

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-83094

(P2019-83094A)

(43) 公開日 令和1年5月30日(2019.5.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>H05B 33/26 (2006.01)</b>	H05B 33/26	Z 2H148
<b>G02B 5/22 (2006.01)</b>	G02B 5/22	3K107
<b>H01L 51/50 (2006.01)</b>	H05B 33/14	A
<b>H05B 33/02 (2006.01)</b>	H05B 33/02	
<b>H01L 27/32 (2006.01)</b>	H05B 33/26	A

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2017-208756 (P2017-208756)	(71) 出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22) 出願日	平成29年10月30日(2017.10.30)	(74) 代理人	110002354 特許業務法人平和国際特許事務所
		(72) 発明者	笠見 雅司 東京都千代田区丸の内三丁目1番1号
		(72) 発明者	関谷 隆司 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	中村 浩昭 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	松浦 正英 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72) 発明者	三輪 徳昭 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 電極構造体、それを含む光学素子、ディスプレイ、有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ

(57) 【要約】

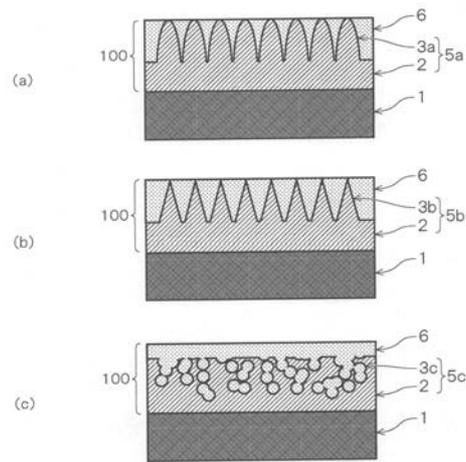
【課題】可視光の波長領域の電磁波を吸収する電極構造体及び当該電極構造体を含む光学素子を提供する。

【解決手段】可視光の波長よりも小さい高さ若しくは幅を有し、少なくともその表面が導電性を有する凹凸構造を一方の面側に有し、入射した可視光を前記凹凸構造の凹凸部表面間で多数回反射させることで可視光を吸収する電極と、

前記電極の凹凸構造の凹部を埋めて前記凹凸構造の上部表面を平坦にする、導電性の透明材料からなる平坦化層と、

を有する電極構造体。

【選択図】 図3



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

可視光の波長よりも小さい高さ若しくは幅を有し、少なくともその表面が導電性を有する凹凸構造を一方の面側に有し、入射した可視光を前記凹凸構造の凹凸部表面間で多数回反射させることで可視光を吸収する電極と、

前記電極の凹凸構造の凹部を埋めて前記凹凸構造の上部表面を平坦にする、導電性の透明材料からなる平坦化層と、  
を有する電極構造体。

## 【請求項 2】

前記凹凸構造の凸部が、先細形状であり、前記凸部の底面に対して垂直方向に沿った断面における輪郭が外側に向かって凸となるように湾曲しているか、又は直線である突起構造からなる請求項 1 に記載の電極構造体。

10

## 【請求項 3】

前記電極が、導電層を有し、複数の前記突起構造が、その基底部を隣接させて互いに接して前記導電層上に配列されている請求項 2 に記載の電極構造体。

## 【請求項 4】

前記凸部の前記基底部からの平均高さを  $H$  とし、前記凸部の最大直径を  $D_a$  とするとき、 $D_a \leq H$  であって、かつ、 $30 \text{ nm} \leq H \leq 800 \text{ nm}$  である請求項 3 に記載の電極構造体。

## 【請求項 5】

前記凹凸構造の凹部が、不規則な形状及びサイズを有する空孔からなり、前記電極が、前記空孔が不規則に配置された多孔質体からなる請求項 1 に記載の電極構造体。

20

## 【請求項 6】

前記空孔の平均直径を  $D_b$  とするとき、 $30 \text{ nm} \leq D_b \leq 800 \text{ nm}$  を満たす請求項 5 に記載の電極構造体。

## 【請求項 7】

前記電極の材料が、Au、Ag、Al、Fe、W、Cu、Ti、Ni、Mo、Ca、Li、Yb、Na、Y、Gd、Ba、Cs、Sr、In、Pt 及び Pd からなる群から選択される 1 種以上の金属元素、又はこれらの金属元素の組み合わせからなる合金である、請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の電極構造体。

30

## 【請求項 8】

前記平坦化層の材料が、透明導電性酸化物及び導電性高分子からなる群から選択される請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の電極構造体。

## 【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電極構造体を含む光学素子。

## 【請求項 10】

請求項 9 に記載の光学素子を備えるディスプレイ。

## 【請求項 11】

透明電極と、

請求項 1 ~ 8 のいずれかに記載の電極構造体と、

40

前記透明電極と前記電極構造体との間に配置された少なくとも 1 層の有機エレクトロルミネッセンス層と、  
を有する有機エレクトロルミネッセンス素子。

## 【請求項 12】

請求項 11 に記載の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える有機エレクトロルミネッセンスディスプレイ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電極構造体に関し、さらに、当該電極を含む光学素子、ディスプレイ、有機

50

エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイに関する。

【背景技術】

【0002】

一般的に家電やエレクトロニクス製品に使用される電極や配線の材料としては、金属ではCu、Au、Ag、Al、Mo、Ni、Ti等やそれらを含む合金、透明導電材料ではITO、インジウム-亜鉛酸化物、また有機材料としては導電性高分子であるポリアセチレン、ポリアニリン等が挙げられる。中でも電気伝導度が高く、加工しやすく、微細加工プロセスにも適した材料である金属が広く利用されている。

【0003】

近年、微細加工技術(Micro Electro Mechanical Systems; MEMS)の進歩により、マイクロメートルからナノメートルサイズの微細加工が可能となってきた。これによりマイクロ波から可視光に至る領域において、電磁波の波長より小さい微細構造体からなる電磁波応答素子、いわゆるメタマテリアルを実際に作製することが可能となり、新しい光学設計を可能とする技術として注目されている。メタマテリアルは、負の屈折率や、光の波数ベクトルとポインティングベクトルの向きが逆になる等、特異な光学特性を発現することが知られており、新規な光学デバイスへの応用が期待されている(非特許文献1~3)

【0004】

金属材料はキャリア濃度が高く、金属光沢を有するため可視光において光を反射する性質があるが、メタマテリアルにみられる微細加工技術を用いた金属加工により、特定の波長を有する電磁波を吸収するように成形された構造体の例が知られている(非特許文献4)。これは、金薄膜をFIBミリングにより縞状、又は針状に成形加工したものである。

【0005】

また、ピッチが波長以下の周期的な金属櫛状構造とミラー構造とを、コヒーレンス長以下の間隔で配置した、反射型の波長板が提案されている(特許文献1)。

【0006】

金属材料は金属光沢を有するため可視光を反射する性質があり、そのため配線、電極として使用した場合に、構成によっては配線、電極が可視化して、製品の表示品位を低下させることがある。

また金属材料は外光を反射してしまうため、表示デバイスにおいては、コントラストを著しく損なうという問題点がある。

【0007】

特許文献2には、メタマテリアルによる金属と誘電体とを組み合わせた反射防止構造を有する光学部材が記載されているが、この光学部材は電極としての機能は有していない。

【0008】

有機EL素子において、外光を吸収する光吸収拡散電極として黒鉛を使用した例が報告されている(特許文献3)。黒鉛表面の微細な構造により光吸収の効果が得られる。しかし、黒鉛は平坦性が低いため電荷の注入性を低下させる可能性がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開2013-254215号公報

【特許文献2】特開2016-170413号公報

【特許文献3】特開平8-222374号公報

【非特許文献】

【0010】

【非特許文献1】「メタマテリアルの世界」石原照也、物性研究・電子版 Vol.4、044201 (2015年11月号)

【非特許文献2】「メタマテリアルとは何か」北野正雄、応用物理、78号、6巻、503 (2

10

20

30

40

50

009年)

【非特許文献3】「光メタマテリアル入門」田中拓男、丸善出版(2016年)、第2章及びP144

【非特許文献4】T. Sondergaard, et. al., Nature Communications 3:969 DOI: 10.1038/ncomms1976(2012)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

一般的に金属の表面に微細加工を施した場合、得られる構造体(メタマテリアル)により特定の波長の電磁波を吸収する機能を発現させることが可能である。しかし一方で、当該構造体は平坦性が著しく損なわれた形状を有するため、そのままの形状では、電極や配線として用いるには適しておらず、特に表示デバイスの下部電極としては用いることができない。

10

【0012】

有機エレクトロルミネッセンス素子(以下、有機EL素子と略称する)においては、通常、光取出し側には透明電極が用いられ、これと反対側の電極には金属電極が用いられる。金属電極は外光を効率よく反射してしまうため、このままでは実用的なコントラストが得られない。そのため、一般に、上部電極の上面に円偏光板を重ねることで外光反射を抑制することが行われている。円偏光板は、直線偏光板と1/4波長板とからなる。外光が円偏光板を通過すると、直線偏光板でまず直線偏光に成形され、1/4波長板を通過すると円偏光に変換される。金属電極(下部電極)で反射された円偏光は、偏光面の回転方向が左右逆転し、再び1/4波長板を通過すると、直線偏光に再変換される。このとき偏光面が入射時の直線偏光の偏光面と直交する関係となるため、直線偏光板で吸収されて、反射光は外に出て来ない。これが有機ELディスプレイにおける反射防止の原理である。この方式は反射防止効果が高いが、円偏光板は多層の複雑な構成を有し、厚く、屈曲性に欠ける等の欠点も有する。また、円偏光板を用いることで、肝心の有機EL発光も、原理的に概略半分しか外に取り出すことができず、発光効率を低下させるという欠点を有している。

20

【0013】

また、有機EL素子のキャピティ効果を用い、カラーフィルタと組み合わせることで反射率を低下させ、円偏光板を用いない方式も提案されているが、太陽光下のような強い外光環境では、その反射防止効果は不十分である。

30

【0014】

本発明の目的は、可視光の波長領域の電磁波を吸収する電極構造体及び当該電極構造体を含む光学素子を提供することである。

本発明のさらなる目的は、前記電極構造体を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明は、以下の電極構造体等を提供する。

40

本発明の第1の態様は、可視光の波長よりも小さい高さ若しくは幅を有し、少なくともその表面が導電性を有する凹凸構造を一方の面側に有し、入射した可視光を前記凹凸構造の凹凸部表面間で多数回反射させることで可視光を吸収する電極と、前記電極の凹凸構造の凹部を埋めて前記凹凸構造の上部表面を平坦にする、導電性の透明材料からなる平坦化層とを有する電極構造体である。

本発明の第2の態様は、上記第1の態様の電極構造体を含む光学素子である。

本発明の第3の態様は、上記第2の光学素子を備えるディスプレイである。

本発明の第4の態様は、有機エレクトロルミネッセンス素子である。

本発明の第5の態様は、上記第4の態様の有機エレクトロルミネッセンス素子を備える有機エレクトロルミネッセンスディスプレイである。

50

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、可視光の波長領域の電磁波を吸収する電極及び当該電極を含む光学素子を提供することができる。

本発明によれば、前記電極を用いた有機エレクトロルミネッセンス素子及び有機エレクトロルミネッセンスディスプレイを提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0017】

【図1】第1の態様の電極構造体の電極が有する凹凸構造の例を模式的に示した図である。図1(a)は、砲弾形状の突起構造の例を示す斜視図である。図1(b)は、円錐体の突起構造の例を示す斜視図である。図1(c)は、空孔が不規則に配置された多孔質体の例を示す断面図である。

10

【図2】基材上に設けられた、第1の態様の電極構造体における電極全体を示す斜視図である。図2(a)は、複数の砲弾形状の突起構造が、導電層上に配置された電極を示す例である。図2(b)は、複数の円錐体形状の突起構造が、導電層上に配置された電極を示す例である。図2(c)は、不規則な形状及びサイズを有する複数の空孔が、不規則に配置された多孔質体からなる電極を示す例である。

【図3】基材上に設けられた、第1の態様の電極構造体の模式的な断面図である。図3(a)は、電極が砲弾形状の突起構造を有する例である。図3(b)は、電極が円錐体形状の突起構造を有する例である。図3(c)は、電極が、不規則な形状及びサイズを有する複数の空孔が不規則に配置された多孔質体である例である。いずれも、表面を平坦化層6が覆っている。

20

【図4】砲弾形状の突起構造を有する電極構造体を用いた、第4の態様の有機EL素子の基本的な構成を示した断面模式図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0018】

第1の態様の電極構造体は、

可視光の波長よりも小さい高さ若しくは幅を有し、少なくともその表面が導電性を有する凹凸構造を一方の面側に有し、入射した可視光を前記凹凸構造の凹凸部表面間で多数回反射させることで可視光を吸収する電極と、

30

前記電極の凹凸構造の凹部を埋めて前記凹凸構造の上部表面を平坦にする、導電性の透明材料からなる平坦化層と、  
を有することを特徴とする。

## 【0019】

従来金属を用いた電極材料は金属光沢のために外光の反射の影響が大きく、表示デバイスに用いた場合、コントラストを損なうという問題点があった。第1の態様の電極構造体によれば、電極が当該可視光波長の電磁波を吸収する微細な凹凸構造を有していることにより、外光の反射を抑制できる。さらに、凹凸構造の凹部を埋めて、凹凸構造の上部表面を平坦化する、導電性の平坦化層を設けることで、凹凸構造を有する電極と平坦化層が一体となった、平坦性に優れた光吸収電極部材を提供することができる。

40

## 【0020】

第1の態様の電極構造体を有機EL素子に適用した場合、外光が凹凸構造を有する電極によって吸収され反射されないため、従来、反射防止フィルタとして用いられてきた円偏光板を省略することができ、有機EL素子の構造や製造の大幅な簡略化、低コスト化、かつ薄型化に貢献できる。

この電極構造体を用いることで、簡易な構造で、コントラストの優れた表示デバイス、特に外光下でのコントラストに優れた有機EL素子が得られる。

## 【0021】

微細な凹凸構造を有する電極に反射光が吸収される原理は次の通りである。

一般的には、金属は自由電子によるプラズマ反射のために金属光沢を有し、可視～赤外

50

の電磁波を反射する。しかし、当該電磁波の波長より十分小さな凹凸構造に電磁波（可視光）が入射した場合、電磁波は凹凸構造体の凹凸部表面で反射を繰り返しながらその凹凸構造に捕捉され、減衰する。この現象は、凹凸構造体に電磁波が吸収された状態と考えることができる。

尚、凹凸構造体に吸収される電磁波の波長は凹凸構造体の凹凸の高さ若しくは幅、又は空孔の直径に依存する。

#### 【0022】

一方で、ディスプレイ用の下部電極は、電極として機能するための高い導電性が必要なのは勿論であるが、これに加えて電極表面の高度な平坦性が必要とされる。電極表面が高度な平坦性を有していないと、機能層（例えば有機EL層）との接触面積が十分でなく大きな接触抵抗を生じたり、接触の安定性や信頼性が損なわれたり、また電極を流れる電気信号に対する周波数特性が劣化したりするという問題点があり、各種の光学素子の下部電極として利用することができない。特に、有機EL素子の場合には、下部電極の上に有機EL層を形成するため、下地である下部電極上面の平坦性が有機EL層の品質に大きな影響を及ぼすことになる。

#### 【0023】

そこで、本発明では、凹凸構造の凹部を埋めて、凹凸構造の上部表面（上面）を高度に平坦化する。

また、平坦化層は、凹凸構造を有する電極と一体となって電極としての機能を果たす必要があることから、導電性の高い材料を用いることが好ましい。

さらに、平坦化層の材料は、電極が吸収しようとする電磁波に対して高い透過率を有することが好ましい。平坦化層が透明性に優れていることにより、当該電磁波が効率的に電極の凹凸構造まで達し、吸収される。

平坦化層の高さは、凹凸構造の凹凸部が露出しない高さであればよく、凹凸部と同じ高さであってもよいし、凹凸部よりも高くてもよい。凹凸部よりも高い場合、凹凸部の最上部から平坦化層の上面までの高さは、例えば、0～500nm程度、好ましくは10～100nmである。これ以上厚くなると、平坦化層による電気抵抗の上昇をもたらす恐れがある。

#### 【0024】

第1の態様における電極は、凹凸構造を一方の面側に有し、各凸部は、その基底部で導電層に接触し、一体に繋がった形状を有する。電極全体の構造については、後述する。

#### 【0025】

##### (1) 電極の凹凸構造及び電極全体の構造

凹凸構造の凹凸部の形状は、特に限定されず、可視光の波長よりも小さい高さ若しくは幅、又は直径を有していればよい。このようなサイズ及び形状を有していれば、可視光領域の波長の電磁波を効率よく吸収することができる。

#### 【0026】

第1の形態は、前記凹凸構造の凸部が、先細形状であり、前記凸部の底面に対して垂直方向に沿った断面における輪郭が外側に向かって凸となるように湾曲しているか、又は直線である突起構造からなる。

本明細書においては、上記輪郭が外側に向かって凸となるように湾曲している場合を「砲弾形状」と呼び、上記輪郭が直線である場合を「円錐体形状」と呼ぶ。

#### 【0027】

一実施形態においては、図2(a)及び(b)に示すように、電極が、導電層を有し、複数の前記突起構造が、その基底部を隣接させて互いに接して前記導電層上に配列されている。

#### 【0028】

図1(a)は、砲弾形状（実施形態1）の突起構造（10）の斜視図である。図2(a)は、基材（1）上に設けられた、砲弾形状の多数の突起構造（3a）が、それらの基底部で導電層（2）と接触し、一体に繋がった電極（5a）の斜視図である。

10

20

30

40

50

図1(b)は、円錐体形状(実施形態2)の突起構造(20)の斜視図である。図2(b)は、基材(1)上に設けられた、円錐体形状の多数の突起構造(3b)が、それらの基底部で導電層(2)と接触し、一体に繋がった電極(5b)の斜視図である。

【0029】

突起構造の側面は、頂部から基底部に向かって漸近的に切り立っていく曲面を有していると、光の吸収効率が高く、好ましい。

【0030】

第2の形態は、前記の凹凸構造の凹部が、不規則な形状及びサイズを有する空孔からなり、前記空孔が不規則に配置された多孔質体(実施形態3)からなる。

図1(c)は、不規則な空孔(凹部)(30)を有する多孔質体の断面図である。図2(c)は、基材(1)上に設けられた前記多孔質体(3c)からなる電極(5c)の斜視図である。

【0031】

凹凸構造は、必ずしも周期性を持って配置される必要はないが、第1の形態の上記突起構造からなる場合には、周期的に、かつ互いに密に配列されていることが望ましい。より確実に可視光領域の波長の電磁波を吸収できるからである。

【0032】

(2)凹凸構造のサイズ

凹凸構造のサイズ、即ち、高さ若しくは幅、又は空孔の直径は、吸収しようとする電磁波の波長の1~1/15倍程度であることが好ましく、特に1/2~1/10倍程度であることが好ましい。1倍超のサイズであると、目的とする電磁波を吸収する効果が得られず、反射を抑制することができないおそれがある。1/15倍未満のサイズとすることは、特に可視域においては、加工が困難になるおそれがある。

ここで、「凹凸構造の高さ」とは、砲弾形状又は円錐体形状の電極基底部からその頂点までの平均高さを意味し、「凹凸構造の幅」とは、砲弾形状又は円錐体形状の電極基底部に接する面の幅(直径)を意味する。

凹凸構造の凹部が、不規則な形状及びサイズを有する空孔の場合は、その凸凹のサイズとは、空孔の平均直径を意味する。

本発明においては、吸収しようとする電磁波は可視光であり、その波長範囲の下界は約360~400nmであり、上界は約760~830nmである。

【0033】

可視光領域の波長の電磁波を吸収することを目的とする場合には、凹凸構造の凸部が砲弾(実施形態1)又は円錐体(実施形態2)の形状の突起構造である場合は、突起構造の基底部(導電層2)からの平均高さを可視光の波長よりも小さくすればよい。

第1の形態においては、図1(a)及び(b)に示す、凸部の基底部表面から突起構造の頂点までの平均高さをHとし、砲弾形状(実施形態1)又は円錐体形状(実施形態2)の最大直径をDaとすると、 $D_a < H$ であって、かつ $30\text{ nm} < H < 800\text{ nm}$ とする。好ましくは、 $40\text{ nm} < H < 700\text{ nm}$ 、より好ましくは、 $40\text{ nm} < H < 600\text{ nm}$ とする。

突起構造の平均高さHを30nm未満とするには加工が困難となるおそれがあり、800nmを超えると、可視光領域の波長の電磁波を吸収できず、反射を生じるおそれがある。

【0034】

また、第1の形態の突起構造は、隙間なく林立していることが望ましい。図1(a)及び(b)に示す、各突起構造の底面の中心間の距離をピッチPとしたとき、 $D_a < P$ であり、かつ $D_a < H$ であることが望ましい。

突起構造の凸部の高さH、最大直径Da及びピッチPは、走査型電子顕微鏡の写真によって測定することができる。

【0035】

凹凸構造が、第2の形態の空孔が不規則に配置された多孔質体(実施形態3)である場

10

20

30

40

50

合は、図 1 ( c ) に示すように、各空孔の概略直径を  $D$  とするとき、多孔質体全体の空孔の平均直径  $D_b$  を、可視光の波長よりも小さくすればよい。即ち、凹凸構造の凹部である空孔の平均直径  $D_b$  を可視光の波長よりも小さくすればよい。

一実施形態においては、前記空孔の平均直径を  $D_b$  とするとき、 $30\text{ nm} < D_b < 800\text{ nm}$  とする。好ましくは、 $40\text{ nm} < D_b < 700\text{ nm}$ 、より好ましくは、 $40\text{ nm} < D_b < 600\text{ nm}$  とする。空孔の平均直径  $D_b$  を  $30\text{ nm}$  未満とするには加工が困難となり、かつ後述する平坦化層との密着性を阻害するおそれがあり、 $800\text{ nm}$  を超えると、可視光領域の波長の電磁波を吸収できないおそれがある。

#### 【0036】

空孔の平均直径  $D_b$  は、例えば、走査型電子顕微鏡の写真を用い、吸収しようとする電磁波の波長の  $1/15$  以上、1 波長以下の大きさを持つ空孔径とその頻度を計測することで、算出する。

#### 【0037】

##### (3) 電極構造体の構造

電極構造体は、上述した凹凸構造を一方の面側に有する電極と、前記凹凸構造の凹部を埋めて、前記凹凸構造の上部表面を平坦にする平坦化層とを有する。

平坦化層は、突起構造の間(凹部)、又は空孔(凹部)の内部の隙間を実質的に完全に埋めることが望ましい。電極と導電性を有する平坦化層とが隙間なく密着していることで、導電性に優れた電極となる。

#### 【0038】

図 3 に、基材 ( 1 ) 上に設けられた電極構造体 ( 100 ) の断面図を示す。

図 3 ( a ) は、基材 ( 1 ) 上に設けられた、凸部が砲弾形状の突起構造 ( 3 a ) からなり、突起構造 ( 3 a ) が導電層 ( 2 ) で一体に繋がった電極 ( 5 a ) の凹凸構造側表面に平坦化層 ( 6 ) が設けられた電極構造体 ( 100 ) を示す。

図 3 ( b ) は、基材 ( 1 ) 上に設けられた、凸部が円錐体形状の突起構造 ( 3 b ) からなり、突起構造 ( 3 b ) が導電層 ( 2 ) で一体に繋がった電極 ( 5 b ) の凹凸構造側表面に平坦化層 ( 6 ) が設けられた電極構造体 ( 100 ) を示す。

図 3 ( c ) は、基材 ( 1 ) 上に設けられた、不規則な空孔 ( 凹部 ) ( 3 c ) を有する多孔質状の電極 ( 5 c ) の上部に平坦化層 ( 6 ) が設けられた電極構造体 ( 100 ) を示す。

#### 【0039】

電極構造体は、平坦化層によって電極の上面が平坦に形成されていることにより、各種光学素子やディスプレイの下部電極として利用できる。

#### 【0040】

##### (4) 電極の材料

凹凸構造を有する電極の材料としては、導電材料である金属が挙げられる。しかしながら、凹凸構造は、必ずしもその構造体すべてが導電材料で形成されている必要はない。構造体の形状を保持するための型が非導電材料(例えばレジスト材料等)で形成されていても、その表面が当該導電材料で覆われており、電極として必要な低抵抗と、電磁波と相互作用するのに必要な表皮厚みを持っていれば、それで良好な光吸収体となる。従って、電極は、少なくともその表面が導電性を有していればよく、当該導電性を有する、少なくとも電極の表面を構成する材料を、本明細書では、「電極の材料」と呼ぶことがある。

#### 【0041】

一実施形態においては、電極の材料は、Au、Ag、Al、Fe、W、Cu、Ti、Ni、Mo、Ca、Li、Yb、Na、Y、Gd、Ba、Cs、Sr、In、Pt 及び Pd からなる群から選択される 1 種以上の金属元素、又は前記群から選択される 2 種以上の組み合わせからなる合金を用いる。電極は、1 種類の単一組成(合金の場合を含む)により形成されていてもよく、また前記群から選択される金属元素又はそれらの合金の 2 種類以上からなる積層体であってもよい。例えば、Ti/Au のような積層体が挙げられる。このような積層体とすることで、下地との密着性の改善等が期待できる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 4 2 】

## ( 5 ) 凹凸構造の作製

上記凹凸構造は既知の方法を用いて作成することができる。光リソグラフィ法、電子線リソグラフィ法、ナノインプリント法、リフトオフ法、真空蒸着法、スパッタリング法、ケミカルエッチング法、反応性イオンエッチング法、ケミカルメカニカル研磨、化学気相成長法、収束イオンビーム法、インクジェット法、3Dプリンタ法、メッキ、DNA等の生物鋳型を用いる自己組織化法、及び磁場配向を利用した自己組織化法等が挙げられる。

## 【 0 0 4 3 】

ここでは、第1の形態の砲弾形状又は円錐体形状の突起構造を作製する場合について述べる。(実施形態1及び2)

例えば、収束イオンビーム法を用いる場合、基板上に蒸着されたAu等の薄膜を、Arイオンや、Gaイオン等のイオンビームを走査しながらミリングし、所望の砲弾形状や円錐体形状を、基板上に所望の配列で刻印することで、砲弾形状又は円錐体形状の突起構造が得られる。

ナノインプリント法を用いる場合は、次のように行う。予めNi等の金属板上に、電子線リソグラフィ法等を用いて、円錐体形状の型に対応する凹状の穴が多数配列された金型を用意する。透明基板(例えばTACフィルム)上に、UV硬化型のフォトレジストを塗布し、前記金型を押し当て、透明基板側からUV光を照射することで硬化させる。金型を引き剥がすと、凸状の形状が残る。これに、Au等を蒸着して、表面に導電性薄膜を形成することで、表面に凸部を多数配した電極が完成する。

## 【 0 0 4 4 】

次に、第2の形態の多孔質体を作製する方法を述べる。(実施形態3)

多孔質体となる原料部材の材料は、Al、Au、Ag、Ni、Ti、W等の導電性を有する金属から選択される。

多孔質体の作製は、スパッタ法による製膜方法を用いることが好ましい。成膜時に室温にて、十分な酸素を導入しながら成膜することで、膜の酸化を促進し、結晶化しながらサイズの分布の広い多孔質体を得ることができる。その結果、広い波長範囲において当該電磁波を吸収する電極となる。また成膜時に水を導入することでも同様の効果が得られる。

## 【 0 0 4 5 】

蒸着法によっても多孔質体の作製が可能である。

また、各種エッチング法により作製することもできる。エッチング法による場合には、まず基板上にスパッタ法等により導電薄膜を形成する。その後、ケミカルエッチングにより形成された薄膜の表面がエッチングされて不規則な凹凸構造を持つ多孔質体を作製可能である。

## 【 0 0 4 6 】

さらに、逆スパッタ法、Alピーズ処理によっても同様に表面がエッチングされて不規則な凹凸構造を持つ多孔質体を作製可能である。

また、アルミ電解コンデンサの電極の粗面化に用いられる、陽極酸化法も好適である。Al等を電極とし、塩酸液に浸漬(化学エッチング)したり、塩酸水溶液中でアルミニウムを陽極として電解(電気化学的エッチング)を行うことによっても多孔質体を得ることができる。Alの陽極酸化を用いる場合は、多孔質を形成したあと、表面のアルミナ層を化学エッチング等で取り除くことが望ましい。これによって良好な電極とすることができる。

## 【 0 0 4 7 】

## ( 6 ) 平坦化層

前記凹凸構造の凹部を埋めて、凹凸構造体の上部表面を平坦にする平坦化層が設けられていることで、各種の光学素子の下部電極として用いることができる。

平坦化層に使用する材料は、当該電磁波の波長に吸収を示さず、導電性の材料であれば特に限定はされない。

透明導電性酸化物のような無機系の透明導電材料や、ポリアニリン、ポリピロール、PE

10

20

30

40

50

DOT / PSS等の導電性高分子が好ましい。

【0048】

透明導電性酸化物はインジウム元素 (In) を主成分とする酸化物にスズ (Sn)、亜鉛 (Zn)、アルミニウム (Al)、ガリウム (Ga)、及びランタノイド系元素を1種類以上添加したものが好ましく、特にInSnO、InZnO、ZnO、InSnZnO、AlZnO等が好ましい。

【0049】

また、導電性の高い有機EL材料を、平坦化材料として用いることもできる。特に、導電性の高いホール輸送材料 ( -NPD、TPD、HAT-CN、(DTP)DPPD、m-MTDATA、HTM1、2-TNATA、TPTE1、TCTA、NTPA、スピロ-TAD、TFLL等)、電子輸送材料 (Alq<sub>3</sub>、BCP、POPy<sub>2</sub>、オキサジアゾール誘導体、スターバーストオキサジアゾール、トリアゾール誘導体、フェニルキノキサリン誘導体、シロール誘導体等) や、それらに化学ドーピングを施し、さらにキャリア輸送性を高めた材料等を好適に用いることができる。化学ドーピングの種としては、陽極側であれば、p型の金属酸化物 (酸化モリブデン等) を、陰極側であればアルカリ金属 (Li、Cs等) を用いることができる。

【0050】

(7) 平坦化層の作製

平坦化層は、塗布法により製造されることが好ましい。例えば、上記で作製された凹凸構造の表面上に、導電性高分子溶液等の平坦化層材料を、ディップコーター、ダイコーター、スリットコーター、パーコーター、グラビアコーター、インクジェット等により塗布する方法が挙げられる。

【0051】

また、透明導電性酸化物や、有機EL素子に用いられる電荷輸送材料を用いる場合は、蒸着法を好適に用いることができる。電極が砲弾形状や円錐体形状の多数の突起構造が導電層上に設けられた構造の場合、突起構造の間の谷の底まで材料を充填するには蒸着法が優れている。

また、平坦化層の上面は研磨により仕上げられていることが好ましい。例えば、透明導電性酸化物により平坦化層をスパッタリングや蒸着法により製膜し、その後、研磨することで上面の平坦性に優れた電極構造体を得ることができる。

【0052】

電極構造体は、全光線反射率が2%以下であることが好ましく、特に0.5%以下であることがより好ましい。全光線反射率の測定は、通常の紫外可視分光光度計やヘイズメーター等によって行うことができる。

【0053】

本発明の第2の態様は、第1の態様である電極構造体を含む光学素子である。

本発明の第3の態様は、上記第2の態様である光学素子を備えるディスプレイである。

第1の態様の電極構造体は、外光を吸収して反射を抑えることができるため、光学素子の下部電極として有用であり、当該光学素子を備えるディスプレイの表示品質を向上させることができる。

【0054】

本発明の第4の態様は、透明電極と、第1の態様の電極構造体と、前記透明電極と前記電極構造体との間に配置された少なくとも1層の有機エレクトロルミネッセンス層と、を有する有機エレクトロルミネッセンス素子である。

本発明の第5の態様は、第4の態様である有機エレクトロルミネッセンス素子を備える有機エレクトロルミネッセンスディスプレイである。

第1の態様の電極構造体を下部電極として用いることにより、従来用いられてきた円偏光板が不要となり、簡易な構造で外光の反射を効率的に抑制することができ、表示品質に優れた有機ELディスプレイが提供できる。

【0055】

10

20

30

40

50

図4は、砲弾形状の突起構造を有する電極構造体を用いた、第4の態様の有機EL素子(200)の基本的な構成を示した断面模式図である。ガラス基板(50)上に、第1の態様の電極構造体(100)を下部電極として用い、電極構造体(100)の上に、有機EL層(60)を形成し、その上に透明電極(70)を形成して、有機EL素子(200)が得られる。素子に入射する外光Bは、電極構造体(100)の砲弾形状の凸部(3a)によって吸収される。また、有機EL層(60)で生じるEL発光(D)の一部は、砲弾形状の凸部(3a)によって吸収されるが、残りのEL発光は透明電極(70)を透過し、EL発光(C)として外部に取り出される。

#### 【0056】

以下に、本発明の実施形態についてさらに具体的に説明するが、本実施形態は例示であり、本発明はこれに限定されない。

10

#### 【0057】

##### (1) 凹凸構造の凸部が砲弾形状である電極構造体

標的波長を550nmと設定し、先に述べたナノインプリント法を用いて、Auで被覆された、複数の砲弾形状の突起構造が林立した、図2(a)に示すような剣山状の構造を有する電極を作製する。最大直径 $D_a = 50\text{nm}$ 、平均高さ $H = 500\text{nm}$ 程度とすることで、可視光を吸収する電極が得られる。この表面に、PEDOT/PSS分散液をスピコートして、平坦化層を形成し、電極構造体を得られる。

#### 【0058】

##### (2) 凹凸構造の凸部が円錐体形状である電極構造体

実施形態1と同様の方法で、円錐体形状の突起構造が林立した、図2(b)に示すような剣山状の構造を有する電極を作製する。最大直径 $D_a = 50\text{nm}$ 、平均高さ $H = 500\text{nm}$ 程度とすることで、可視光を吸収する電極が得られる。

20

#### 【0059】

##### (3) 多孔質体からなる電極構造体

PET基板の上にアルミ箔を形成しておき、これを陽極酸化によって粗面化し、多孔質体を有する電極を得ることができる。陽極酸化によって生成した表面酸化アルミを、フッ化水素若しくは硝酸、又はこれらの混酸水溶液で処理し、絶縁被膜を取り除く。この電極を、溶媒可溶化したポリアニリンに浸漬し、余分なポリアニリン溶液を、スキージによって除去することで、電極構造体を得られる。

30

#### 【0060】

##### (4) 電極構造体を用いた有機EL素子

第1の態様の電極構造体を有機EL素子に適用した実施形態を示す。ガラス基板の上にスパッタでTi/Auの積層膜を作製する。典型的な厚みは、Ti(5nm)/Au(1000nm)程度である。Ti層は、ガラス基板への密着を改善する効果がある。金薄膜層にイオンミリングを用いて砲弾形状の突起構造からなる、図2(a)に示すような剣山状の構造を作製する。突起構造の平均高さは $H = 500\text{nm}$ 、最大直径とピッチは、 $D_a = P = 50\text{nm}$ とする。平坦化層として、ITOをスパッタ法で製膜し、平坦な上面を有する電極構造体とする。電極構造体の上面に、蒸着法を用いて、既知の有機ELの積層構造を作製する。全体を封止したあと、最外面に、着傷防止や、最外面で反射によるコントラスト低下を防止する目的で、ハードコート層や反射防止層を設ける。このような構成にすることで、外光は最下部の砲弾形状の突起構造を有する下部電極で吸収されるため、コントラストを劣化させることがない。

40

#### 【0061】

これによって、従来の有機EL素子の反射防止に不可欠であった円偏光板を省略することができる。ELの発光のうち、下方に向かった成分は下部電極で吸収されるため、EL発光のうち概略半分を取り出せない事情は、円偏光板を用いた場合と同じである。しかし、円偏光板を省略できることは、コストダウンや、有機ELディスプレイの大幅な薄型化にとって、大きなメリットである。また基板にフレキシブルなポリイミド基板を用いることで、フレキシブルやフォルダブルな有機ELディスプレイを実現することができる。

50

## 【産業上の利用可能性】

## 【0062】

本発明によれば、可視光の波長の電磁波を吸収する電極構造体及びそれを用いた光学素子が提供できる。

第1の態様の電極構造体は、外光反射を抑制することができ、表示素子の下部電極として有用である。

第1の態様の電極構造体は、有機EL素子で外光反射を防止するために使用されてきた円偏光版に代わる外光反射防止手段として有用である。

## 【符号の説明】

## 【0063】

10

- 1 基材
- 2 導電層
- 3 a 砲弾形状の凸部（突起構造）
- 3 b 円錐体形状の凸部（突起構造）
- 3 c 不規則に配置された空孔（凹部）
- 5 a 剣山状の砲弾形状の凹凸構造
- 5 b 剣山状の円錐体形状の凹凸構造
- 5 c 多孔質体

## 6 平坦化層

- 10 砲弾形状

20

- 20 円錐体

- 30 空孔

- 50 ガラス基板

- 60 有機EL層

- 70 透明電極（上部電極）

- 100 電極構造体

- 200 有機EL素子

- H 凸部の高さ

- Da 凸部の最大直径

30

- P ピッチ

- Db 空孔の平均直径

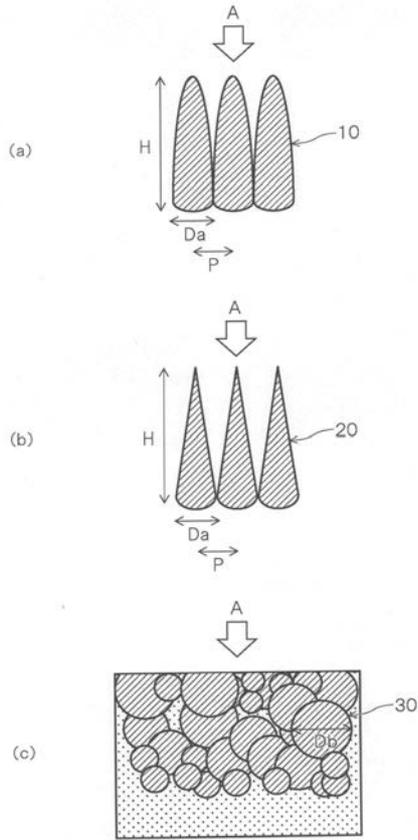
- A 光の入射方向

- B 外光

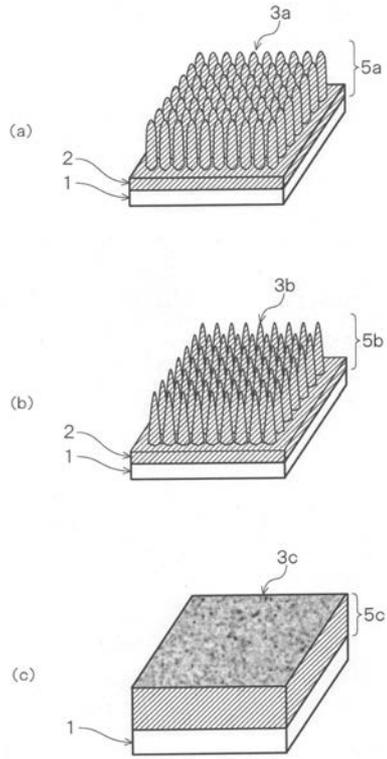
- C 外部に取り出されたEL発光

- D EL発光

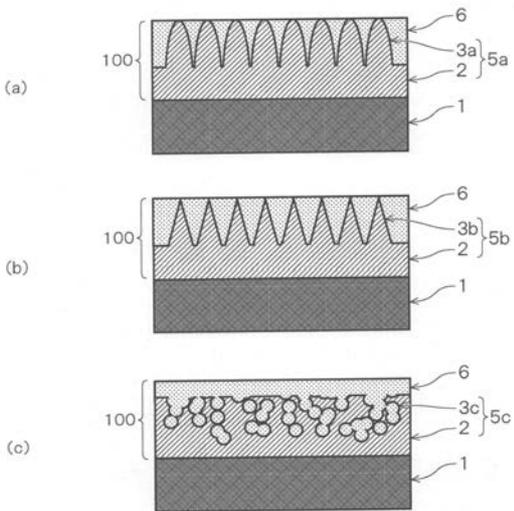
【 図 1 】



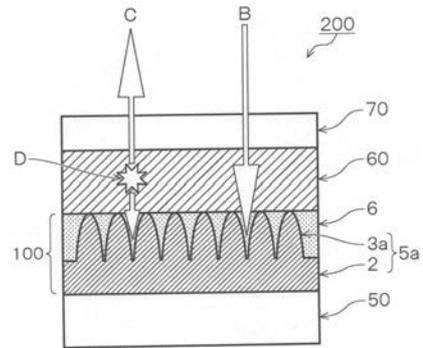
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
<b>H 0 5 B 33/28</b>	<b>(2006.01)</b>	H 0 1 L	27/32	
		H 0 5 B	33/28	

Fターム(参考) 2H148 CA04 CA05 CA14 CA19  
3K107 AA01 BB01 CC32 DD22 DD24 DD27 DD29 DD43X DD43Y DD44X  
DD44Y DD46X DD46Y EE27 EE28 FF15

专利名称(译)	电极结构，包括其的光学元件，显示器，有机电致发光元件和有机电致发光显示器		
公开(公告)号	<a href="#">JP2019083094A</a>	公开(公告)日	2019-05-30
申请号	JP2017208756	申请日	2017-10-30
[标]申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
申请(专利权)人(译)	出光兴产株式会社		
[标]发明人	笠見雅司 関谷隆司 中村浩昭 松浦正英		
发明人	笠見 雅司 関谷 隆司 中村 浩昭 松浦 正英 三輪 徳昭		
IPC分类号	H05B33/26 G02B5/22 H01L51/50 H05B33/02 H01L27/32 H05B33/28		
FI分类号	H05B33/26.Z G02B5/22 H05B33/14.A H05B33/02 H05B33/26.A H01L27/32 H05B33/28		
F-TERM分类号	2H148/CA04 2H148/CA05 2H148/CA14 2H148/CA19 3K107/AA01 3K107/BB01 3K107/CC32 3K107/DD22 3K107/DD24 3K107/DD27 3K107/DD29 3K107/DD43X 3K107/DD43Y 3K107/DD44X 3K107/DD44Y 3K107/DD46X 3K107/DD46Y 3K107/EE27 3K107/EE28 3K107/FF15		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a>		

摘要(译)

提供了一种在可见光的波长区域中吸收电磁波的电极结构以及包括该电极结构的光学元件。 解决方案：在一个表面侧提供高度或宽度小于可见光的波长且至少具有导电性的表面的不平坦表面，并且入射的可见光用于形成不平坦结构的表面。 通过在两次反射之间多次反射来吸收可见光的电极 由导电透明材料制成的平坦层，用于填充电极的凹凸结构的凹部，以使凹凸结构的上表面平坦。 具有的电极结构。 [选择图]图3

