

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5931067号
(P5931067)

(45) 発行日 平成28年6月8日 (2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日 (2016.5.13)

(51) Int. Cl.

F I

H O 1 L 21/60 (2006.01)

H O 1 L 21/60

3 1 1 W

H O 5 K 3/20 (2006.01)

H O 5 K 3/20

A

H O 5 B 33/10 (2006.01)

H O 5 B 33/10

H O 5 B 33/02 (2006.01)

H O 5 B 33/02

H O 5 B 33/04 (2006.01)

H O 5 B 33/04

請求項の数 11 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2013-526590 (P2013-526590)
 (86) (22) 出願日 平成23年9月2日 (2011.9.2)
 (65) 公表番号 特表2013-539216 (P2013-539216A)
 (43) 公表日 平成25年10月17日 (2013.10.17)
 (86) 国際出願番号 PCT/IB2011/053852
 (87) 国際公開番号 WO2012/032446
 (87) 国際公開日 平成24年3月15日 (2012.3.15)
 審査請求日 平成26年8月29日 (2014.8.29)
 (31) 優先権主張番号 10175346.5
 (32) 優先日 平成22年9月6日 (2010.9.6)
 (33) 優先権主張国 欧州特許庁 (EP)

(73) 特許権者 590000248
 コーニンクレッカ フィリップス エヌ
 ヴェ
 KONINKLIJKE PHILIPS
 N. V.
 オランダ国 5656 アーエー アイン
 ドーフェン ハイテック キャンパス 5
 High Tech Campus 5,
 NL-5656 AE Eindhoven
 (74) 代理人 110001690
 特許業務法人M&Sパートナーズ
 (74) 代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板シート

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

バリア層及び金属要素を含み、薄膜半導体素子の製造のための基板シートとしての使用が意図される柔軟性シートを製造するための方法であって：(a) ポリマー支持層の上に金属層を設けるステップであり、前記金属層が前記ポリマー支持層に面する第1の表面と前記ポリマー支持層から離れるように面する第2の表面とを含む、ステップ；(b) 前記金属層の第2の表面上に金属要素を設けるステップ；(c) 前記金属層の第2の表面及び前記金属要素を被覆するバリア層を設けるステップであり、前記バリア層が前記金属層に面する第1の表面と前記金属層から離れるように面する第2の表面とを含むステップ；(d) 前記ポリマー支持層を前記金属層から離すステップ；及び(e) 前記金属層を前記金

10

を含み、

前記ポリマー支持層を前記金属層から離すステップは、前記金属層が前記ポリマー支持層の蒸発温度よりも高い融点を有し、前記金属層が、前記ポリマー支持層の蒸発温度以上であるが前記金属層の融点よりも低い温度に加熱されることを含む、方法。

【請求項 2】

請求項1に記載の方法であり、前記ポリマー支持層を前記金属層から離すステップがレーザーを用いて実施される方法。

【請求項 3】

請求項1に記載の方法であり、前記金属層がエッチングにより除去される方法。

20

【請求項 4】

請求項 1 に記載の方法であり、さらに、(f) 前記バリア層の第 1 の表面及び前記金属要素の上に半導体素子又は半導体材料を設けるステップ、を含む方法。

【請求項 5】

請求項 1 に記載の方法であり、前記ポリマー支持層がポリイミドを含む方法。

【請求項 6】

請求項 1 に記載の方法であり、前記金属層がアルミニウムを含む方法。

【請求項 7】

請求項 1 に記載の方法であり、前記金属要素がシャント構造を与えることが意図される方法。

10

【請求項 8】

請求項 1 に記載の方法であり、前記金属層が 0 . 0 2 から 1 0 0 μ m の範囲の厚さを持つ方法。

【請求項 9】

薄膜素子を製造するための方法であり：(a) 請求項 1 に記載の方法で得られる柔軟性基板シートを用意するステップ；及び(b) 前記柔軟性基板シートをロール・ツー・ロール製造プロセスで使用するステップ；を含む方法。

【請求項 1 0】

20

請求項 1 に記載の方法で得られる柔軟性基板シートを、薄膜素子の製造のためのプロセスで使用する方法。

【請求項 1 1】

請求項 9 又は請求項 1 0 に記載の方法であり、前記薄膜素子が有機発光ダイオードである方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は、半導体素子の製造のための基板シートの製造方法に関し、及び当該方法で使用されあるいは当該方法から得られる層構造に関する。

30

【背景技術】

【0 0 0 2】

薄膜電子素子の製造は、費用効率的な大規模製造に向けてこの数年にわたり発展してきた。有機発光ダイオード(O L E D)、エレクトロクロミック素子及び光電池素子などの半導体素子の大規模製造のために、非常に興味のある技術はロール・ツー・ロールプロセスであり、そのプロセスでは上記半導体素子が、プラスチックなどの柔軟性の可能ならば透明の基板材料上に形成される。

【0 0 0 3】

例えば O L E D などの大規模製造で使用する基板シートは、犠牲金属基板上に形成され、そこで金属シャント構造とバリア層が適用され、有機物コーティングで選択的に積層あるいは被覆されてシートを形成する。次に、上記犠牲金属基板がエッチング除去されて、バリア性とシャント構造を持つ自己支持性の柔軟基板シートが残る。次に、除去される前に上記犠牲金属基板に面していた上記シートの表面上に半導体素子を形成することができる。

40

【0 0 0 4】

しかし、上述の方法はいくつかの不利点を持つ。第 1 に、犠牲金属層として通常使用されるアルミニウムシートが表面粗さを持っており、その上に半導体素子が製造されると結果としての基板シートが貧弱なバリア品質になってしまい、従って、高品質のバリア性を必要としない素子の製造のための使用に限定されてしまう。さらに、金属基板をエッチングすることが時間を消費するものであり、従って、より時間的効率及び費用的効率の優れ

50

た製造プロセスを達成するための障害となっている。

【 0 0 0 5 】

従って、薄膜半導体素子を低コストで大量生産するための改善された方法に対する要求が当技術において存在する。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 6 】

本発明の課題はこの問題を解消することであり、ロール・ツー・ロール製法のための基板シートを製造するためのより効率的な方法を提供することである。本発明の課題はまた、バリア特性の改善された、ロール・ツー・ロール製法のための基板シートを提供することである。

10

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

本発明の第 1 の側面によると、この課題及び他の課題は、柔軟性シートを製造する本発明により達成でき、前記シートはバリア層と金属要素を含み、これは薄膜半導体素子の製造のための基板シートとしての使用が意図されており、前記方法は：

(a) ポリマー支持層上に金属層を適用し、前記金属層は前記ポリマー支持層に面する第 1 の表面と、前記ポリマー支持層から離れて面する第 2 の表面を含み；

(b) 前記金属層の第 2 の表面上に金属要素を設け；

(c) 前記金属層の前記第 2 の表面及び前記金属要素を被覆するバリア層を設け、前記バリア層が前記金属層と面する第 1 の表面と、前記金属層から離れて面する第 2 の表面を持ち；

20

(d) 前記ポリマー支持層を前記金属層から離し；及び

(e) 前記金属層を、前記親族要素及び前記バリア層から除去する、ことを含む。

【 0 0 0 8 】

本発明者は、比較的薄い金属層でコーティングされた自己支持性ポリマー層を、上記柔軟性シートを形成するための支持体として用いることで、改善されたバリア性品質を持つ柔軟性シートが得られる、ことを見出した。上記ポリマー支持層は非常に滑らかであることから、上記金属層もまた、従来のロール金属箔の表面と比較して非常に滑らかとなり得る。滑らかな金属表面の結果として、上記バリア層の第 1 の表面も非常に滑らかとなり（従来のロール金属箔上に適用されるバリア層よりも滑らか）、より優れたバリア性を与えることとなる。

30

【 0 0 0 9 】

さらには、上記ポリマー支持層が第 1 ステップで除去され、及び上記金属層が従来のロール金属箔に比べて非常に薄いことから、ほんのわずかなエッチングのみ、上記金属層を除去するために必要となる。従って、上記エッチングステップは、従来の方法に比べてより時間が節約でき、またエッチング試薬も節約でき、このことは経済性の観点のみではなく環境の点からも有利となる。

【 0 0 1 0 】

本発明の実施態様では、ポリマー支持層を上記金属層から離すことは、上記金属層を加熱することで達成される。従って、熱が上記ポリマー支持層に伝達され、剥離を起こす可能性がある。通常は上記金属層は、上記ポリマー支持層の蒸発温度よりも高い融点を持ち、上記金属層は、上記ポリマー支持層の蒸発温度以上、ただし上記金属層の融点よりも低い温度に加熱される。好ましくは、上記ポリマー支持層を上記金属層から離すことはレーザーを用いて行われる。上記レーザーは通常は金属層を加熱する。

40

【 0 0 1 1 】

本発明の実施態様では、上記金属層はエッチングで除去され得る。

【 0 0 1 2 】

本発明の実施態様によれば、上記本発明方法はさらに次の：(f) 上記バリア層及び上記金属要素の上記第 1 の表面上に半導体素子又は半導体材料を設ける、ステップを含む。

50

【 0 0 1 3 】

このステップは一般に、ロール・ツー・ロールプロセスで実行され、これは薄膜素子の大量生産製造のための非常に簡便かつコスト効率がよい方法である。

【 0 0 1 4 】

他の側面では、本発明は層構造を提供するものであり、上記層構造は：
ポリマー支持層と金属要素を含む基板シートとの間にサンドイッチされた金属層を含み、
そこで、上記金属層の第1の表面が上記ポリマー支持層に面し、及び上記金属層の第2の表面が上記基板シートの第1の表面に面し、上記基板の金属要素が上記金属層の上記第2の本発明面と接触する、層構造である。通常は、上記基板シートはバリア層を含む。上記金属要素及び上記バリア層を形成するための支持体として従来のロール金属箔の代わりにポリマー層とその上にコーティングされた金属層を用いることで（柔軟性バリアシートの形成を意図する）、
上記バリア層のバリア性品質は改善され、従って高品質バリアシートを要求する薄膜素子、例えばOLEDのロール・ツー・ロール製造を可能にする。

10

【 0 0 1 5 】

本発明の実施態様では、上記ポリマー支持層はポリイミドを含む。また、通常上記金属層はアルミニウムを含む。上記金属層は、上記ポリマー支持層と比較して薄く、0.02から100 μmの範囲に厚さを持つ。対照的に、上記ポリマー支持層は5から500 μmの厚さを持つ。

【 0 0 1 6 】

通常、上記基板シートの金属要素は、最終薄膜素子（例えばOLED）のシャント構造を与えることを意図されている。

20

【 0 0 1 7 】

さらなる側面で、本発明は、薄膜素子の製造方法を提供することであり、上記方法は：本発明の第1の側面による上記方法により得られる柔軟性基板シートを用意し、及び上記柔軟性基板シートをロール・ツー・ロールプロセスで使用することを含む。従って、本発明のさらなる側面によれば、本発明の第1の側面による方法でえられ得る柔軟性基板シートが、薄膜素子製造のためのプロセスで使用され得る。

【 0 0 1 8 】

留意すべきことは、本発明は特許請求の範囲に記載された構成にあらゆる可能な組合せに関する、ということである。

30

【 0 0 1 9 】

以下、本発明のこれらの及びその他の側面を、本発明の実施態様を示す添付図面を参照しつつより詳細に説明する。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 2 0 】

【図1】図1 a ~ e は、本発明の実施態様による方法を模式的に示す。

【図2】図2 a、b は、ポリマー支持層が金属相から離されるところを模式的に示す。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 2 1 】

本発明者は、ロール・ツー・ロールプロセスのためにバリア層の従来製造方法で使われる厚い金属シートを、薄金属層でコーティングされたポリマー支持層を含む犠牲層スタックに交換することが、最終的薄膜素子のバリア性品質の改善、及びより効率的な製造プロセスを含む、いくつかの利点を与える結果となる、ということを見出した。

40

【 0 0 2 2 】

本発明による方法は、模式的に図1に示される。第1に、ポリマー支持層101及び金属層102を含む層構造又はスタック100が用意される（図1 a；ステップa）。次に、最終素子でシャント構造を形成することが意図される金属要素104が、上記金属層上に形成される（図1 b；ステップb）。バリア層103、通常はポリマーバリア層が、知られた技術が次に適用されて、上記金属要素104及び上記金属要素間の上記金属層の表

50

面 1 0 6 に接触しそれらを被覆する（図 1 c ; ステップ c ）。次に、自己支持性、柔軟性バリアシートを製造するために、レーザー補助デラミネーションを用いて、上記ポリマー支持層 1 0 1 を金属層 1 0 2 から離し（図 1 d ; ステップ d ）、そして続いて上記金属層 1 0 2 が、上記バリア層 1 0 3 及び金属要素 1 0 4 から従来のエッチングにより除去される（図 1 e ; ステップ e ）。得られるバリアシート 2 0 0 は、上記バリア層と上記金属要素を含むが、上記ポリマー支持層 1 0 1 及び上記金属層 1 0 2 を含まず、これは O L E D などの薄膜半導体素子の製造のロール・ツー・ロールプロセスで使用され得るものである。本発明のそれぞれのステップ a ~ e を、以下に、より詳細に説明する。

【 0 0 2 3 】

上記ポリマー支持層及び金属層は、よく知られた技術で形成され得る。上記金属層は、例えばスパッタリングで、上記ポリマー支持層上のコーティングとして堆積させ得る。選択的に、堆積後、上記金属層は、例えばアルミニウム層の場合ではイオン性液体電気メッキなどの電気メッキによって、より厚くし得る。より厚い金属層は、上記金属層の（犠牲ポリマー層から離れて面する）下層を熱から保護するために望ましい。

【 0 0 2 4 】

従来の厚いアルミニウムシートの交換部分として本発明により使用されるポリマー支持層 1 0 1 は、金属層からレーザー補助デラミネートされやすいあらゆる好適なポリマー、例えばポリイミド、温度安定化ポリ（エチレンテレフタレート）（ P E T ）、ポリ（エチレンナフタレート）（ P E N ）及びポリエーテルエーテルケトン（ P E E K ）を含む例から形成され得る。好ましくは、上記ポリマー支持層は、ポリイミドを含み、かつ、より好ましくはポリイミド層を含む。ポリイミドは、その高温度安定性により好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記金属層 1 0 2 は、金属又は合金であってよく、好ましくは軟金属又は合金で低融点を持ち、例えばアルミニウムである。

【 0 0 2 6 】

上記金属層 1 0 2 は、上記ポリマー支持層に比較して薄い。例えば、上記金属層の厚さは、0 . 0 2 から 1 0 0 μ m の範囲、例えば約 1 μ m であり得る。他方で、上記ポリマー支持層は、代表的には、厚さが 5 から 5 0 0 μ m の範囲、例えば 1 0 0 μ m である。

【 0 0 2 7 】

図に示されるように、上記金属層 1 0 2 は、第 1 の表面 1 0 5 を持ち、これは上記ポリマー支持層 1 0 1 に面して、直接接触している。上記金属層はまた、上記ポリマー支持層と直接熱接触し、熱が上記金属層から上記ポリマー層へ上記金属層の表面 1 0 5 を介して伝達することができる。

【 0 0 2 8 】

さらに、上記金属層 1 0 2 はまた、第 2 の表面 1 0 6 を持ち、これは上記ポリマー支持層から離れるように面し、上記金属要素 1 0 4 が適用される側に面する。上記金属要素 1 0 4 は、従来の技術（例えば硬化性の導電性インクの付着）を用いて上記金属層上に形成され得る。得られるシート 2 0 0 内の上記金属要素 1 0 4 の機能は、最終素子に、導電及びシャント構造を設けるためであり、これは上記シート 2 0 0 上に設けられることになる透明電極にわたり電流及び好ましい電圧分布を与えるためである。上記金属要素 1 0 4 は、約 0 . 5 μ m から 1 0 0 μ m の範囲の幅及び高さ寸法を持つ金属の薄シャントライン及び選択的により大きいパスバーを含んでよい。上記シャントライン及び選択的なパスバーは、上記金属層上に、例えば格子パターンなどのあらゆるパターンを形成してもよい。

【 0 0 2 9 】

上記金属要素を形成した後、上記金属層及び金属要素は、代表的にはポリマーバリア層である、バリア層 1 0 3 で被覆される。上記バリア層 1 0 3 は、第 1 の表面 1 0 7 を持ち、これは上記金属要素 1 0 4 及び上記金属層 1 0 3 の上記第 2 の表面 1 0 6 に面して直接接触する。こうして、図 1 c で示される層構造が得られる。上記犠牲層及び上記金属要素から離れるように面するバリア層の表面は 1 0 8 とされている。

【 0 0 3 0 】

10

20

30

40

50

上記ポリマー支持層 101 及び 上記金属層 102 は犠牲層であり、この意味は、これらは他の層又は構造形成を補助するためだけに設けられ、この目的を満たした後は廃棄される、ということである。上記ポリマー支持層及び金属層の目的は、上記金属要素 104 を含む滑らかな表面を持つバリア層 103 を形成するための支持表面を与えることである。上記ポリマー支持層及び金属層は、ロール・ツー・ロールプロセスで使用される柔軟性シートを製造するプロセスの一部としてその後除去される。

【0031】

上記ポリマー支持層 101 は、上記金属層に強く接着しているだろう。しかし、本発明者らは、レーザー補助デラミネーションにより、上記層アッセンブリの他の層や構造を破壊することなく、レーザービームを用いて上記金属層を加熱し、それにより間接的に上記 10 ポリマー支持層を、上記ポリマー層の蒸発温度を超えたデラミネーション温度まで加熱して、上記ポリマー支持層を上記金属層から除去できることを見出した。上記ポリマー支持層の材料の一部が、上記金属層に面する表面 109 で蒸発すると、上記ポリマー支持層は上記金属層からデラミネートする。レーザービームを上記層アッセンブリに沿って連続的に移動することで、デラミネーションラインが形成される（図 2a の矢印で示される）。複数の本質的に平行なデラミネーションラインが作られ、これは上記全部のポリマー層の完全なデラミネーションを達成し得る。図 2b は、上記ポリマー支持層の連続部分の完全なデラミネーションを示す。

【0032】

好ましくは、使用されるデラミネーション温度は上記金属層を形成する金属又は合金の融点よりも低い。上記デラミネーション温度は、100 から 1000 の範囲であり得るが、しかし上記ポリマー支持層の材料の蒸発温度及び上記金属層に融点、それぞれに依存する。例えば、アルミニウム層からポリイミドを離す場合には、上記アルミニウムは好ましくは、300 から 700 の範囲、例えば 500 の温度に加熱される。しかし、上記 20 ポリマー支持層は、100 未満のデラミネーションが可能な低温度蒸発するポリマーを含んでもよい。例えば、デラミネーションを達成するために、1050 から 1100 nm の範囲の発光波長を持つ赤外線ファイバレーザーが使用され得る。

【0033】

上記ポリマー支持層の除去に続いて、暴露された金属層が従来の化学的エッチングで除去され得る。上記金属層は、従来使用されている支持金属シートに比較して薄いことから 30 、上記金属層を除去するために必要なエッチング時間は短くなり、エッチング剤も少なくなる。エッチング時間は約 1 分間であり得る。短いエッチング時間は、製造プロセスの時間を節約するだけでなく、また上記バリア層のエッチング剤への暴露も短くなり、上記バリア層への悪影響を低減するということからも、有利である。アルミニウム層のエッチングのために、水酸化カリウム（KOH）が使用され得る。しかし、水酸化カリウムはまた、バリア層の窒化物バリアも低速度でエッチングし得るものであり、上記バリアの機能は長時間エッチングで弱められてしまう。さらに、短時間エッチングを用いることで、上記金属層とエッチング剤との望ましくない反応を低減又は避けることが可能となる。

【0034】

基板シート 200 は続いて、薄膜素子のロール・ツー・ロール製造に使用され得る。半 40 導体素子が、上記バリア層の表面 107 上に、従って上記金属要素 104 と接触して、あるいは上記バリア層の表面 108 上に構築され得る。

【0035】

当業者は、本発明は上記説明した好ましい実施態様に限定されるものではないことを理解する。逆に、多くの変更及び変形例が請求項に係る本発明の範囲内で可能である。例えば、薄金属層、ITO、AlZnO、TiF などの透明導電体が、上記金属要素 104 を形成する前に上記金属層 102 の表面 106 上に適用可能であり、例えば、バリア層 103 が上記金属要素及び上記金属要素間に暴露された導電体の一部分に接触しかつ被覆するために適用され得る。かかる実施態様では、上記エッチングステップは、上記導電体が、 50 上記金属層 102 が除去される際に実質的にエッチングされないように調節される。他の

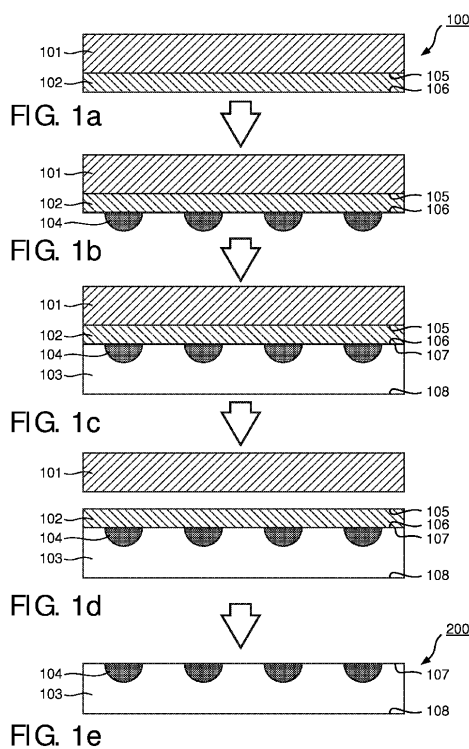
実施態様では、微小電気機械素子などの構造又は素子が、上記犠牲層の上記レーザー補助及び続くエッチングの前に、上記犠牲層から離れて面するバリア層の表面 108 上に構築され得る。

【0036】

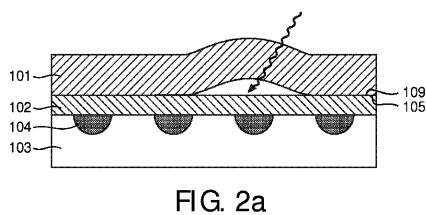
留意されるべきことは、上記実施態様は、本発明を限定するというよりはむしろ説明するものであり、当業者は、添付の特許請求の範囲の範囲から離れることなく多くの他の実施態様を設計することができる、ということである。特許請求の範囲では、括弧内の参照符号は特許請求の範囲を限定するものと解釈されるべきではない。用語「含む」及びその活用表現は、特許請求の範囲に記載された要素又はステップ以外の要素又はステップを除外するものではない。「1つの」は要素が複数である場合を除外するものではない。いくつかの手段を列挙する物の発明の請求項において、これらの手段のいくつかは、1つの及び同じハードウェアにより具現化され得る。ある手段が相互に異なる従属請求項に記載されているという単なる事実は、これらの手段の組合せが有利に使用され得ない、ということの意味するものではない。

10

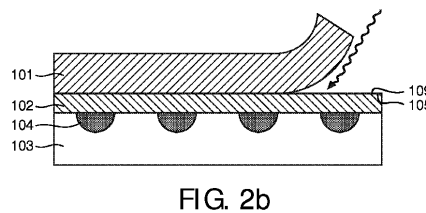
【図1a - 1e】



【図2a】



【図2b】



フロントページの続き

- (51)Int.Cl. F I
H 0 1 L 51/50 (2006.01) H 0 5 B 33/14 A
H 0 5 B 33/06 (2006.01) H 0 5 B 33/06
- (74)代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
- (74)代理人 100091214
 弁理士 大貫 進介
- (73)特許権者 501259662
 ネイダーランゼ、オルガニザティー、ボー、トゥーゲパストナトゥールウェテンシャッペルーク、
 オンダーツォーク、ティーエヌオー
 N E D E R L A N D S E O R G A N I S A T I E V O O R T O E G E P A S T N A T U U R
 W E T E N S C H A P P E L I J K O N D E R Z O E K T N O
 オランダ国 2 5 9 5 デーアー スフラーフェンハーヘ アンナ ファン プーレンプライン
 1
- (74)代理人 100107766
 弁理士 伊東 忠重
- (74)代理人 100070150
 弁理士 伊東 忠彦
- (74)代理人 100091214
 弁理士 大貫 進介
- (72)発明者 リフカ、ヘルベルト
 オランダ国、5 6 5 6 アーエー アインドーフエン、ハイ・テク・キャンパス・ビルディング
 4 4
- (72)発明者 サンデルス、レナテュス ヘンドリキウス マリア
 オランダ国、5 6 5 6 アーエー アインドーフエン、ハイ・テク・キャンパス・ビルディング
 4 4
- (72)発明者 マシュー、デニー
 オランダ国、5 6 5 6 アーエー アインドーフエン、ハイ・テク・キャンパス・ビルディング
 4 4

審査官 堀江 義隆

- (56)参考文献 米国特許第0 3 3 2 4 0 1 4 (U S , A)
 特表2 0 1 3 - 5 0 1 3 4 2 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B名)
 H 0 1 L 2 1 / 6 0
 H 0 5 K 3 / 1 0 - 3 / 2 8
 H 0 5 B 3 3 / 0 0 - 3 3 / 2 8