

(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10月31日(31.10.2013)



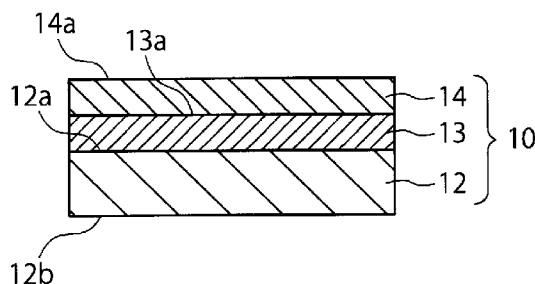
(10) 国際公開番号
WO 2013/161129 A1

- (51) 国際特許分類:
H05B 33/26 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 21/28 (2006.01) H05B 33/02 (2006.01)
H01L 31/04 (2006.01) H05B 33/14 (2006.01)
H01L 33/38 (2010.01) H05B 33/24 (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/083620
- (22) 国際出願日: 2012年12月26日(26.12.2012)
- (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 2012-097854 2012年4月23日(23.04.2012) JP
- (71) 出願人: 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1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松浦 宜範(MATSUURA Yoshinori); 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 北島 望(KITAJIMA Nozomu); 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 中村 利美(NAKAMURA Toshimi); 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP). 苗井 政治(MYOI Masaharu); 〒1418584 東京都品川区大崎一丁目1番1号 三井金属鉱業株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 高村 雅晴, 外(TAKAMURA Masaharu et al.); 〒1760001 東京都練馬区練馬1丁目4番1号 ユニティフォーラム11 3階 マクスウェル国際特許事務所 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, PA, 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, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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))

(54) Title: ELECTRODE FOIL AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 電極箔及び電子デバイス



(57) Abstract: Provided is an electrode foil with which it is possible, while preventing a short-circuit between electrodes, to effect superior light diffusion. This electrode foil comprises a metallic foil of 1-250µm thickness. This electrode foil further comprises, on at least one outermost face thereof, a light diffusion face in which a ratio Pv/Pp of a maximum valley (Pv) to a maximum peak (Pp) of a cross-section curve which is measured for a 181µm * 136µm rectangular region in accordance with JIS B 0601-2001 is 2.0 or greater.

(57) 要約: 電極間の短絡を防止しながら、優れた光散乱性を発揮することが可能な電極箔が提供される。本発明の電極箔は、厚さ1~250µmの金属箔を備えてなり、電極箔の少なくとも一方の最表面に、JIS B 0601-2001に準拠して181µm×136µmの矩形領域に対して測定される、断面曲線の最大山高さPpに対する断面曲線の最大谷深さPvのPv/Pp比が2.0以上である光散乱面を備えてなる。



WO 2013/161129 A1

明 細 書

発明の名称：電極箔及び電子デバイス

関連出願の相互参照

[0001] この出願は、2012年4月23日に提出された日本国特許出願第2012-097854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及びそれを用いた発光素子、光電素子等の電子デバイスに関するものである。

背景技術

[0003] 近年、有機EL照明等の発光素子が、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) 及び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) 及び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、及び光透過性に優れ、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、ハンドリング性及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、耐熱性及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 $1\text{ W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ 以下と極めて低いのに対し、銅箔の場合、 $280\text{ W}/\text{m}^{\circ}\text{C}$ 程度と極めて高い。

[0006] 金属基板を用いた発光素子を実現するために、特許文献1（特開2009-152113号公報）では金属基板の表面を研磨処理やメッキ処理により平滑化して、その上に有機層を形成することが提案されている。また、特許文献2（特開2008-243772号公報）では金属基板上にニッケルめっき層を設けることで研磨等を行うことなく平滑面を形成し、その上に有機EL素子を形成することが提案されている。一方、金属基板を用いた光電素子も提案されており、例えば、特許文献3（特開2011-222819号公報）には平滑化処理された金属基材上に有機薄膜起電力層を設けた太陽電池が開示されている。これらの技術においては、電極間の短絡防止のため、金属基板表面の平滑化が重要な課題となっている。この課題に対処した技術として、特許文献4（国際出願第2011/152091号）及び特許文献5（国際出願第2011/152092号）では、算術平均粗さ R_a が 10.0 nm 以下と極めて低い超平坦面を備えた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。

[0007] ところで、発光素子や光電素子において、光を効率よく引き出す又は取り込むためには、金属箔上で光を散乱させた方が有利であることが知られている。すなわち、光散乱性が高いと、発光素子では発光効率が上がり、光電素子では発電効率が上がる。この点、通常金属箔の表面で短絡を生じさせることなく光を十分に散乱させることは困難であるため、発光素子の場合には、光取り出し側の基板表面にマイクロレンズなどを配置して、発光効率を向上させる試みがなされている。しかしながら、マイクロレンズなどの形成は、微細加工が必要となることから生産性やコストの観点から有利とはいえず、それ故、大面積化に適しているとは言い難い。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2009-152113号公報

特許文献2：特開2008-243772号公報

特許文献3：特開2011-222819号公報

特許文献4：国際出願第2011/152091号

特許文献5：国際出願第2011/152092号

発明の概要

[0009] 本発明者らは、今般、金属箔の表面自体に凹部優位の特異的な表面プロファイルを付与することで、発光素子、光電素子等の電子デバイスに使用した際の電極間の短絡を防止しながら、優れた光散乱性を発揮することが可能な電極箔が得られ、それにより電極箔自体で発光効率や発電効率を向上できるとの知見を得た。

[0010] したがって、本発明の目的は、電極間の短絡を防止しながら、優れた光散乱性を発揮することが可能な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 μm の金属箔を備えてなる電極箔であって、前記電極箔の少なくとも一方の最表面に、JIS B 0601-2001に準拠して181 μm ×136 μm の矩形領域に対して測定される、断面曲線の最大山高さ P_p に対する断面曲線の最大谷深さ P_v の P_v/P_p 比が2.0以上である光散乱面を備えてなる、電極箔が提供される。

[0012] 本発明の他の一態様によれば、
上記電極箔と、
前記電極箔の前記光散乱面上に設けられる、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素子の一例を示す模式断面図である。

[図5]本発明による光電素子の積層手順の一例を説明する図である。

[図6]本発明による光電素子の積層手順の他の一例を説明する図である。

[図7]例1で用いた光学測定系を説明する模式図である。

[図8]例2において作製された電極箔における、算術平均粗さ R_a と P_v/P_p 比との関係をプロットした図である。

[図9]図8に示される試料6の表面をSEM(1000倍)で観察した画像である。

[図10]図8に示される試料6の表面を非接触表面形状測定機で測定して得られた表面三次元プロファイルである。

[図11]図8に示される試料6の表面を非接触表面形状測定機で測定して得られた表面プロファイルである。

[図12]図8に示される試料7の表面を非接触表面形状測定機で測定して得られた表面三次元プロファイルである。

[図13]図8に示される試料7の表面を非接触表面形状測定機で測定して得られた表面プロファイルである。

[図14]例3において作製された光電素子の層構成を示す模式断面図である。

[図15]例3において光電素子について測定された電圧と電流の関係を示す図である。

[図16]例4において作製された試料8の表面をSEM(1000倍)で観察した画像である。

[図17]図16に示される試料8の表面を非接触表面形状測定機で測定して得られた表面三次元プロファイルである。

[図18]図16に示される試料8の表面を非接触表面形状測定機で測定して得られた表面プロファイルである。

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 μm 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、又は拡散防止層を介して設けられる反射層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の一方の面若しくは両面又は（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及びバッファ層14を備えた3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及び反射層13の2層構成であってもよい。あるいは、金属箔12の両面に反射層13及びバッファ層14を備えた5層構成であってもよい。

[0015] 電極箔10の少なくとも一方の最表面は、JIS B 0601-2001に準拠して181 μm ×136 μm の矩形領域に対して測定される、断面曲線の最大山高さ P_p に対する断面曲線の最大谷深さ P_v の P_v/P_p 比が2.0以上である光散乱面を備えてなる。最大山高さ P_p は凸部の高さを表す一方、最大谷深さ P_v は凹部の深さを表す。したがって、2.0以上の P_v/P_p 比は、凹部を凸部よりも優先的に備えた特異的な表面プロファイルを意味する。そして、本発明者らの知見によれば、このような凹部優位の特異的な表面プロファイルを電極箔10に付与することにより、優れた光散乱性を電極箔自体に発揮させることができ、それにより電極箔自体で発光効率や発電効率を向上することができる。これは、優先的に形成される凹部に起因して光が散乱されるとともに、凸部の形成が抑制されることで電極間の短絡（具体的には対向電極との短絡や半導体機能層間における短絡）が防止されることによるものと考えられる。特に、本発明の電極箔にあつては、金属箔ないし電極箔の表面プロファイル自体で光散乱効果が得られるため、マイクロレンズ形成及びそれに伴う微細加工を不要として生産性やコスト効率の低下を回避することができ、それ故、大面積化にも適している。好ましい P

P_v/P_p 比は2.3以上であり、より好ましくは2.5以上、さらに好ましくは2.8以上、特に好ましくは3.0以上である。なお、最大山高さ P_p 及び最大谷深さ P_v は、市販の非接触表面形状測定機を用いてJIS B 0601-2001に準拠して測定することができる。

[0016] ここで、電極箔10の光散乱面とは、1層構成の場合は金属箔12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最も外側に位置する反射層13又はバッファ層14の表面を意味する。もっとも、このような複数層構成の場合における上記 P_v/P_p 比の実現は、反射層13及び/又はバッファ層14が形成されることになる金属箔12の表面12aの P_v/P_p 比を上記同様の範囲、すなわち2.0以上、好ましくは2.3以上、より好ましくは2.5以上、さらに好ましくは2.8以上、特に好ましくは3.0以上、最も好ましくは3.3以上にしておき、その上に反射層13及び/又はバッファ層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 P_v/P_p 比と同等もしくは若干高めの P_v/P_p 比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 P_v/P_p 比の評価は、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 P_v/P_p 比の評価も同様にして行うことができる。

[0017] 電極箔10の光散乱面が、深さ $1\mu\text{m}$ 以下 (典型的には $0.1\sim 1\mu\text{m}$) で長軸径 $100\mu\text{m}$ 以下 (典型的には $1\sim 100\mu\text{m}$) の凹部を無数に有するのが好ましく、それにより実質的に凸部を無くして顕著に高い P_v/P_p 比を実現することができる。深さが $1\mu\text{m}$ より浅いとその上に形成される半導体機能層をより確実に支持することができる。また、長軸径が $1\mu\text{m}$ 以上であると光散乱効果を得やすくなる。このような凹部は $10000\mu\text{m}^2$ の領域内に200個以下 (典型的には $1\sim 200$ 個) 存在するのが好ましい。

[0018] 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を提供することができる。その上、金属箔12の厚さを1~250 μm 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及び光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、支持基材及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のが好ましく、より好ましくはいかなる部位にも絶縁層を有しない。

[0019] 金属箔12は、支持基材としての強度及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、及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。

[0020] 電極箔10の光散乱面は、60.0nm以下の算術平均粗さRaを有する超平坦面であるのが好ましく、より好ましくは30.0nm以下、さらに好ましくは20.0nm以下、特に好ましくは10.0nm以下、より特に好ましくは7.0nm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 R_a は、J I S B 0 6 0 1 - 2 0 0 1 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。

[0021] 前述のとおり、電極箔 1 0 の光散乱面とは、1 層構成の場合は金属箔 1 2 の表面となり、反射層 1 3 やバッファ層 1 4 を含む複数層構成の場合には最も外側に位置する反射層 1 3 又はバッファ層 1 4 の表面を意味する。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 R_a の実現は、反射層 1 3 及び／又はバッファ層 1 4 が形成されることになる金属箔 1 2 の表面 1 2 a の算術平均粗さ R_a を上記同様の範囲、すなわち 6 0 . 0 n m 以下、好ましくは 3 0 . 0 n m 以下、より好ましくは 2 0 . 0 n m 以下、さらに好ましくは 1 0 . 0 n m 以下、特に好ましくは 7 . 0 n m 以下、最も好ましくは 5 . 0 n m 以下にしておき、その上に反射層 1 3 及び／又はバッファ層 1 4 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 R_a よりも同等もしくは若干小さめの算術平均粗さ R_a 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 R_a の評価は、金属箔表面から F I B (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 (T E M) 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。

[0022] 電極箔 1 0 の光散乱面の算術平均粗さ R_a が上述のごとく極めて小さいと、発光素子、光電素子等の電子デバイスに使用した際の電極間の短絡をより一層効果的に防止できる。

このような超平坦面は、C M P (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。C M P 処理は、公知の研磨液及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 . 1 ~ 1 0 重量 % 程度を含んでなり、かつ、ベンゾトリアゾール (B T A) 等の防錆剤と、

更に／又は、キナルシン酸、キノリン酸、ニコチン酸、リンゴ酸、アミノ酸、クエン酸、カルボン酸、ポリアクリル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。

[0023] 金属箔12の超平坦面12aは、電解研磨法、バフ研磨法、薬液研磨法、及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。

[0025] ところで、上記のようにして得られる超平坦面12aは、凹部及び凸部が概ね同程度に形成されるため、2.0以上のPv/Pp比になることは通常あり得ない。そこで、2.0以上のPv/Pp比を超平坦面12aに付与するための処理が行われるのが好ましい。

そのような表面処理の好ましい例としては、超音波洗浄、化学研磨液を用い

た化学研磨、及び／又はドライアイスブラスト法等が挙げられる。超音波洗浄は、例えば、市販の流水式超音波洗浄機を用い、所定の高周波出力（例えば60W）で金属箔表面を所定時間（例えば10分間）処理することによって行うことができる。化学研磨は、例えば、化学研磨液（例えば三菱ガス化学社製のCPB-10等の純銅用の研磨液）を用い、研磨液と水を所定の割合（例えば1：2の重量割合）で混合して室温下で1分間浸漬させ、純水洗浄、希硫酸（例えば0.1N希硫酸）での洗浄、再度の純水洗浄、及び乾燥を経ることにより行うことができる。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、高压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に吹き付けることにより行うことができる。なお、電解銅箔を電積させる際に、有機物、塩素等添加の有無や量を適宜調整することにより、電解銅箔の表面形状を制御することも可能である。この場合、得られた金属箔の表面平坦度に応じて後処理（例えば超音波洗浄、化学研磨、ドライアイスブラスト処理、CMP処理等）を適宜選択すればよい。

[0026] 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 μm であり、好ましくは5~200 μm 、より好ましくは10~150 μm 、さらに好ましくは15~100 μm 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 μm 、35 μm 又は25 μm 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 μm 、35 μm 又は50 μm 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、しかも切断及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。

[0027] 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、又は、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。

[0028] 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。もっとも、2.0以上の P_v/P_p 比を超平坦面12aに付与するための処理（例えばドライアイスブラスト法）によって既にパーティクルが除去されている場合には、このパーティクル除去工程は省略可能である。

[0029] 所望により金属箔12の超平坦面上には反射層13が直接、又は後述する反射防止層を介して設けられてもよい。反射層13は、アルミニウム、アルミニウム系合金、銀、及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、アルミニウム又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及び銀系合金としては、発光素子や光電素子においてアノード又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。

[0030] 反射層13がアルミニウム膜又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及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及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0.1 Pa以上、さらに好ましくは1 Pa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] 所望により金属箔12と反射層13との間に設けられる拡散防止層は、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、拡散防止層は2層以上の積層構造としてもよい。

[0034] 拡散防止層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) バッ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 13 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。

[0035] 金属箔 12 又は存在する場合には反射層 13 の少なくとも一方の最表面にはバッファ層 14 が直接設けられ、このバッファ層の表面が光散乱面を構成するのが好ましい。発光素子又は光電素子の場合、バッファ層 14 は、半導体機能層と接触して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。本発明におけるバッファ層は、光散乱効果を十分に確保するため、透明又は半透明であるのが好ましい。

[0036] 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、及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又はカソードといった適用用途及び要求される特性に応じて適宜選択すればよい。

[0037] 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、及び銀系合金膜のいずれも適するが、平坦性及び材料コスト

を考慮するとアルミニウム合金が好ましい。

[0038] 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等で炭素及び水素を定量し、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及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。

[0039] 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 、及び GeO_x からなる群から選ばれる1種又は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、又はAg系合金が特に適する。

[0040] 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及び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。

[0041] 好ましいフッ化物膜としては、LiF、MgF₂、CaF₂、AlF₃、Na₃AlF₆及びNaF₆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。

[0042] 反射層13とバッファ層14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。

[0043] 本発明による電極箔の厚さは1~300μmであるのが好ましく、より好ましくは1~250μmであり、さらに好ましくは5~200μm、特に好ましくは10~150μm、最も好ましくは15~100μm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50μm、35μm又は25μm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25μm、35μm又は50μm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 1 2 上に形成されてもよい反射層 1 3 及び／又はバッファ層 1 4 の厚さは、通常、金属箔 1 2 の厚さに比べて無視できるほどに小さいためである。

[0044] 本発明による電極箔は、各種電子デバイス用の電極（すなわちアノード又はカソード）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。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 E L 素子、有機 E L 照明、有機 E L ディスプレイ、電子ペーパー、液晶ディスプレイ、無機 E L 素子、無機 E L 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が挙げられるが、好ましくは有機 E L 素子、有機 E L 照明、有機 E L 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 E L 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 E L 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又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 E L 素子及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。

[0045] 本発明の電極箔はその両面を光散乱面としてもよく、その場合には電極箔の両側に電子デバイスを設けるのに有利となり、これにより電子デバイスを両面に備えた両面機能素子又は両面機能素子箔を提供することができる。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 E L 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 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照明用のアノード又はカソードとして好ましく用いることができる。

[0046] 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、生産性向上の観点から、より好ましくは20 m以上、さらに好ましくは50 m以上、特に好ましくは100 m以上、最も好ましくは1000 m以上である。また、電極箔の好ましい幅は、装置の仕様等に応じて異なってくるが、概ね150 mm以上であり、生産性向上の観点から、好ましくは350 mm以上、より好ましくは600 mm以上、特に好ましくは1000 mm以上である。

なお、電極箔の両面を光散乱面とする態様においては、凸部の形成が両面において抑制されているため、巻きによって発生しうる傷を効果的に防止することができる。すなわち、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、両面が光散乱層とされた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。

[0047] 電子デバイス

本発明による電極箔を用いることで、半導体特性を有する半導体機能層を電極箔の光散乱面上に備えた電子デバイスを提供することができる。半導体機能層は光散乱面に直接形成されるのが好ましい。半導体機能層は、電極上又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、無機半導体又はそれらの混合物又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、励起発光又は光励起発電の機能を有し、それにより電子デバイスが発光素子又は光電素子として機能するのが好ましい。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。

[0048] 半導体機能層は電極箔の両面に設けられてもよい。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光散乱面に直接設けられ、半導体機能層の一方が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、光電素子にあってはより高い電圧を得ることができる。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光散乱面に直接設けられ、半導体機能層の一方が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。

[0049] (1) 有機EL素子及び有機EL照明

本発明による電極箔を反射電極として用いて、その光散乱面にトップエミッション型有機EL素子を備えた発光素子及び有機EL照明を構築することができる。

[0050] 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及び所望によりバッファ層24を備えたアノードとしての電極箔20と、バッファ層24の表面に直接設けられる有機EL層26と、有機EL層26の表面に直接設けられる透光電極としてのカソード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

炭素膜又は導電性酸化物膜で構成されるのが好ましい。

[0051] 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及び／又は正孔輸送層、発光層、ならびに所望により電子輸送層及び／又は電子注入層を、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、及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。

[0052] 図3に、図2に示される有機EL素子が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及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。

[0053] カソード28の上方には有機EL素子と対向して封止材32が設けられ、封止材32とカソード28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 μ m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。

[0054] 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又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及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。

[0055] 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及び／又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素子の輝度及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及び／又は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及び封止膜34及び封止材32を通過して外部に放出される。

[0056] 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。

[0057] 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及びバッファ層44を備えたカソード電極箔40と、バッファ層44の表面に直接設けられる有機EL層46と、有機EL層46の表面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、又はそれらの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及び／又はフッ化物膜からなる半透過金属層である。

[0058] 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又はフッ化物膜をスパッタリング又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 又は 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。

[0059] (2) 光電素子

本発明による電極箔を反射電極として用いて、その光散乱面に光電素子を構築することができる。本発明の好ましい態様による光電素子は、電極箔と、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とを備えてなる。光励起層としては、光電素子の半導体機能層として知られる種々の構成及び材料が使用可能である。

[0060] 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）及び透明電極層（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。また、別の例としては、図5及び6に示されるように、金属箔52（例えば銅箔）が反射層53（例えばアルミニウム膜）及びn型半導体バッファ層54（例えばZnO、SnO₂、TiO₂、NbO、In₂O₃、Ga₂O₃、及びこれらの組合せ等のn型酸化物半導体）を備え、このn型半導体バッファ層54上に、p型有機半導体とn型有機半導体のブレンド層56a（例えばP3HT：PCBM）、正孔輸送層56b（例えばPEDOT：PSS）、並びに電極58を順次積層させて太陽電池を構成してもよい。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及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。

[0061] このように光励起層は公知の複数の機能層を有して構成されるが、その積層は電極箔から対向電極に向かって各相を順に積層させることによって行ってもよいし、あるいは、電極箔側の第一の積層部分と対向電極側の第二の積層部分とを別個に作製した後、第一及び第二の積層部分を互いに貼り合わせて所望の光励起層を備えた光電素子を得てもよい。例えば、図5に示されるように、p型有機半導体とn型有機半導体のブレンド層56aを備えた電極箔50を第一の積層部分として作製する一方、樹脂フィルム59（例えばポリエーテルニトリル（PEN））上に対向電極58及び正孔輸送層56bを形成した第二の積層部分を別途形成しておき、ブレンド層56aと正孔輸送層56bとを互いに貼り合わせるにより第一及び第二の積層部分を積層させてもよい。あるいは、図6に示されるように、電極箔50を第一の積層

部分として用意する一方、樹脂フィルム59（例えばポリエーテルニトリル（PEN））上に対向電極58、正孔輸送層56b及びp型有機半導体とn型有機半導体のブレンド層56aとを形成した第二の積層部分を別途形成しておき、ブレンド層56aと正孔輸送層56bとを互いに貼り合わせる事により第一及び第二の積層部分を積層させてもよい。

実施例

[0062] 本発明を以下の例によってさらに具体的に説明する。

[0063] 例1：各種 P_v/P_p 比の電極箔における光散乱効果の測定

(1) 試料の作製

各種 P_v/P_p 比の電極箔試料1～5の作製を行った。その際、各試料の表面性状の測定方法は以下のとおりとした。

[0064] (算術平均粗さ R_a)

走査型プローブ顕微鏡（Veeco社製、Nano Scope V）を用いてJIS

B 0601-2001に準拠して各試料表面の算術平均粗さ R_a を測定した。この測定は、 $10\mu\text{m}$ 平方の範囲について、Tapping Mode AFMにて行った。

[0065] (P_v/P_p 比)

非接触表面形状測定機（NewView5032、Zygo社製）を用いてJIS B

0601-2001に準拠して、 $181\mu\text{m}\times 136\mu\text{m}$ の矩形領域に対して、断面曲線の最大山高さ P_p に対する断面曲線の最大谷深さ P_v を測定し、 P_v/P_p 比を算出した。その際の測定条件及びフィルタリング条件は以下とした。

- レンズ：50×

- Image Zoom：0.8X

- 測定エリア： $181\times 136\mu\text{m}$

- Filter High：Auto

- Filter Low : Fixed (150 μm)

[0066] (試料1 - 比較)

比較のための標準反射膜を備えた試料1を得るために、算術平均粗さ R_a が0.2 nmの石英基板の表面上に、反射層として厚さ200 nmのアルミニウム膜をスパッタリング法により形成した。このスパッタリングは、純度99.99%のAlターゲットをクライオ(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/cm²)、到達真空度 : $<5 \times 10^{-5}$ 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。こうして得られた試料1の表面性状を測定したところ、算術平均粗さ R_a は0.8 nmであり、 P_v/P_p 比は1.02であった。

[0067] (試料2 - 比較)

比較のための低 P_v/P_p 比の試料2の作製を以下のとおり行った。まず、金属箔として、厚さ35 μm の市販の電解銅箔(三井金属鉱業社製DFD (Dual Flat Foil))を用意した。この銅箔表面の算術平均粗さ R_a は16.5 nmであった。この銅箔基板の表面を、化学研磨剤(三菱ガス化学社製、CPB-10)を用いて化学研磨した。この化学研磨は、化学研磨剤と水を1 : 2の重量割合で混合して希釈した溶液に、銅箔基板を室温で1分間浸漬させることにより行った。こうして処理された銅箔基板を純水で洗浄した後、0.1 Nの希硫酸で洗浄を行い、純水で再度洗浄して、乾燥を行った。こうして研磨処理された表面上に、試料1と同様の条件でアルミニウム反射層の形成を行った。得られた試料2の表面の性状を試料1と同様にして測定したところ、算術平均粗さ R_a は19.3 nm、 P_v/P_p 比は1.86であった。

[0068] (試料3)

本発明の範囲内の P_v/P_p 比の試料3の作製を以下のとおり行った。まず、金属箔として、厚さ35 μm の市販の電解銅箔(三井金属鉱業社製DFD

F (Dual Flat Foil) を用意した。この銅箔の表面を、エムエーティー社製研磨機を用いたCMP処理に付した。このCMP処理は、XY溝付き研磨パッド及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/cm²、液供給量：100cc/minの条件で40秒間行った。こうしてCMP処理された銅箔表面の算術平均粗さRaは6.2nmであった。流水式超音波洗浄機（本多電子社製）を用いて、高周波出力60Wで銅箔表面を20分間処理した。こうして研磨及び表面改質された表面上に、試料1と同様の条件でアルミニウム反射層の形成を行った。得られた試料3の表面の性状を測定したところ、算術平均粗さRaは16.2nm、Pv/Pp比は2.14であった。

[0069] (試料4)

本発明の範囲内のPv/Pp比の試料4の作製を以下のとおり行った。まず、金属箔として、厚さ35μm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。この銅箔の表面を、エムエーティー社製研磨機を用いたCMP処理に付した。このCMP処理は、XY溝付き研磨パッド及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/cm²、液供給量：100cc/minの条件で60秒間行った。こうしてCMP処理された銅箔表面の算術平均粗さRaは3.1nmであった。流水式超音波洗浄機（本多電子社製）を用いて、高周波出力60Wで銅箔表面を10分間処理した。こうして研磨及び表面改質された表面上に、試料1と同様の条件でアルミニウム反射層の形成を行った。得られた試料4の表面の性状を測定したところ、算術平均粗さRaは6.1nm、Pv/Pp比は2.54であった。

[0070] (試料5)

本発明の範囲内のPv/Pp比の試料4の作製を以下のとおり行った。まず、金属箔として、厚さ35μm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。この銅箔の表面を、エムエーティー社製研磨機を用いたCMP処理に付した。このCMP処理は、X

Y溝付き研磨パッド及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/cm²、液供給量：100 cc/minの条件で40秒間行った。こうしてCMP処理された銅箔表面の算術平均粗さRaは6.8 nmであった。流水式超音波洗浄機（本多電子社製）を用いて、高周波出力60Wで銅箔表面を10分間処理した。こうして研磨及び表面改質された表面上に、試料1と同様の条件でアルミニウム反射層の形成を行った。得られた試料5の表面の性状を測定したところ、算術平均粗さRaは13.7 nm、Pv/Pp比は4.9であった。

[0071] (2) 光散乱特性の測定

試料1～5について光散乱特性の測定を、分光光度計（日立ハイテクノロジーズ社製、U4100）を用いて行った。この測定は、図7に示されるように、各試料Sに対して所定の角度θで光を入射及び反射させて積分球74に導くように複数のミラー72a, 72b, 72c, 72dを配置させてなる光学測定系70を用意して、測定波長域：250 nm～800 nm（可視光域全域）、スキャン速度：300 nm/minの条件で行った。

この測定系70においては、試料Sによる光散乱が大きいほど、積分球74に取り込まれる光量が減少する。

[0072] 光散乱効果の評価は、10°、30°及び60°の各反射角について、標準反射膜としての試料1の正絶対反射率を1として、試料2～5の正絶対反射率を相対的に評価することにより行った。すなわち、試料2～5の正絶対反射率の値を測定し、これを標準反射膜（試料1）の正絶対反射率の値で割った値を光散乱相対値として算出した。したがって、光散乱相対値が大きいほど光散乱効果が改善したことを意味する。なお、上述のとおり、各試料の反射層はいずれも同一の材質（純度99.99%のアルミニウム被膜）及び実質的に同一の膜厚（200 nm（±5%））として、反射膜の材質や厚さに起因する光吸収条件等が一致するようにした。また、試料のサイズは80 mm×80 mm平方とした。

[0073] 各試料について得られた光散乱相対値は以下の表1～3に示されるとおり

であった。

[表1]

表1: 反射角10°における光散乱相対値

試料番号	試料1 (比較)	試料2 (比較)	試料3	試料4	試料5	
Pv/Pp 比	1.02	1.86	2.14	2.54	4.90	
測定 波長 (nm)	700	1.00	1.03	1.08	1.14	1.14
	600	1.00	0.97	1.06	1.11	1.13
	500	1.00	1.03	1.10	1.15	1.17
	400	1.00	1.03	1.12	1.16	1.20
	380	1.00	1.04	1.14	1.16	1.24

[0074] [表2]

表2: 反射角30°における光散乱相対値

試料番号	試料1 (比較)	試料2 (比較)	試料3	試料4	試料5	
Pv/Pp 比	1.02	1.86	2.14	2.54	4.90	
測定 波長 (nm)	700	1.00	1.00	1.07	1.14	1.13
	600	1.00	1.00	1.08	1.11	1.14
	500	1.00	1.00	1.10	1.15	1.15
	400	1.00	1.00	1.10	1.16	1.20
	380	1.00	1.00	1.11	1.16	1.24

[0075] [表3]

表3: 反射角60°における光散乱相対値

試料番号	試料1 (比較)	試料2 (比較)	試料3	試料4	試料5	
Pv/Pp 比	1.02	1.86	2.14	2.54	4.90	
測定 波長 (nm)	700	1.00	1.00	1.02	1.09	1.11
	600	1.00	1.00	1.02	1.07	1.12
	500	1.00	1.00	1.03	1.08	1.13
	400	1.00	1.01	1.07	1.10	1.17
	380	1.00	1.01	1.08	1.10	1.18

[0076] その結果、各測定反射角及び、各測定波長領域において、 P_v/P_p が2.0以上の時、0.1以上の散乱効果がえられた。

[0077] 例2: 各種表面性状の電極箔の作製及び評価

例1の試料2~5に示される各種の条件を適宜変更して、図8に示される算術平均粗さ R_a 及び P_v/P_p 比を有する各種の電極箔を作製した。これらの電極箔について例1と同様にして光散乱特性を評価したところ、図8に

示されるように、 P_v/P_p 比が2.0以上の試料はいずれも光散乱特性が1.2倍向上する一方、 P_v/P_p 比が2.0未満の試料はそのような高い光散乱性が得られなかった。また、これらの電極箔を用いて発光素子又は発電素子を作製したところ、図8に示されるように、 R_a が60nm以下の場合には対向電極との短絡を回避して初期の素子特性が得られた。したがって、 P_v/P_p 比が2.0以上で、かつ、 R_a が60nm以下の表面プロファイルが好ましいことが分かる。

[0078] 図8に矢印で特定される試料6の光散乱面をSEM(1000倍)で観察したところ、図9に示されるように凹凸形状の判別が困難であった。そこで、図8に矢印で特定される試料6及び7について表面プロファイルを非接触表面形状測定機(NewView5032、Zygo社製)で測定したところ、図10~図13に示されるプロファイル画像が得られた。図10及び11に示される表面プロファイルは本発明による光散乱効果の改善がみられた試料6に関するものであり、凸部の形成が抑制され凹部が優先的に形成された望ましい表面プロファイルである。一方、図12及び13に示される表面プロファイルは光散乱効果の改善に乏しかった試料7に関するものである。

[0079] 例3：光電特性の評価

(1) 光電素子の作製

図14に示されるように、電極箔として例2で得られた、銅箔82上にアルミニウム反射層83を備えた試料6及び7を用いて光電素子を作製した。まず、このアルミニウム反射層83に、スパッタリングによってZnOからなる厚さ20nmのn型半導体バッファ層84を形成した。このバッファ層84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、受光部となるべき個所を覆った。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（ポリ-3-ヘキシルチオフェン）とPCBM（（6，6）-フェニル-C61-ブチル酸メチルエステル）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。こうして図14に示される光電素子を得た。

[0080] (2) 光電特性の評価

得られた光電素子について、シミュレータ（三永電機製、XES-40S1）、IV測定器（ADCMT製、6241A）及びソフトウェア（サンライズ社製）を用いて太陽電池発電効率を、AM（エアマス）：1.5（規準光）以下及び入射光強度：100mW/cm²の計測条件で測定した。測定結果は以下の表4及び図15に示されるとおりであった。

[0081] [表4]

表 4

	P _v /P _p 比	短絡電流 J _{sc} (mA/cm ²)	開放電圧 V _{oc} (V)	曲線因子 FF	変換効率 η(%)
試料6	4.9	10.0	0.5	0.6	3.0
試料7(比較)	1.9	8.5	0.6	0.5	2.5

[0082] 表4及び図15に示されるように、P_v/P_p比が高い試料6においては、P_v/P_p比が低い試料7と比べて、曲線因子FF及び変換効率ηが有意に高いことから、発電効率が格段に優れていることが分かる。

[0083] 例4：凹部のみ電極箔の作製及び評価

金属箔として厚さ $35\ \mu\text{m}$ の市販の電解銅箔（三井金属鉱業社製、3EC-III）を用い、CMP処理を2分間行ったこと以外は、試料2と同様にして電極箔の作製を行い、試料8とした。この試料8の光散乱面をSEM（1000倍）で観察したところ、図16に示されるように実質的に凹部のみを有する表面性状が観察された。また、試料8について表面プロファイルを非接触表面形状測定機（NewView5032、Zygo社製）で測定したところ、図17及び18に示されるプロファイル画像が得られた。これらの結果から明らかなように、試料8の光散乱面は凸部が実質的に除去され、実質的に凹部のみが形成された極めて望ましい表面プロファイルを有していた。観察した凹部の殆どが深さ $1\ \mu\text{m}$ 以下、長手方向長さ $100\ \mu\text{m}$ 以下のものであった。凹部の個数を、SEM1000倍視野（ $10000\ \mu\text{m}^2$ ）の視野においてカウントしたところ約170個であった。このような実質的に凹部のみが形成された電極箔にあっては、電極間の短絡をより一層確実に防止しながら、より優れた光散乱性を発揮することができ、それにより発光効率や発電効率が更に向上することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 厚さ1～250 μm の金属箔を備えてなる電極箔であって、前記電極箔の少なくとも一方の最表面に、JIS B 0601-2001に準拠して181 μm ×136 μm の矩形領域に対して測定される、断面曲線の最大山高さ P_p に対する断面曲線の最大谷深さ P_v の P_v/P_p 比が2.0以上である光散乱面を備えてなる、電極箔。
- [請求項2] 前記 P_v/P_p 比が2.5以上である、請求項1に記載の電極箔。
- [請求項3] 前記光散乱面が、JIS B 0601-2001に準拠して測定される、60nm以下の算術平均粗さ R_a を有する、請求項1又は2に記載の電極箔。
- [請求項4] 10～150 μm の厚さを有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項5] 1～50 μm の厚さを有する、請求項1～3のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項6] 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7] 前記金属箔の少なくとも一方の面に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光散乱面を構成する、請求項1～6のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項8] 前記金属箔の少なくとも一方の面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光散乱面を構成する、請求項1～6のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項9] 前記金属箔の少なくとも一方の面に設けられる反射層と、該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とをさらに備えてなり、前記バッファ層の表面が前記光散乱面を構成する、請求項1～6のいずれか一項に記載の電極箔。
- [請求項10] 前記電極箔が、1～300 μm の厚さを有する、請求項1～9のい

ずれか一項に記載の電極箔。

[請求項11] 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1～10のいずれか一項に記載の電極箔。

[請求項12] 発光素子又は光電素子の電極として用いられる、請求項1～11のいずれか一項に記載の電極箔。

[請求項13] 前記光散乱面を前記電極箔の両面に備えた、請求項1～12のいずれか一項に記載の電極箔。

[請求項14] 前記光散乱面が、深さ1 μm 以下で長軸径100 μm 以下の凹部を無数に有し、該凹部が10000 μm^2 の領域内に200個以下存在する、請求項1～13のいずれか一項に記載の電極箔。

[請求項15] 請求項1～14のいずれか一項に記載の電極箔と、
前記電極箔の前記光散乱面上に設けられる、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。

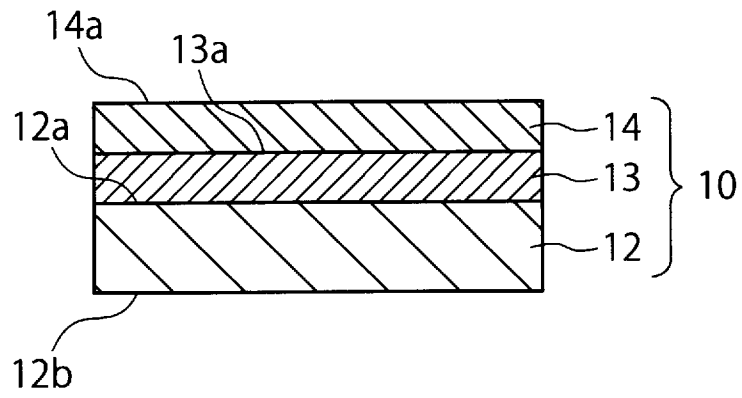
[請求項16] 前記半導体機能層が前記光散乱面に直接形成されてなる、請求項15に記載の電子デバイス。

[請求項17] 前記半導体機能層が励起発光又は光励起発電の機能を有し、それにより前記電子デバイスが発光素子又は光電素子として機能する、請求項15又は16に記載の電子デバイス。

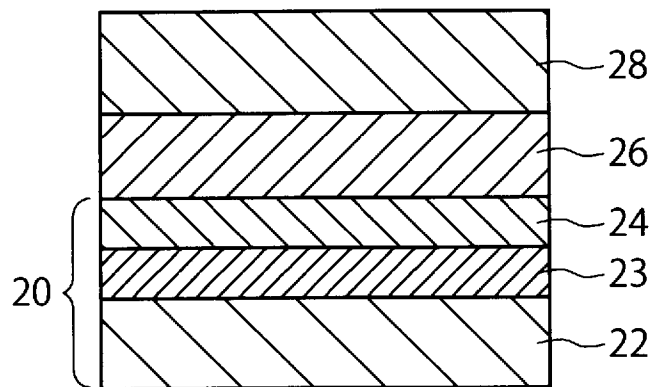
[請求項18] 前記半導体機能層上に透明又は半透明の対向電極を備えた、請求項15～17のいずれか一項に記載の電子デバイス。

[請求項19] 前記半導体機能層を前記電極箔の両面に備えた、請求項15～18のいずれか一項に記載の電子デバイス。

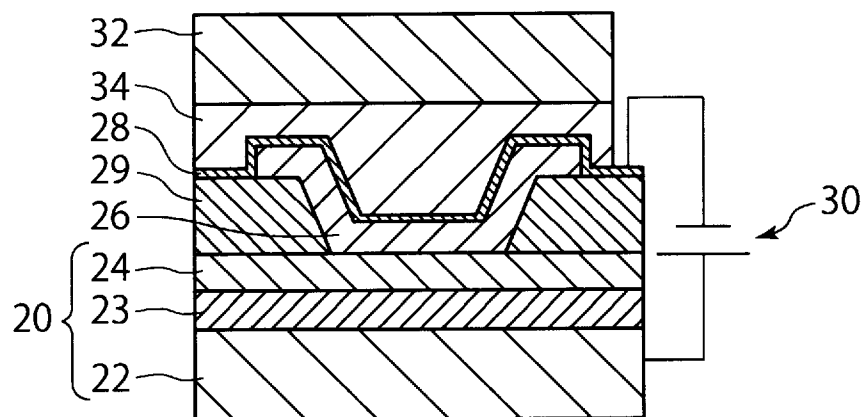
[図1]



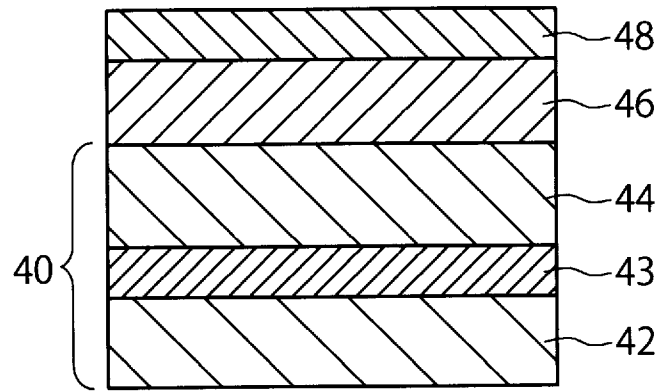
[図2]



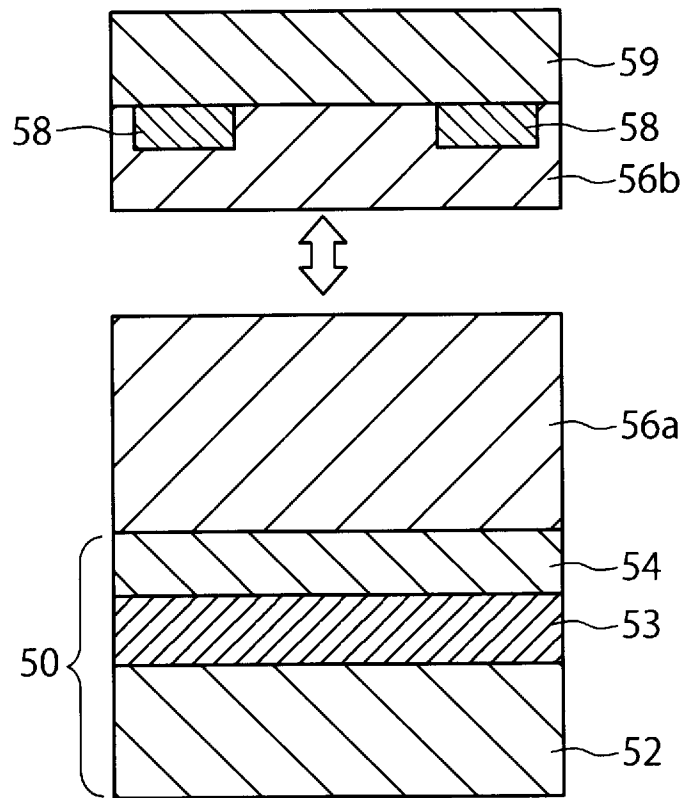
[図3]



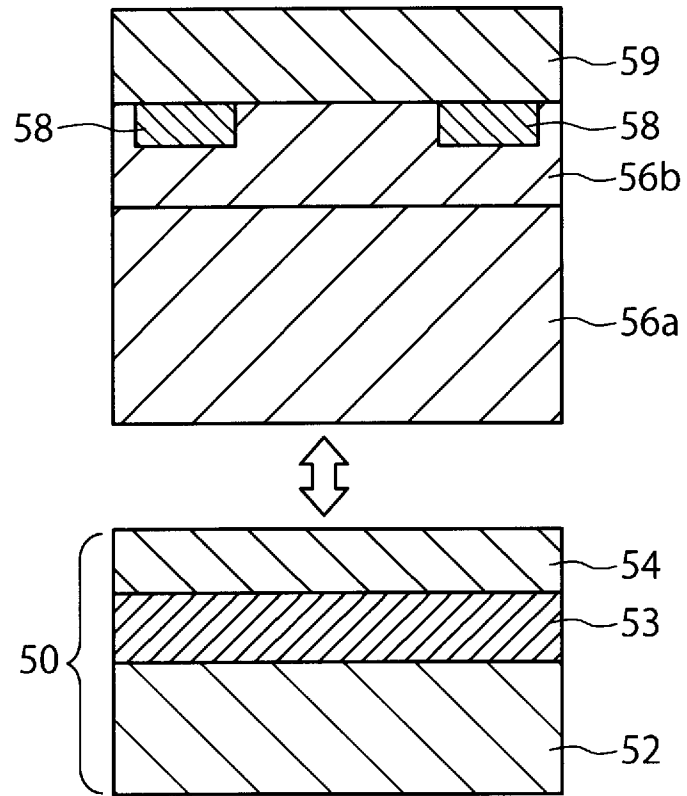
[図4]



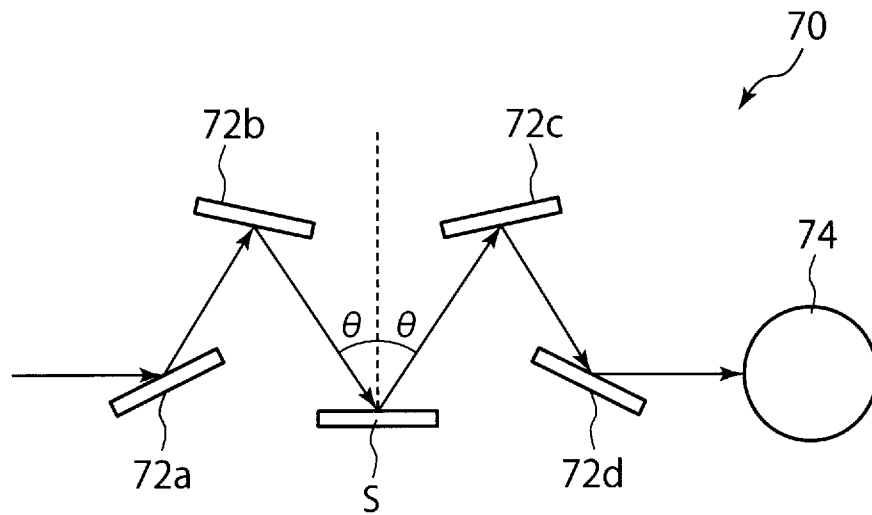
[図5]



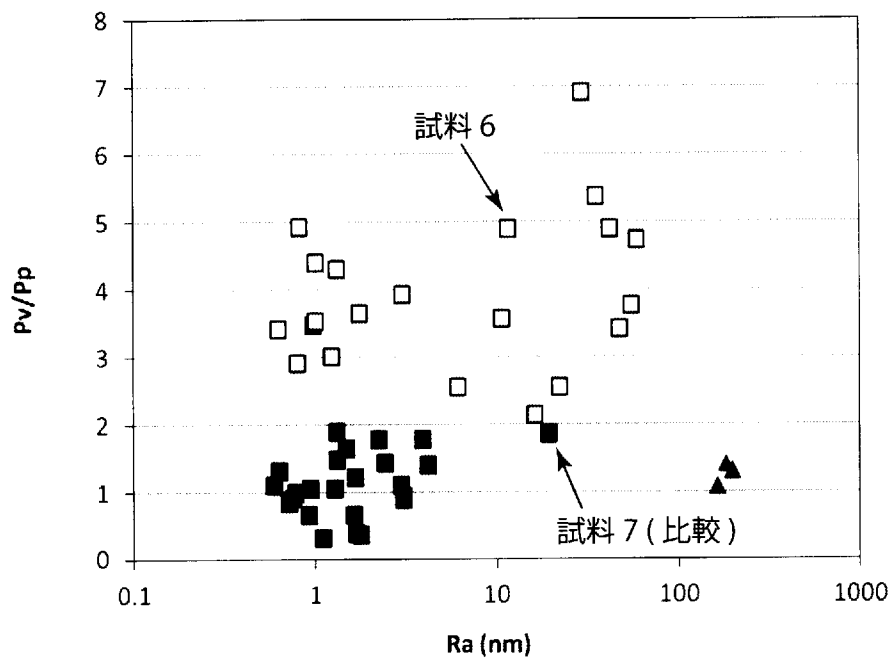
[図6]



[図7]

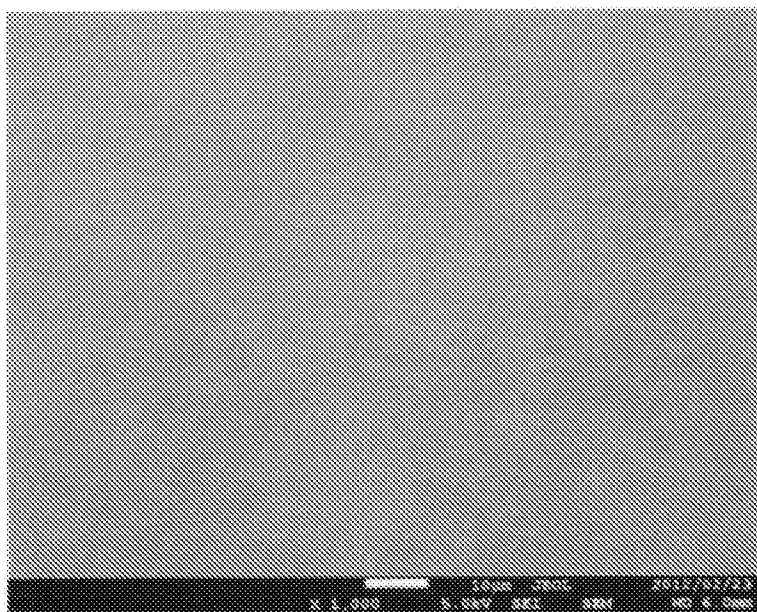


[図8]

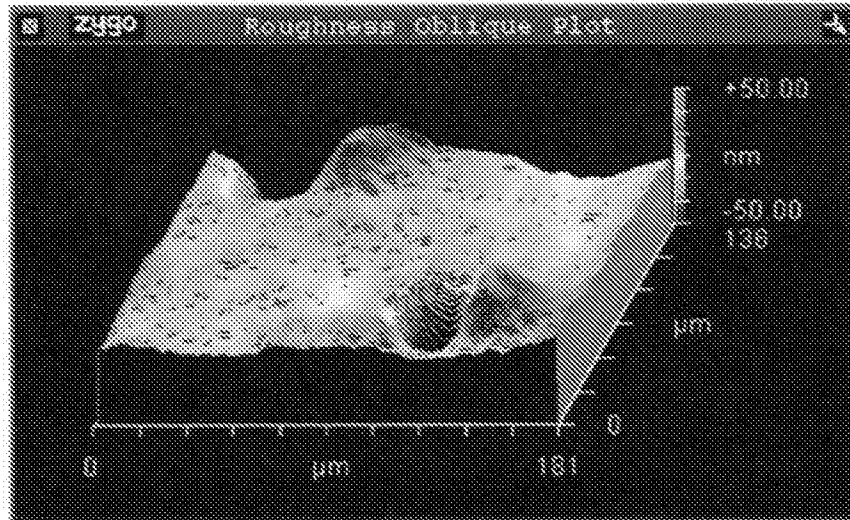


- : 散乱により光学特性が 1.2 倍以上向上した電極箔試料
- : 素子特性は問題なく得られたが、光学特性が 1.2 倍以上向上しなかった電極箔試料
- ▲: 対向電極と短絡して素子特性が得られなかった電極箔試料

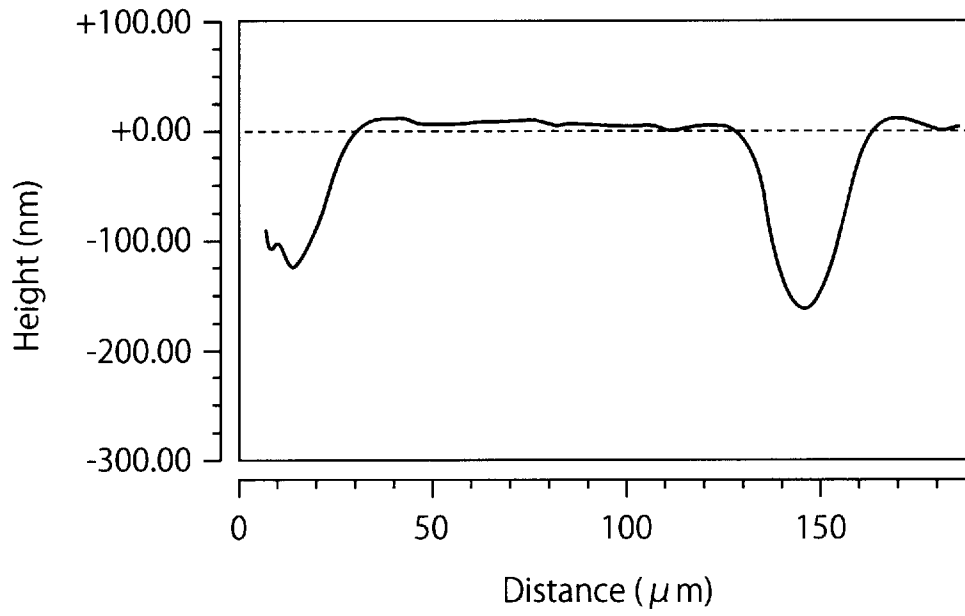
[図9]



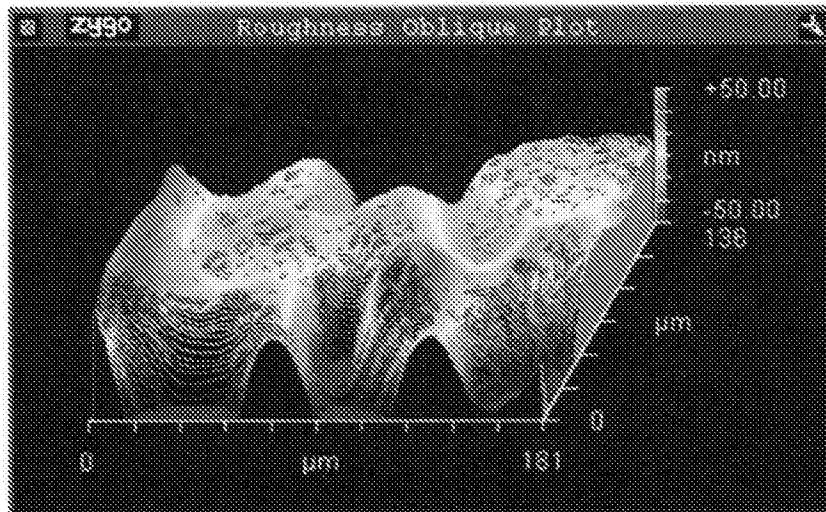
[図10]



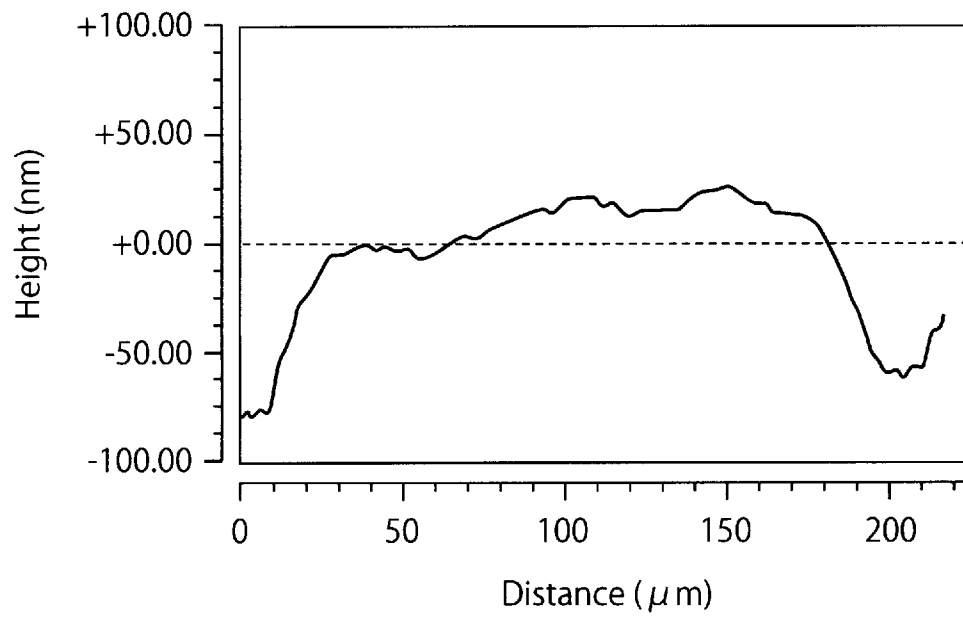
[図11]



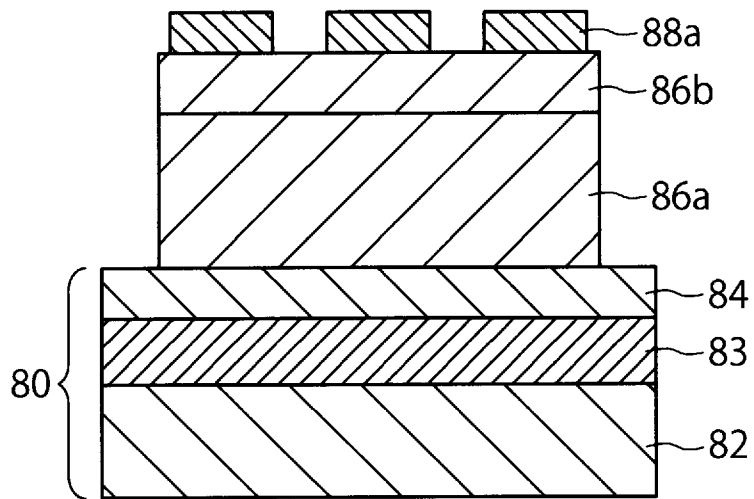
[圖12]



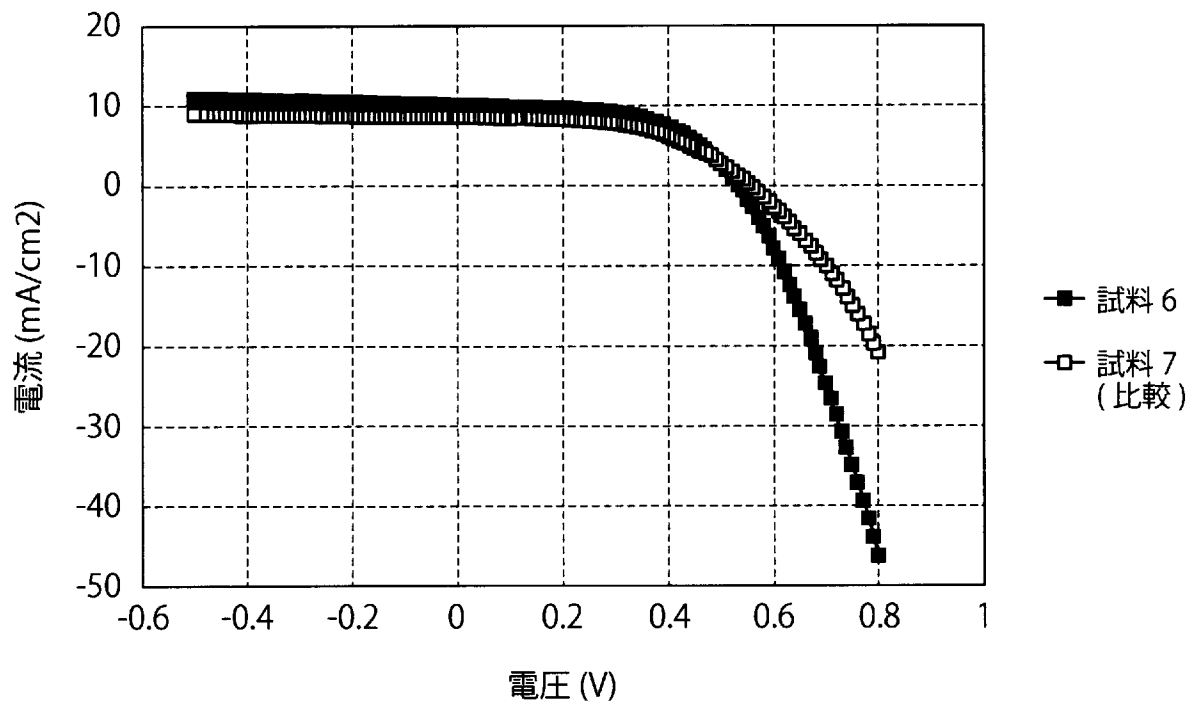
[圖13]



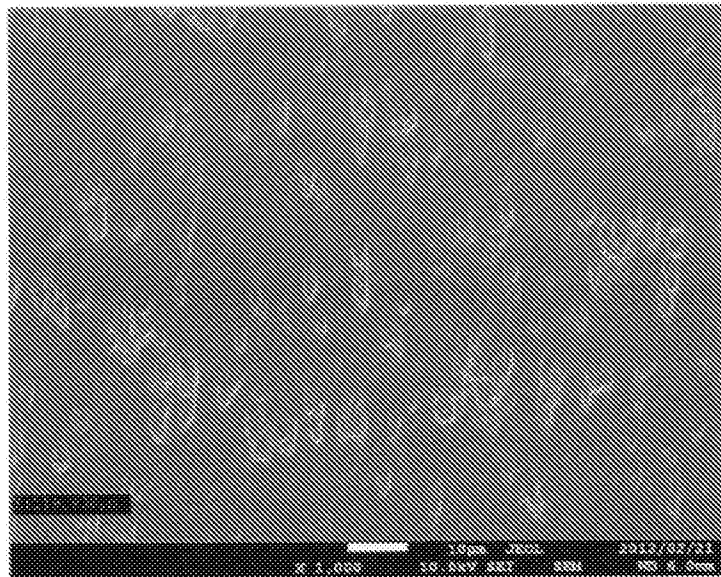
[図14]



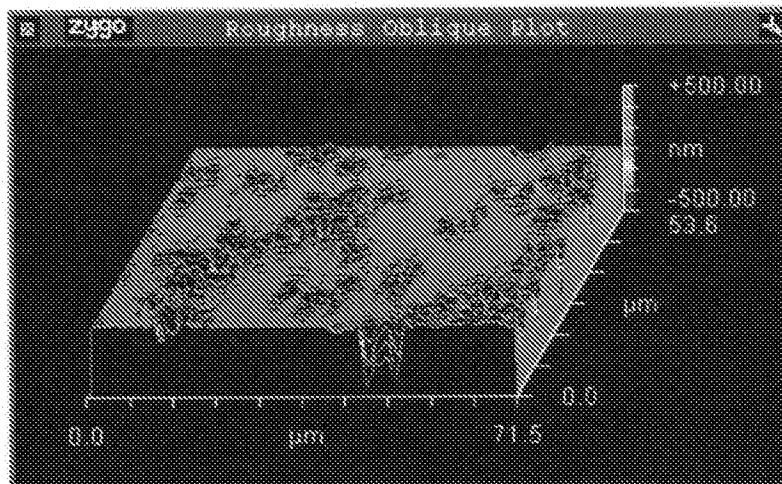
[図15]



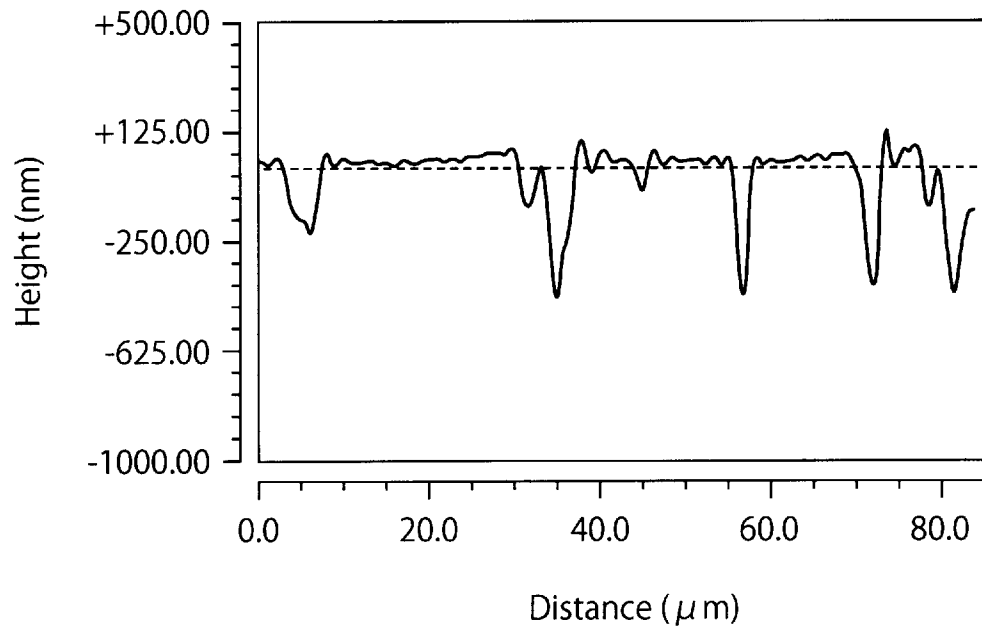
[図16]



[図17]



[圖18]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083620

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>H05B33/26(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01L33/38(2010.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i, H05B33/24(2006.01)i</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) <i>H05B33/26, H01L21/28, H01L31/04, H01L33/38, H01L51/42, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/14, H05B33/24</i> 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 1996-2013 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2013 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2013 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.
A	JP 2007-234254 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 13 September 2007 (13.09.2007), paragraphs [0015] to [0040]; fig. 1 (Family: none)	1-19
A	JP 2005-216705 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 11 August 2005 (11.08.2005), paragraphs [0004] to [0011]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-19
A	WO 2011/152091 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims 1 to 17; paragraphs [0017] to [0061] & JP 5010758 B & TW 201144054 A	1-19
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> 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 02 April, 2013 (02.04.13)		Date of mailing of the international search report 09 April, 2013 (09.04.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer Telephone No.
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/083620

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/152092 A1 (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 08 December 2011 (08.12.2011), claims 1 to 17; paragraphs [0017] to [0055] & TW 201204556 A	1-19
A	WO 2011/111629 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 15 September 2011 (15.09.2011), paragraphs [0007] to [0040]; fig. 1 & TW 201212324 A	1-19

<p>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H05B33/26(2006.01)i, H01L21/28(2006.01)i, H01L31/04(2006.01)i, H01L33/38(2010.01)i, H01L51/42(2006.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/02(2006.01)i, H05B33/14(2006.01)i, H05B33/24(2006.01)i</p>											
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))</p> <p>Int.Cl. H05B33/26, H01L21/28, H01L31/04, H01L33/38, H01L51/42, H01L51/50, H05B33/02, H05B33/14, H05B33/24</p>											
<p>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</p> <p>日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年</p>											
<p>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)</p>											
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-234254 A (三洋電機株式会社) 2007.09.13, 段落【0015】 - 【0040】, 【図1】 (ファミリーなし)</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2005-216705 A (凸版印刷株式会社) 2005.08.11, 段落【0004】 - 【0011】, 【図1】 - 【図6】 (ファミリーなし)</td> <td>1-19</td> </tr> </tbody> </table>			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	A	JP 2007-234254 A (三洋電機株式会社) 2007.09.13, 段落【0015】 - 【0040】, 【図1】 (ファミリーなし)	1-19	A	JP 2005-216705 A (凸版印刷株式会社) 2005.08.11, 段落【0004】 - 【0011】, 【図1】 - 【図6】 (ファミリーなし)	1-19
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									
A	JP 2007-234254 A (三洋電機株式会社) 2007.09.13, 段落【0015】 - 【0040】, 【図1】 (ファミリーなし)	1-19									
A	JP 2005-216705 A (凸版印刷株式会社) 2005.08.11, 段落【0004】 - 【0011】, 【図1】 - 【図6】 (ファミリーなし)	1-19									
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>											
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p>											
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.04.2013</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>09.04.2013</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>特許庁審査官 (権限のある職員)</p> <p>素川 慎司</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3271</p>	<p>20 4844</p>									

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	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] & JP 5010758 B & TW 201144054 A	1-19
A	WO 2011/152092 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] - [0055] & TW 201204556 A	1-19
A	WO 2011/111629 A1 (旭硝子株式会社) 2011.09.15, 段落 [0007] - [0040] , [図 1] & TW 201212324 A	1-19