



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102421931 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 30

(21) 申请号 201080020030. 9

H01L 51/50 (2006. 01)

(22) 申请日 2010. 10. 05

H05B 33/10 (2006. 01)

H05B 33/26 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2009-232634 2009. 10. 06 JP

2010-210149 2010. 09. 17 JP

(56) 对比文件

US 5456815 A, 1995. 10. 10, 全文.

WO 03100112 A1, 2003. 12. 04, 全文.

CN 1823179 A, 2006. 08. 23, 全文.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 07

审查员 张莉

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/067817 2010. 10. 05

(87) PCT申请的公布数据

W02011/043486 JA 2011. 04. 14

(73) 专利权人 三菱综合材料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 小见山昌三 伊藤郁夫

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001

代理人 孙秀武 郭文洁

(51) Int. Cl.

G23C 14/34 (2006. 01)

G23C 14/06 (2006. 01)

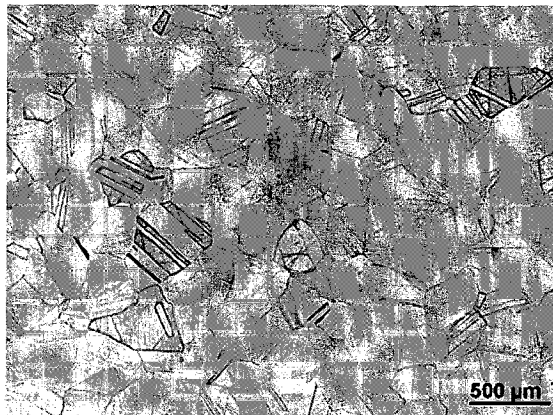
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶和其制造方法

(57) 摘要

有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶, 其是具有含有 In :0. 1 ~ 1. 5 质量%, 剩余部分由 Ag 和不可避免的杂质构成的成分组成的银合金靶, 其特征在于, 该合金的晶粒的平均粒径为 150 ~ 400 μm, 上述晶粒的粒径偏差为平均粒径的 20% 以下。



1. 有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶,其特征在于,具有含有 In :0.1 ~ 1.5 质量%,剩余部分由 Ag 和不可避免的杂质构成的成分组成,该合金的晶粒的平均粒径为 150 ~ 400  $\mu\text{m}$ ,上述晶粒的粒径偏差为平均粒径的 20% 以下。

2. 权利要求 1 所述的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶,其特征在于,靶表面具有 0.25 $\text{m}^2$  以上的面积。

3. 有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶的制造方法,其特征在于,依次进行下述工序:将具有含有 In :0.1 ~ 1.5 质量%、剩余部分由 Ag 和不可避免的杂质构成的成分组成的熔融铸造铸锭重复进行 6 ~ 20 次热镦锻的工序、冷轧的工序、热处理的工序、机械加工的工序,其中上述热镦锻的温度为 750 ~ 850 $^{\circ}\text{C}$ ,上述冷轧中的总压下率为 60 ~ 75%,上述热处理的温度为 550 ~ 650 $^{\circ}\text{C}$ ,其中该合金的晶粒的平均粒径为 150 ~ 400  $\mu\text{m}$ ,上述晶粒的粒径偏差为平均粒径的 20% 以下。

## 有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶和其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶和其制造方法。更为详细地,涉及大型的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶。

### 背景技术

[0002] 目前,作为显示器设备,已知有布朗管(CRT)、液晶显示器(LCD)、等离子体显示器(PDP)、发光二极管(LED)和 EL 显示器等,广泛用于计算机用显示器、液晶显示器的背面板等。

[0003] 其中,有机 EL 元件是使用下述原理的发光元件,所述原理是在形成于有机 EL 发光层的两侧的阳极和阴极之间施加电压,将空穴和电子分别从阳极和阴极注入有机 EL 膜,在有机 EL 发光层中空穴和电子结合时而发光的原理,该有机 EL 元件近年来非常受到瞩目。

[0004] 有机 EL 元件的驱动方式有无源矩阵方式和有源矩阵方式。该有源矩阵方式是下述那样的驱动方式,即,通过对一个像素设置一个以上的薄膜晶体管,能够以高速进行开关,从而在高对比度、高精细化方面有利,能够发挥有机 EL 元件的特征。

[0005] 另外,光的获取方式有从透明基板侧获取光的底部发光方式、和在与基板相反侧获取光的顶部发光方式,开口率高的顶部发光方式有利于形成高亮度,认为是今后的趋势。

[0006] 图 1 表示以反射电极为阳极的顶部发光结构的层构成的例子。其中,为了高效地反射在有机 EL 层发出的光,优选反射电极膜(图 1 中记为“反射阳极膜”)为高反射率,且耐腐蚀性高。此外,电极也优选为低电阻。作为这种材料,已知有 Ag 合金和 Al 合金,但为了得到更高亮度的有机 EL 元件,由于可见光反射率高,从而 Ag 合金是优异的。

[0007] 其中,为了在有机 EL 元件上形成反射电极膜,可以采用溅射法,可使用银合金靶(专利文献 1)。

[0008] 伴随有机 EL 元件制造时玻璃基板的大型化,用于形成反射电极膜的银合金靶也开始使用大型的靶。其中,在对大型靶输入高功率进行溅射时,发生由于靶的异常放电而产生的称为“飞溅”的现象,熔融的微粒附着在基板上而有时使布线或电极间产生短路,由此存在使有机 EL 元件的合格率降低这样的问题。对于顶部发光方式的有机 EL 元件的反射电极层,由于待成为有机发光层的底层,要求更高的平坦性,需要进一步抑制飞溅。

[0009] 专利文献 1 : 国际公开第 2002/077317 号。

### 发明内容

[0010] 本发明的课题在于提供伴随靶的大型化,即使对靶输入大功率也可抑制飞溅的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶。

[0011] 本发明人发现利用特定的制造方法,使有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶的晶粒的平均粒径为  $150 \sim 400 \mu\text{m}$ ,由此即使输入大功率,也可以抑制飞溅。具体来说,本发明涉及通过具有以下构成而解决上述问题的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶和其制造方法。(1)有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶,其是具有含有 In :0.1 ~

1.5 质量 %, 剩余部分由 Ag 和不可避免的杂质构成的成分组成的银合金靶, 其特征在于, 该合金的晶粒的平均粒径为  $150 \sim 400 \mu\text{m}$ , 上述晶粒的粒径偏差为平均粒径的 20% 以下。

(2) 上述(1)所述的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶, 其特征在于, 靶表面具有  $0.25\text{m}^2$  以上的面积。

(3) 有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶的制造方法, 其特征在于, 依次进行下述工序: 将具有含有 In : 0.1 ~ 1.5 质量 %、剩余部分由 Ag 和不可避免的杂质构成的成分组成的熔融铸造铸锭重复进行 6 ~ 20 次热锻的工序、冷轧的工序、热处理的工序、机械加工的工序。

(4) 上述(3)所述的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶的制造方法, 其中, 热锻的温度为  $750 \sim 850^\circ\text{C}$ 。

(5) 有机 EL 元件, 其含有用上述(1)或(2)所述的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶形成的反射电极膜。

[0012] 根据本发明(1)和(2), 可以得到即使在溅射中输入大功率, 也可抑制异常放电、抑制飞溅发生的靶, 通过将该靶进行溅射, 可以得到反射率高、具有优异耐久性的有机 EL 用的反射电极膜。

[0013] 此外, 根据本发明(3)和(4), 可以制造即使在溅射中输入大功率, 也可抑制飞溅发生的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶。

#### 附图说明

[0014] 图 1 是以反射电极为阳极的顶部发光结构的层构成的例子。

[0015] 图 2 是说明热锻的方法的图。

[0016] 图 3 是利用光学显微镜以 30 倍的倍数拍摄实施例 1 的银合金靶的照片。

#### 具体实施方式

[0017] 以下, 基于实施方式来具体地说明本发明。应予说明, 只要没有特别地说明, 以及除了数值自有的情况, % 表示质量 %。

[0018] (有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶)

[0019] 本发明的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金大型靶(以下称为本发明靶)是具有含有 In : 0.1 ~ 1.5 质量 %, 剩余部分由 Ag 和不可避免的杂质构成的成分组成的合金靶, 其特征在于, 本发明靶的晶粒(以下称为银-铜合金晶粒)的平均粒径为  $150 \sim 400 \mu\text{m}$ , 上述银-铜合金晶粒的粒径偏差为平均粒径的 20% 以下。

[0020] 本发明靶的靶表面(靶的供溅射一侧的面)具有  $0.25\text{m}^2$  以上的面积, 对于矩形靶的情况, 至少一边为 500mm 以上, 从靶的操作性的角度考虑, 长度的上限优选为 2500mm。另一方面, 从冷轧工序中所用的轧机一般可轧制的尺寸的上限的角度考虑, 宽度的上限优选为 1700mm。此外, 从靶的更换频率的角度考虑, 靶的厚度优选为 6mm 以上, 从磁控溅射的放电稳定性的角度考虑, 优选为 20mm 以下。

[0021] Ag 对由溅射形成的有机 EL 元件的反射电极膜赋予高反射率和低电阻。

[0022] In 提高靶的硬度, 因此抑制机械加工时的翘曲。特别能够抑制长度为 1m 以上的大型靶在机械加工时的翘曲。而且, In 具有提高由溅射形成的有机 EL 元件的反射电极膜的耐腐蚀性、和耐热性的效果。这是因为 In 具有下述效果: 将反射电极膜中的晶粒微细化, 减小膜的表面粗糙度, 另外, 固溶在 Ag 中而提高晶粒的强度, 抑制晶粒的重结晶, 抑制由溅射形成的反射电极膜的反射率的降低。反射电极膜的耐腐蚀性、和耐热性的提高, 有助于有机

EL 元件的高亮度化、长寿命化。进一步地,由于在 In 含量为 21 质量%以下的组成范围不形成与 Ag 的化合物相,因此在溅射时不产生由电阻率不同的化合物晶粒引起的异常放电。

[0023] In 的含量小于 0.1 质量%,不能得到上述记载的添加 In 所带来的效果。另一方面,如果 In 的含量超过 1.5 质量%,则表现反射率低的 In 的特性,由溅射形成的反射电极膜的反射率降低,因此不是优选的。由溅射形成的反射电极膜的组成依赖于靶组成,因此含在银合金靶中的 In 含量规定为 In 0.1 ~ 1.5 质量%,更优选 0.2 ~ 1.0 质量%。其中,In 的定量分析通过电感耦合等离子体分析法(ICP 法)进行。

[0024] 银合金靶中的银-钼合金晶粒的平均粒径为 150 ~ 400  $\mu\text{m}$ ,优选 200 ~ 350  $\mu\text{m}$ 。当银-钼合金晶粒的平均粒径比 150  $\mu\text{m}$  小时,结晶粒径偏差变大,大功率的溅射中易于产生异常放电,发生飞溅。另一方面,当大于 400  $\mu\text{m}$  时,靶由于溅射而消耗,伴随此,由各个晶粒的结晶方位的不同导致的溅射速率的差异引起溅射表面的凹凸变大,因此在大功率的溅射中易于发生异常放电,容易产生飞溅。其中,银-钼合金晶粒的平均粒径如以下测定。

[0025] 在靶的溅射面内均等地从 16 处位置采集一边为 10mm 左右的长方体试样。具体来说,将靶划分为纵向 4 $\times$  横向 4 的 16 个部分,从各部分的中央部采集试样。应予说明,在本发明中,关注的是在形成有机 EL 元件中使用的、具有 500 $\times$ 500 (mm) 以上的溅射面的大型靶,因此记载了由作为大型靶一般使用的矩形靶采集试样的方法,但本发明对于抑制圆形靶的飞溅发生,当然也可发挥效果。此时,按照大型的矩形靶中试样的采集方法,在靶的溅射面内均等地划分为 16 处,进行采集。

[0026] 对各试样片的溅射面侧进行研磨。用 # 180 ~ # 4000 的防水纸进行研磨后,用 3  $\mu\text{m}$  ~ 1  $\mu\text{m}$  的磨料进行抛光。

[0027] 进行蚀刻,直至可用光学显微镜观察到晶粒边界的程度。其中,蚀刻液使用过氧化氢水和氨水的混合液,在室温浸渍 1 ~ 2 秒,呈现晶粒边界。接着,对于各试样,用光学显微镜拍摄倍数为 30 倍的照片。

[0028] 在各照片中,以 20mm 的间隔纵横画共计 4 根 60mm 的线段,形成井字状,数出各个直线切割的晶粒的数目。线段端部的晶粒记为 0.5 个。通过  $L = 60000 / (M \cdot N)$  (其中, M 为实际倍数, N 为切割的晶粒数的平均值) 来求得平均切片长度 :L ( $\mu\text{m}$ )。

[0029] 由求得平均切片长度 :L ( $\mu\text{m}$ ), 利用  $d = (3/2) \cdot L$  算出试样的平均粒径 :d ( $\mu\text{m}$ )。

[0030] 将从 16 处位置采集的试样的平均粒径的平均值作为靶的银-钼合金晶粒的平均粒径。本发明靶的银-钼合金晶粒的平均粒径为 150 ~ 400  $\mu\text{m}$  的范围。

[0031] 当银-钼合金晶粒的粒径偏差为银-钼合金晶粒的平均粒径的 20% 以下时,可以更为可靠地抑制溅射时的飞溅。其中,甄选由 16 处位置求得的 16 个平均粒径中与平均粒径的偏差的绝对值 ( | ((某 1 个位置的平均粒径) - (16 处位置的平均粒径)) | ) 最大的那个,使用该甄选的粒径(甄选平均粒径)如下述那样来算出粒径偏差。 | ((甄选平均粒径) - (16 处位置的平均粒径)) | / (16 处位置的平均粒径)  $\times$  100 (%)。

[0032] 根据本发明的有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶,即使在溅射中输入大功率,也可以抑制异常放电,抑制飞溅的发生。通过将该靶进行溅射,可以得到反射率高、具有优异耐久性的有机 EL 用的反射电极膜。本发明特别对于靶尺寸为宽度 :500mm、长度 :500mm、厚度 6mm 以上的大型靶是有效的。

[0033] (制造方法) 本发明有机 EL 元件的反射电极膜形成用银合金靶的原料使用了纯度 :99.99 质量 % 以上的 Ag、和纯度 :99.9 质量 % 以上的 In。

[0034] 首先,将 Ag 在高真空或惰性气体氛围中熔化,在得到的熔液中添加规定含量的 In,然后在真空或惰性气体氛围中熔化,制作含有 In :0.1 ~ 1.5 质量 %、剩余部分由 Ag 和不可避免的杂质构成的 Ag-In 合金的熔融铸造铸锭。其中,从使 Ag 和 In 的组成比例稳定的角度考虑,优选 Ag 的熔化在使氛围先为真空后、再在用氩置换的氛围下进行,在熔化后在氩氛围中向 Ag 的熔液中添加 In。

[0035] 接着,为了使银-铜合金晶粒的平均粒径为规定值,将熔融铸造铸锭进行热锻。热锻优选在 750 ~ 850°C 加热 1 ~ 3 小时后,重复进行 6 ~ 20 次锻造比为 1/1.2 ~ 1/2 的锻造。热锻进而优选自由锻造,特别优选例如边使锻造方向每次转 90° 边重复。更为详细地,如图 2 所示,当使用圆柱状的铸锭时,首先锻造成方形。然后,使方形的铸锭从上次的锻造方向转 90°,重复锻造。此时,从使整个铸锭的银-铜合金晶粒的平均粒径为规定值的角度考虑,更优选进行旋转,以在方形铸锭的纵向、横向、高度方向(图 2 的 x、y、z 方向)的所有方向上进行锻造。其中,如图 2 所示的虚线的箭头都表示锻造方向,z 表示铸造方向,x 表示相对于 z 为 90° 的任意方向,y 表示相对于 z 和 x 为 90° 的方向。为了使本发明靶的银-铜合金晶粒的平均粒径为所需的数值,且使银-铜合金晶粒的粒径偏差在所需的范围内,优选重复进行该工序。如果重复次数小于 6 次,则上述效果不充分。另一方面,即使重复次数比 20 次多,抑制银-铜合金晶粒的粒径偏差的效果也没有更大的提高。此外,热锻造的温度小于 750°C 时,由于存在微结晶,因此不能充分发挥粒径偏差抑制效果,从而不优选,如果超过 850°C,则由于残留有粗大的结晶,因此不能充分发挥粒径偏差抑制效果,从而不优选。应予说明,为了缓和由热锻形成的各棱和 / 或各角部的骤然冷却,优选在不影响铸锭主体的锻造的程度下,适当地进行锻制铸锭的该棱和 / 或该角部的所谓倒棱角。

[0036] 接着,将锻造后的铸锭冷轧至所需的厚度,形成板材。从粒径偏差的抑制效果的角度考虑,优选该冷轧中的单道次压下率为 5 ~ 10%。重复进行该冷轧,直至总压下率(冷轧前的铸锭厚度 - 冷轧后的铸锭厚度) / 冷轧前的铸锭厚度)为 60 ~ 75%,这从使总压下率为规定值,且在维持粒径偏差的抑制效果的同时,使结晶粒径微细化的角度考虑是优选的。此外,为了发挥上述效果,优选 10 ~ 20 个道次。

[0037] 冷轧后的热处理在 550 ~ 650°C 进行 1 ~ 2 小时,这从通过重结晶控制成规定的平均粒径的角度考虑是优选的。

[0038] 通过铣、放电加工等的机械加工将热处理后的板材加工成所需的尺寸,能够制造反射电极膜形成用银合金靶。从抑制溅射时飞溅的角度考虑,机械加工后的靶的溅射面的算术平均表面粗糙度(Ra)优选为 0.2 ~ 2 μm。

## 实施例

[0039] 以下对于本发明,通过实施例进行说明,但本发明不限于此。

[0040] (实施例 1) (银合金靶的制造)

[0041] 作为原料,准备纯度为 99.99 质量 % 以上的 Ag、纯度为 99.9 质量 % 以上的 In,在高频真空熔化炉中,以表 1 所示的质量比装填 Ag 和 In 来作为原料。熔化时的总质量约为 300kg。

[0042] 将真空腔室内进行真空排气后,用 Ar 气置换,将 Ag 熔化后,添加 In,将合金熔液在石墨制铸模中铸造。切除利用铸造制造的铸锭上部的缩孔部分,作为完整部分,得到约为 260kg 的铸锭( $\phi 290 \times 370\text{mm}$ )。

[0043] 将得到的铸锭在  $750 \sim 850^\circ\text{C}$  加热 1 小时后,重复使锻造方向每次转  $90^\circ$ ,相对于铸造方向 z、相对于 z 为  $90^\circ$  的任意方向 x、以及相对于 z 和 x 为  $90^\circ$  的方向 y 的所有方向,进行锻造。使单次锻造比为  $1/1.2 \sim 1/2$ ,改变方向,重复 15 次的锻。在第 16 次的锻造中进行延展,成形为大约  $600 \times 910 \times 45$  (mm) 的尺寸。

[0044] 将锻造后的铸锭冷轧,得到大约  $1200 \times 1300 \times 16$  (mm) 的板材。冷轧中的单道次压下率为  $5 \sim 10\%$ ,共计进行 15 个道次。该冷轧的总压下率为 64%。

[0045] 轧制后,将板材在  $580^\circ\text{C}$  加热保持 1 小时,实施重结晶处理。

[0046] 接着将该板材机械加工成  $1000 \times 1200 \times 12$  (mm) 的大小,形成大型的本发明靶。

[0047] (银合金靶的评价)

[0048] (1) 机械加工后的翘曲

[0049] 测定实施例 1 的机械加工后的银合金靶的翘曲,其结果示于表 2。

[0050] (2) 本发明靶的银-铜合金晶粒的粒径测定如用于实施发明的方式中所记载的那样,从上述制造的  $1000 \times 1200 \times 12$  (mm) 的本发明靶上,均等地由 16 处位置采集试样,测定从各试样的溅射面观察到的表面的平均粒径,计算各试样的平均粒径的平均值—本发明靶的银-铜合金晶粒的平均粒径、和银-铜合金晶粒的平均粒径的偏差。图 3 表示利用光学显微镜以 30 倍的倍数拍摄实施例 1 的银合金靶的照片,其结果示于表 1。对于本发明的靶材,银-铜合金晶粒的平均粒径在  $150 \sim 400 \mu\text{m}$  的范围内,银-铜合金晶粒的粒径偏差为银-铜合金晶粒的平均粒径的 20% 以内。

[0051] (3) 溅射时的异常放电次数的测定

[0052] 从上述制造的  $1000 \times 1200 \times 12$  (mm) 的本发明靶的任意部分切出直径:152.4mm、厚度:6mm 的圆板,并钎焊在铜制衬板上。将该焊制靶用作溅射时飞溅的评价用靶,进行溅射中异常放电次数的测定。其结果示于表 2。

[0053] 在普通的磁控溅射装置中安装上述焊制靶,排气至  $1 \times 10^{-4}\text{Pa}$  后,在 Ar 气体压力:0.5Pa、输入功率:DC1000W、靶基板间距离:60mm 的条件下进行溅射。溅射时的异常放电次数通过 MKS インストルメンツ社制 DC 电源(型号:RPDG-50A)的电弧计数功能,作为从放电开始起 30 分钟的异常放电次数来计测。其结果示于表 2。对于本发明的靶,异常放电次数为 10 次以下。

[0054] (4) 作为有机 EL 膜的基本特性评价

[0055] (4-1) 膜的表面粗糙度

[0056] 使用上述(3)所示的焊制银合金靶,在与上述(2)同样的条件下进行溅射,在  $20 \times 20$  (mm) 的玻璃基板上以 100nm 的膜厚成膜,得到银合金膜。利用原子力显微镜测定该银合金膜的平均面粗糙度(Ra),其结果示于表 2。利用了本发明靶的膜的平均面粗糙度 Ra 为 1nm 以下。

[0057] (4-2) 反射率

[0058] 利用分光光度计测定与上述(4-1)同样成膜的银合金膜的反射率。利用了本发明靶的银合金膜在波长 550nm 下的绝对反射率为 90% 以上。其结果示于表 2。

[0059] (实施例 2 ~ 4、比较例 1 ~ 8)

[0060] 除了为表 1 记载的成分组成和制造条件以外,其它与实施例 1 同样制造靶,得到实施例 2 ~ 4、比较例 1 ~ 8 的银合金靶后,与实施例 1 同样进行各种评价。其结果示于表 1 和表 2。

[0061] (现有例 1、2)

[0062] 以表 1 中记载的 In 的成分组成与实施例 1 同样进行熔化,向方型的石墨制铸模铸造,制作大约 400×400×150 (mm) 的铸锭,进一步将该铸锭在 600℃加热 1 小时后进行热轧,制作现有例 1 的银合金靶。此外,与现有例 1 同样将铸造铸锭进行热轧后,进而实施 600℃、2 小时的热处理,制作现有例 2 的银合金靶。使用现有例 1 和现有例 2 的银合金靶,与实施例 1 的评价同样进行各种评价。其结果示于表 1 和表 2。

[0063] (参考例 1)

[0064] 以表 1 中记载的 In 的配合比并使加料重量为 7kg 来进行熔化,将合金熔液在石墨铸模中铸造,制作  $\phi 80 \times 110$  (mm) 的铸锭,将得到的铸锭实施与比较例 3 同样的锻次数、冷轧压下率、热处理,得到 220×220×11 (mm) 的板材。与实施例和比较例同样,进行各种评价。其结果示于表 1 和表 2。但是,参考例 1 的靶与实施例和比较例中制作的靶相比,尺寸小,因此没有评价机械加工后的翘曲。

[0065]

[表 1]

	In 的质量%	锻造温度 (°C)	锻锻的次数	冷轧的总压下率 (%) 其中, 现有例为热轧	冷轧后的热处理条件 其中, 现有例为热轧	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	粒径偏差 (%)
实施例 1	0.5	800	15	84	580°C、1 小时	270	13
实施例 2	0.1	750	13	85	580°C、1 小时	160	18
实施例 3	1.0	800	6	74	600°C、1 小时	380	17
实施例 4	1.5	850	20	80	600°C、1 小时	310	12
比较例 1	0.07*	700**	10	73	580°C、1 小时	190	21*
比较例 2	1.7*	800	15	65	600°C、1 小时	300	13
比较例 3	0.4	800	5*	61	580°C、1 小时	280	25*
比较例 4	0.8	800	8	40	600°C、1 小时	350	23*
比较例 5	0.8	800	15	80	600°C、1 小时	360	26*
比较例 6	0.7	800	10	65	500°C、0.5 小时	92*	80*
比较例 7	0.7	800	10	63	700°C、2 小时	460*	11
比较例 8	0.5	900**	15	64	580°C、1 小时	440*	28*
现有例 1	0.8	/	/	89	/	310	120*
现有例 2	0.8	/	/	89	600°C、2 小时	550*	35*
参考例 1	0.4	800	5	61	580°C、1 小时	180	17

\*表示: 不符合本发明条件的值。

\*\*表示: 符合本发明条件, 但不是优选的范围。

[0066]

[表 2]

	异常放电 次数 (次)	机械加工后 的翘曲 (mm)	膜表面粗糙度 (Ra:nm)	波长 550nm 下的 绝对反射率 (%)
实施例1	2	0.5	0.8	96.8
实施例2	5	1.1	0.9	97.3
实施例3	4	0.4	0.8	96.1
实施例4	3	0.4	0.7	95.7
比较例1	4	1.8	1.3	97.8
比较例2	2	0.4	0.7	89.1
比较例3	20	0.6	0.8	96.5
比较例4	18	0.8	0.8	96.3
比较例5	23	0.6	0.8	96.3
比较例6	28	0.7	0.7	96.5
比较例7	13	0.5	0.7	96.3
比较例8	13	0.4	0.8	98.7
现有例1	213	1.2	0.8	96.6
现有例2	88	0.8	0.8	96.5
参考例1	4		0.8	96.4

[0067] 由表 1 可知,对于实施例 1~4,银-铜合金晶粒的平均粒径为 160~360  $\mu\text{m}$ ,粒径偏差良好,为 12~18%。与此相对,在镦锻次数为 5 次的比较例 3 中,粒径偏差大,为 25%,在冷轧的总压下率为 40% 的比较例 4 中,粒径偏差大,为 23%。此外,在冷轧的总压下率为 80% 的比较例 5 中,粒径偏差大,为 26%。在冷轧后的热处理温度为 500 $^{\circ}\text{C}$  的比较例 6、冷轧后的热处理温度为 700 $^{\circ}\text{C}$  的比较例 7 中,平均粒径在规定范围之外,分别为 92、460  $\mu\text{m}$ 。进一步地,在热锻的温度为 900 $^{\circ}\text{C}$  的比较例 8 中,平均粒径在规定范围之外,为 440  $\mu\text{m}$ 。此外,现有例 1 的粒径偏差大,为 120%,现有例 2 不仅平均粒径大,为 550  $\mu\text{m}$ ,而且粒径偏差也大,为 35%。参考例 1 是与本发明有效的大型靶相比、制造小型靶时的评价,尽管在与比较例 3 同样的条件下制造,粒径偏差良好,为 17%。

[0068] 由表 2 可知,对于实施例 1~4,异常放电次数、机械加工后的翘曲、膜的表面粗糙度、波长 550nm 下的绝对反射率均为良好的结果。与此相对,在 In 为 0.07 质量% 的比较例 1 中,机械加工后的翘曲大,为 1.8mm,膜的表面粗糙度也大,为 1.3  $\mu\text{m}$ 。在 In 为 1.7 质量% 的比较例 2 中,波长 550nm 下的绝对反射率小,为 89.1%。此外,对于比较例 3、4、6、7、8 和现有例 1、2,异常放电次数多,为 13 次以上。

[0069] 由以上可知,本发明的反射电极膜形成用银合金靶可抑制异常放电,通过将该靶溅射,可以提高反射率,且反射膜的表面粗糙度小,因此能够得到具有优异性能的有机 EL 用的反射电极膜。

[0070] 应予说明,本发明的技术范围不限于上述实施方式和上述实施例,在不脱离本发明宗旨的范围下,可以加以各种变化。

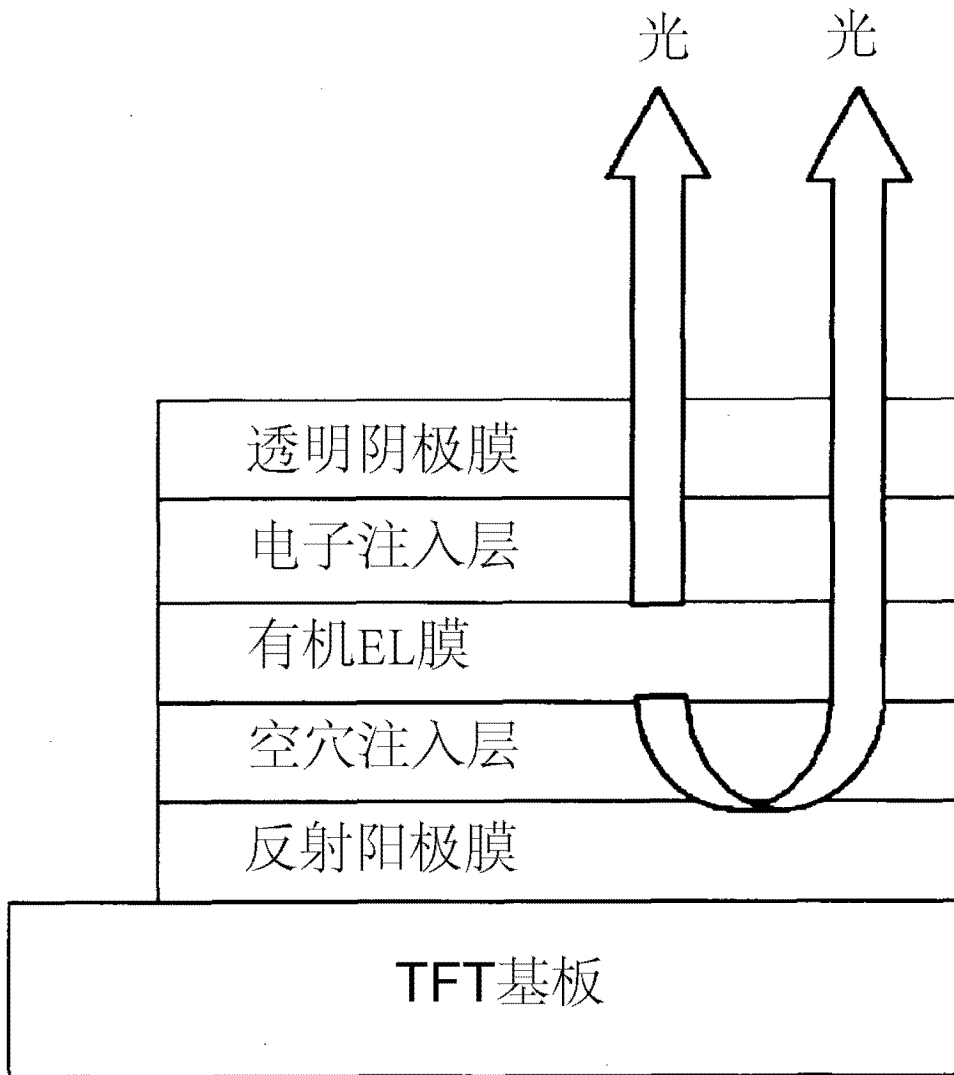


图 1

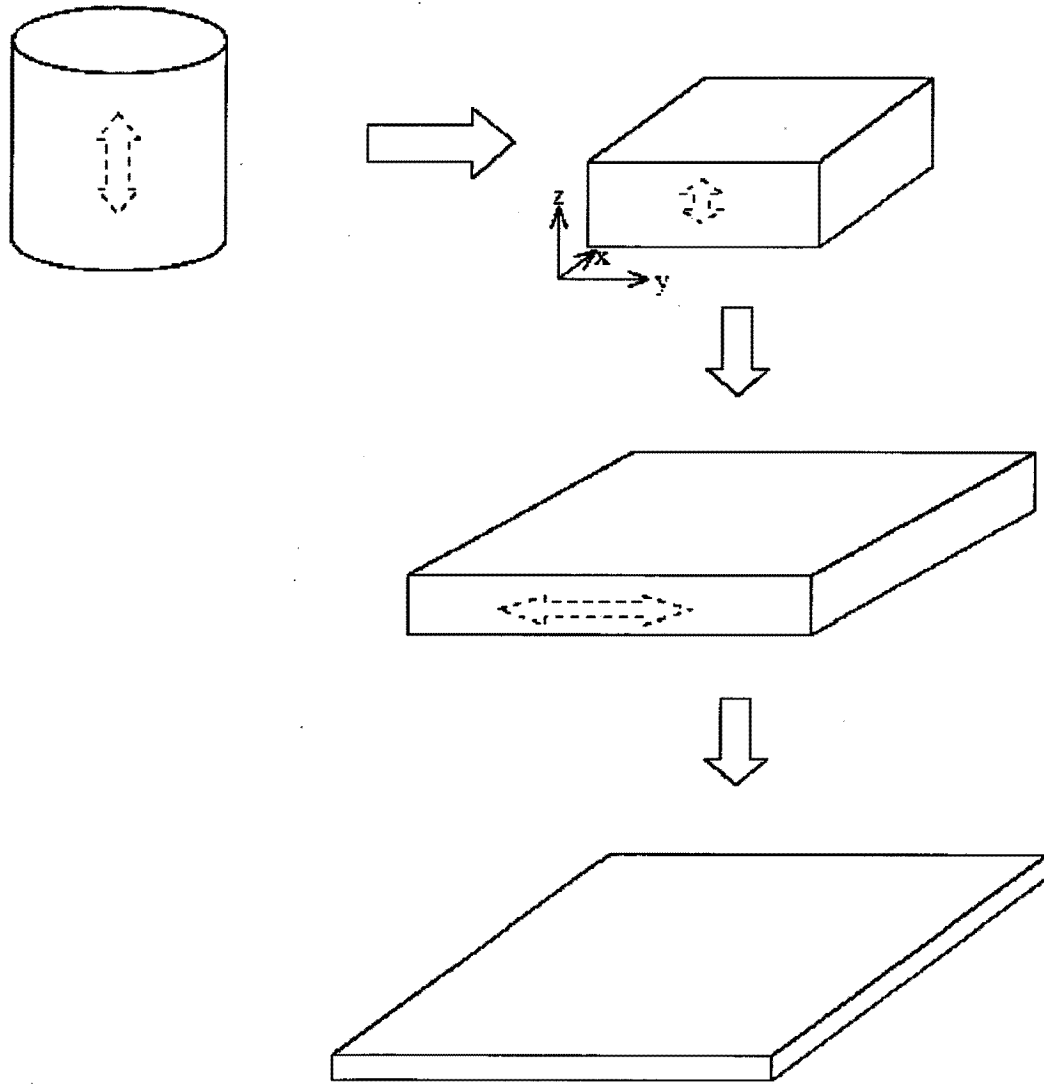


图 2

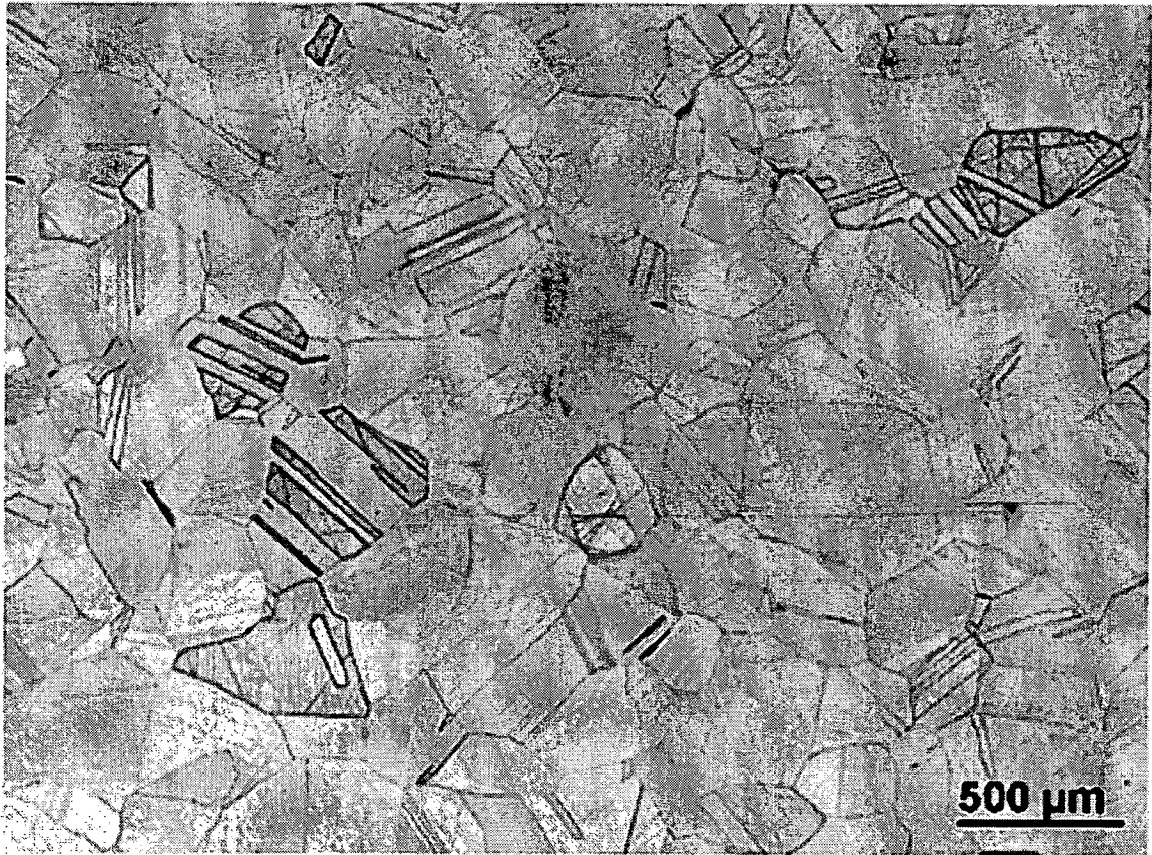


图 3