



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0095133
(43) 공개일자 2019년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01L 51/52 (2006.01) H01B 1/02 (2006.01)
H01L 51/56 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01L 51/5218 (2013.01)
H01B 1/023 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0011751
(22) 출원일자 2019년01월30일
심사청구일자 2019년01월30일
(30) 우선권주장
JP-P-2018-018432 2018년02월05일 일본(JP)

(71) 출원인
가부시키가이샤 고베 세이코쇼
일본 효고켄 고베시 주오구 와키노하마 가이간도
오리 2초메 2방 4고
(72) 발명자
다우치 유키
일본 651-2271 효고켄 고베시 니시쿠 다카즈카다
이 1초메 5방 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼
고베 소고 기류즈 겐큐쵸 내
데라마에 유미
일본 651-2271 효고켄 고베시 니시쿠 다카즈카다
이 1초메 5방 5고 가부시키가이샤 고베 세이코쇼
고베 소고 기류즈 겐큐쵸 내
(74) 대리인
장수길, 이성훈, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극

(57) 요약

[과제] Al 합금 반사막을 ITO나 IZO 등의 산화물 도전막과 직접 접촉시켜도, Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률을 낮게 억제하면서, 낮은 접촉 저항과 높은 반사율을 확보할 수 있는, 신규의 Al 합금 반사막을 구비한 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극을 제공한다.

[해결 수단] Al-Ge계 합금막과, Al-Ge계 합금막에 접촉하는 산화물 도전막을 구비하는 적층 구조를 포함하고, 이들의 접촉 계면에 산화 알루미늄을 주성분으로 하는 층이 개재되는 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극이며, Al-Ge계 합금막은, Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유함과 함께, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 접촉 계면에는, Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물이 형성되어 있고, Al-Ge계 합금막에 있어서의, 산화물 도전막측의 표면으로부터 50nm 이내의 평균 Ge 농도가, Al-Ge계 합금막 중의 평균 Ge 농도의 2배 이상이고, 또한, Ge 함유 석출물의 평균 직경이 0.1 μ m 이상이다.

(52) CPC특허분류

H01L 51/56 (2013.01)

H01L 2251/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

Al-Ge계 합금막과, 상기 Al-Ge계 합금막에 접촉하는 산화물 도전막을 구비하는 적층 구조를 포함하고, 상기 Al-Ge계 합금막과 상기 산화물 도전막의 접촉 계면에 산화 알루미늄을 주성분으로 하는 층이 개재되는 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극이며,

상기 Al-Ge계 합금막은, Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유함과 함께,

상기 Al-Ge계 합금막과 상기 산화물 도전막의 접촉 계면에는, Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물이 형성되어 있고,

상기 Al-Ge계 합금막에 있어서의, 상기 산화물 도전막측의 표면으로부터 50nm까지의 평균 Ge 농도가, 상기 Al-Ge계 합금막 중의 평균 Ge 농도의 2배 이상이고, 또한, 상기 Ge 함유 석출물의 평균 직경이 0.1 μ m 이상인 것을 특징으로 하는

유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Al-Ge계 합금막은, Cu: 0.05 내지 2.0원자%를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 반사 애노드 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Al-Ge계 합금막은, 희토류 원소: 0.2 내지 0.5원자%를 더 함유하는 것을 특징으로 하는 반사 애노드 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 Al-Ge계 합금막이, 박막 트랜지스터의 소스·드레인 전극에 전기적으로 접속되어 있는 것을 특징으로 하는 반사 애노드 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Al-Ge계 합금막이 스퍼터링법 또는 진공 증착법으로 형성되는 것을 특징으로 하는 반사 애노드 전극.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 반사 애노드 전극을 구비한 박막 트랜지스터 기관.

청구항 7

제6항에 기재된 박막 트랜지스터 기관을 구비한 유기 EL 디스플레이.

청구항 8

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 기재된 상기 Al-Ge계 합금막을 형성하기 위한 스퍼터링 타겟이며,

Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유하거나; 또는, Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유하고, 또한,

Cu: 0.05 내지 2.0원자% 및 희토류 원소: 0.2 내지 0.5원자% 중

적어도 한쪽을 함유하는 것을 특징으로 하는 스퍼터링 타겟.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 유기 EL 디스플레이(특히, 톱 에미션형)에 있어서 사용되는 반사 애노드 전극, 박막 트랜지스터 기판, 유기 EL 디스플레이 및 스퍼터링 타겟에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 자발광형의 플랫 패널 디스플레이의 하나인 유기 EL(유기 일렉트로루미네선스; Organic Electro-Luminescence) 디스플레이는, 유리판 등의 기판 상에 유기 EL 소자를 매트릭스형으로 배열하여 형성한 전 고체형의 플랫 패널 디스플레이이다. 유기 EL 디스플레이에서는, 양극(애노드)과 음극(캐소드)이 스트라이프형으로 형성되어 있고, 그들이 교차하는 부분이 화소(유기 EL 소자)에 해당된다. 이 유기 EL 소자에 외부로부터 수 V의 전압을 인가하여 전류를 흐르게 함으로써, 유기 분자를 여기 상태로 밀어올리고, 그것이 원래의 기저 상태(안정 상태)로 복귀될 때 그의 여분의 에너지를 빛으로서 방출한다. 이 발광 색은 유기 재료에 고유한 것이다.

[0003] 유기 EL 소자는, 자기 발광형 및 전류 구동형의 소자이지만, 그의 구동 방식에는 패시브형과 액티브형이 있다. 패시브형은 구조가 간단하지만, 풀컬러화가 곤란하다. 한편, 액티브형은 대형화가 가능하고, 풀컬러화에도 적합하지만, 액티브형에는 박막 트랜지스터(TFT; Thin Film Transistor) 기판이 필요하다. 또한, 이 TFT 기판에는 저온 다결정 Si(p-Si) 혹은 아몰퍼스 Si(a-Si) 등의 TFT가 사용되고 있다.

[0004] 이 액티브형의 유기 EL 디스플레이의 경우, 복수의 TFT나 배선이 장애가 되어, 유기 EL 화소에 사용할 수 있는 면적이 작아진다. 구동 회로가 복잡해져 TFT가 증가되면, 그 영향은 더욱 커진다. 최근에는, 유리 기판으로부터 빛을 추출하는 것이 아닌, 상면측으로부터 빛을 추출하는 구조(톱 에미션)로 함으로써, 개구율을 개선하는 방법이 주목되고 있다.

[0005] 톱 에미션에서는, 하면의 양극(애노드)에는 정공 주입이 우수한 ITO(산화 인듐 주석; Indium Tin Oxide)가 사용된다. 또한, 상면의 음극(캐소드)에도 투명 도전막을 사용할 필요가 있지만, ITO는, 일함수가 커서 전자 주입에는 적합하지 않다. 또한 ITO는, 스퍼터법이나 이온빔 증착법으로 성막하기 때문에, 성막 시의 플라스마 이온이나 전자 2차 전자가 전자 수송층(유기 EL 소자를 구성하는 유기 재료)에 대미지를 줄 것이 염려된다. 그 때문에 얇은 Mg층이나 구리 프탈로시아닌층을 전자 수송층 상에 형성함으로써, 대미지의 회피와 전자 주입 개선이 행해진다.

[0006] 이러한 액티브 매트릭스형의 톱 에미션 유기 EL 디스플레이에서 사용되는 애노드 전극은, 유기 EL 소자로부터 방사된 빛을 반사한다는 목적을 겸해, ITO나 IZO(산화 인듐 아연; Indium Zinc Oxide)로 대표되는 투명 산화물 도전막과 반사막의 적층 구조로 된다(반사 애노드 전극). 이 반사 애노드 전극에서 사용되는 반사막은, 몰리브덴(Mo), 크롬(Cr), 알루미늄(Al)이나 은(Ag) 등의 반사성 금속막인 것이 많다. 예를 들어, 이미 양산되고 있는 톱 에미션 방식의 유기 EL 디스플레이에 있어서의 반사 애노드 전극에는, ITO와 Ag 합금막의 적층 구조가 채용되고 있다.

[0007] 반사율을 고려하면, Ag 또는 Ag를 주체로서 포함하는 Ag기 합금은 반사율이 높기 때문에, 유용하다. 또한, Ag기 합금은, 내식성이 떨어진다는 특유의 과제를 안고 있지만, 그 위에 적층되는 ITO막으로 당해 Ag기 합금막을 피복함으로써, 상기 과제를 해소할 수 있다. 그러나, Ag는 재료 비용이 높은 데다가, 성막에 필요한 스퍼터링 타겟의 대형화가 어렵다는 문제가 있기 때문에, Ag기 합금막을, 대형 텔레비전용으로 액티브 매트릭스형의 톱 에미션 유기 EL 디스플레이 반사막에 적용하는 것은 곤란하다.

[0008] 한편, 반사율만을 고려하면, Al도 반사막으로서 양호하다. 예를 들어 특허문헌 1에는, 반사막으로서 Al막 또는 Al-Nd막이 개시되어 있고, Al-Nd막은 반사율이 우수하여 바람직하다는 취지가 기재되어 있다.

[0009] 그러나, Al 반사막을 ITO나 IZO 등의 산화물 도전막과 직접 접촉시킨 경우는, 접촉 저항(콘택트 저항)이 높아, 유기 EL 소자로의 정공 주입에 충분한 전류를 공급할 수 없다. 그것을 피하기 위해서, 반사막에, Al이 아닌 Mo나 Cr같은 고용점 금속을 채용하거나, Al 반사막과 산화물 도전막의 사이에 Mo나 Cr같은 고용점 금속을 배리어 메탈로서 마련하면, 반사율이 대폭으로 열화되고, 디스플레이 특성인 발광 휘도의 저하를 초래해 버린다.

[0010] 그래서 특허문헌 2에서는, 배리어 메탈을 생략할 수 있는 반사 전극(반사막)으로서, Ni를 0.1 내지 2원자% 함유하는 Al-Ni 합금막이 제안되고 있다. 이에 따르면, 순Al과 같은 정도의 높은 반사율을 가지고, 또한, Al 반

사막을 ITO나 IZO 등의 산화물 도전막과 직접 접촉시켜도 낮은 접촉 저항을 실현할 수 있다.

- [0011] 또한 특허문헌 2와 마찬가지로, 배리어 메탈을 생략할 수 있는 반사 전극(반사막)으로서, 특허문헌 3에서는, Ag를 0.1 내지 6원자% 함유하는 Al-Ag 합금막이 제안되고 있다. 혹은, 특허문헌 4에서는, Ge를 0.05 내지 0.5원자% 함유하고, Gd 및/또는 La를 합계로 0.05 내지 0.45원자% 함유하는 Al-Ge-(Gd, La) 합금막이 제안되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0012] (특허문헌 0001) 일본 특허 공개 제2005-259695호 공보
(특허문헌 0002) 일본 특허 공개 제2008-122941호 공보
(특허문헌 0003) 일본 특허 공개 제2011-108459호 공보
(특허문헌 0004) 일본 특허 공개 제2008-160058호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 그런데, 튜브 에미션형의 유기 EL 디스플레이에 있어서, 애노드 전극으로서 Al 합금을 사용한 경우, 산소 존재 분위기 하에서 불가피적으로 Al 합금 표면에 생성되는 절연성 산화막(산화 알루미늄을 주성분으로 하는 층)이 원인으로, 전류가 흐르기 어려워진다는 문제가 있다. 이 경우, 소정값 이상의 전류를 흘리고자 하면, 전류를 흘리는 데 필요한 전압값이 높아지기 때문에, 동일한 발광 강도를 유지하는 경우, 소비 전력이 높아져 버린다는 문제가 있다.
- [0014] 또한, 애노드 전극에 요구되는 특성으로서, 애노드 전극을 구성하는 Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률이 낮다는 것을 들 수 있다.
- [0015] 본 발명은, 상기 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 그 목적은, Al 합금 반사막을 ITO나 IZO 등의 산화물 도전막과 직접 접촉시켜도, Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률을 낮게 억제하면서, 낮은 접촉 저항과 높은 반사율을 확보할 수 있는, 신규의 Al 합금 반사막을 구비한 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 상기 과제를 해결하는 본 발명에 관한 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극은, Al-Ge계 합금막과, 상기 Al-Ge계 합금막에 접촉하는 산화물 도전막을 구비하는 적층 구조를 포함하고, 상기 Al-Ge계 합금막과 상기 산화물 도전막의 접촉 계면에 산화 알루미늄을 주성분으로 하는 층이 개재되는 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극이며, 상기 Al-Ge계 합금막은, Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유함과 함께, 상기 Al-Ge계 합금막과 상기 산화물 도전막의 접촉 계면에는, Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물이 형성되어 있고, 상기 Al-Ge계 합금막에 있어서의, 상기 산화물 도전막측의 표면으로부터 50nm 이내의 평균 Ge 농도가, 상기 Al-Ge계 합금막 중의 평균 Ge 농도의 2배 이상이고, 또한, 상기 Ge 함유 석출물의 평균 직경이 0.1 μ m 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서, 상기 Al-Ge계 합금막은, Cu: 0.05 내지 2.0원자%를 더 함유한다.
- [0018] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서, 상기 Al-Ge계 합금막은, 희토류 원소: 0.2 내지 0.5원자%를 더 함유한다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서, 상기 산화물 도전막의 막 두께가 5 내지 30nm이다.
- [0020] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서, 상기 Al-Ge계 합금막이 스퍼터링법 또는 진공 증착법으로 형성된다.
- [0021] 본 발명의 바람직한 실시 형태에 있어서, 상기 Al-Ge계 합금막이, 박막 트랜지스터의 소스·드레인 전극에 전기적으로 접속되어 있다.

[0022] 또한 본 발명에는, 상기 중 어느 반사 애노드 전극을 구비한 박막 트랜지스터 기판이나, 당해 박막 트랜지스터를 구비한 유기 EL 디스플레이도 포함된다.

[0023] 또한 본 발명에는, 상기 중 어느 하나에 기재된 Al-Ge계 합금막을 형성하기 위한 스퍼터링 타겟이며, Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유하거나; 또는, Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유하고, 또한, Cu: 0.05 내지 2.0원자% 및 희토류 원소: 0.2 내지 0.5원자% 중 적어도 한쪽을 함유하는 스퍼터링 타겟도 포함된다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 관한 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극에 따르면, 반사막으로서 소정량의 Ge를 함유하는 Al-Ge계 합금막을 사용함과 함께, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 접촉 계면에는 Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물이 형성되어 있고, 또한, Al-Ge계 합금막에 있어서의, 산화물 도전막측의 표면으로부터 50nm 이내의 평균 Ge 농도 및 Ge 함유 석출물의 평균 직경이 소정의 요건을 만족하기 때문에, ITO나 IZO 등의 산화물 도전막과 직접 접촉시켜도, Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률을 낮게 억제하면서, 낮은 접촉 저항과 높은 반사율을 확보할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 관한 반사 애노드 전극을 사용하면, 유기 발광층에 효율적으로 전류를 흐르게 할 수 있고, 또한 유기 발광층으로부터 방사된 빛을 반사막으로 효율적으로 반사할 수 있으므로, 발광 휘도가 우수한 유기 EL 디스플레이를 실현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은, 본 발명의 실시 형태에 관한 반사 애노드 전극을 구비한 유기 EL 디스플레이를 나타내는 개략도이다.

도 2는, Al 합금 반사막과 산화물 도전막의 접촉 저항 측정에 사용한 켈빈 패턴을 나타내는 도면이다.

도 3a는, 실시예의 시험 No.6에 관한 반사 애노드 전극의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다(도전이 확보된 예: 옉).
 도 3b는, 실시예의 시험 No.2에 관한 반사 애노드 전극의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프이다(도전이 확보되지 못한 예: 비옉).
 도 4a는, 산화물 도전막(투명 도전막)을 구성하는 ITO막과, Al-0.6 Ni-0.5 Cu-0.35 La-1.0 Ge(단위: 원자%) 합금막의 접촉 계면에 형성된 Ge 농화층의 예(실시예의 시험 No.6)를 나타내는 단면 TEM 사진이다.
 도 4b는, 실시예의 시험 No.6의 EDX 반정량 결과를 나타내는 도면이다(포인트는, 도 4a의 TEM 사진 중의 각 포인트를 나타낸다).
 도 5a는, 도 4a 중, 포인트 1-1의 화학 조성을 EDX 분석한 결과를 나타내는 도면이다.
 도 5b는, 도 4a 중, 포인트 1-2의 화학 조성을 EDX 분석한 결과를 나타내는 도면이다.
 도 5c는, 도 4a 중, 포인트 1-3의 화학 조성을 EDX 분석한 결과를 나타내는 도면이다.
 도 5d는, 도 4a 중, 포인트 1-4의 화학 조성을 EDX 분석한 결과를 나타내는 도면이다.
 도 5e는, 도 4a 중, 포인트 1-5의 화학 조성을 EDX 분석한 결과를 나타내는 도면이다.
 도 6은, XPS 분석에 의해, 실시예의 시험 No.6에 있어서의 산화물 도전막으로부터 Al 합금 반사막까지의 깊이 방향의 조성 분석을 행한 결과를 나타내는 도면이다. 또한, 도면 중의 횡축은 스퍼터 깊이(nm)를 나타내고, 종축은 원자 농도(원자%)를 나타낸다.
 도 7은, 실시예의 시험 No.6에 있어서의, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 접촉 계면에 형성된 Ge 함유 석출물을 나타내는 평면 SEM 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하, 본 발명을 실시하기 위한 형태(본 실시 형태)에 대해서, 상세하게 설명한다. 또한, 본 발명은, 이하에 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니고, 본 발명의 요지를 벗어나지 않는 범위에 있어서, 임의로 변경하여 실시할 수 있다.

- [0028] (유기 EL 디스플레이)
- [0029] 먼저, 도 1을 사용하여, 본 실시 형태의 반사 애노드 전극을 사용한 유기 EL 디스플레이의 개략을 설명한다. 이하에서는, 본 실시 형태에 사용되는 Al-Ge 합금, Al-Ge-Cu 합금, Al-Ge-X 합금, Al-Ge-Cu-X 합금(단, X는, Ni 또는 희토류 원소)을 통합하여 「Al-Ge계 합금」으로 대표시키는 경우가 있다.
- [0030] 기관(1) 상에 TFT(2) 및 패시베이션막(3)이 형성되고, 또한 그 위에 평탄화층(4)이 형성된다. TFT(2) 상에는 콘택트 홀(5)이 형성되고, 콘택트 홀(5)을 통해 TFT(2)의 소스·드레인 전극(미도시)과 Al-Ge계 합금막(6)이 전기적으로 접속되어 있다.
- [0031] Al-Ge계 합금막은, 바람직하게는 스퍼터법에 의해 성막하는 것이 바람직하다. 스퍼터법의 바람직한 성막 조건은 이하와 같다.
- [0032] 기관 온도: 25℃ 이상, 200℃ 이하(보다 바람직하게는 150℃ 이하)
- [0033] Al-Ge계 합금막의 막 두께: 50nm 이상(보다 바람직하게는 100nm 이상), 300nm 이하(보다 바람직하게는 200nm 이하)
- [0034] Al-Ge계 합금막(6)의 바로 위에 산화물 도전막(7)이 형성된다. Al-Ge계 합금막(6) 및 산화물 도전막(7)은, 유기 EL 소자의 반사 전극으로서 작용하고, 또한, TFT(2)의 소스·드레인 전극에 전기적으로 접속되어 있고, 애노드 전극으로서 작용한다. 따라서, Al-Ge계 합금막(6) 및 산화물 도전막(7)이, 본 실시 형태의 반사 애노드 전극을 구성한다.
- [0035] 산화물 도전막은, 바람직하게는 스퍼터법에 의해 성막하는 것이 바람직하다. 스퍼터법의 바람직한 성막 조건은 이하와 같다.
- [0036] 기관 온도: 25℃ 이상, 150℃ 이하(보다 바람직하게는 100℃ 이하)
- [0037] 산화물 도전막의 막 두께: 5nm 이상(보다 바람직하게는 10nm 이상), 30nm 이하(보다 바람직하게는 20nm 이하)
- [0038] 산화물 도전막(7) 상에 유기 발광층(8)이 형성되고, 또한 그 위에 캐소드 전극(9)이 형성된다. 이러한 유기 EL 디스플레이에서는, 유기 발광층(8)으로부터 방사된 빛이 본 실시 형태의 반사 애노드 전극으로 효율적으로 반사되므로, 우수한 발광 휘도를 실현할 수 있다. 또한, 반사율은 높을수록 좋고, 일반적으로는 75% 이상, 바람직하게는 80% 이상의 반사율이 요구된다.
- [0039] 여기서, 반사막인 Al-Ge계 합금막 상에 산화물 도전막을 직접 접촉시키는 데 있어서는, 이하의 방법이 바람직하게 사용된다.
- [0040] Al-Ge계 합금막→산화물 도전막을 순차 성막한 후에, 진공 또는 불활성 가스(예를 들어 질소) 분위기 하에서, 150℃ 이상의 온도에서 열처리한다. 또한, 본 명세서에서는, 산화물 도전막 형성 후에, 반사 애노드 전극(Al-Ge계 합금막+산화물 도전막)을 열처리하는 것을 「포스트 어닐」이라 칭하는 경우가 있다.
- [0041] 이에 의해, 산화물 도전막의 투명성이 향상되고, 반사율이 향상됨과 함께, 이하에서 상세하게 설명하는 Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물의 형성을 촉진할 수 있다. 즉, 상기 방법을 사용함으로써, 전기 저항률의 저감화 및 반사율의 증가가 기대된다.
- [0042] 또한, Al-Ge계 합금막 상에 산화물 도전막을 직접 접촉시킬 때의 분위기는, 접촉 전의 분위기, 즉, 진공 또는 불활성 가스의 분위기로 유지한 채, 연속하여 성막해도 된다.
- [0043] (반사 애노드 전극)
- [0044] 계속해서, 본 실시 형태의 반사 애노드 전극에 대해서 설명한다. 본 발명자들은, 반사막을 ITO나 IZO 등의 산화물 도전막과 직접 접촉시켜도, Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률을 낮게 억제하면서, 낮은 접촉 저항과 높은 반사율을 확보할 수 있는, 신규의 Al 합금 반사막을 구비한 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극을 제공하기 위해서, 예의 검토해 왔다.
- [0045] 그 결과, Al-Ge계 합금막과, Al-Ge계 합금막에 접촉하는 산화물 도전막을 구비하는 적층 구조를 포함하고, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 접촉 계면에 산화 알루미늄(Al_2O_3)을 주성분으로 하는 층이 개재되는 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극이며, Al-Ge계 합금막은, Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유함과 함께, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 접촉 계면에는, Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물이 형성되어 있고, Al-Ge계 합금막에

있어서, 산화물 도전막층의 표면으로부터 50nm 이내의 평균 Ge 농도가, Al-Ge계 합금막 중의 평균 Ge 농도의 2배 이상이고, 또한, Ge 함유 석출물의 평균 직경이 0.1 μ m 이상인 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극을 사용함으로써, 소기의 목적이 달성되는 것을 알아냈다.

- [0046] 또한, 본 명세서에 있어서 「Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률이 낮다」는 것은, 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률을 측정했을 때, 전기 저항률이 7.0 μ Ω·cm 이하인 것을 의미한다.
- [0047] 또한, 본 명세서에 있어서 「낮은 접촉 저항」이란, 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 접촉 저항을 측정했을 때(한 번이 10 μ m인 정사각형 콘택트 홀), 전압에 대하여 전류가 비례하고, 접촉 저항이 대략 일정한 것(옴)을 의미한다.
- [0048] 또한, 본 명세서에 있어서 「높은 반사율」이란, 후술하는 실시예에 기재된 방법으로 반사율을 측정했을 때, 450nm에서의 반사율이 75% 이상인 것을 의미한다.
- [0049] 상기 Al-Ge계 합금을 사용함으로써 양호한 특성이 얻어지는 이유에 대해서는, 상세하게는 불분명하지만, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 접촉 계면에, Al의 확산을 방지하는 Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물이 형성되고, 이에 의해, Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률을 낮게 억제하면서, 접촉 저항의 상승이나 반사율의 저하가 억제되기 때문일 것으로 추측된다.
- [0050] 여기서, 「Ge 농화층」이란, Al-Ge계 합금막 중의 평균 Ge 농도보다도 높은 평균 Ge 농도를 갖는 영역을 의미한다. 또한, 「Ge 함유 석출물」이란, Ge의 일부 또는 전부가 석출된 석출물을 의미하고, 예를 들어 Al과 Ge의 금속간 화합물 등을 들 수 있다.
- [0051] 여기서, 상기 Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 접촉 계면에는, 산화 알루미늄을 주성분으로 하는 층(절연물층)이 개재되어 있다. Al은 매우 산화되기 쉽다는 점에서, 분위기 중의 산소와 결합하여 Al-Ge계 합금막 표면에 산화 알루미늄이 형성되기 쉽고, 또한, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막을 접촉시킨 경우에는, 산화물 도전막으로부터 Al이 산소를 빼앗아, 그의 계면에 산화 알루미늄이 형성되기 쉽다. 이 산화 알루미늄을 주성분으로 하는 층은 절연성이기 때문에, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 콘택트 저항의 상승을 초래하는 것이지만, 본 실시 형태에서는, 이 밖에, 도전성을 갖는 Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물도 형성되기 때문에, 이 Ge 농화층이나 Ge 함유 석출물을 통해서 대부분의 콘택트 전류가 흐르게 된다. 그 결과, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막은 전기적으로 도통하게 되어, 접촉 저항의 상승이 억제된다. 또한, 주성분이란 가장 많은 성분을 말하고, 통상 함유량으로서 70질량% 이상이고, 90질량% 이상이 바람직하고, 99질량% 이상이 더욱 바람직하다.
- [0052] 상기 접촉 저항의 상승을 효과적으로 억제하기 위해서는, Al-Ge계 합금막에 있어서, 산화물 도전막층의 표면으로부터 50nm 이내의 평균 Ge 농도는, Al-Ge계 합금막 중(Al-Ge계 합금막의 표면으로부터 50nm를 초과하는 부분)의 평균 Ge 농도의 2배 이상인 것이 바람직하고, 2.5배 이상인 것이 보다 바람직하고, 3배 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0053] 또한 마찬가지로, 상기 접촉 저항의 상승을 효과적으로 억제하기 위해서는, Ge 함유 석출물의 평균 직경이 0.1 μ m 이상인 것이 바람직하고, 0.15 μ m 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.2 μ m 이상인 것이 더욱 바람직하다.
- [0054] Ge 농화층의 두께는, 5nm 이상 100nm 이하인 것이 바람직하고, 10nm 이상 80nm 이하인 것이 보다 바람직하다.
- [0055] 상기 Ge 농화층 중의 두께, Al-Ge계 합금막의 표면으로부터의 깊이 및 Ge 함유 석출물의 평균 직경은, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 접촉 계면의 단면 TEM(배율: 300,000배)이나 평면 SEM(배율: 30,000배) 등을 행하여 측정할 수 있다. 또한, 「Al-Ge계 합금막의 표면으로부터 50nm 이내의 평균 Ge 농도」나 「Al-Ge계 합금막 중의 평균 Ge 농도」는, 상기 단면 TEM 관찰 시료를 사용하여, EDX(Energy Dispersive X-ray, KEVEV사제 시그마)에 의한 화학 조성 분석을 행함으로써 측정할 수 있다. TEM 관찰은, 히다치 세이사꾸쇼제 「FE-TEM HF-2000」을 사용하여 측정할 수 있다.
- [0056] 상기 Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물은, 성막 시나 열처리 공정 등에 있어서, 실온에서 Ge의 고용 한도가 거의 0인 Al-Ge계 합금의 Ge가 알루미늄 입계에 석출되거나, 그의 일부가 알루미늄 표면에 확산 농축되거나 하여 형성된다고 생각된다.
- [0057] 예를 들어, 상기 Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물은 상술한 바와 같이, Al-Ge계 합금막→산화물 도전막을 순차 성막한 후에, 진공 또는 불활성 가스(예를 들어 질소) 분위기 하에서, 150℃ 이상의 온도에서 열처리를 행하거나

했을 때(포스트 어닐) 등에 형성된다.

- [0058] 전술한 Ge 농화층이나 Ge 함유 석출물에 의한, 접촉 저항의 저감화 작용을 효과적으로 발휘시키기 위해서는, Al-Ge계 합금막 중의 Ge 함유량은 0.1원자% 이상인 것이 필요하다. Ge 함유량이 0.1원자% 미만이면, 산화물 도전막과의 콘택트 저항을 저감시킬 정도의 Ge 농화층이나 Ge 함유 석출물이 충분히 얻어지지 않아, 상기 작용이 유효하게 발휘되지 않기 때문이다.
- [0059] 한편, Ge 농화층이나 Ge 함유 석출물에 의한, 반사율의 향상 작용을 효과적으로 발휘시키기 위해서는, Al-Ge계 합금막 중의 Ge 함유량은 2.5원자% 이하인 것이 필요하다. Ge 함유량이 2.5원자%를 초과하는 경우에는, Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률을 낮게 억제할 수 없어지기 때문이다. 또한, Ge 농화층이나 Ge 함유 석출물이 과잉으로 형성됨으로써 반사율이 저하되어, 상기 작용이 유효하게 발휘되지 않을 우려가 있기 때문이다. 또한, 열처리 후에 표면에 볼록부(hillock)가 생성되어버려, 소자의 단락의 원인이 되기 때문이다.
- [0060] 상기 Ge 함유량은, 바람직하게는 0.15원자% 이상, 보다 바람직하게는 0.20원자% 이상이고, 바람직하게는 1.5원자% 이하, 보다 바람직하게는 1.0원자% 이하이다. 또한, 본 실시 형태의 Al-Ge계 합금막은, Ge를 포함하고, 잔부: Al 및 불가피적 불순물이다. 불순물 원소로서, 구체적으로는, 산소, 질소, 탄소 또는 철 등을 들 수 있다. 이들 원소는, 각각 0.01원자% 이하로 규제된다. 또한, 이들 원소는, 이 범위 내라면, 불가피 불순물로서 함유되는 경우뿐만 아니라, 적극적으로 첨가된 경우라도, 본 실시 형태의 효과를 방해하지 않는다.
- [0061] 상기 Al-Ge계 합금막은, 추가로, Cu를 0.05 내지 2.0원자% 함유해도 된다. Cu를 소정량 함유함으로써, Cu 및 Ge의 석출물이 형성되는데, 이 석출물 위의 산화물층은, Al 상에 형성되는 산화물층에 비해 도전성이 높기 때문에, 반사율의 저하를 억제하면서, 콘택트 저항을 저감시킬 수 있다. Cu 함유량이 0.05원자% 미만이면, 상기 석출물의 양이 충분하지 않아, 상기 작용이 유효하게 발휘되지 않고, 또한, Cu 함유량이 2.0원자%를 초과하는 경우에는, 상기 석출물이 과잉으로 형성됨으로써 반사율이 저하되어, 상기 작용이 유효하게 발휘되지 않는다.
- [0062] 또한, 상기 Al-Ge계 합금막은, 또한, Ni 및 희토류 원소(La, Nd 등)로 이루어지는 군(이하, X군이라 칭하는 경우가 있다.)으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 합계로 0.1 내지 2.0원자% 함유해도 되고, 이에 의해, Al-Ge계 합금막의 내열성이 향상되어 힐록의 생성도 유효하게 방지될 뿐만 아니라, 알칼리 용액에 대한 내식성도 향상된다. X군에 속하는 원소는, 단독으로 첨가해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0063] X군에 속하는 원소의 함유량(단독인 경우는 단독의 함유량이고, 2종 이상을 병용하는 경우는 합계량이다.)이 0.1원자% 미만인 경우, 내열성 향상 작용 및 내알칼리 부식성 향상 작용의 양쪽을, 유효하게 발휘할 수 없다. 이들 특성을 향상시킨다는 관점만으로 보면, X군에 속하는 원소의 함유량은 많을수록 좋지만, 그 양이 2원자%를 초과하면, Al-Ge계 합금막 자체의 전기 저항률이 상승되어버린다. 그래서, X군에 속하는 원소의 함유량은, 바람직하게는 0.1원자% 이상(보다 바람직하게는 0.2원자% 이상)이고, 바람직하게는 2원자% 이하(보다 바람직하게는 0.8원자% 이하)이다. 또한, X군에 속하는 원소로서 희토류 원소(특히, La)를 사용하는 경우에는, 희토류 원소의 함유량은, 0.2 내지 0.5원자%인 것이 바람직하다.
- [0064] 또한, X군에 속하는 원소에 의한 상기 작용을 유효하게 발휘시키기 위해서는, 당해 원소의 합계량이 1원자% 이상일 때, 상기 원소는 석출물로서 존재하고 있는 것이 바람직하다.
- [0065] 본 실시 형태에 사용되는 산화물 도전막은 특별히 한정되지 않고, 산화 인듐 주석(ITO), 산화 인듐 아연(IZO) 등의 통상 사용되는 것을 들 수 있지만, 바람직하게는 산화 인듐 주석이다.
- [0066] 상기 산화물 도전막의 바람직한 막 두께는, 5 내지 30nm이다. 상기 산화물 도전막의 막 두께가 5nm 미만이면, ITO막에 핀 홀이 발생하여, 다크 스폿의 원인이 되는 경우가 있고, 한편, 상기 산화물 도전막의 막 두께가 30nm를 초과하면, 반사율이 저하된다. 상기 산화물 도전막의 보다 바람직한 막 두께는, 5nm 이상 20nm 이하이다.
- [0067] 본 실시 형태의 유기 EL 디스플레이용 반사 애노드 전극은, 낮은 접촉 저항 및 우수한 반사율에 더하여, 산화물 투명 도전막과의 적층 구조로 했을 때의 상층 산화물 투명 도전막의 일함수도, 범용의 Ag기 합금을 사용했을 때와 동일 정도로 제어되고, 바람직하게는 내알칼리 부식성 및 내열성도 우수하기 때문에, 이것을 박막 트랜지스터 기판, 나아가 표시 디바이스(특히, 유기 EL 디스플레이)에 적용하는 것이 바람직하다.
- [0068] (스퍼터링 타깃)
- [0069] 상기 Al-Ge계 합금막은, 스퍼터링법 또는 진공 증착법으로 형성하는 것이 바람직하고, 특히, 스퍼터링법으로 스퍼터링 타깃(이하 「타깃」이라고 하는 경우가 있다)을 사용하여 형성하는 것이 보다 바람직하다. 스퍼터링법에 의하면, 이온 플레이팅법이나 전자 빔 증착법으로 형성된 박막보다도, 성분이나 막 두께의 막 면 내 균일성

이 우수한 박막을 용이하게 형성할 수 있기 때문이다.

- [0070] 상기 스퍼터링법으로 상기 Al-Ge계 합금막을 형성하기 위해서는, 상기 타깃으로서, 전술한 원소(Ge 및, 바람직하게는 Cu, 혹은 Ni나 희토류 원소(La, Nd 등)와 같은 X군의 원소)를 포함하는 것으로서, 원하는 Al-Ge계 합금막과 동일한 조성의 Al 합금 스퍼터링 타깃을 사용하면, 조성 어긋남의 우려가 없어, 원하는 성분 조성의 Al-Ge계 합금막을 형성할 수 있으므로 좋다.
- [0071] 따라서, 본 실시 형태에는, 전술한 Al-Ge계 합금막과 동일한 조성의 스퍼터링 타깃도 본 실시 형태의 범위 내에 포함된다. 상세하게는, 상기 타깃은, Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유하거나; 또는, Ge를 0.1 내지 2.5원자% 함유하고, 또한, Cu: 0.05 내지 2.0원자% 및 희토류 원소: 0.2 내지 0.5원자% 중 적어도 한쪽을 함유하고, 잔부 Al 및 불가피 불순물이다.
- [0072] 상기 타깃의 형상은, 스퍼터링 장치의 형상이나 구조에 따라 임의의 형상(각형 플레이트형, 원형 플레이트형, 도넛 플레이트형 등)으로 가공한 것이 포함된다.
- [0073] 상기 타깃의 제조 방법으로서, 용해 주조법이나 분말 소결법, 스프레이 포밍법으로, Al-Ge계 합금을 포함하는 잉곳을 제조하여 얻는 방법이나, Al-Ge계 합금을 포함하는 프리폼(최종적인 치밀체를 얻기 전의 중간체)을 제조한 후, 해당 프리폼을 치밀화 수단에 의해 치밀화하여 얻어지는 방법을 들 수 있다.
- [0074] [실시예]
- [0075] 이하에, 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하지만, 본 발명은, 이들 실시예로 한정되는 것은 아니며, 그 취지에 적합할 수 있는 범위에서 변경을 가해서 실시하는 것도 가능하고, 그들은 모두 본 발명의 기술적 범위에 포함된다.
- [0076] 본 실시예에서는, 다양한 Al 합금 반사막을 사용하여, 반사율(열처리 후), Al 합금 반사막과 산화물 도전막의 콘택트 저항, Al 합금 반사막의 전기 저항률 및 내열성(hillock의 유무)을 측정하였다.
- [0077] 구체적으로는, 무 알칼리 유리판(판 두께: 0.7mm)을 기판으로 하여, 그 표면에 반사막인 Al-Ge계 합금막(막 두께: 200nm)을 스퍼터법에 의해 제조하였다. Al-Ge계 합금막의 화학 조성은, 표 1에 나타내는 바와 같다. 또한, 성막 조건은, 기판 온도: 25℃, 압력: 0.26MPa로, 전원: 직류, 성막 파워 밀도: 5 내지 20W/cm²로 하였다. 비교를 위하여, 순Al막(막 두께: 약 100nm)을 마찬가지로 스퍼터법에 의해 성막하였다. 반사막의 화학 조성은, ICP(Inductively Coupled Plasma) 발광 분석으로 동정하였다.
- [0078] 상기와 같이 하여 성막한 각 반사막에 대하여, ITO막을 성막하였다. 또한, ITO막의 성막 후에, 질소 분위기 하에서, 250℃에서 60분간의 열처리(포스트 어닐)를 행하였다.
- [0079] 여기서, ITO막의 성막에 있어서는, Al-Ge계 합금막을 성막하고, 일단 대기 개방을 행한 후, 스퍼터법에 의해 막 두께 10nm의 ITO막을 성막하고, 반사 애노드 전극(반사막+산화물 도전막)을 형성하였다. 그의 성막 조건은, 기판 온도: 25℃, 압력: 0.8mTorr, DC 파워: 150W이다.
- [0080] 상기와 같이 제작한 각 반사 애노드 전극에 대해서, (1) 반사율(열처리 후), (2) Al 합금 반사막과 산화물 도전막의 콘택트 저항, (3) Al 합금 반사막의 전기 저항률 및 (4) 내열성(hillock의 유무)을, 이하와 같이 하여 측정하여, 평가하였다.
- [0081] (1) 반사율(열처리 후, 450nm)
- [0082] 반사율은, 니혼코크 가부시키가이샤제의 가시·자외 분광 광도계 「V-570」을 사용하여, 측정 파장: 1000 내지 250nm의 범위에 있어서의 분광 반사율을 측정하였다. 구체적으로는, 기준 미러의 반사광 강도에 대하여, 시료의 반사광 고도를 측정한 값을 「반사율」이라 하였다. 또한, 반사율은, 상기 열처리(포스트 어닐) 후의 것을 측정하였다. 450nm에서의 반사율이 75% 이상인 것을 양호, 75% 미만인 것을 불량이라 평가하였다.
- [0083] (2) Al 합금 반사막과 산화물 도전막의 콘택트 저항
- [0084] 콘택트 저항의 평가에는, 도 2에 나타내는 켈빈 패턴을 사용하였다. 켈빈 패턴은, 상기 Al 합금 반사막을 성막한 후, 계속해서 In-Sn-O(Sn: 10wt%) 박막(ITO막, 막 두께: 10nm)을 적층하고, 배선 패턴을 형성한 후, 그 표면에 패시베이션막인 SiN막(막 두께: 200nm)을 플라즈마 CVD(Chemical Vapor Deposition) 장치에 의해 성막하였다. 성막 조건은, 기판 온도: 280℃, 가스 비율: SiH₄/NH₃/N₂=125/6/185, 압력: 137MPa, RF 파워: 100W이다. SiN막을 패터닝한 후, 또한 그 표면에 Mo막(막 두께: 100nm)을 스퍼터법에 의해 성막하고, 또한 Mo막을 패터닝

함으로써 도 2의 켈빈 패턴을 얻었다.

[0085] 콘택트 저항의 측정법은, 도 2에 나타내는 켈빈 패턴(콘택트 홀 사이즈: 한 변이 $10\mu\text{m}$ 인 정사각형)을 제작하여, 4단자 측정($\text{Al} \setminus \text{ITO-Mo}$ 합금으로 전류를 흘리고, 별도의 단자로 $\text{Al} \setminus \text{ITO-Mo}$ 합금간의 전압 강하를 측정하는 방법)을 행하였다. 구체적으로는, 도 2의 I_1 - I_2 사이에 전류 I 를 흘리고, V_1 - V_2 사이의 전압 V 를 모니터함으로써, 접속부 C의 콘택트 저항 R 을 $[R=(V_1-V_2)/I_2]$ 로서 구하였다. 전압에 대하여 전류가 비례하고, 콘택트 저항이 대략 일정한 것을, 「오믹」으로서 양호(평가: ○)라 하였다. 또한, 전압에 대하여 전류가 비례하지 않은 것을, 「비오믹」으로서 불량(평가: ×)이라 하였다. 또한, 「오믹」이라고 판단한 예로서, 도 3a에 있어서 실시예의 시험 No.6에 관한 반사 애노드 전극의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프를, 또한, 「비오믹」이라고 판단한 예로서, 도 3b에 있어서 실시예의 시험 No.2에 관한 반사 애노드 전극의 전류-전압 특성을 나타내는 그래프를 나타낸다.

[0086] (3) Al 합금 반사막의 전기 저항률

[0087] Al 합금 반사막 자체의 전기 저항률을, 켈빈 패턴을 사용하여 4단자법으로 측정하였다. 전기 저항률이 $7.0\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 것을 양호, $7.0\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 초과인 것을 불량이라 평가하였다.

[0088] (4) 내열성(hillock의 유무)

[0089] 내열성은, 상기 열처리 후의 반사 애노드 전극의 표면을 광학 현미경(배율: 1000배)으로 관찰함으로써 판단하였다. 구체적으로는, 임의의 $140\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ 에어리어 내에 있어서, 직경 $1\mu\text{m}$ 이상의 hillock이 5개 미만인 것을 「hillock 없음」이라고 판단하고, 양호라고 평가하였다. 또한, 마찬가지로의 평가에 의해, hillock이 5개 이상인 것을 「hillock 있음」이라고 판단하고, 불량이라고 평가하였다.

[0090] 이들의 결과를 표 1에 나타낸다.

표 1

시험 No.	반사막의 화학 조성 (*)	$\lambda=450\text{nm}$ 에서의 반사율 (열처리 후) [%]	반사막의 전기 저항률 (열처리 후) [$\mu\Omega$]	회로의 유무 (열처리 후)	콘택트 저항 (오믹 또는 비오믹)	종합 평가
1	순 Al	90.6	3.6	있음	×	×
2	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La	90.9	6.7	없음	×	×
3	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-0.07Ge	89.9	6.9	없음	×	×
4	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-0.25Ge	89.86	5.9	없음	○	○
5	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-0.5Ge	87.83	6.1	없음	○	○
6	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-1.0Ge	86.1	6.2	없음	○	○
7	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-2.4Ge	82.51	6.35	없음	○	○
8	Al-0.6Ni-0.5Cu-0.35La-5.0Ge	79.6	7.6	있음	○	×
9	Al-0.5Ge-0.5La	89.6	6.1	없음	○	○
10	Al-2.0Ge	76.6	4.8	없음	○	○
11	Al-0.2Ge-0.2Cu	89.6	5.5	없음	○	○
12	Al-0.2Ge-0.2La	89.7	6.1	없음	○	○

(※) 화학 조성의 단위: 원자%, 잔부: Al 및 불가피적 불순물

[0091]

[0092] 표 1에 있어서, 시험 No.4 내지 7 및 9 내지 12가 실시예, 시험 No.1 내지 3 및 8이 비교예이다. 본 발명의 요건을 만족하는 Al 합금 반사막을 사용한 각 실시예에서는, 반사율, 콘택트 저항, 전기 저항률 및 내열성의 모든 항목에 있어서, 양호한 결과가 얻어졌기 때문에, 종합 평가로서 양호(평가: ○)라 하였다.

[0093] 한편, 각 비교예에 대해서는, 본 발명에서 규정하는 어느 요건을 만족하지 않는 것이며, 반사막의 전기 저항률 또는 콘택트 저항의 성능을 만족하지 않았기 때문에, 종합 평가로서 불량(평가: ×)이라 하였다. 구체적으로는, 시험 No.1 내지 3에 대해서는 콘택트 저항이 「평가 ×」이고, 시험 No.8에 대해서는 반사막의 전기 저항률이 「불량」이었다.

[0094] 계속해서, 실시예에 대응하는 시험예에 대해서, Al 합금 반사막과 산화물 도전막의 접촉 계면에 Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물이 형성되어 있는 것, 또한, Al 합금 반사막의 표면으로부터 50nm 이내의 평균 Ge 농도 및 Ge 함

유 석출물의 평균 직경이 상술한 요건을 만족하고 있는지 확인을 위해서, 단면 TEM, EDX 분석 등의 각종 분석을 행하였다.

[0095] 예로서, 실시예에 대응하는 시험 No.6에 있어서의, 산화물 도전막(투명 도전막)을 구성하는 ITO막과, Al-0.6 Ni-0.5 Cu-0.35 La-1.0 Ge(단위: 원자%) 합금막(Al 합금 반사막)의 접촉 계면에 형성된 Ge 농화층의 예를 나타내는 단면 TEM 사진(배율: 300,000배)을, 도 4a에 나타낸다. 또한, 도 4a 중의 각 포인트 「1-1」 내지 「1-5」에 있어서의, EDX 반정량 결과(탄소 C는 제외, 각 원소의 농도는 at%)를 도 4b에 나타내고, 각 포인트의 조성을 EDX 분석한 결과를 각각 도 5a 내지 도 5e에 나타낸다(도 5a 내지 도 5e 중의 종축은 counts를, 횡축은 energy를 나타내고 있다).

[0096] 도 4a에 있어서, 산화물 도전막과 Al 합금 반사막의 계면으로부터 깊이 약 50nm까지의 영역이 Ge 농화층이다. 도 4b의 결과에 나타내는 바와 같이, Ge 농화층에 속하는 포인트 1-1 및 포인트 1-2의 Ge 농도는, 각각 2.7at% 및 3.0at%인 데(평균 2.85at%) 비해, Ge 농화층 이외의 영역(산화물 도전막과 Al 합금 반사막의 계면으로부터 깊이 약 50nm보다도 깊은, Al 합금 반사막의 벌크 부분)에 속하는 포인트 1-3 내지 포인트 1-5의 Ge 농도는 0.6 내지 1.0at%(평균 0.8at%)임을 알 수 있다. 이것으로부터, Al 합금 반사막의 표면으로부터 50nm 이내의 평균 Ge 농도가, Al 합금 반사막 중의 평균 Ge 농도의 2배 이상($2.85/0.8 \approx 3.6$ 배)이라는 것이 이해된다.

[0097] 또한, 도 4b의 결과로부터, 산화물 도전막과 Al 합금 반사막의 접촉 계면 근방인 포인트 1-1의 O(산소) 농도는 41.9at%로, 다른 포인트에 있어서의 O 농도에 비해 크다는 것을 알 수 있다. 이것으로부터, Al 합금 반사막과 산화물 도전막의 접촉 계면에, 수 nm 정도의 산화 알루미늄을 주성분으로 하는 층이 존재한다는 것이 시사된다.

[0098] 도 6은, XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석에 의해, 시험 No.6에 있어서의 산화물 도전막으로부터 Al 합금 반사막까지의 깊이 방향의 조성 분석을 행한 결과를 나타내는 도면이다. 또한, 동 도면 중, 횡축은 SiO₂로 환산되는 스퍼터 깊이(nm)를 나타내고, 종축은 원자 농도(원자%)를 나타낸다. 구체적인 측정 방법은 다음과 같다. 먼저, Physical Electronics사제 X선 광전자 분광 장치 Quantera SXM을 사용하여, 최표면의 광역 광전자 스펙트럼에 의한 정성 분석을 실시하였다. 그 후, Ar⁺ 스퍼터에 의해 표면으로부터 깊이 방향으로 에칭하고, 일정 깊이마다 막의 구성 원소와 최표면에서 검출된 원소의 협역 광전자 스펙트럼을 측정하였다. 각 깊이에서 얻어진 협역 광전자 스펙트럼의 면적 강도비와 상대 감도 계수로부터 깊이 방향 조성 분포(원자%)를 산출하였다.

[0099] 측정 조건

[0100] · X선원: Al K α (1486.6eV)

[0101] · X선 출력: 25W

[0102] · X선 빔 직경: 100 μ m

[0103] · 광전자 취출 각: 45°

[0104] · 장치: Quantera SXM

[0105] Ar⁺ 스퍼터 조건

[0106] · 입사 에너지: 1keV

[0107] · 래스터: 2mm $\times$ 2mm

[0108] · 스퍼터 속도: 1.83nm/분(SiO₂ 환산)

[0109] · 스퍼터 깊이는 모두 SiO₂ 환산의 깊이로 한다.

[0110] 도 6에 있어서, 스퍼터 깊이 5nm 정도까지는 In 농도가 높다는 점에서, 산화물 도전막(ITO막)의 영역이라는 것이 시사된다. 그리고, 스퍼터 깊이 5nm 내지 약 15nm에 있어서는, In 농도가 저하되는 한편 Al의 농도가 증가되어, 산화 알루미늄을 주성분으로 하는 층의 영역이라고 생각된다. 또한, 스퍼터 깊이 약 15nm보다 깊은 영역은 Al 합금 반사막이고, 스퍼터 깊이 15nm 내지 20nm에 있어서 Ge 농도가 높게 되어 있다는 점에서, XPS 분석의 결과로부터도 Al 합금 반사막과 산화물 도전막의 접촉 계면에 Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물이 형성되어 있다는 것이 시사된다. 또한, 도 6 중의 스퍼터 깊이는, 산화물 도전막과 Al 합금 반사막의 적층막에 있어서의 막 방

향의 실제 두께와는 상이한 것이며, 이것은 스퍼터 깊이가 SiO_2 환산 깊이인 것과 스퍼터링 크로스 섹션에 유래하는 것이다.

[0111] 도 7은, 시험 No.6에 있어서의, Al-Ge계 합금막과 산화물 도전막의 접촉 계면에 형성된 Ge 함유 석출물을 나타내는 평면 SEM 사진(배율: 30,000배)이다. 또한, 도 7은, 도 4a에 있어서의 포인트 1-1이나 포인트 1-2 근방을 나타내고 있다. 도 7에 나타내는 바와 같이, 파선으로 둘러싸인 영역 내에 직경 $0.1\mu\text{m}$ 이상의 Ge 함유 석출물을 확인할 수 있다.

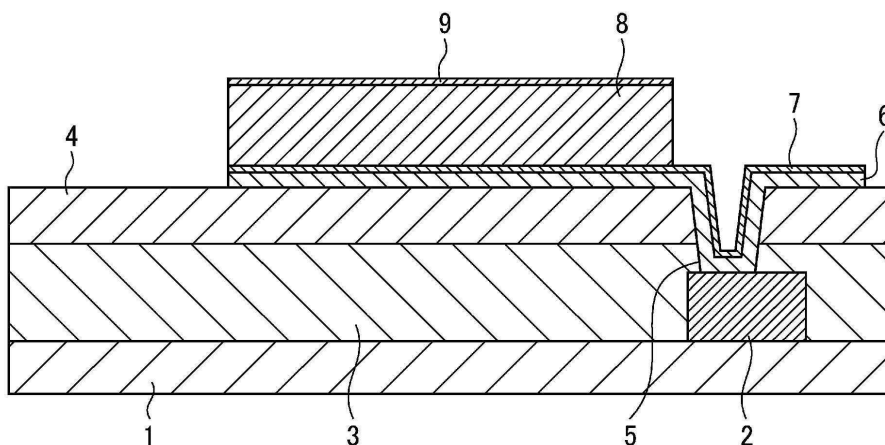
[0112] 이상으로부터, 시험 No.6에 대해서, Al 합금 반사막과 산화물 도전막의 접촉 계면에 Ge 농화층 및 Ge 함유 석출물이 형성되어 있다는 것, 또한, Al 합금 반사막의 표면으로부터 50nm 이내의 평균 Ge 농도 및 해당 Ge 함유 석출물의 평균 직경이 상술한 요건을 만족하고 있다는 것이 확인되었다. 또한, 시험 No.6 이외의 실시예에 있어서도, 시험 No.6의 결과와 마찬가지로, 상기 요건을 만족한다는 것이 확인되었다.

부호의 설명

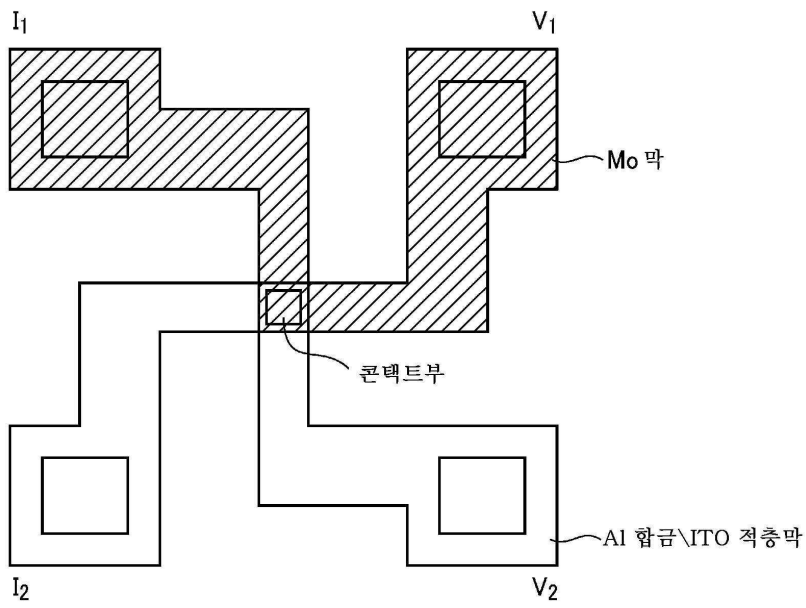
- [0113]
- 1: 기판
 - 2: TFT
 - 3: 패시베이션막
 - 4: 평탄화층
 - 5: 콘택트 홀
 - 6: Al-Ge계 합금막
 - 7: 산화물 도전막
 - 8: 유기 발광층
 - 9: 캐소드 전극

도면

도면1

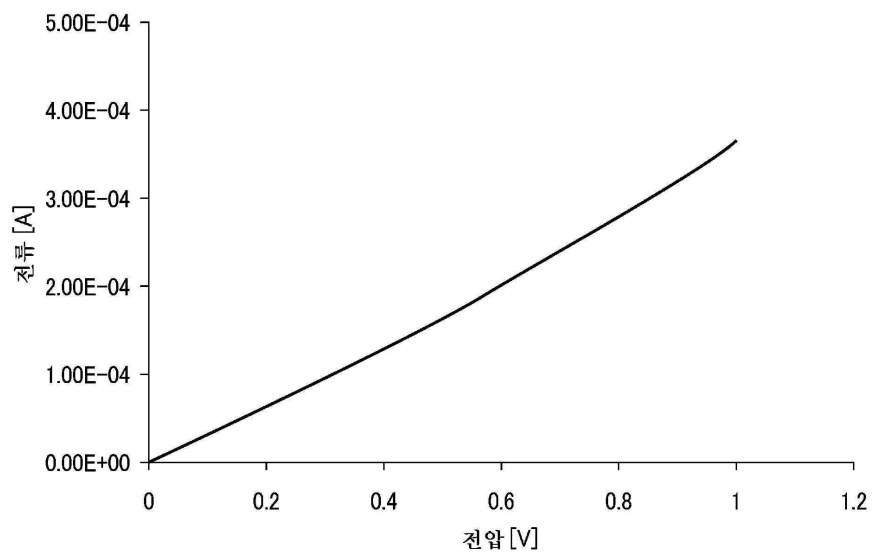


도면2



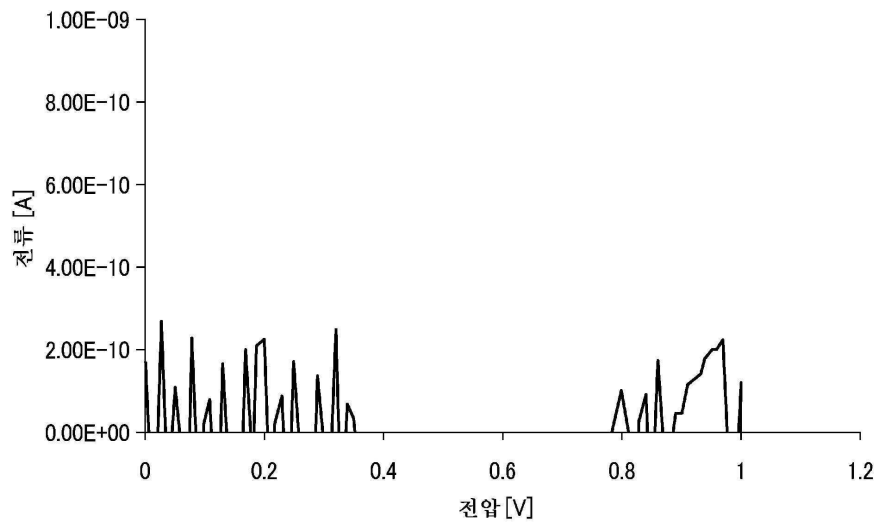
도면3a

시험 No.6 (도전이 확보된 예: 오믹)

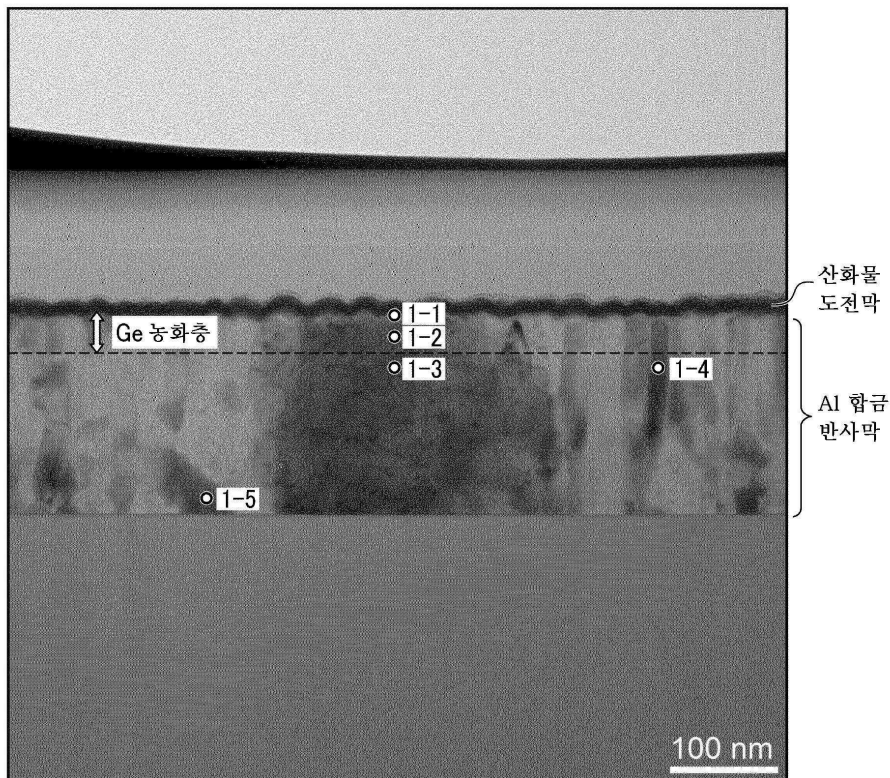


도면3b

시험 No.2 (도전이 확보되지 못한 예: 비오믹)



도면4a

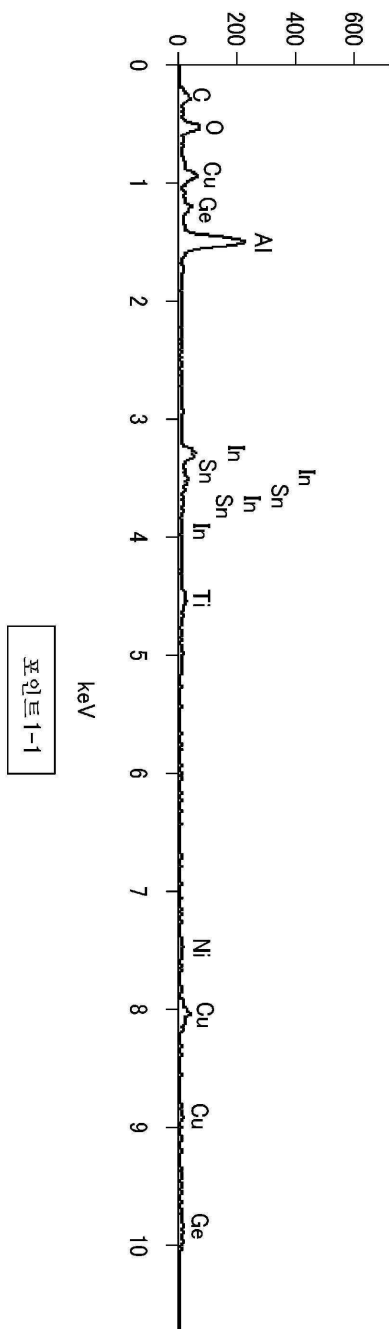


도면4b

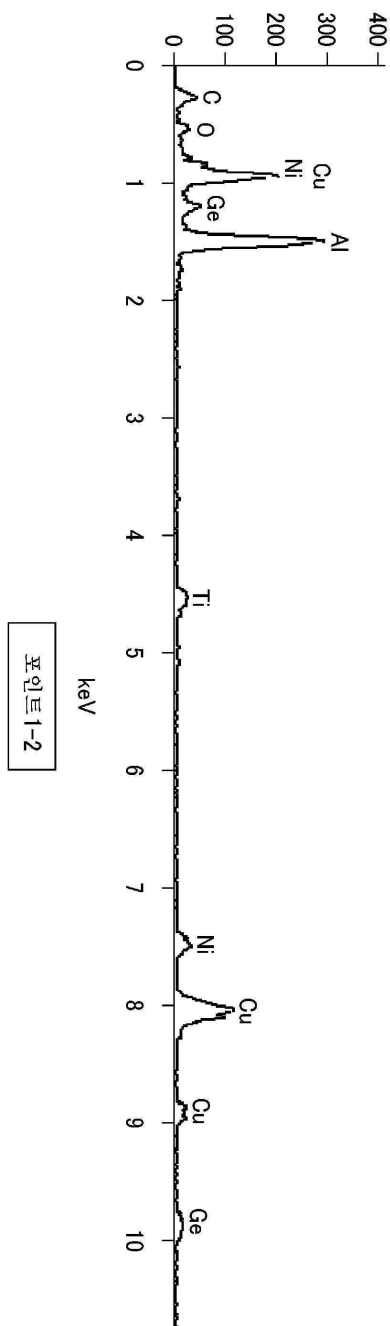
EDX반정량 결과(C 제외, 농도는 at%)

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

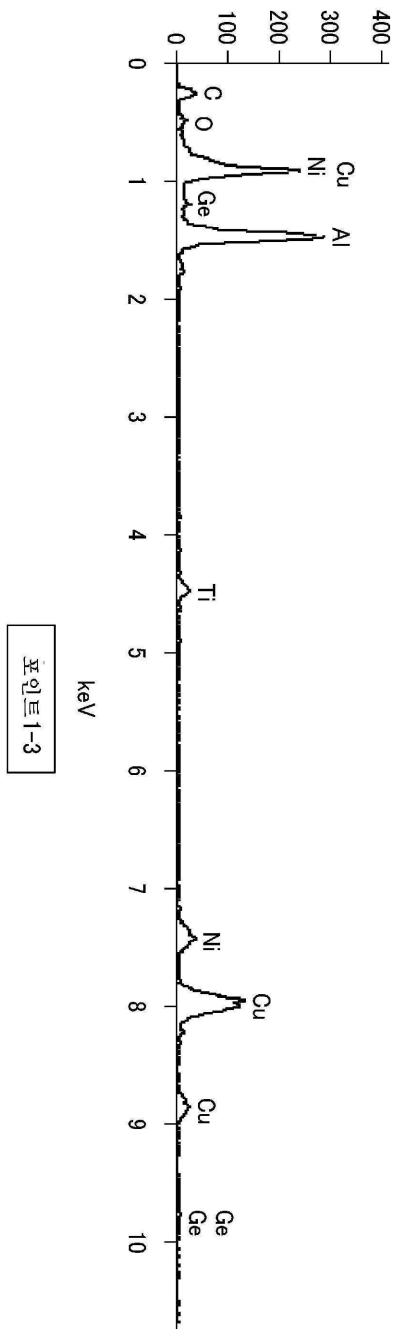
도면5a



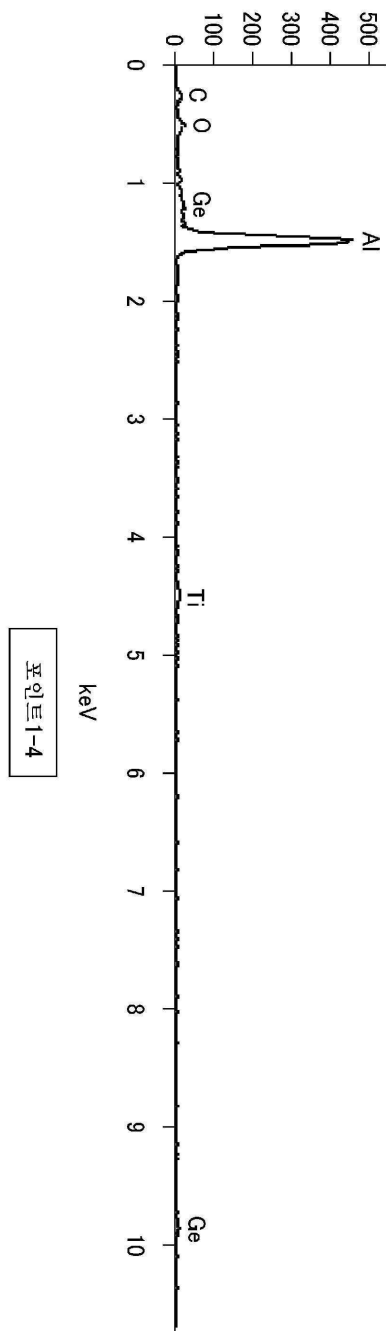
도면5b



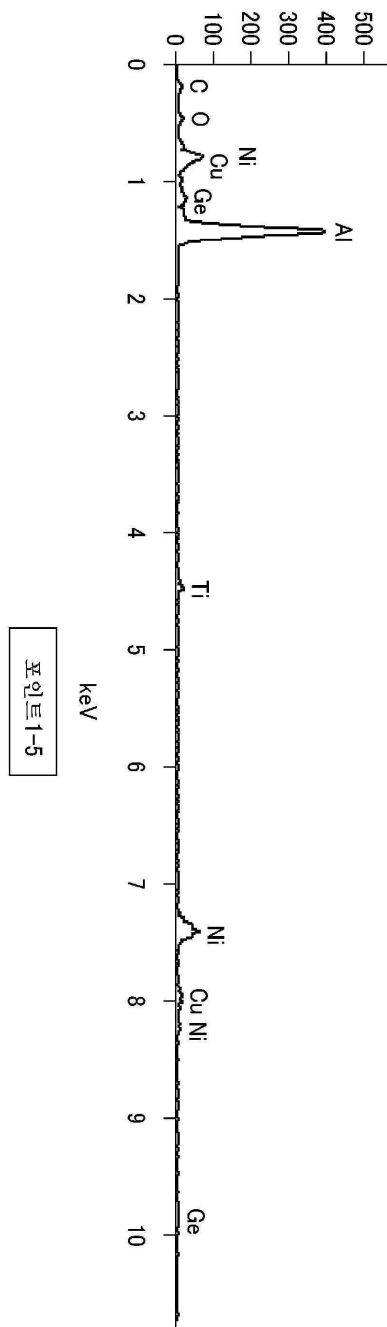
도면5c



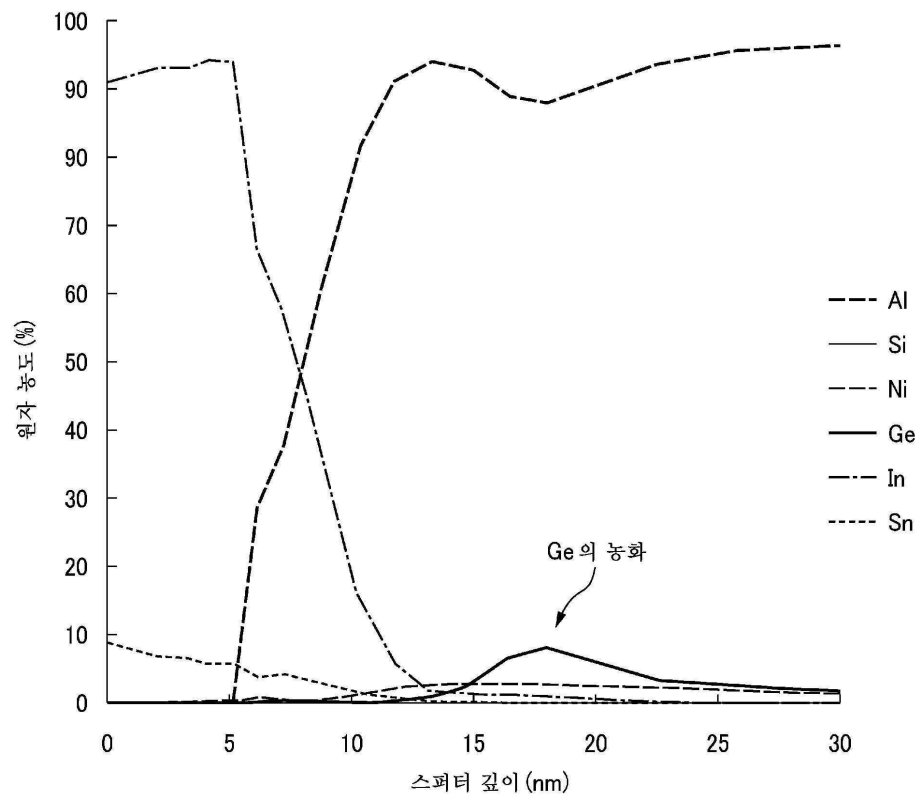
도면5d



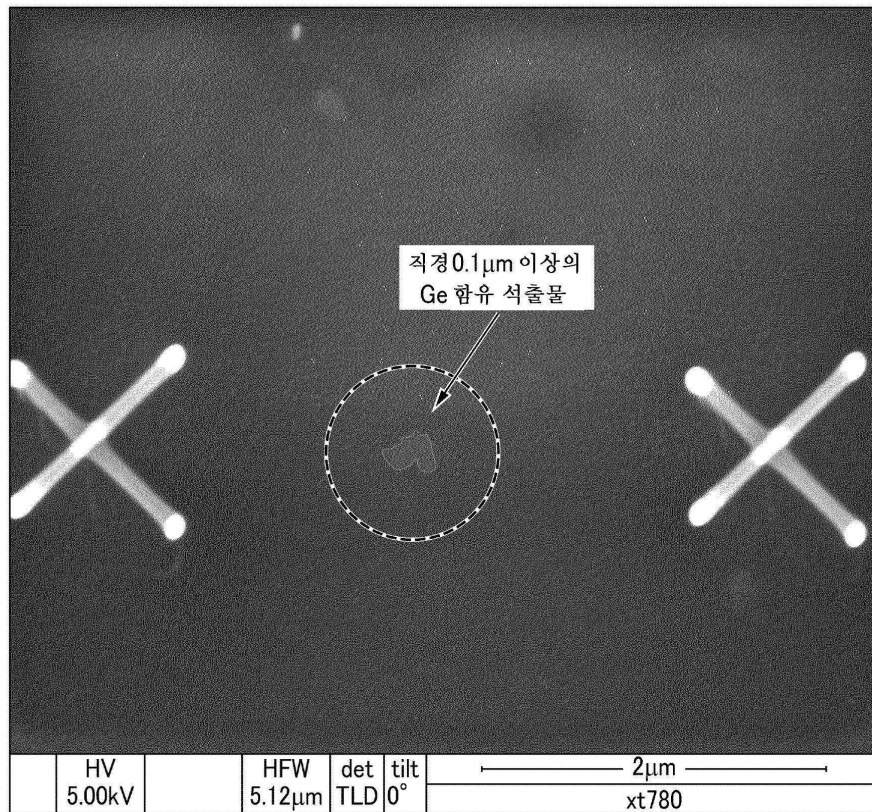
도면5e



도면6



도면7



专利名称(译)	用于有机EL显示器的反射阳极		
公开(公告)号	KR1020190095133A	公开(公告)日	2019-08-14
申请号	KR1020190011751	申请日	2019-01-30
申请(专利权)人(译)	株式会社神戸制钢所		
发明人	다우치 유키 데라마에 유미		
IPC分类号	H01L51/52 H01B1/02 H01L51/56		
CPC分类号	H01L51/5218 H01B1/023 H01L51/56 H01L2251/30 C22C21/00 C22C21/12 C23C14/3407 H01L27/3244		
代理人(译)	Jangsugil 李，宋 - 胡恩 김명곤		
优先权	2018018432 2018-02-05 JP		
外部链接	Espacenet		

摘要(译)

[问题]即使在铝合金反射膜直接与诸如ITO或IZO的氧化物导电膜接触时，也能够确保铝合金的反射膜本身的电阻率的同时确保低接触电阻和高反射率的新型铝合金反射膜。提供了一种用于有机EL显示器的反射阳极电极。[解决方案]有机EL显示器包括层叠结构，该层叠结构包括Al-Ge合金膜和与该Al-Ge合金膜接触的氧化物导电膜，其中在这些接触界面之间插入包含氧化铝作为主要成分的层。Al-Ge合金膜是反射性阳极电极，其含有0.1~2.5原子%的Ge，在Al-Ge合金膜与氧化物导电膜的接触界面上形成有Ge浓缩层和含Ge的析出物。在Al-Ge合金膜中，距氧化物导电膜侧的表面50nm以内的平均Ge浓度为Al-Ge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1 μ m。0.1微米以上。

