



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110120459 A

(43)申请公布日 2019.08.13

(21)申请号 201910085196.1

C22C 21/12(2006.01)

(22)申请日 2019.01.29

C23C 14/34(2006.01)

(30)优先权数据

2018-018432 2018.02.05 JP

(71)申请人 株式会社神户制钢所

地址 日本兵库县神户市中央区脇浜海岸通
二丁目2番4号(邮编:651-8585)

(72)发明人 田内裕基 寺前裕美

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理
有限公司 11205

代理人 彭雪瑞 臧建明

(51)Int.Cl.

H01L 51/52(2006.01)

H01L 27/32(2006.01)

C22C 21/00(2006.01)

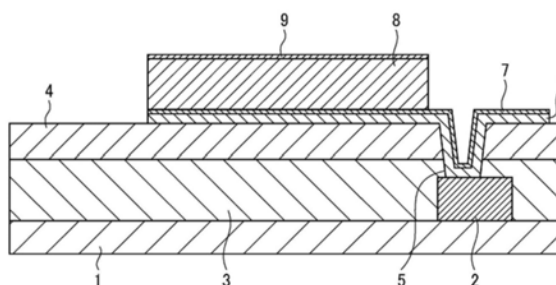
权利要求书1页 说明书12页 附图9页

(54)发明名称

有机EL显示器用的反射阳极电极及其应用

(57)摘要

提供一种有机EL显示器用的反射阳极电极及其应用。为包含包括Al-Ge系合金膜、以及与Al-Ge系合金膜接触的氧化物导电膜的层叠结构、且在上述的接触界面中隔着存在以氧化铝为主成分的层的有机EL显示器用的反射阳极电极，并且Al-Ge系合金膜含有0.1原子%~2.5原子%的Ge，且在Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面中形成有Ge浓化层及含有Ge的析出物，Al-Ge系合金膜中的、自氧化物导电膜侧的表面起50nm以内的平均Ge浓度为Al-Ge系合金膜中的平均Ge浓度的2倍以上，且含有Ge的析出物的平均直径为0.1 μm以上。



1. 一种有机电致发光显示器用的反射阳极电极, 其为包含包括Al-Ge系合金膜、以及与所述Al-Ge系合金膜接触的氧化物导电膜的层叠结构、且在所述Al-Ge系合金膜与所述氧化物导电膜的接触界面中介隔存在以氧化铝为主成分的层的有机电致发光显示器用的反射阳极电极, 并且其特征在于:

所述Al-Ge系合金膜含有0.1原子%~2.5原子%的Ge, 且

在所述Al-Ge系合金膜与所述氧化物导电膜的接触界面中形成有Ge浓化层及含有Ge的析出物,

所述Al-Ge系合金膜中的、自所述氧化物导电膜侧的表面起至50nm为止的平均Ge浓度为所述Al-Ge系合金膜中的平均Ge浓度的2倍以上, 且所述含有Ge的析出物的平均直径为0.1 μ m以上。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光显示器用的反射阳极电极, 其特征在于: 所述Al-Ge系合金膜进而含有0.05原子%~2.0原子%的Cu。

3. 根据权利要求1所述的有机电致发光显示器用的反射阳极电极, 其特征在于: 所述Al-Ge系合金膜进而含有0.2原子%~0.5原子%的稀土元素。

4. 根据权利要求1所述的有机电致发光显示器用的反射阳极电极, 其特征在于: 所述Al-Ge系合金膜与薄膜晶体管的源电极・漏电极电性连接。

5. 根据权利要求1所述的有机电致发光显示器用的反射阳极电极, 其特征在于: 所述Al-Ge系合金膜是利用溅射法或真空蒸镀法来形成。

6. 一种薄膜晶体管基板, 其特征在于包括: 根据权利要求1至3中任一项所述的有机电致发光显示器用的反射阳极电极。

7. 一种有机电致发光显示器, 其特征在于包括: 根据权利要求6所述的薄膜晶体管基板。

8. 一种溅射靶, 其为用以形成根据权利要求1至3中任一项所述的所述Al-Ge系合金膜的溅射靶, 并且其特征在于:

含有0.1原子%~2.5原子%的Ge; 或含有0.1原子%~2.5原子%的Ge且含有0.05原子%~2.0原子%的Cu及0.2原子%~0.5原子%的稀土元素中的至少一者。

有机EL显示器用的反射阳极电极及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种有机电致发光(electroluminescence, EL)显示器(尤其是顶部发光(Top Emission)型)中所使用的反射阳极电极、薄膜晶体管基板、有机EL显示器及溅射靶。

背景技术

[0002] 作为自发光型的平板显示器(flat-panel display)之一的有机EL(有机电致发光;Organic Electro-Luminescence)显示器为在玻璃板等基板上将有机EL元件排列为矩阵状而形成的全固体型平板显示器。有机EL显示器中,阳极(anode)与阴极(cathode)形成条纹状,且这些交叉的部分相当于像素(有机EL元件)。对所述有机EL元件自外部施加数伏特(V)的电压并流通电流,由此将有机分子推进至激发状态,其返回到本来的基态(稳定状态)时,其多余的能量作为光放出。所述发光色是有机材料固有的。

[0003] 有机EL元件为自发光型及电流驱动型的元件,但在其驱动方式中有无源型与有源型。无源型其构造简单,但难以实现全彩化。另一方面,有源型可实现大型化,也适于全彩化,但在有源型中需要薄膜晶体管(Thin Film Transistor, TFT)基板。再者,在所述TFT基板中使用低温多晶Si(p-Si)或非晶Si(a-Si)等的TFT。

[0004] 所述有源型的有机EL显示器的情况下,多个TFT或布线成为障碍,有机EL像素可使用的面积变小。若驱动电路复杂而TFT增加,则其影响进一步变大。最近,如下方法受到瞩目:并不自玻璃基板取出光,而是设置为自上表面侧取出光的构造(顶部发光),由此改善开口率。

[0005] 在顶部发光中,下表面的阳极(anode)使用空穴注入优异的ITO(氧化铟锡;Indium Tin Oxide)。另外,上表面的阴极(cathode)也需要使用透明导电膜,但ITO功函数大而不适于电子注入。进而,ITO是利用溅射法或离子束蒸镀法来成膜,因此存在如下担忧:成膜时的等离子体离子或二次电子对电子传输层(构成有机EL元件的有机材料)造成损害。因此,将薄的Mg层或铜酞菁层形成于电子传输层上,由此避免损害并改善电子注入。

[0006] 此种有源矩阵型的顶部发光有机EL显示器中所使用的阳极电极兼顾对自有机EL元件放射出的光进行反射的目的,而为ITO或IZO(氧化铟锌;Indium Zinc Oxide)所代表的透明氧化物导电膜与反射膜的层叠构造(反射阳极电极)。所述反射阳极电极中所使用的反射膜多为钼(Mo)、铬(Cr)、铝(Al)或银(Ag)等的反射性金属膜。例如,在已经量产的顶部发光方式的有机EL显示器中的反射阳极电极中,采用ITO与Ag合金膜的层叠结构。

[0007] 若考虑到反射率,则Ag或包含Ag作为主体的Ag基合金因反射率高而有用。再者,Ag基合金存在耐腐蚀性差这一特有课题,但通过利用层叠在其上的ITO膜来被覆所述Ag基合金膜,可解决所述课题。然而,因Ag的材料成本高、而且存在成膜所需要的溅射靶难以大型化这一问题,因此难以将Ag基合金膜针对大型电视机而应用于有源矩阵型的顶部发光有机EL显示器反射膜中。

[0008] 另一方面,若只考虑到反射率,则Al作为反射膜也良好。例如专利文献1中,作为反

射膜而揭示有Al膜或Al-Nd膜,且记载有Al-Nd膜因反射率优秀而理想的主旨。

[0009] 然而,使Al反射膜与ITO或IZO等氧化物导电膜直接接触的情况下,接触电阻(contact resistance)高,无法向针对有机EL元件的空穴注入供给充分的电流。若为了避免所述情况而反射膜不采用Al而是采用Mo或Cr等高熔点金属,或在Al反射膜与氧化物导电膜之间设置Mo或Cr等高熔点金属作为阻挡金属(barrier metal),则反射率大幅劣化,会导致作为显示器特性的发光亮度的降低。

[0010] 因此,专利文献2中,作为可省略阻挡金属的反射电极(反射膜),提出有一种含有0.1原子%~2原子%的Ni的Al-Ni合金膜。据此,可与纯Al具有一样高的反射率,且即便使Al反射膜与ITO或IZO等氧化物导电膜直接接触也可实现低接触电阻。

[0011] 另外,与专利文献2同样地,作为可省略阻挡金属的反射电极(反射膜),专利文献3中提出有一种含有0.1原子%~6原子%的Ag的Al-Ag合金膜。或者,专利文献4中提出有一种含有0.05原子%~0.5原子%的Ge且含有合计为0.05原子%~0.45原子%的Gd和/或La的Al-Ge-(Gd,La)合金膜。

[0012] [现有技术文献]

[0013] [专利文献]

[0014] [专利文献1]日本专利特开2005-259695号公报

[0015] [专利文献2]日本专利特开2008-122941号公报

[0016] [专利文献3]日本专利特开2011-108459号公报

[0017] [专利文献4]日本专利特开2008-160058号公报

发明内容

[0018] [发明所要解决的问题]

[0019] 且说,在顶部发光型的有机EL显示器中,在使用Al合金作为阳极电极的情况下,因存在氧的环境下不可避免地生成于Al合金表面的绝缘性氧化膜(以氧化铝为主成分的层)而存在难以流通电流这一问题。所述情况下,若欲流通规定值以上的电流,则流通电流所需的电压值变高,因此存在于维持相同的发光强度的情况下,消耗电力会变高这一问题。

[0020] 另外,作为阳极电极所要求的特性,可列举构成阳极电极的Al合金反射膜自身的电阻率低。

[0021] 本发明是鉴于所述情况而成,其目的在于提供一种有机EL显示器用的反射阳极电极,其包括新颖的Al合金反射膜,并且即便使Al合金反射膜与ITO或IZO等氧化物导电膜直接接触也可将Al合金反射膜自身的电阻率抑制得低且可确保低接触电阻与高反射率。

[0022] [解决问题的技术手段]

[0023] 解决所述课题的本发明的有机EL显示器用的反射阳极电极为包含包括Al-Ge系合金膜、以及与所述Al-Ge系合金膜接触的氧化物导电膜的层叠结构、且在所述Al-Ge系合金膜与所述氧化物导电膜的接触界面中介隔存在以氧化铝为主成分的层的有机EL显示器用的反射阳极电极,并且其中,所述Al-Ge系合金膜含有0.1原子%~2.5原子%的Ge,且在所述Al-Ge系合金膜与所述氧化物导电膜的接触界面中形成有Ge浓化层及含有Ge的析出物,所述Al-Ge系合金膜中的、自所述氧化物导电膜侧的表面起至50nm以内的平均Ge浓度为所述Al-Ge系合金膜中的平均Ge浓度的2倍以上,且所述含有Ge的析出物的平均直径为0.1μm

以上。

[0024] 在本发明的优选实施方式中,所述Al-Ge系合金膜进而含有0.05原子%~2.0原子%的Cu。

[0025] 在本发明的优选实施方式中,所述Al-Ge系合金膜进而含有0.2原子%~0.5原子%的稀土元素。

[0026] 在本发明的优选实施方式中,所述氧化物导电膜的膜厚为5nm~30nm。

[0027] 在本发明的优选实施方式中,所述Al-Ge系合金膜是利用溅射法或真空蒸镀法来形成。

[0028] 在本发明的优选实施方式中,所述Al-Ge系合金膜与薄膜晶体管的源电极・漏电极电性连接。

[0029] 另外,本发明中还包含:包括所述任一有机EL显示器用的反射阳极电极的薄膜晶体管基板、或包括所述薄膜晶体管基板的有机EL显示器。

[0030] 进而,本发明还包含一种溅射靶,其为用以形成所述任一项中记载的Al-Ge系合金膜的溅射靶,并且含有0.1原子%~2.5原子%的Ge;或含有0.1原子%~2.5原子%的Ge且含有0.05原子%~2.0原子%的Cu及0.2原子%~0.5原子%的稀土元素中的至少一者。

[0031] [发明的效果]

[0032] 根据本发明的有机EL显示器用的反射阳极电极,使用含有规定量的Ge的Al-Ge系合金膜作为反射膜,并且在Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面中形成有Ge浓化层及含有Ge的析出物,进而Al-Ge系合金膜中的、自氧化物导电膜侧的表面起50nm以内的平均Ge浓度、及含有Ge的析出物的平均直径满足规定要件,因此,即便与ITO或IZO等氧化物导电膜直接接触也可将Al合金反射膜自身的电阻率抑制得低且可确保低接触电阻与高反射率。

[0033] 另外,若使用本发明的反射阳极电极,则可对有机发光层效率良好地流通电流,进而可利用反射膜效率良好地反射自有机发光层放射出的光,因此可实现发光亮度优异的有机EL显示器。

附图说明

[0034] 图1是表示包括本发明的实施方式的反射阳极电极的有机EL显示器的概略图。

[0035] 图2是表示Al合金反射膜与氧化物导电膜的接触电阻测定中所使用的开尔文(kelvin)图案的图。

[0036] 图3A是表示实施例的试验No.6的反射阳极电极的电流-电压特性的图表(可确保导电的例子:欧姆(Ohmic))。

[0037] 图3B是表示实施例的试验No.2的反射阳极电极的电流-电压特性的图表(无法确保导电的例子:非欧姆)。

[0038] 图4是表示构成氧化物导电膜(透明导电膜)的ITO膜、与Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-1.0Ge(单位:原子%)合金膜的接触界面中所形成的Ge浓化层的例子(实施例的试验No.6)的剖面穿透式电子显微镜(Transmission Electron Microscope,TEM)照片。

[0039] 图5A是表示对图4中的点1-1的化学组成进行EDX分析而得的结果的图。

[0040] 图5B是表示对图4中的点1-2的化学组成进行EDX分析而得的结果的图。

[0041] 图5C是表示对图4中的点1-3的化学组成进行EDX分析而得的结果的图。

[0042] 图5D是表示对图4中的点1-4的化学组成进行EDX分析而得的结果的图。

[0043] 图5E是表示对图4中的点1-5的化学组成进行EDX分析而得的结果的图。

[0044] 图6是表示通过X射线光电子能谱(X-ray Photoelectron Spectroscopy,XPS)分析来进行实施例的试验No.6中的自氧化物导电膜至Al合金反射膜为止的深度方向的组成分析而得的结果的图。再者,图中的横轴表示溅射深度(nm),纵轴表示原子浓度(原子%)。

[0045] 图7是表示实施例的试验No.6中的、Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面中所形成的含有Ge的析出物的平面扫描式电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)照片。

[0046] [符号的说明]

[0047] 1:基板

[0048] 2:TFT

[0049] 3:钝化膜

[0050] 4:平坦化层

[0051] 5:接触孔

[0052] 6:Al-Ge系合金膜

[0053] 7:氧化物导电膜

[0054] 8:有机发光层

[0055] 9:阴极电极

具体实施方式

[0056] 以下,对用以实施本发明的方式(本实施方式)进行详细说明。再者,本发明并不限于以下说明的实施方式,可在不脱离本发明的主旨的范围内任意变更来实施。

[0057] (有机EL显示器)

[0058] 首先,使用图1,说明使用本实施方式的反射阳极电极的有机EL显示器的概略。以下,存在将本实施方式中所使用的Al-Ge合金、Al-Ge-Cu合金、Al-Ge-X合金、Al-Ge-Cu-X合金(其中,X为Ni或稀土元素)加以汇总而由“Al-Ge系合金”代表的情况。

[0059] 在基板1上形成TFT 2及钝化膜3,进而在其上形成平坦化层4。在TFT 2上形成接触孔5,经由接触孔5,TFT 2的源电极・漏电极(未图示)与Al-Ge系合金膜6电性连接。

[0060] Al-Ge系合金膜优选为以利用溅射法来成膜为宜。溅射法的优选成膜条件如以下所述。

[0061] 基板温度:25℃以上且200℃以下(更优选为150℃以下)

[0062] Al-Ge系合金膜的膜厚:50nm以上(更优选为100nm以上)且300nm以下(更优选为200nm以下)

[0063] 在Al-Ge系合金膜6的正上方形成氧化物导电膜7。Al-Ge系合金膜6及氧化物导电膜7作为有机EL元件的反射电极发挥作用,且与TFT 2的源电极・漏电极电性连接,并作为阳极电极发挥功能。由此,Al-Ge系合金膜6及氧化物导电膜7构成本实施方式的反射阳极电极。

[0064] 氧化物导电膜优选为以利用溅射法来成膜为宜。溅射法的优选成膜条件如以下所述。

[0065] 基板温度:25℃以上且150℃以下(更优选为100℃以下)

[0066] 氧化物导电膜的膜厚:5nm以上(更优选为10nm以上)且30nm以下(更优选为20nm以下)

[0067] 在氧化物导电膜7上形成有机发光层8,进而在其上形成阴极电极9。在此种有机EL显示器中,自有机发光层8放射出的光由本实施方式的反射阳极电极效率良好地反射,因此可实现优异的发光亮度。再者,反射率越高越良好,通常要求75%以上、优选为80%以上的反射率。

[0068] 此处,在使氧化物导电膜直接接触于作为反射膜的Al-Ge系合金膜上时,优选使用以下方法。

[0069] 依次将Al-Ge系合金膜→氧化物导电膜成膜后,在真空或惰性气体(例如氮气)环境下,以150℃以上的温度进行热处理。再者,本说明书中,存在将如下情况称为“后退火(post-anneal)”的情况:在形成氧化物导电膜后对反射阳极电极(Al-Ge系合金膜+氧化物导电膜)进行热处理。

[0070] 由此,氧化物导电膜的透明性提高,且反射率提高,并且可促进以下将要详述的Ge浓化层及含有Ge的析出物的形成。即,通过使用所述方法而可期待电阻率的减低化及反射率的增加。

[0071] 再者,可将使氧化物导电膜直接接触于Al-Ge系合金膜上时的环境保持为接触前的环境、即真空或惰性气体的环境并直接连续地成膜。

[0072] (反射阳极电极)

[0073] 继而,对本实施方式的反射阳极电极进行说明。本发明人等人为了提供如下有机EL显示器用的反射阳极电极而进行了努力研究,所述有机EL显示器用的反射阳极电极包含新颖的Al合金反射膜,并且即便使反射膜与ITO或IZO等氧化物导电膜直接接触也可将Al合金反射膜自身的电阻率抑制得低且可确保低接触电阻与高反射率。

[0074] 结果,发现通过使用如下有机EL显示器用的反射阳极电极而可达成所期望的目的,所述有机EL显示器用的反射阳极电极为包含包括Al-Ge系合金膜、以及与Al-Ge系合金膜接触的氧化物导电膜的层叠结构、且在Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面中介隔存在以氧化铝(Al_2O_3)为主成分的层的有机EL显示器用的反射阳极电极,并且Al-Ge系合金膜含有0.1原子%~2.5原子%的Ge,且在Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面中形成有Ge浓化层及含有Ge的析出物,Al-Ge系合金膜中的、自氧化物导电膜侧的表面起50nm以内的平均Ge浓度为Al-Ge系合金膜中的平均Ge浓度的2倍以上,且含有Ge的析出物的平均直径为0.1 μm 以上。

[0075] 再者,本说明书中,所谓“Al合金反射膜自身的电阻率低”,是指在利用后述的实施例中记载的方法来测定Al合金反射膜自身的电阻率时,电阻率为 $7.0\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 以下。

[0076] 另外,本说明书中,所谓“低接触电阻”,是指在利用后述的实施例中记载的方法来测定接触电阻时(10 μm 见方的接触孔),电流相对于电压成比例,且接触电阻大致固定(欧姆)。

[0077] 另外,本说明书中,所谓“高反射率”,是指在利用后述的实施例中记载的方法来测定反射率时,450nm下的反射率为75%以上。

[0078] 关于通过使用所述Al-Ge系合金而获得良好的特性的理由,详细情况并不明确,推

测原因在于：在Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面中形成有防止Al的扩散的Ge浓化层及含有Ge的析出物，由此将Al合金反射膜自身的电阻率抑制得低且接触电阻的上升或反射率的降低得到抑制。

[0079] 此处，所谓“Ge浓化层”，是指具有比Al-Ge系合金膜中的平均Ge浓度高的平均Ge浓度的区域。另外，所谓“含有Ge的析出物”，是指Ge的一部分或全部析出而成的析出物，例如可列举Al与Ge的金属间化合物等。

[0080] 此处，在所述Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面中介隔存在以氧化铝为主成分的层（绝缘物层）。Al非常容易氧化，因此容易与环境中的氧键结而在Al-Ge系合金膜表面形成氧化铝，另外，在使Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜接触的情况下，Al自氧化物导电膜夺取氧而容易在其界面形成氧化铝。以所述氧化铝为主成分的层为绝缘性，因此导致Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触电阻上升，但本实施方式中，除此以外，还形成有具有导电性的Ge浓化层及含有Ge的析出物，因此，通过所述Ge浓化层或含有Ge的析出物而大部分接触电流流通。结果，Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜电性导通而接触电阻的上升得到抑制。再者，主成分是指最多的成分，通常，含量为70质量%以上，优选为90质量%以上，进而优选为99质量%以上。

[0081] 为了有效果地抑制所述接触电阻的上升，Al-Ge系合金膜中的、自氧化物导电膜侧的表面起50nm以内的平均Ge浓度优选为Al-Ge系合金膜中（Al-Ge系合金膜的自表面起超过50nm的部分）的平均Ge浓度的2倍以上，更优选为2.5倍以上，进而优选为3倍以上。

[0082] 另外，同样地，为了有效果地抑制所述接触电阻的上升，含有Ge的析出物的平均直径优选为0.1 μ m以上，更优选为0.15 μ m以上，进而优选为0.2 μ m以上。

[0083] Ge浓化层的厚度优选为5nm以上且100nm以下，更优选为10nm以上且80nm以下。

[0084] 所述Ge浓化层中的厚度、Al-Ge系合金膜的自表面起的深度、及含有Ge的析出物的平均直径可进行Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面的剖面TEM（倍率：300,000倍）或平面SEM（倍率：30,000倍）等来测定。另外，“Al-Ge系合金膜的自表面起50nm以内的平均Ge浓度”或“Al-Ge系合金膜中的平均Ge浓度”可通过使用所述剖面TEM观察试样并进行利用EDX（Energy Dispersive X-ray，凯伟（KEVEV）公司制造的西格玛（sigma））的化学组成分析来测定。TEM观察可使用日立制作所制造的“FE-TEM HF-2000”来测定。

[0085] 认为所述Ge浓化层及含有Ge的析出物是在成膜时或热处理工序等中，室温下Ge的固溶极限大致为0的Al-Ge系合金的Ge在铝晶粒界析出、或其一部分在铝表面扩散浓缩等而形成。

[0086] 例如，所述Ge浓化层及含有Ge的析出物如上所述，是在依次将Al-Ge系合金膜→氧化物导电膜成膜后、在真空或惰性气体（例如氮气）环境下、以150℃以上的温度进行热处理时（后退火）等形成。

[0087] 为了有效果地发挥利用所述Ge浓化层或含有Ge的析出物的、接触电阻的减低化作用，而Al-Ge系合金膜中的Ge含量需要为0.1原子%以上。原因在于：若Ge含量小于0.1原子%，则无法充分获得使与氧化物导电膜的接触电阻减低的程度的Ge浓化层或含有Ge的析出物，无法有效地发挥所述作用。

[0088] 另一方面，为了有效果地发挥利用Ge浓化层或含有Ge的析出物的、反射率的提高作用，而Al-Ge系合金膜中的Ge含量需要为2.5原子%以下。原因在于：在Ge含量超过2.5原

子%的情况下,无法将Al合金反射膜自身的电阻率抑制得低。另外,原因在于:因Ge浓化层或含有Ge的析出物过剩地形成而反射率降低,存在无法有效地发挥所述作用的担忧。另外,原因在于:热处理后会在表面生成凸部(小丘(hillock))而成为元件短路的原因。

[0089] 所述Ge含量优选为0.15原子%以上,更优选为0.20原子%以上,优选为1.5原子%以下,更优选为1.0原子%以下。另外,本实施方式的Al-Ge系合金膜包含Ge且剩余部分为Al及不可避免的杂质。作为杂质元素,具体可列举氧、氮、碳或铁等。这些元素分别被限制为0.01原子%以下。另外,这些元素若为所述范围内,则不仅在作为不可避免的杂质而含有的情况下,而且即便在积极添加的情况下,也不会妨碍本实施方式的效果。

[0090] 所述Al-Ge系合金膜可进而含有0.05原子%~2.0原子%的Cu。通过含有规定量的Cu而形成Cu及Ge的析出物,所述析出物上的氧化物层与形成于Al上的氧化物层相比,导电性高,因此可抑制反射率的降低并且减低接触电阻。若Cu含量小于0.05原子%,则所述析出物的量并不充分而无法有效地发挥所述作用,另外,在Cu含量超过2.0原子%的情况下,因所述析出物过剩地形成而反射率降低,无法有效地发挥所述作用。

[0091] 另外,所述Al-Ge系合金膜可进而含有合计为0.1原子%~2.0原子%的选自Ni及稀土元素(La、Nd等)所组成的群组(以下,存在称为X群组的情况)中的至少一种元素,由此,不仅Al-Ge系合金膜的耐热性提高而小丘的生成也得到有效的防止,而且对于碱性溶液的耐腐蚀性也提高。属于X群组的元素可单独添加,也可并用两种以上。

[0092] 在属于X群组的元素的含量(单独的情况下为单独的含量,并用两种以上的情况下为合计量)小于0.1原子%的情况下,无法有效地发挥耐热性提高作用及耐碱腐蚀性提高作用两者。若仅就提高这些特性这一观点来看,属于X群组的元素的含量越多越良好,但若其量超过2原子%,则Al-Ge系合金膜自身的电阻率会上升。因此,属于X群组的元素的含量优选为0.1原子%以上(更优选为0.2原子%以上),优选为2原子%以下(更优选为0.8原子%以下)。再者,在使用稀土元素(尤其是La)作为属于X群组的元素的情况下,稀土元素的含量优选为0.2原子%~0.5原子%。

[0093] 另外,为了有效地发挥利用属于X群组的元素的所述作用,在所述元素的合计量为1原子%以上时,优选为所述元素作为析出物而存在。

[0094] 本实施方式中所使用的氧化物导电膜并无特别限定,可列举氧化铟锡(ITO)、氧化铟锌(IZO)等通常所使用者,优选为氧化铟锡。

[0095] 所述氧化物导电膜的优选膜厚为5nm~30nm。若所述氧化物导电膜的膜厚小于5nm,则有时在ITO膜中产生针孔而成为黑斑的原因,另一方面,若所述氧化物导电膜的膜厚超过30nm,则反射率降低。所述氧化物导电膜的更优选的膜厚为5nm以上且20nm以下。

[0096] 关于本实施方式的有机EL显示器用的反射阳极电极,除了低接触电阻及优异的反射率以外,制成与氧化物透明导电膜的层叠结构时的上层氧化物透明导电膜的功函数也被控制为与使用通用的Ag基合金时相同的程度,且优选为耐碱腐蚀性及耐热性也优异,因此优选为将其应用于薄膜晶体管基板、进而显示器件(device)(尤其是有机EL显示器)中。

[0097] (溅射靶)

[0098] 所述Al-Ge系合金膜优选为利用溅射法或真空蒸镀法来形成,尤其更优选为利用溅射法并使用溅射靶(以下有时称为“靶”)来形成。原因在于:根据溅射法,较利用离子镀法或电子束蒸镀法来形成的薄膜而言,可容易形成成分或膜厚的膜面内均匀性优异的薄膜。

[0099] 为了利用所述溅射法来形成所述Al-Ge系合金膜,作为所述靶,若使用包含所述元素(Ge、及优选为Cu、或者Ni或稀土元素(La、Nd等)之类的X群组的元素)且与所期望的Al-Ge系合金膜为相同组成的Al合金溅射靶,则并无组成偏差的担忧,可形成所期望的成分组成的Al-Ge系合金膜而良好。

[0100] 因此,本实施方式中,与所述Al-Ge系合金膜为相同组成的溅射靶也包含于本实施方式的范围内。详细而言,所述靶含有0.1原子%~2.5原子%的Ge;或含有0.1原子%~2.5原子%的Ge且含有0.05原子%~2.0原子%的Cu及0.2原子%~0.5原子%的稀土元素中的至少一者,剩余部分为Al及不可避免的杂质。

[0101] 所述靶的形状根据溅射装置的形状或结构而包含加工为任意形状(方形板状、圆形板状、圆环(doughnuts)板状等)而成者。

[0102] 作为所述靶的制造方法,可列举:利用熔解铸造法或粉末烧结法、喷射成形(spray forming)法来制造包含Al-Ge系合金的坯锭(ingot)而获得的方法、或者在制造包含Al-Ge系合金的预制体(preform)(获得最终的致密体之前的中间体)后利用致密化手段将所述预制体加以致密化而获得的方法。

[0103] [实施例]

[0104] 以下,列举实施例及比较例来更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例,也可在适合其主旨的范围内施加变更来实施,这些均包含于本发明的技术范围内。

[0105] 本实施例中,使用多种Al合金反射膜来测定反射率(热处理后)、Al合金反射膜与氧化物导电膜的接触电阻、Al合金反射膜的电阻率及耐热性(小丘的有无)。

[0106] 具体而言,以无碱玻璃板(板厚:0.7mm)为基板,在其表面,利用溅射法制造作为反射膜的Al-Ge系合金膜(膜厚:200nm)。Al-Ge系合金膜的化学组成如表1所示。另外,成膜条件是设为基板温度:25℃、压力:0.26MPa、电源:直流、成膜功率密度:5W/cm²~20W/cm²。为了进行比较,同样地利用溅射法将纯Al膜(膜厚:约100nm)成膜。反射膜的化学组成是利用电感耦合等离子体(Inductively Coupled Plasma, ICP)发光分析进行鉴定。

[0107] 对以所述方式成膜的各反射膜成膜ITO膜。进而,在ITO膜成膜后,在氮气环境下以250℃进行60分钟热处理(后退火)。

[0108] 此处,在ITO膜成膜时,将Al-Ge系合金膜成膜,暂且进行大气开放后,利用溅射法将膜厚10nm的ITO膜成膜,从而形成反射阳极电极(反射膜+氧化物导电膜)。其成膜条件为基板温度:25℃、压力:0.8mTorr、DC功率:150W。

[0109] 关于以所述方式制作的各反射阳极电极,以如下方式测定(1)反射率(热处理后)、(2)Al合金反射膜与氧化物导电膜的接触电阻、(3)Al合金反射膜的电阻率及(4)耐热性(小丘的有无)并进行评价。

[0110] (1)反射率(热处理后、450nm)

[0111] 反射率是使用日本分光股份有限公司制造的可见·紫外分光光度计“V-570”对测定波长:1000nm~250nm的范围内的分光反射率进行测定。具体而言,将相对于基准镜的反射光强度而测定试样的反射光高度所得的值设为“反射率”。另外,反射率对所述热处理(后退火)后者进行测定。将450nm下的反射率为75%以上者评价为良好,将小于75%者评价为不良。

[0112] (2)Al合金反射膜与氧化物导电膜的接触电阻

[0113] 接触电阻的评价中使用图2所示的开尔文图案。开尔文图案是在将所述Al合金反射膜成膜后,继而层叠In-Sn-O (Sn:10wt%) 薄膜(ITO膜,膜厚:10nm)并形成布线图案,之后在其表面利用等离子体化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition,CVD) 装置将作为钝化膜的SiN膜(膜厚:200nm)成膜而成。成膜条件为基板温度:280℃、气体比:SiH₄/NH₃/N₂=125/6/185、压力:137MPa、RF功率:100W。在将SiN膜加以图案化后,进而在其表面利用溅射法将Mo膜(膜厚:100nm)成膜,进而对Mo膜进行图案化,由此获得图2的开尔文图案。

[0114] 接触电阻的测定方法是制作图2所示的开尔文图案(接触孔尺寸:10μm见方)并进行4端子测定(对Al\ITO-Mo合金流通电流,并利用另一端子测定Al\ITO-Mo合金间的电压降低的方法)。具体而言,对图2的I₁-I₂间流通电流I并监视V₁-V₂间的电压V,由此以 $[R = (V_1 - V_2) / I_2]$ 求出连接部C的接触电阻R。将电流相对于电压成比例且接触电阻大致固定者设为“欧姆”而评价为良好(评价:○)。另外,将电流相对于电压并不成比例者设为“非欧姆”而评价为不良(评价:×)。再者,作为判断为“欧姆”的例子,示出图3A中的表示实施例的试验No.6的反射阳极电极的电流-电压特性的图表,另外,作为判断为“非欧姆”的例子,示出图3B中的表示实施例的试验No.2的反射阳极电极的电流-电压特性的图表。

[0115] (3) Al合金反射膜的电阻率

[0116] 使用开尔文图案并利用4端子法测定Al合金反射膜自身的电阻率。将电阻率为7.0 μΩ · cm以下者评价为良好,将超过7.0 μΩ · cm者评价为不良。

[0117] (4) 耐热性(小丘的有无)

[0118] 耐热性是通过利用光学显微镜(倍率:1000倍)对所述热处理后的反射阳极电极的表面进行观察来判断。具体而言,将在任意的140μm×100μm区域内直径1μm以上的小丘小于5个者判断为“无小丘”,并评价为良好。另外,通过相同的评价,将小丘为5个以上者判断为“有小丘”,并评价为不良。

[0119] 将这些结果示于表1中。

[0120]

[表 1]

表 1

试验 No.	反射膜的化学组成 ^(※)	λ=450 nm 下的反射率 (热处理后) [%]	反射膜的电阻率 (热处理后) [μΩ]	小丘的有无 (热处理后)	接触电阻 (欧姆或非欧姆)	综合评价
1	纯 Al	90.6	3.6	有	×	×
2	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La	90.9	6.7	无	×	×
3	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-0.07Ge	89.9	6.9	无	×	×
4	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-0.25Ge	89.86	5.9	无	○	○
5	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-0.5Ge	87.83	6.1	无	○	○
6	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-1.0Ge	86.1	6.2	无	○	○
7	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-2.4Ge	82.51	6.35	无	○	○
8	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-5.0Ge	79.6	7.6	有	○	×
9	Al-0.5Ge-0.5La	89.6	6.1	无	○	○
10	Al-2.0Ge	76.6	4.8	无	○	○
11	Al-0.2Ge-0.2Cu	89.6	5.5	无	○	○
12	Al-0.2Ge-0.2La	89.7	6.1	无	○	○

(※) 化学组成的单位：原子%，剩余部分：Al 及不可避免的杂质

[0121] 表1中，试验No.4～试验No.7及试验No.9～试验No.12为实施例，试验No.1～试验No.3及试验No.8为比较例。使用满足本发明的要件的Al合金反射膜的各实施例中，反射率、接触电阻、电阻率及耐热性所有的项目中均获得良好的结果，因此作为综合评价而为良好(评价：○)。

[0122] 另一方面,关于各比较例,并不满足本发明中规定的某些要件,且并不满足反射膜的电阻率或接触电阻的性能,因此作为综合评价而为不良(评价:×)。具体而言,关于试验No.1~试验No.3,接触电阻为“评价×”,关于试验No.8,反射膜的电阻率为“不良”。

[0123] 继而,关于与实施例对应的试验例,为了确认在Al合金反射膜与氧化物导电膜的接触界面中形成有Ge浓化层及含有Ge的析出物,另外为了确认Al合金反射膜的自表面起50nm以内的平均Ge浓度及含有Ge的析出物的平均直径满足所述要件,进行了剖面TEM、EDX分析等各种分析。

[0124] 作为例子,将表示与实施例对应的试验No.6中的、构成氧化物导电膜(透明导电膜)的ITO膜、与Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-1.0Ge(单位:原子%)合金膜(Al合金反射膜)的接触界面中所形成的Ge浓化层的例子的剖面TEM照片(倍率:300,000倍)示于图4中。另外,将图4中的各点“1-1”~点“1-5”的EDX半定量结果(碳C除外,各元素的浓度为at%)示于表2中,并将对各点的组成进行EDX分析而得的结果分别示于图5A~图5E中(图5A~图5E中的纵轴表示计数(counts),横轴表示能量(energy))。

[0125] [表2]

[0126] EDX半定量结果(C除外,浓度为at%)

[0127]

	O	Al	Ni	Cu	Ge	In	Sn
点1-1	41.9	42.8	0.8	4.5	2.7	7.0	0.3
点1-2	11.9	59.4	4.6	21.1	3.0	—	—
点1-3	7.9	58.9	6.1	26.5	0.6	—	—
点1-4	9.4	89.8	—	—	0.8	—	—
点1-5	8.0	79.6	9.2	2.2	1.0	—	—

[0128] 表2是表示实施例的试验No.6的能量色散X射线(Energy Dispersive X-ray,EDX)半定量结果的表(点(point)表示图4的TEM照片中的各点)。

[0129] 图4中,自氧化物导电膜与Al合金反射膜的界面起至深度约50nm为止的区域为Ge浓化层。如表2的结果所示,得知属于Ge浓化层的点1-1及点1-2的Ge浓度分别为2.7at%及3.0at%(平均2.85at%),相对于此,属于Ge浓化层以外的区域(自氧化物导电膜与Al合金反射膜的界面起比深度约50nm深的、Al合金反射膜的主体(bulk)部分)的点1-3~点1-5的Ge浓度为0.6at%~1.0at%(平均0.8at%)。根据所述情况,可理解到Al合金反射膜的自表面起50nm以内的平均Ge浓度为Al合金反射膜中的平均Ge浓度的2倍以上($2.85/0.8=$ 约3.6倍)。

[0130] 再者,根据表2的结果,可明白氧化物导电膜与Al合金反射膜的接触界面附近的点1-1的O(氧)浓度为41.9at%,与其他点的O浓度相比大。根据所述情况,暗示出在Al合金反射膜与氧化物导电膜的接触界面中存在数纳米(nm)左右的以氧化铝为主成分的层。

[0131] 图6是表示通过XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)分析来进行试验No.6中的自氧化物导电膜至Al合金反射膜为止的深度方向的组成分析而得的结果的图。再者,所述图中,横轴表示由SiO₂换算的溅射深度(nm),纵轴表示原子浓度(原子%)。具体的测定方法如下所述。首先,使用物理电子(Physical Electronics)公司制造的X射线光电子分光装置Quanter SXM,实施利用最表面的广域光电子光谱的定性分析。其后,利用Ar⁺溅射,自

表面向深度方向进行蚀刻,并且每隔固定深度测定膜的构成元素与最表面中所检测出的元素的狭域光电子光谱。根据各深度处所获得的狭域光电子光谱的面积强度比与相对感度系数来算出深度方向组成分布(原子%)。

[0132] 测定条件

[0133] • X射线源:Al K α (1486.6eV)

[0134] • X射线输出:25W

[0135] • X射线光束直径:100 μ m

[0136] • 光电子取出角:45°

[0137] • 装置:Quantera SXM

[0138] Ar⁺溅射条件

[0139] • 入射能量:1keV

[0140] • 光栅:2mm $\times$ 2mm

[0141] • 溅射速度:1.83nm/分钟(SiO₂换算)

[0142] • 溅射深度均设为SiO₂换算的深度。

[0143] 图6中,至溅射深度5nm左右为止的In浓度高,因此暗示出为氧化物导电膜(ITO膜)的区域。而且,在溅射深度5nm~约15nm中,In浓度降低,另一方面,Al的浓度增加,认为是以氧化铝为主成分的层的区域。另外,比溅射深度约15nm深的区域为Al合金反射膜,且在溅射深度15nm~20nm中,Ge浓度变高,因此根据XPS分析的结果也暗示出在Al合金反射膜与氧化物导电膜的接触界面中形成有Ge浓化层及含有Ge的析出物。再者,图6中的溅射深度和氧化物导电膜与Al合金反射膜的层叠膜中的膜方向的实际厚度不同,其缘于溅射深度为SiO₂换算深度与溅射横切面。

[0144] 图7是表示试验No.6中的、Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面中所形成的含有Ge的析出物的平面SEM照片(倍率:30,000倍)。再者,图7表示图4中的点1-1或点1-2附近。如图7所示,在由虚线包围的区域内可确认到直径0.1 μ m以上的含有Ge的析出物。

[0145] 根据以上内容,关于试验No.6,确认到在Al合金反射膜与氧化物导电膜的接触界面中形成有Ge浓化层及含有Ge的析出物,另外确认到Al合金反射膜的自表面起50nm以内的平均Ge浓度及所述含有Ge的析出物的平均直径满足所述要件。再者,在试验No.6以外的实施例中,也与试验No.6的结果同样地确认到满足所述要件。

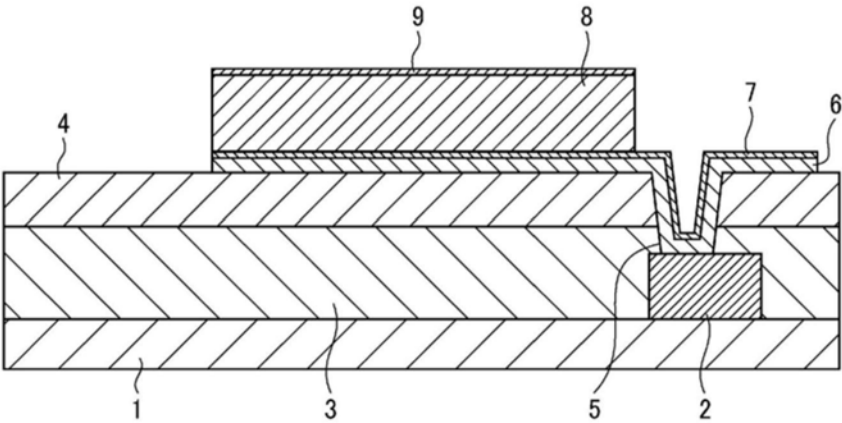


图1

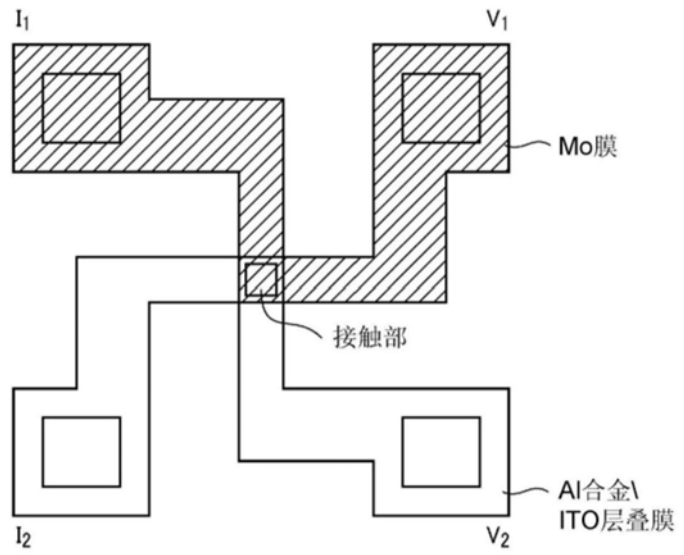


图2

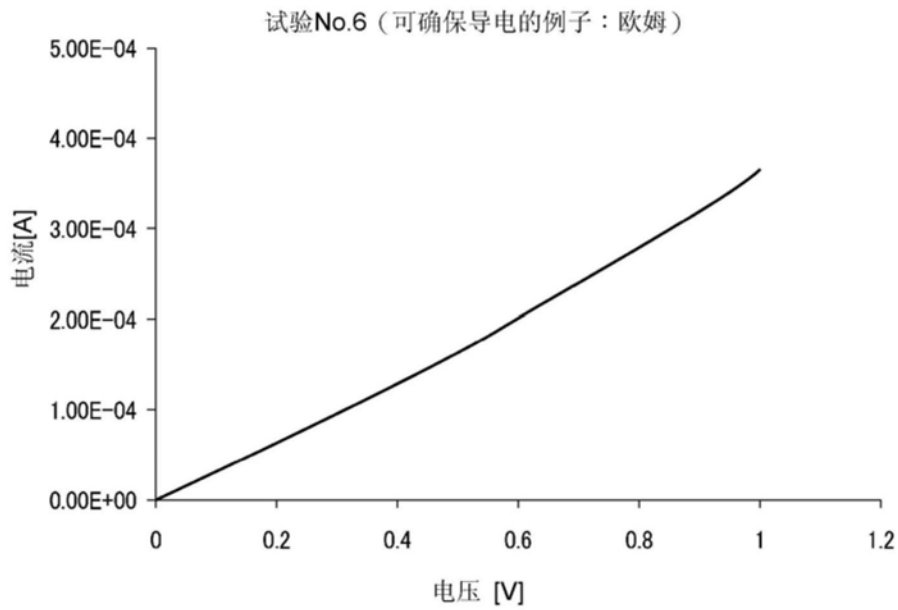


图3A

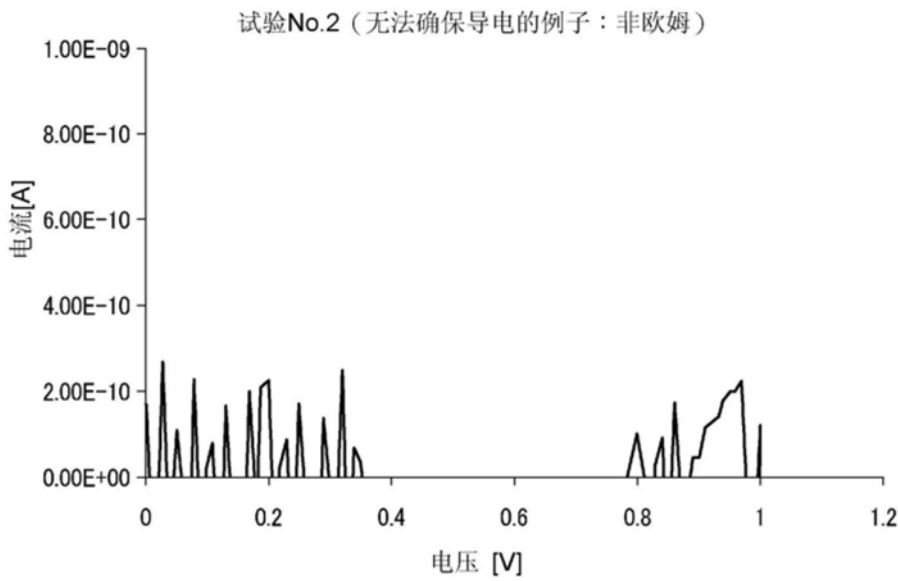


图3B

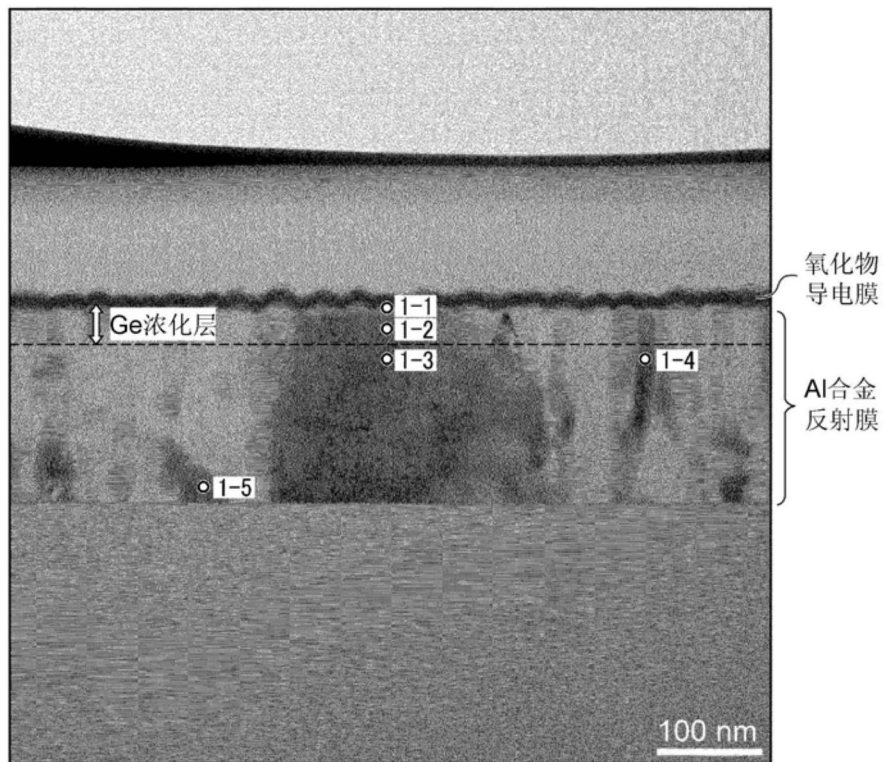


图4

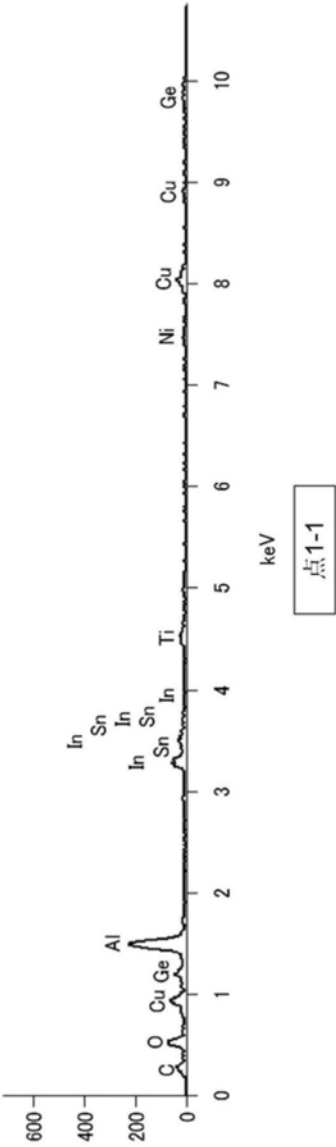


图5A

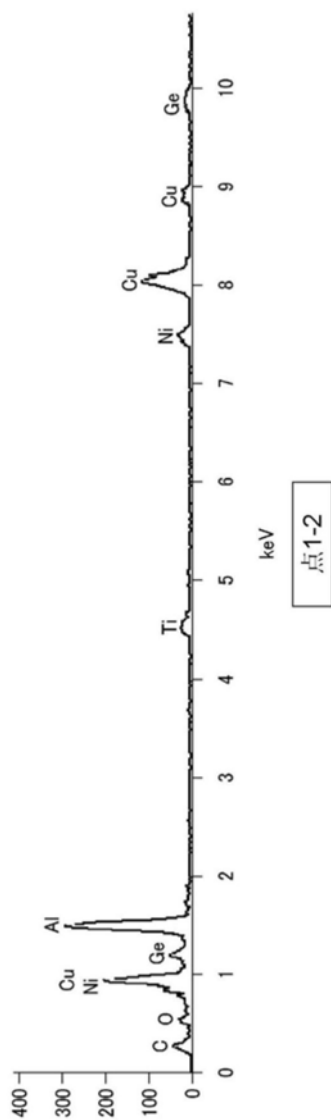


图5B

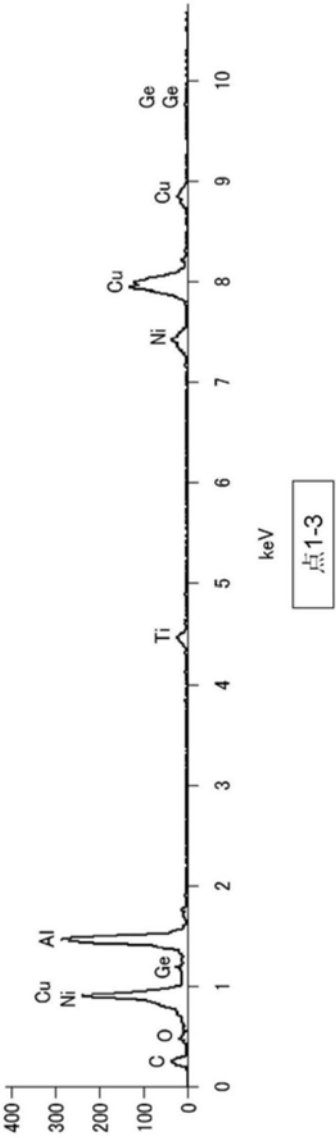


图5C

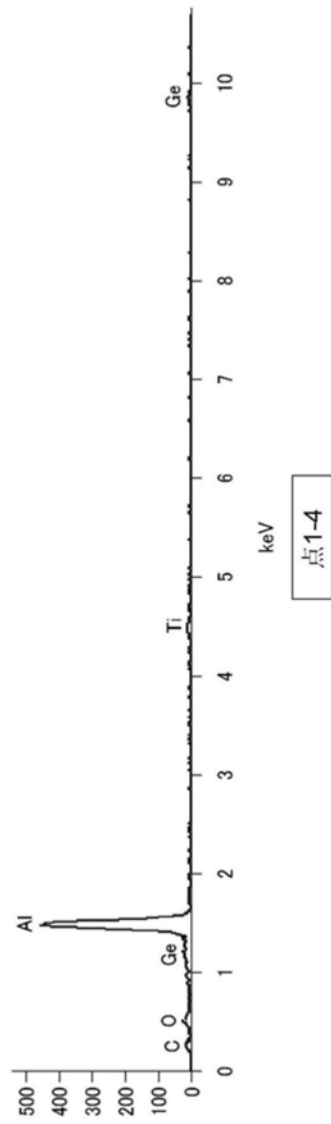


图5D

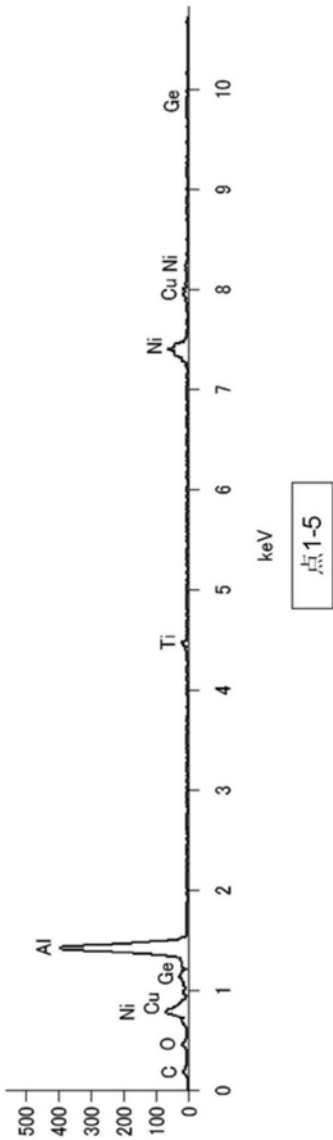


图5E

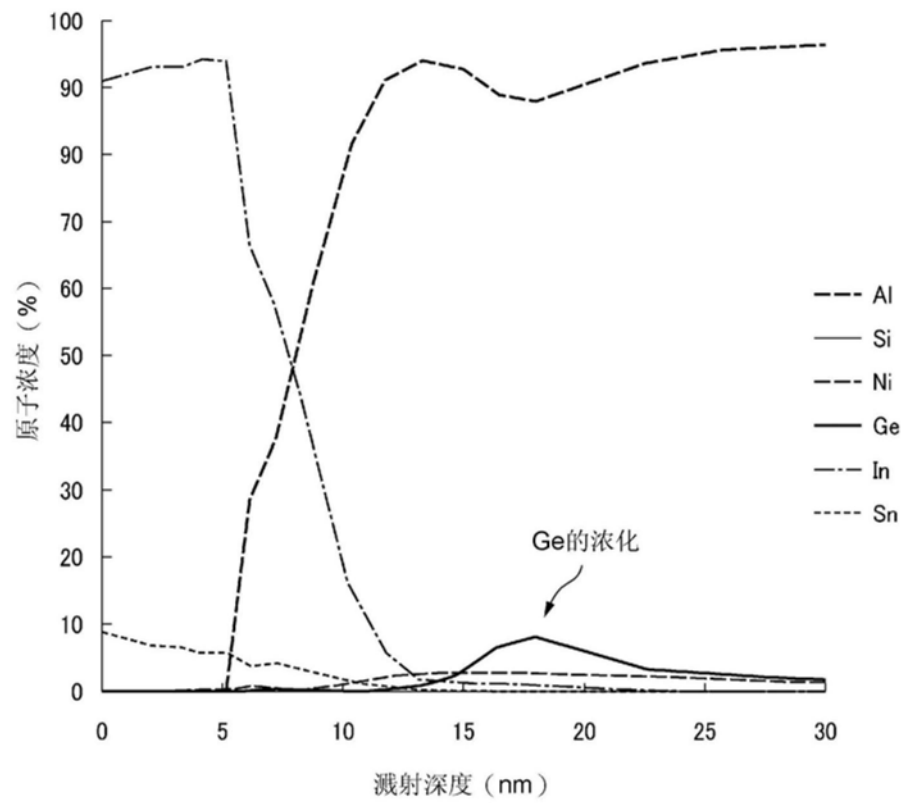


图6

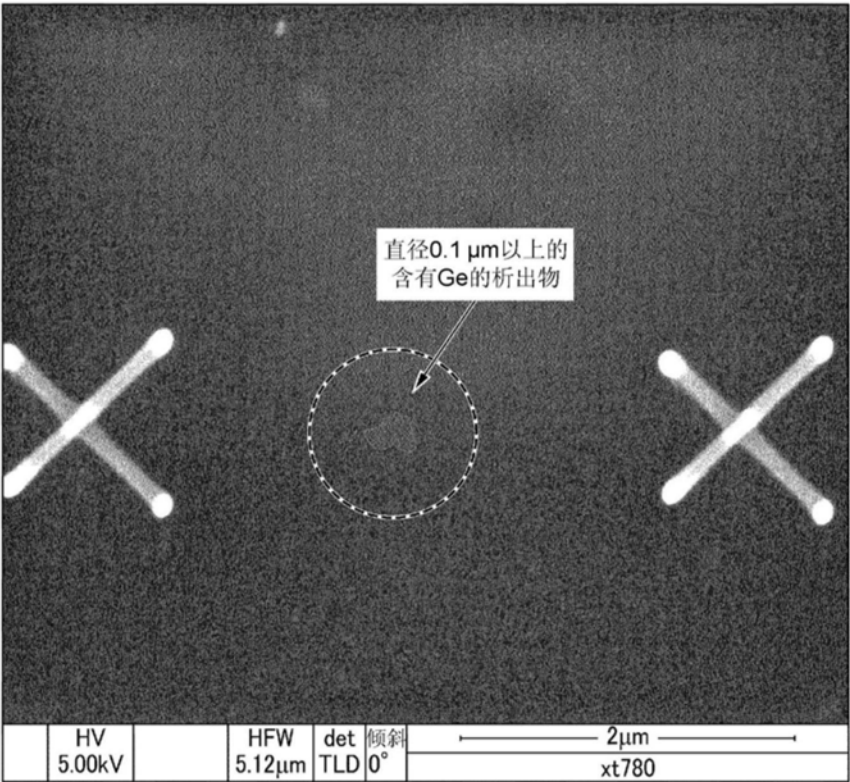


图7

专利名称(译)	有机EL显示器用的反射阳极电极及其应用		
公开(公告)号	CN110120459A	公开(公告)日	2019-08-13
申请号	CN201910085196.1	申请日	2019-01-29
申请(专利权)人(译)	株式会社神户制钢所		
当前申请(专利权)人(译)	株式会社神户制钢所		
[标]发明人	田内裕基		
发明人	田内裕基 寺前裕美		
IPC分类号	H01L51/52 H01L27/32 C22C21/00 C22C21/12 C23C14/34		
CPC分类号	C22C21/00 C22C21/12 C23C14/3407 H01L27/3244 H01L51/5218		
优先权	2018018432 2018-02-05 JP		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

提供一种有机EL显示器用的反射阳极电极及其应用。为包含包括Al-Ge系合金膜、以及与Al-Ge系合金膜接触的氧化物导电膜的层叠结构、且在在这些的接触界面中介隔存在以氧化铝为主成分的层的有机EL显示器用的反射阳极电极，并且Al-Ge系合金膜含有0.1原子%~2.5原子%的Ge，且在Al-Ge系合金膜与氧化物导电膜的接触界面中形成有Ge浓化层及含有Ge的析出物，Al-Ge系合金膜中的、自氧化物导电膜侧的表面起50nm以内的平均Ge浓度为Al-Ge系合金膜中的平均Ge浓度的2倍以上，且含有Ge的析出物的平均直径为0.1 μ m以上。

