078] 電極箔80の他方の面には、先に作製した素子に対し、電極箔80から見て逆の順序となるように積層を行った。すなわち、PEDOT:PSS層86bを先に電極箔80上に形成し、発電層であるP3HTとPCBMの混層86aを塗布して焼成した。最後に、楕形のメタルマスクを使用してアルミニウム膜88bを真空蒸着にて成膜を行った。こうして得られた両面光電素子によれば、金電極とアルミニウム電極間の電位差は、単層の光電素子と比較して、約1.5倍の電圧を得ることができる。

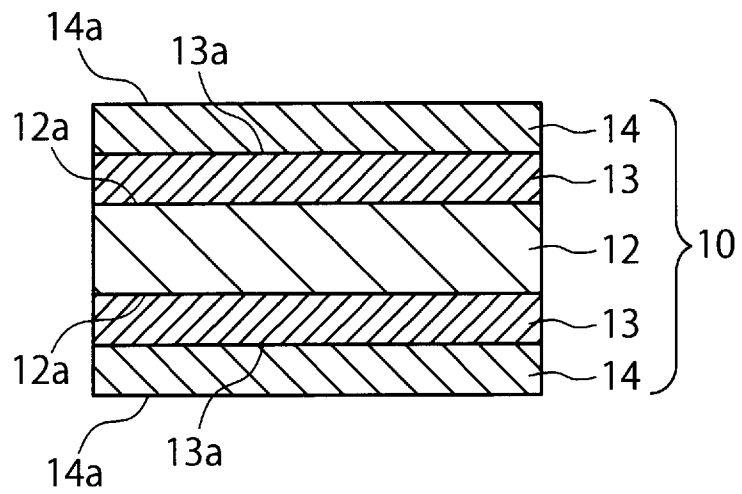
## 請求の範囲

- [請求項1] 厚さ1～250 $\mu\text{m}$ の金属箔を備えてなる電極箔であって、前記電極箔の両側の最表面が、JIS B 0601-2001に準拠して測定される、30.0nm以下の算術平均粗さRaを有する超平坦面である、電極箔。
- [請求項2] 前記算術平均粗さRaが10.0nm以下である、請求項1に記載の電極箔。
- [請求項3] フレキシブル電子デバイスの支持基材を兼ねた電極として用いられる、請求項1または2に記載の電極箔。
- [請求項4] 両面に機能性を有する電子デバイスの支持基材を兼ねた電極として用いられる、請求項1～3のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項5] 発光素子、光電素子および熱電素子からなる群から選択される少なくとも一種の電極として用いられる、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、10～150 $\mu\text{m}$ の厚さを有する、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、1～50 $\mu\text{m}$ の厚さを有する、請求項1～6のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項8] 前記金属箔が、非磁性金属箔である、請求項1～7のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項9] 前記金属箔が、銅箔である、請求項1～8のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項10] 前記金属箔の少なくとも一方の面又は両面に直接設けられる反射層をさらに備えてなり、前記反射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] 前記金属箔の少なくとも一方の面または両面に直接設けられる透明また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

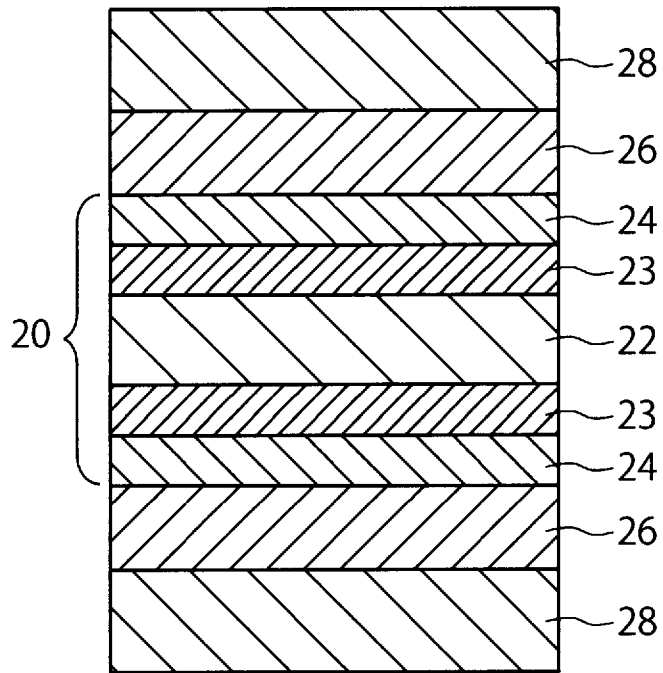
電極箔。

- [請求項12] 前記金属箔の少なくとも一方の面または両面に直接設けられる反射層と、該反射層上に直接設けられる透明または半透明のバッファ層と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13] 前記電極箔が、1～300 $\mu\text{m}$ の厚さを有する、請求項1～12のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項14] 1～150 $\mu\text{m}$ の厚さを有する銅箔であって、該銅箔の両側の表面が、JIS B 0601-2001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、銅箔。
- [請求項15] 請求項1～13のいずれか一項に記載の電極箔と、  
前記電極箔の少なくとも一方の最表面に直接設けられる、半導体特性を有する半導体機能層とを備えた、電子デバイス。
- [請求項16] 前記半導体機能層が前記電極箔の両側の最表面に直接設けられ、前記半導体機能層の一方が前記半導体機能層の他方と同じ機能又は互いに異なる機能を有する、請求項15に記載の電子デバイス。
- [請求項17] 前記半導体機能層が、有機半導体、無機半導体またはそれらの混合物または組合せを含む、請求項15または16に記載の電子デバイス。
- [請求項18] 前記半導体機能層が、光励起発電、熱励起発電、および励起発光からなる群から選択される少なくとも一種の機能を有する、請求項15～17のいずれか一項に記載の電子デバイス。
- [請求項19] 前記半導体機能層上に透明又は半透明の対向電極を備えた、請求項15～18のいずれか一項に記載の電子デバイス。

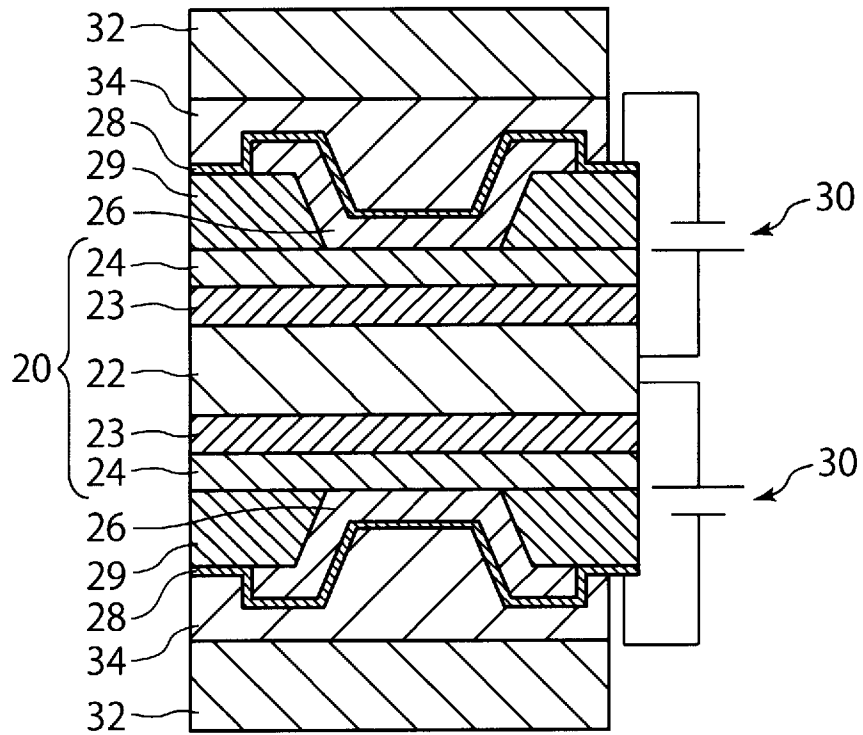
[図1]



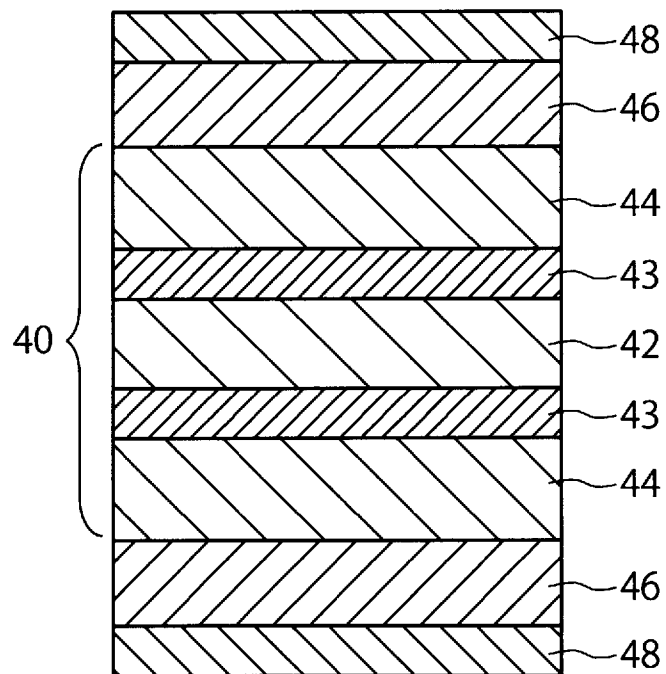
[図2]



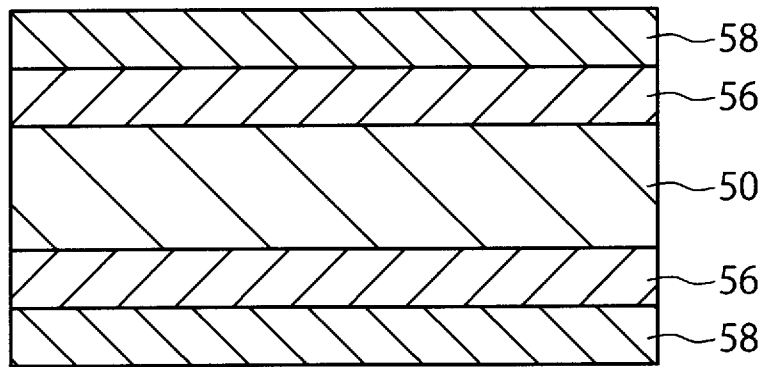
[図3]



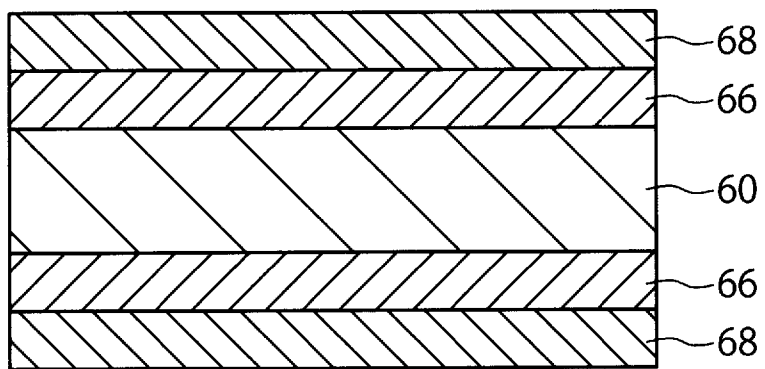
[図4]



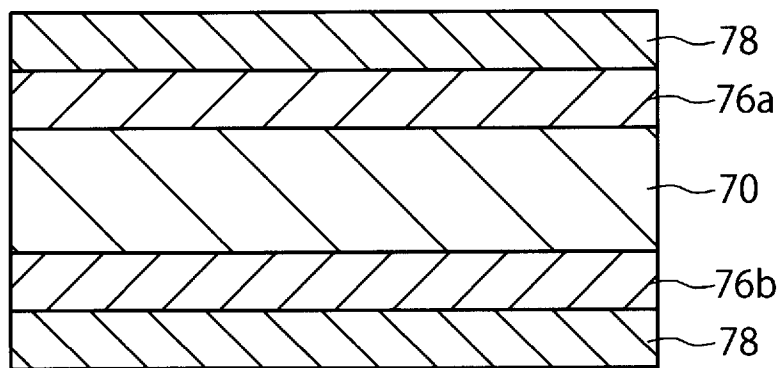
[図5]



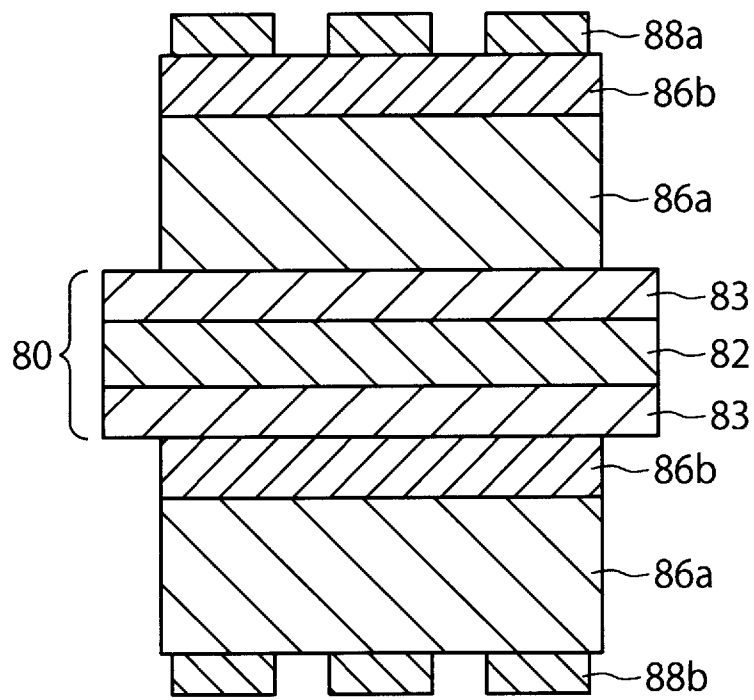
[図6]



[図7]



[図8]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069230

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H05B33/26(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H01M4/64(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H05B33/26, H01L51/42, H01L51/50, H01M4/64, H01M4/66, H01M14/00, H05B33/14

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2011/152092 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims 1 to 16; paragraphs [0017] to [0055] (Family: none)	1-19
Y	WO 2011/152091 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims 1 to 17; paragraphs [0017] to [0061] (Family: none)	1-19
Y	JP 2000-58260 A (Mitsubishi Electric Corp.), 25 February 2000 (25.02.2000), claims 1 to 16; paragraphs [0004] to [0005]; fig. 1 (Family: none)	1-19

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
26 September, 2012 (26.09.12)

Date of mailing of the international search report  
09 October, 2012 (09.10.12)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/069230

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 5-109483 A (Stanley Electric Co., Ltd.), 30 April 1993 (30.04.1993), claims 1 to 3; paragraph [0042]; fig. 1 & US 5359261 A & US 5482614 A & EP 493975 A1	1-19
Y	JP 6-151059 A (NEC Kansai, Ltd.), 31 May 1994 (31.05.1994), claims 1 to 3; fig. 1 (Family: none)	1-19
A	JP 2006-331694 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 07 December 2006 (07.12.2006), claims 1, 3; paragraphs [0018] to [0023]; fig. 1 (Family: none)	1-19
A	JP 2011-222819 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 04 November 2011 (04.11.2011), claims 1 to 3; paragraphs [0038] to [0039]; fig. 1 (Family: none)	1-19

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05B33/26(2006.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H01M4/64(2006.01)i, H01M4/66(2006.01)i, H01M14/00(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. H05B33/26, H01L51/42, H01L51/50, H01M4/64, H01M4/66, H01M14/00, H05B33/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2011/152092 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2011.12.08, [請求項 1] - [請求項 16], 段落 [0017] - [0055] (ファミリーなし)	1-19
Y	WO 2011/152091 A1 (三井金属鉱業株式会社) 2011.12.08, [請求項 1] - [請求項 17], 段落 [0017] - [0061] (ファミリーなし)	1-19

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

\* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.09.2012

国際調査報告の発送日

09.10.2012

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井 亀 諭

20

4844

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2000-58260 A (三菱電機株式会社) 2000. 02. 25, 【請求項 1】 - 【請求項 16】 , 段落 【0004】 - 【0005】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	1-19
Y	JP 5-109483 A (スタンレー電気株式会社) 1993. 04. 30, 【請求項 1】 - 【請求項 3】 , 段落 【0042】 , 【図 1】 & US 5359261 A & US 5482614 A & EP 493975 A1	1-19
Y	JP 6-151059 A (関西日本電気株式会社) 1994. 05. 31, 【請求項 1】 - 【請求項 3】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2006-331694 A (松下電工株式会社) 2006. 12. 07, 【請求項 1】 , 【請求項 3】 , 段落 【0018】 - 【0023】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	1-19
A	JP 2011-222819 A (三菱化学株式会社) 2011. 11. 04, 【請求項 1】 - 【請求項 3】 , 段落 【0038】 - 【0039】 , 【図 1】 (ファミリーなし)	1-19