

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年5月15日(15.05.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/073191 A1

- (51) 国際特許分類:
H01L 21/02 (2006.01) H01L 27/146 (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01) H01L 31/06 (2012.01)
G09F 9/00 (2006.01) H01L 51/50 (2006.01)
H01L 27/12 (2006.01) H05B 33/10 (2006.01)
H01L 27/144 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/006487
- (22) 国際出願日: 2013年11月1日(01.11.2013)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2012-245207 2012年11月7日(07.11.2012) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社(FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 中山 昌哉(NAKAYAMA, Masaya); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 祐谷重徳(YUUYA, Shigenori); 〒2588577 神奈川県足柄

上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 垣内 良蔵(KAITO, Ryouzou); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 望月 文彦(MOCHIZUKI, Fumihiko); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 田中淳(TANAKA, Atsushi); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 鈴木 真之(SUZUKI, Masayuki); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島577番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

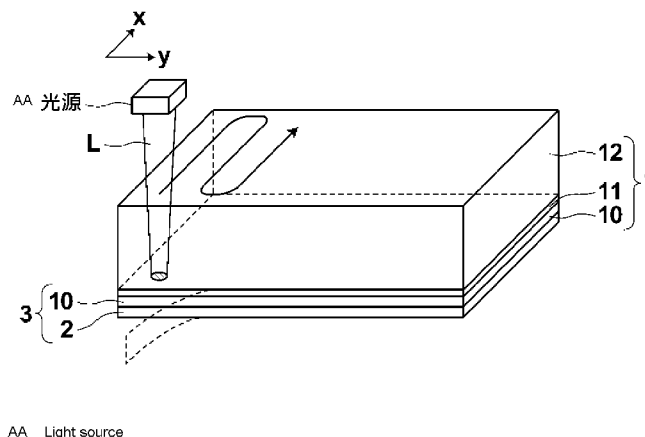
- (74) 代理人: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜3-18-3 新横浜KSビル 7階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN,

[続葉有]

(54) Title: ELECTRONIC DEVICE MANUFACTURING METHOD AND LAMINATED BODY USED IN ELECTRONIC DEVICE MANUFACTURING METHOD

(54) 発明の名称: 電子デバイスの製造方法および該製造方法に用いられる積層体

[図1]



AA Light source

(57) Abstract: [Problem] To manufacture a high-performance electronic device on a flexible substrate by means of a batch-type process. [Solution] Disclosed is a method for manufacturing an electronic device (3) wherein a structure (2) including an element having a specific function is formed on a porous anodized insulating film (102) of a flexible substrate (10), which has the porous anodized insulating film (102) provided on an aluminum material (101). The flexible substrate (10) and a light transmitting supporting body (12) are prepared, and in a step for forming the structure (2), a heat-resistant adhesive (11) is applied to an adhering region where the flexible substrate (10) is to be adhered, said adhering region being on the surface of the light transmitting supporting body (12), the flexible substrate (10) is adhered to the light transmitting supporting body (12) with the adhesive (11) therebetween, the structure (2) is formed on the porous anodized insulating film (102), and the light transmitting supporting body (12) is peeled from the flexible substrate (10) by reducing the adhesive force of the adhesive (11) by radiating laser light (L) from the rear surface side of the light transmitting supporting body (12).

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2014/073191 A1



IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

シア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラ

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】バッチ式プロセスにより可撓性基板上に高性能な電子デバイスを製造する。【解決手段】アルミニウム材 (101) 上に多孔質陽極酸化絶縁膜 (102) を備えた可撓性基板 (10) の多孔質陽極酸化絶縁膜 (102) 上に、特定の機能を有する素子を含む構造体 (2) が形成されてなる電子デバイス (3) の製造方法であって、可撓性基板 (10) と光透過性支持体 (12) とを用意し、光透過性支持体 (12) の表面の可撓性基板 (10) が貼付される貼付領域に構造体 (2) の形成工程中において耐熱性を有する接着剤 (11) を付加し、可撓性基板 (10) を光透過性支持体 (12) に接着剤 (11) を介して貼り付け、多孔質陽極酸化絶縁膜 (102) 上に構造体 (2) を形成し、光透過性支持体 (12) の裏面側からレーザー光 (L) を照射することにより、接着剤 (11) の接着力を低下させて光透過性支持体 (12) を可撓性基板 (10) から剥離する。

明 細 書

発明の名称：

電子デバイスの製造方法および該製造方法に用いられる積層体

技術分野

[0001] 本発明は、薄型トランジスタを備えた液晶・有機ＥＬディスプレイ、電子ペーパーやＸ線センサ等、太陽電池等の電子デバイス、特に可撓性を有する電子デバイスの製造方法および該製造方法に用いられる積層体に関するものである。

背景技術

[0002] 薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）を備えた液晶ディスプレイ、有機ＥＬディスプレイなどの電子デバイスにおいては、ＴＦＴを形成する基板として、一般的にガラス基板が用いられており、電子デバイスのフレキシブル化、軽量化、薄型化への要求に応じて、そのガラス基板の厚さの薄型化が進められている。また一方、更なるフレキシブル化、軽量化、薄膜化を実現するために、ＴＦＴを形成する基板としてプラスチック基板などの樹脂フィルムや薄型金属基板を用いることも検討されている。

[0003] 特に金属基板は、樹脂フィルムに比して耐熱性が高いこと、また薄型ガラス基板に比して脆く（割れ）ないことから、高温プロセスが必要となるデバイスに適用可能な可撓性基板として有用である。

[0004] 可撓性基板上にＴＦＴ等の特定の機能を有する素子を含む構造体（以下、機能素子構造体）を備えた電子デバイスの作製方法としては、可撓性基板上に直接、機能素子構造体を形成する方法（直接法）と、ガラス基板の様なリジッド基板上に機能素子構造体を形成し、機能素子構造体を基板から剥離して可撓性基板上に転写する方法（間接法あるいは転写法）とがある。

[0005] 間接法あるいは転写法は、機能素子構造体を基板から剥離そして可撓性基板上に転写する、という追加の工程が必要であり、その工程の歩留まりが悪い為に製造には不向きであり、歩留まりの観点から直接法で製造することが

好ましい。

[0006] 直接法において、可撓性基板は、ロール状に巻いた長尺基板を連続的に巻出し、少なくとも1つの工程を経た後に巻取るというロールツーロール方式が可能であり、大量生産にも適している。しかしながら、この方式では新規の製造設備となり、電子デバイスにより様々なロールツーロール製造装置が必要となる。一方で、従来のガラスやシリコンウェハーの様なリジッド基板を用いる際には、確立したバッチ式の製造装置が市販されており、これを流用することにより、低コストで速やかに電子デバイスの製造が可能である。

[0007] 可撓性基板をバッチ式の製造装置で使用するには、その膜薄性や可撓性のために、ハンドリング性が悪く、工程中に反りを発生したり、可撓性基板上に製膜した材料の影響で歪を生じたりするという問題がある。

[0008] かかる問題を解決する方法として、バッチ式の製造装置では、可撓性基板を、シリコンもしくはガラス等の剛性のある支持体（以下、支持体）に固定された状態で使用し、工程通過後に可撓性基板から支持体を剥離する方法が提案されている（特許文献1等）。

[0009] 支持体に可撓性基板を固定してバッチ式の従来の製造プロセスに用いる場合、製造プロセス中に、可撓性基板と支持体との間に少しでも剥離部分が生じると、その箇所に歪みや反りを生じる恐れがある。従って、製造プロセスにおいて、可撓性基板に反りや歪みを生じさせないために、プロセス途中で部分的な剥離も生じないように、可撓性基板は支持体にしっかりと固定されている必要がある。

[0010] 一方、機能素子の製造後に支持体を可撓性基板から剥離する際には、できるだけ容易に剥離できることが好ましい。

[0011] すなわち、可撓性基板と支持体とは、機能素子作製プロセス中は剥離することはないが、プロセス終了後には容易に剥離させることができるように貼り付けられていることが望まれる。

[0012] しかしながら、機能素子作製プロセス中は剥離することがないが、プロセス終了後に容易に剥離させることができるように、両者を接着させるのは非

常に困難である。両者の接着力が弱すぎると機能素子作製プロセス中に剥離してしまい、逆に強すぎると支持体を剥離するのが困難となり、強引に剥離させると作製した機能素子や可撓性基板に損傷を生じさせる恐れがある。また、加熱やUV照射することで接着強度が低下する粘着剤で両者を接着させる方法も考えられるが、これらの方法でも、局所的に気泡が発生したり、粘着剤の粘着強度が完全になくならない為に上手く可撓性基板から支持体を剥離できないのが現状である。また、機能素子作製プロセスにおいて、例えばプラズマCVDでアモルファスシリコンを製膜する場合には基板温度を350℃程度の高温に上げる必要があり、この際に接着力が低下して支持体から可撓性基板が剥離してしまう、あるいは高温で接着剤の硬化が進行し、工程終了後に可撓性基板から支持体を剥離できなくなるという問題がある。

[0013] 特許文献1には、樹脂フィルム基板や薄型金属基板を、接着層を用いて固定用支持体に貼りあわせて発光素子を基板上に形成し、発光素子形成後に固定基板側からレーザー光を照射することにより接着層の一部又は全部を気化させて固定用支持体を分離する半導体装置の作製方法が開示されている。

[0014] 特許文献1では、段落[0018]にも記載されているように、固定用支持体に貼りあわせる際に用いる接着層として、分離に用いるレーザー光で全部又は一部が気化するものであり、また、素子形成工程における加熱により気化しない物性を併せ持つ接着層を採用することにより、基板の厚みが50～300μmの極薄基板を用いて信頼性の高い発光装置をバッチプロセスにより製造可能としている。

先行技術文献

特許文献

[0015] 特許文献1：特許4869471号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0016] しかしながら、特許文献 1 に記載の方法により、実際にステンレス基板を用いて機能素子の作製を行った場合、レーザー光でガラス固定基板から剥離する際、素子の一部が劣化し、素子の特性均一性の悪化が確認された（後記比較例 1 を参照）。

[0017] 本発明は上記事情に鑑みてなされたものであり、可撓性金属基板上に高性能なフレキシブル電子デバイスをバッチ方式で製造する方法、及び、その方法に適した、可撓性基板と支持体との貼りあわせ積層体を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明の電子デバイスの製造方法は、アルミニウム材上に多孔質陽極酸化絶縁膜を備えた可撓性基板の前記多孔質陽極酸化絶縁膜上に、特定の機能を有する素子を含む構造体が形成されてなる電子デバイスの製造方法であって、

可撓性基板と、光透過性支持体とを用意し、

光透過性支持体の表面の、可撓性基板が貼付される貼付領域に特定の機能を有する素子を含む構造体の形成工程中において耐熱性を有する接着剤を付加し、

可撓性基板の構造体形成面と反対側の面を光透過性支持体に接着剤を介して貼り付け、

多孔質陽極酸化絶縁膜上に特定の機能を有する素子を含む構造体を形成し、

光透過性支持体の裏面側からレーザー光を照射することにより接着剤の接着力を低下させて光透過性支持体を可撓性基板から剥離することを特徴とするものである。

[0019] 本発明の電子デバイスの製造方法において、光透過性支持体の剥離は、貼付領域の一端から他端に向けて、レーザー光を 2 次元走査しながら照射することにより、接着剤の接着力を低下させて、照射を開始した一端側から徐々に実施することが好ましい。

[0020] ここで、貼付領域の一端及び他端とは、レーザー光の光源の態様によってスポット状であってもライン状であってもよい。照射されるレーザー光がスポット状である場合、2次元走査は、主走査方向と副走査方向の双方向に走査して実施するが、ライン状である場合、ラインと略直交する方向に走査して実施する。

本発明の電子デバイスの製造方法において、可撓性基板と光透過性支持体とは、線膨張率の差が 4 ppm/K 以下であることが好ましい。

本発明の電子デバイスの製造方法において、可撓性基板が、アルミニウム材と多孔質陽極酸化絶縁膜とからなる場合は、光透過性支持体の線膨張率が $3 \sim 9 \text{ ppm/K}$ であることが好ましく、可撓性基板が、アルミニウム材の表面に多孔質陽極酸化絶縁膜を備え、且つ裏面に炭素鋼又はフェライト系鋼材を備えてなる場合は、光透過性支持体の線膨張率が $6 \sim 13 \text{ ppm/K}$ であることが好ましい。

[0021] また、本発明の第1の積層体は、上記本発明の電子デバイスの製造方法に好適に用いることができるものであり、

線膨張率が $3 \sim 9 \text{ ppm/K}$ である光透過性支持体と、アルミニウム材上に多孔質陽極酸化絶縁膜を備えた可撓性基板とが接着剤を介して積層されてなる積層体であって、

この積層体の光透過性支持体側からレーザー光を照射することにより接着剤の接着力が低下して光透過性支持体を可撓性基板から剥離可能なものである。

[0022] また、本発明の第2の積層体は、同じく本発明の電子デバイスの製造方法に好適に用いることができるものであり、

線膨張率が $6 \sim 13 \text{ ppm/K}$ である光透過性支持体と、アルミニウム材の表面に多孔質陽極酸化絶縁膜を備え、且つ裏面に炭素鋼又はフェライト系鋼材を備えてなる可撓性基板とが接着剤を介して積層されてなる積層体であって、

この積層体の光透過性支持体側からレーザー光を照射することにより接着

剤の接着力が低下して光透過性支持体を可撓性基板から剥離可能なものである。

[0023] 線膨張率が $3 \sim 9 \text{ ppm/K}$ である光透過性支持体としては、無アルカリガラスまたはホウ珪酸ガラスが好ましく、前記線膨張率が $6 \sim 13 \text{ ppm/K}$ である光透過性支持体としては、ソーダライムガラスまたは白板カリガラスが好ましい。

[0024] 本明細書において、「可撓性基板」とは、該基板を 25°C の温度条件下で曲率半径 $R = 100 \text{ mm}$ の円弧状に曲げても破壊されないものを言うものとする。同一の材質であっても、厚みによって可撓性は異なり、同一の材料であっても厚みの薄い基板は可撓性を持つが、厚みの厚い基板は可撓性を有しないものとなり得る。

[0025] 本明細書において、「光透過性支持体」とは、光透過性透明支持体の裏面側から照射されるレーザー光に対する透過率が 10% 以上である支持体を意味する。

[0026] 本明細書において、「耐熱性を有する接着剤」とは、その温度下において物を接着させた状態を維持できることを指し、また、「接着剤の接着力を低下させる」とは、接着剤が接着させている可撓性基板と光透過性支持体との接着接合が解除される状態となりうる程度に接着剤の接着力を低下させることを意味するものとする。

「アルミニウム材」とは、アルミニウムを主成分とする金属材を意味し、純アルミニウム、純アルミニウム中に不可避不純物が微量固溶しているものでもよいし、アルミニウムと他の金属元素との合金材でもよい。具体的には、アルミニウム含量 90% 以上の金属材を意味する。特に、不純物が少ない、アルミニウム含量 99% 以上の金属材であることが好ましい。

[0027] ここで、可撓性基板および光透過性支持体の線膨張率は、以下のようにして測定された値とする。温度可変のホットプレート上に試料を置き、各温度での試料表面の評点間距離を無加重で測定し、室温から 500°C までの評点間距離変化率を線膨張係数（CTE）とする。

発明の効果

[0028] 本発明の電子デバイスの製造方法は、アルミニウム材上に多孔質陽極酸化絶縁膜を備えた可撓性基板上に特定の機能を有する素子を形成してなる電子デバイスを、アルミニウム材上に多孔質陽極酸化絶縁膜を備えた可撓性基板と、光透過性支持体とを素子形成工程中において耐熱性を有する接着剤を介して貼り付けた積層体としてから、多孔質陽極酸化絶縁膜上に素子を形成し、素子形成後に、光透過性支持体の裏面側からレーザー光を照射することにより接着剤の接着力を低下させて光透過性支持体を可撓性基板から剥離することにより製造する。かかる製造方法及び積層体によれば、バッチプロセスによる素子形成において、良好なハンドリング性を維持し、プロセス中における可撓性基板の反りの発生及び、可撓性基板上に製膜した材料に起因する歪を生じることなく素子形成を実施し、素子形成後、素子の劣化、特性均一性が悪化を生じることなく光透過性支持体の剥離を実施することができる。従って、本発明によれば、可撓性金属基板上に高性能なフレキシブル電子デバイスをバッチ方式で製造することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の電子デバイスの製造方法を模式的に示す図。

[図2A]アルミニウム材の片面に多孔質陽極酸化絶縁膜を備えた可撓性基板を備えた態様の積層体の構成と示す概略断面図。

[図2B]アルミニウム材の表面に多孔質陽極酸化絶縁膜を備え、且つ裏面に炭素鋼又はフェライト系鋼材を備えてなる可撓性基板を備えた態様の積層体の構成と示す概略断面図。

[図2C]アルミニウム材の両面に多孔質陽極酸化絶縁膜を備えた可撓性基板を備えた態様の積層体の構成と示す概略断面図。

[図3]図2Aに示される態様の可撓性基板の製造方法を示す概略断面図。

[図4]本発明の絶縁層付フレキシブル金属基板の熱膨張特性を示す図である。

[図5]本発明の電子デバイスの製造方法により製造される薄膜化合物太陽電池の要部を示す断面図

[図6]本発明の電子デバイスの製造方法により製造される有機ELディスプレイの要部を示す断面図

[図7]本発明の電子デバイスの製造方法により製造されるX線FPDの要部を示す断面図

[図8]本発明の電子デバイスの製造方法により製造される有機薄膜太陽電池の要部を示す断面図

発明を実施するための形態

[0030] 図面を参照して、本発明の電子デバイスの製造方法及びこの製造方法に好適な積層体について説明する。図1は、本発明の電子デバイスの製造方法の要部（剥離工程）の態様を模式的に示す図である。また、図2A～図2Cは、本発明の電子デバイスの製造方法に好適な積層体の実施形態1A、1B、1Cの構成をそれぞれ示す概略断面図である。視認しやすくするために、各部の縮尺は適宜変更して示してある。

[0031] 図示されるように、本発明の電子デバイスの製造方法は、アルミニウム材101上に多孔質陽極酸化絶縁膜102を備えた可撓性基板10の多孔質陽極酸化絶縁膜102上に、特定の機能を有する素子を含む構造体2が形成されてなる電子デバイス3の製造方法であって、可撓性基板10と、光透過性支持体12とを用意し、光透過性支持体12の表面の、可撓性基板10が貼付される貼付領域に、特定の機能を有する素子を含む構造体2の形成工程において耐熱性を有する接着剤11を付加し、可撓性基板10の構造体2の形成面と反対側の面を光透過性支持体12に接着剤11を介して貼り付け、多孔質陽極酸化絶縁膜102上に特定の機能を有する素子を含む構造体2を形成し、光透過性支持体12の裏面側からレーザー光Lを照射することにより接着剤11の接着力を低下させて光透過性支持体12を可撓性基板10から剥離することを特徴とするものである。ここで、図2A～図2Cに示されているように、可撓性基板10は、構造体2が形成されている側に多孔質陽極酸化絶縁膜102が備えられている。図1において、可撓性基板10の構成は図示していない。

[0032] また、図 1 に示される剥離工程では、レーザー光源からのレーザー光 L を基板面内方向（x y 方向）に 2 次元走査しながら照射することにより、接着剤 11 の接着力を低下させて、照射を開始した一端側から徐々に剥離を実施する態様について示してある。

[0033] レーザー光 L は、接着剤 11 に照射されることにより、構造体 2 に悪影響を及ぼさずに接着剤 11 の接着力を低下させることが可能な光であれば特に制限されない。レーザー光 L は、図示されるように、可撓性基板 10 の光透過性支持体 12 との接着面に集光されるように照射されることが好ましい。図 1 にはレーザー光 L の集光手段は図示していない。

[0034] レーザー光 L は、接着剤 11 における光吸収率が高い光であることが好ましく、エネルギー密度は接着剤の接着力を低下させるのに必要な強度を選択する。接着剤 11 が後述の実施例に使われる硬化シリコン樹脂の場合は、YAG レーザー光が好ましい。

[0035] レーザー光源は、パルス発振型や連続光の何れも用いることが出来るが、できるだけ構造体 2 側に熱が伝わりにくくするために、レーザー光 L はパルス光であることが好ましい。レーザー光源としては、エキシマレーザー等のガスレーザーや、YAG、YVO₄等の固体レーザーおよびその倍波、3 倍波駆動、半導体レーザーやそのファイバーアンプ駆動、等を用いることが出来る。

[0036] また、接着剤 11 が、紫外光により光分解するようなものである場合は、レーザー光 L はエキシマレーザーに代表される紫外線レーザーであることが好ましい。

[0037] 図 1 では、レーザー光 L がスポット光である態様について図示しているが、レーザー光 L は図 1 における x 方向又は y 方向に延びるライン光源を用いて、ライン光源と直交する方向に走査する態様としてもよい。

[0038] 「発明が解決しようとする課題」の項において記載したように、本発明者は、特許文献 1 に記載の方法により、可撓性金属基板を（ステンレス基板）を用いて機能素子の作製を行った場合、レーザー光でガラス固定基板から剥

離する際、素子の一部が劣化し、素子の特性均一性が悪化することを確認した。

[0039] 特許文献1の製造方法において、素子劣化、均一性の悪化の要因について本発明者らが検討した結果、ステンレス基板を用いた場合、剥離に用いるレーザー光は、ステンレス基板の遮光性により上部機能層に到達しないものの、熱伝導により上部機能層にも熱影響が及び易いためであると考え、十分な遮光性を有し、且つ上部機能層への熱伝導を十分に抑制可能な可撓性基板の構成について検討を行った。

[0040] その結果、図2A～図2Cに示されるように、アルミニウム材101の表面に多孔質陽極酸化絶縁膜102を備えた可撓性基板10A～10Cを基板とし、上部機能層構造体2の形成工程中において耐熱性を有する接着剤11を介して、可撓性基板10（10A，10B，10C）の構造体2の形成面と反対側の面と光透過性支持体12とを貼り付けた積層体1A～1Cを形成し、この積層体1A～1Cを用いて、多孔質陽極酸化絶縁膜102に上部機能層構造体2を形成し、その後、光透過性支持体12の裏面側からレーザー光Lを照射することにより接着剤11の接着力を低下させて光透過性支持体12を可撓性基板10から剥離することにより、剥離時に上部機能層に悪影響を及ぼすことなく、高性能なフレキシブル電子デバイス3をバッチ方式で製造できることを見出した。

[0041] 上記した可撓性基板10A～10Cは、熱伝導の良好なアルミニウム材101が存在する為、熱が多孔質陽極酸化絶縁膜102上に到達して温度が上昇するよりも、面内に熱拡散して温度上昇し難いと考えられる。アルミニウムの熱伝導率は $237\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、SUS430は $25\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 、一方多孔質陽極酸化膜は別途測定したところ $6\text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ 程度である。従って、アルミニウムと多孔質陽極酸化膜を有する絶縁層付き金属基板の場合において、剥離時の素子の特性劣化が予防でき均一な特性を持つ高性能なフレキシブル電子デバイスが提供できる。更に本基板では単なる金属基板とは異なり、絶縁層を有している為、多数の電子素子を集積化した電子デバイスが形

成可能である。

[0042] SUS430のようなやや熱伝導率が悪いステンレス基板を用いるとレーザー光による局所的な温度上昇を十分に緩和することで困難となり、局所的に高温な箇所が基板にできてしまいその熱が素子を劣化してしまう。

[0043] アルミニウム材は熱伝導が良い為にレーザー光による局所的な温度上昇もすぐに面内に熱拡散され、局所的な高温箇所は出現しなくなる。さらに熱伝導が悪い絶縁膜をあることにより、素子への熱ダメージはほとんどなく剥離できる。

特に多孔質膜はバルク膜と比べ熱伝導が悪くできるので、素子への熱ダメージを防ぐのに良い構造である。

[0044] 局所的に加熱された熱を基板面内方向の熱流とし、デバイス層がある基板表面への熱流を抑制する為には、アルミニウム材の厚さが2 μm 以上でかつ多孔質陽極酸化膜の膜厚が2 μm 以上が好ましい。ステンレス基板のような可撓性基板上に数 μm の絶縁膜を成膜すると、応力により絶縁膜が剥がれたり、クラックが生じてしまうが、陽極酸化で形成した多孔質絶縁膜はそのような膜剥がれやクラック無く数 μm の絶縁膜が形成でき、また前述のように熱伝導率を小さく出来る効果もある。

[0045] このようにアルミニウム材上に多孔質陽極酸化絶縁膜を形成した可撓性基板は上記の条件を満たし、レーザー剥離時の素子へのダメージが非常に少ない構成であることが分かり、高性能な可撓性電子デバイスができることが判明した。

[0046] 図2Aに示される積層体1Aは、アルミニウム材101上に多孔質陽極酸化絶縁膜102を備えた可撓性基板10Aの、構造体2の形成面と反対側の面に、接着剤11を介して光透過性支持体12が積層されてなり、この積層体の光透過性支持体12側からレーザー光Lを照射することにより接着剤11の接着力が低下して光透過性支持体12を可撓性基板10Aから剥離可能なものである。

[0047] 本出願人は、これまでに、アルミニウム材の表面に多孔質陽極酸化絶縁膜

を備えた可撓性基板（多孔質陽極酸化基板）について、特許４７００１３０号公報等いくつかの出願を行っている。特許４７００１３０号公報には、太陽電池の製造工程を経た後でも、良好な絶縁特性と機械的強度及び可撓性を有する太陽電池用の絶縁層付き金属基板として、鋼、鉄基合金鋼及びＴｉのいずれかからなる金属基材と、この金属基材の少なくとも一面に設けられたアルミニウム材と、このアルミニウム材の表面を陽極酸化してなる絶縁層とを有し、金属基材とアルミニウム材との界面に、金属基材の成分とアルミニウムとの合金層を備えた構成が開示されている。

[0048] しかしながら、本出願人らは、多孔質陽極酸化基板を量産性の高いロールトゥロールプロセスでの使用を対象として検討を重ねてきており、これまで出願してきた多孔質陽極酸化基板において、バッチプロセスでの使用についての検討は行っていない。

[0049] 上記のように、本発明者は、多孔質陽極酸化基板が、フレキシブルで低熱伝導性を有するが耐熱性が乏しいプラスチックフィルム基板と、フレキシブルで耐熱性が高いが熱伝導性が高く上部機能層への熱ダメージが懸念される金属基板の双方の欠点を補完する特性を有すること、すなわち、熱伝導率の高い金属であるアルミニウム材の良好な面内方向熱拡散性と、多孔質な酸化物層である陽極酸化皮膜の高い絶縁性とを併せ持つことを見出した。

[0050] 更に、電子デバイスの機能素子形成後のレーザー剥離工程時の応力による影響、接着材の特性を鋭意検討し、本発明者は、剥離時の素子の特性劣化が予防でき均一な特性を持つ高性能なフレキシブル電子デバイスを製造可能な電子デバイスの製造方法を確立するに至った。

[0051] 図２Ｂに示される積層体１Ｂは、アルミニウム材１０１の多孔質陽極酸化絶縁膜１０２を形成しない側の面に炭素鋼又はフェライト系鋼材１０３を備えたクラッド材となっている以外は積層体１Ａと同様であり、図２Ｃに示される積層体１Ｃは、アルミニウム材１０１の両方の面に多孔質陽極酸化絶縁膜１０２を備えている以外は積層体１Ａと同様である。多孔質陽極酸化絶縁膜１０２は、アルミニウム材１０１の片面に形成されていてもよいし、両面

に形成されていてもよいが、電子デバイスの使用時のカールを抑制したい場合は、両面に形成するほうが好ましい。

[0052] 図2A～図2Cの態様において、構造体2を形成する多孔質陽極酸化絶縁膜102の直上には保護層を設けてもよく、耐熱性と絶縁性を阻害しないものであれば良い。一例を挙げれば、シリカガラスやSiN等が挙げられる。

[0053] 可撓性基板10（10A、10B、10C）において、アルミニウム材101の厚さは特に制限されないが、薄すぎると、前述の基板面内の熱伝導を阻害する。よって、アルミニウム材101の厚さは、好ましくは2μm以上である。

さらに、10Aおよび10Cの構成においては、基板の自立性と可撓性との両立を考慮すると、アルミニウム材101の厚さは5～200μmがより好ましい。

[0054] また、多孔質陽極酸化絶縁膜102の厚さにも特に制限されないが、電子デバイスに要求される絶縁性能と可撓性を考慮して設計すればよい。一般的には0.5～50μmの範囲で選択されるが、前述の基板表面への熱流を抑制するためには、2μm以上が好ましい。

[0055] 図3に示されるように、被陽極酸化アルミニウム材101を表面101s側から途中まで電解酸化することにより、アルミニウム材101上に、複数の有底の微細孔102bとアルミナ（ Al_2O_3 ）層102aとからなる多孔質陽極酸化絶縁膜102を備えた可撓性基板10Aを形成することができる。

[0056] 電解酸化は、被陽極酸化金属体101を陽極とし、カーボンやアルミニウム等を陰極（対向電極）として、これらを陽極酸化用電解液に浸漬させ、陽極と陰極の間に電圧を印加することで実施できる。電解液としては制限されず、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸、アミドスルホン酸等の酸を、1種又は2種以上含む酸性電解液が好ましく用いられる。陽極酸化により生成される陽極酸化皮膜の構造は、益田秀樹、「陽極酸化法によるメソポーラスアルミナの調製と機能材料としての応

用」、材料技術Vol.15, No.10、1997年、p.34等に記載されている。

[0057] 通常、互いに隣接する微細孔102b同士のピッチは10～500nmの範囲で、また微細孔の孔径は、5～400nmの範囲でそれぞれ制御可能である。特開2001-9800号公報や特開2001-138300号公報には、微細孔の形成位置や孔径をより細かく制御する方法が開示されている。これらの方法を用いることにより、上記範囲内において任意の孔径及び深さを有する微細孔102bを略規則的に配列形成することができる。

[0058] また、図2Bに示される可撓性基板10Bは、アルミニウム材101の多孔質陽極酸化絶縁膜102を形成しない側の面に炭素鋼又はフェライト系鋼材103を備えたクラッド材であり、かかる鋼材としては、特開2009-132996等に記載されている、炭素鋼、フェライト系ステンレスからなる鋼材が挙げられる。かかる構成の可撓性基板10Bは、フレキシブルで且つ高強度の絶縁層付金属基板である。

[0059] 可撓性基板10Bにおいて、鋼材103の厚さに特に制限は無いが、厚すぎると基板のフレキシブル性を阻害し、薄すぎると基板の強度を阻害する。好ましくは5～200μm、より好ましくは20～100μmである。かかる構成において、アルミニウム材と鋼材の界面に凹凸が不可避免的に存在する。この凹凸により、多孔質陽極酸化絶縁膜102が直接鋼材103との接触の防止、及び、前述の基板面内の熱伝導を確保する為に、アルミニウム材101の厚さは2μm以上であることが好ましい。ここで厚さとは、構造断面において界面凹凸の中心線の間隔をいう。なお、この構成においても、可撓性基板10Cのように、鋼材103の両側に、アルミニウム材101及びその表面に形成された多孔質陽極酸化絶縁膜102を備えた対称構造であってもよい。

[0060] 積層体1A～1Cは、特定の機能を有する素子を含む構造体2のバッチ式の製造プロセスに用いられるものであるので、構造体2の製造プロセスにおいて耐久性を有するものである必要がある。

[0061] 特定の機能を有する素子としては、特に制限されないが、「背景技術」の

項目にも挙げた、薄膜トランジスタ（ＴＦＴ）を備えたデバイス、例えば、太陽電池、有機ＥＬディスプレイ、Ｘ線フラットパネルディテクタ（ＦＰＤ）等の光電変換素子等が挙げられる。

[0062] ＴＦＴの場合は、製造時に必要とされる基板等の耐熱性は３５０℃以上であることが好ましく、４００℃以上であることがより好ましく、４５０℃以上であることが更に好ましい。

[0063] 接着剤１１としては、構造体２の製造工程において要求される耐熱性を有しており、レーザー光Ｌの照射により接着力が低下して可撓性基板１０と光透過性支持体１２とを剥離可能なものであれば特に制限されないが、できるだけ温和な条件のレーザー光Ｌの照射により容易に剥離可能なものであることが好ましい。製造工程において要求される耐熱性を有する、とは製造工程時の最高プロセス温度にて、物を接着させた状態を維持でき、接着剤が分解されず脱ガス成分を発生しないことを意味する。

[0064] 好適な接着剤としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリウレタン樹脂やシリコン樹脂を挙げることができるが、耐熱性の観点より、シリコン樹脂が良い。シリコン樹脂の中でも硬化機構により縮合反応型シリコン、付加反応型シリコン、紫外線硬化型シリコンおよび電子線硬化型シリコンに分類されるが、いずれも使用することができる。硬化反応のし易さ、および耐熱性の高さから、これらの中でも付加反応型シリコンが好ましい。

[0065] シリコン樹脂は形態的に溶剤型、エマルジョン型および無溶剤型があり、いずれの型も使用可能である。これらの中でも無溶剤型が好ましい。生産性、安全性、環境特性の面が優れるからである。また、樹脂層を形成する際の硬化時、すなわち、加熱硬化、紫外線硬化または電子線硬化の時に発泡を生じる溶剤を含まないため、樹脂層中に気泡が残留しにくいからである。

[0066] 接着剤として利用できるシリコン樹脂は、具体的には市販されている商品名または型番としてＫＮＳ－３２０Ａ、ＫＳ－８４７（いずれも信越シリコン社製）、ＴＰＲ６７００（ＧＥ東芝シリコン社製）、ビニルシリコ

ーン「８５００」（荒川化学工業株式会社製）とメチルヒドロジェンポリシロキサン「１２０３１」（荒川化学工業株式会社製）との組み合わせ、ビニルシリコーン「１１３６４」（荒川化学工業株式会社製）とメチルヒドロジェンポリシロキサン「１２０３１」（荒川化学工業株式会社製）との組み合わせ、ビニルシリコーン「１１３６５」（荒川化学工業株式会社製）とメチルヒドロジェンポリシロキサン「１２０３１」（荒川化学工業株式会社製）との組み合わせ等が挙げられる。なお、KNS-320A、KS-847およびTPR6700は、あらかじめ主剤と架橋剤とを含有しているシリコーンである。

[0067] 特に好ましくは、特開２０１２－８６５２７等に記載されている４５０℃を超える製造プロセスにおいて耐熱性を有し、且つ、容易に短時間に剥離が可能なオルガノポリシロキサン系の接着剤等が挙げられる。

[0068] 接着材１１の付加方法は特に制限されないが、スピンコート、バーコート等の塗布方法等が簡易で好ましい。接着材１１の塗布量は、接着材１１の物性に応じて、剥離特性が良好となるように適宜設計すればよい。

[0069] 接着材１１は、光透過性支持体１２の表面の、可撓性基板１０が貼付される貼付領域に付加すればよいが、可撓性基板１０が特定の機能性素子を含む構造体２の製造工程においてしっかりと光透過性支持体１２に固定されるように付加されている。

[0070] 本実施形態において、貼付領域については図示しておらず、光透過性支持体１２の表面全面に一樣に、接着材１１が付加される態様として示してあるが、構造体２の製造工程においてしっかりと固定されていれば、貼付量領域と接着材付加領域の大きさは異なってもよい。

[0071] 光透過性支持体とは、前述の通り、レーザー光に対して透過率が１０％以上の支持体を示す。好ましい透過率としては６０％以上、さらに好ましくは８０％以上である。

光透過性支持体１２としては、構造体２の製造工程における耐熱性を有していれば特に制限されないが、構造体２の製造工程及び工程後のレーザー剥

離時に、光透過性支持体 1 2 と可撓性基板 1 0 との線膨張率差が大きいと、基板全体に皺が入ったり、多孔質陽極酸化絶縁膜 1 0 2 にクラックが生じることがある。従って、可撓性基板 1 0 と光透過性支持体 1 2 との線膨張率はできるだけ近いことが好ましく、これらの線膨張率 (C T E : Coefficient of Temperature Expansion) の差は、 4 ppm/K 以内であることが好ましく、 2 ppm/K 以内であることがより好ましい。

[0072] 可撓性基板 1 0 の線膨張係数は、前述のように、温度可変のホットプレート上に試料 (可撓性基板 1 0) を置き、各温度での試料表面の評点間距離を無加重で測定し、室温から 500°C までの評点間距離変化率を線膨張係数 (C T E) とする。

[0073] 図 4 は、アルミニウム材 1 0 1 の両面に陽極酸化絶縁膜 1 0 2 を備えた可撓性基板 1 0 C (図中 T y p e A) , 及び、フェライト系ステンレス鋼材 1 0 3 とアルミニウム材 1 0 1 とのクラッド材上に陽極酸化絶縁膜 1 0 2 を備えた可撓性基板 1 0 B (図中 T y p e B) の上記の方法で測定した熱膨張特性を示す図である。図 4 のグラフの傾きが線膨張係数 (C T E) に相当する。

[0074] 測定に用いた可撓性基板 1 0 C 及び可撓性基板 1 0 B の層構成は夫々、陽極酸化絶縁膜 / A l / 陽極酸化絶縁膜 = $10 / 20 / 10 \mu\text{m}$ 、フェライト系ステンレス鋼 S U S 4 3 0 (18% C r 鋼) / A l / 陽極酸化絶縁膜 = $50 / 20 / 10 \mu\text{m}$ であった。

[0075] 可撓性基板 1 0 C、及び、可撓性基板 1 0 B の C T E は夫々、約 5 ppm/K と 10 ppm/K であった。なお、この数値は、多孔質陽極酸化絶縁膜 1 0 2 とアルミニウム材 1 0 1、および多孔質陽極酸化絶縁膜 1 0 2 とアルミニウム材 1 0 1 とフェライト系鋼材 1 0 3 の材料組合せによる結果であり、前述した好ましい断面構成 (厚み等) の範囲内では殆ど変化しないことを本発明者は確認している。これは、多孔質陽極酸化絶縁膜 1 0 2 を片面にだけ備えた可撓性基板 1 0 A の態様においても、また可撓性基板 1 0 B において対称構造、即ち多孔質陽極酸化絶縁膜 1 0 2 とアルミニウム材 1 0 1 とフ

ェライト系鋼材 103 とアルミニウム材 101 と多孔質陽極酸化絶縁膜 102 とした絶縁層付金属基板においても、CTE はそれぞれ約 5 および 10 ppm/K 程度であることを確認している。

[0076] 従って、可撓性基板 10A 及び 10C の構成、すなわち、アルミニウム材 101 の片面又は両面に多孔質陽極酸化絶縁膜 102 を備えた可撓性基板 10 の場合、光透過性支持体 12 としては、CTE が 3～9 ppm/K のものが好ましく、かかる支持体のうち、透明性に優れる基材としては、ホウ珪酸ガラスと無アルカリガラスが好ましく例示される。

[0077] また、可撓性基板 10B の構成、すなわち、フェライト系ステンレス鋼材 103 とアルミニウム材 101 とのクラッド材上に多孔質陽極酸化絶縁膜 102 を備えた可撓性基板 10、および可撓性基板 10B において対称構造、即ち多孔質陽極酸化絶縁膜 102 とアルミニウム材 101 とフェライト系鋼材 103 とアルミニウム 101 材と多孔質陽極酸化絶縁膜 102 とした絶縁層付金属基板の場合、光透過性支持体 12 としては、CTE が 6～13 ppm/K のものが好ましく、かかる支持体のうち、透明性に優れる基材としては、白板カリガラスとソーダライムガラスが好ましく例示される。

[0078] 光透過性支持体 12 の厚みは、製造装置に使用可能な任意の厚さを選択可能であるが、薄すぎるとハンドリングが困難となり支持体の機能を果さず、また素子形成後の構造体全体に反りを生じる恐れがある。一般的な厚みは、0.3～1.2 mm である。

[0079] 以上述べたように、本発明の電子デバイスの製造方法は、アルミニウム材 101 上に多孔質陽極酸化絶縁膜 102 を備えた可撓性基板 10 (10A, 10B, 10C) 上に特定の機能を有する素子 (構造体 2) を形成してなる電子デバイス 3 を、アルミニウム材 101 上に多孔質陽極酸化絶縁膜 102 を備えた可撓性基板 10 と、光透過性支持体 12 とを素子形成工程中において耐熱性を有する接着剤 11 を介して貼り付けた積層体 1 (1A, 1B, 1C) としてから、多孔質陽極酸化絶縁膜 102 上に素子 (構造体 2) を形成し、素子形成後に、光透過性支持体 12 の裏面側から光 L を照射することに

より接着剤 11 の接着力を低下させて光透過性支持体 12 を可撓性基板 10 から剥離することにより製造する。かかる製造方法及び積層体 1 によれば、バッチプロセスによる素子形成において、良好なハンドリング性を維持し、プロセス中に可撓性基板 10 の反りの発生及び、可撓性基板 10 上に製膜した材料に起因する歪を生じることなく素子形成を実施し、素子形成後、素子の劣化、特性均一性の悪化を生じることなく非可撓性支持体の剥離を実施することができる。従って、本発明によれば、可撓性金属基板上に高性能なフレキシブル電子デバイスをバッチ方式で製造することができる。

[0080] 上記本発明の電子デバイスの製造方法及び積層体は、以下に示す光電変換素子（薄膜化合物系太陽電池）（電子デバイス 3）や有機 EL ディスプレイ、X 線ディテクタおよび有機薄膜太陽電池の製造等に好適に使用することができる。

[0081] いずれの電子デバイスにおいても、まず、可撓性基板 10 と光透過性基材 12 とを接着剤 11 を介して貼りあわせた積層体 1 を用意し、積層体 1 の可撓性基板 10 上（多孔質陽極酸化絶縁膜 102 上）に電子デバイスを形成する。

[0082] <光電変換素子>

図 5 は上記本発明電子デバイスの製造方法及び積層体により製造される薄膜化合物系光電変換素子 3A の模式断面図である。光電変換素子 3A は、可撓性基板 10 上に、下部電極（裏面電極）20 と光電変換半導体層 30 とバッファ層 40 と上部電極 50 とが順次積層された積層構造を基本構成とする素子である。

[0083] 光電変換素子 3A には、下部電極 20 のみを貫通する第 1 の開溝部 61、光電変換層 30 とバッファ層 40 とを貫通する第 2 の開溝部 62、及び、光電変換層 30 とバッファ層 40 と上部電極 50 とを貫通する第 3 の開溝部 63 が形成されている。上記構成では、第 1 ～ 第 3 の開溝部によって素子が多数のセル C に分離された構造が得られる。また、第 2 の開溝部 62 内に上部電極 50 が充填されることで、あるセル C の上部電極 50 が隣接するセル C

の下部電極 20 に直列接続した構造が得られる。

[0084] 光電変換素子 3A において、下部電極 20 の直下（可撓性基板 10 と下部電極 20 との間）に、光電変換層の成膜時に該層にアルカリ金属及び／又はアルカリ土類金属を供給するアルカリ（土類）金属供給層や、可撓性基板 10 側へこの金属供給層から上記アルカリ金属等の拡散を抑制する拡散防止層等を備えていてもよい。

[0085] まず、可撓性基板 10 と光透過性基材 12 とを接着剤 11 を介して貼りあわせた積層体 1 を用意し、積層体 1 の可撓性基板 10 上（多孔質陽極酸化絶縁膜 102 上）に、例えば 450nm 厚の Mo 等の遷移金属からなる下部電極層 20 をスパッタ法等により形成する。

[0086] 次に、導電層 20 の一部を、レーザースクライブにより除去して分離溝 61 を形成し、その上に化合物半導体系光電変換層 30 を蒸着法等により形成する。

[0087] 光電変換層 30 は、CdTe 等の II-VI 族半導体や、CuInGaSe₂ に代表される III-III-VI 族半導体により構成されるものが好ましく用いられる。III-III-VI 族半導体としては、CuAlS₂, CuGaS₂, CuInS₂, CuAlSe₂, CuGaSe₂, AgAlS₂, AgGaS₂, AgInS₂, AgAlSe₂, AgGaSe₂, AgInSe₂, AgAlTe₂, AgGaTe₂, AgInTe₂, Cu(In, Al)Se₂, Cu(In, Ga)(S, Se)₂, Cu_{1-z}In_{1-x}Ga_xSe_{2-y}S_y（式中、 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 2$, $0 \leq z \leq 1$ ）(Cl(G)S), Ag(In, Ga)Se₂, および Ag(In, Ga)(S, Se)₂ 等が挙げられる。

[0088] かかる化合物半導体系光電変換層の形成には、特に多源同時蒸着法が好適である。その代表的な方法としては、3段階法（J.R.Tuttle et.al, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., Vol. 426(1996) p.143等）が挙げられ、例えば、CuInGaSe₂ の場合は、高真空中で最初に In、Ga、Se を基板温度 400℃ で同時蒸着し、次に 500～560℃ に昇温して Cu、Se を同時蒸着後、In、Ga、Se を更に同時蒸着する。例えば、3段階法における 2、

3段階目の基板温度を550℃とし、Kセル（knudsen-Cell：クヌーセンセル）を蒸発源として用いてCu(In_{0.7}Ga_{0.3})Se₂を2μm成膜する。

[0089] 光電変換層30の形成後、光電変換層30の上にバッファ層40を形成する。バッファ層40としては、例えばCdSを、CBD法（化学浴析出法）等により例えば50nm厚で形成し、バッファ層40表面の所定の位置から、光電変換層30までの層を除去して分離溝62をメカニカルスクライブ等によりパターン形成する。

[0090] 次に、分離溝62及びバッファ層40の上面から、透明電極50として、例えばAl-ZnO層を300nm厚でスパッタ法により形成し、さらに、セルを分割する分離溝63をメカニカルスクライブ等によりパターン形成して、積層体1の可撓性基板10上に形成された光電変換素子構造体2を得る。

[0091] 最後に、積層体1の裏面側からレーザー光Lを照射して接着材11の接着力を低下させて光透過性基材12を積層体1から剥離し、可撓性基板10上に光電変換素子構造体2が形成されてなる光電変換素子3Aを得る。

[0092] <有機ELディスプレイ>

図6は、上記本発明電子デバイスの製造方法及び積層体により製造される有機ELディスプレイ3Bの構成要部を模式的に示す断面図である。

[0093] 図6に示すように、有機ELディスプレイ3Bは、可撓性基板10上に特定の機能を有する素子を含む構造体2として、TFT80と、TFT80上に有機EL素子98が積層された構成を有している。

[0094] 有機ELディスプレイ3Bの製造においても、まず、可撓性基板10と光透過性基材12とを接着剤11を介して貼りあわせた積層体1を用意し、積層体1上にTFT80と、TFT80上に有機EL素子98を形成する。

[0095] 本実施形態では、積層体1の多孔質陽極酸化絶縁膜102上にプラズマCVDによりバッファ層(Si₃N₄)71を成膜し、さらにバッファ層(Si₃N₄)71上に200nmの厚みでSiO₂層（絶縁膜）72を全面にプラズマC

V Dで形成する。成膜温度は、共に350℃で行った。

[0096] SiO₂層72を形成した後、画素毎に薄膜トランジスタ80（以下、TFT80とする。）を形成する。ここでは、同時にキャパシタ90を形成する。

[0097] 例えば、スパッタリング法により50nmの厚みでモリブデン（Mo）膜を形成した後、フォトリソグラフィ法およびエッチング法によってパターニングすることによりTFT80のゲート電極81およびキャパシタ90の下部電極91を形成する。

[0098] なお、ゲート電極81および下部電極91の材質はMoに限定されず、他の公知の導電性材料を用いることができる。例えば、Al、Cr、Ta、Ti、Au、Ag等の金属、Al-Nd、APC等の合金、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化亜鉛インジウム（IZO）等の金属酸化物導電膜、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロールなどの有機導電性化合物、またはこれらの混合物が挙げられる。

また、成膜方法やパターニング方法も使用する材料等に応じて適宜選択すればよく、成膜方法としては、スパッタリング法のほかに、例えば、真空蒸着法、イオンプレーティング法等の物理的方式、CVD、プラズマCVD法等の化学的方式、印刷方式、コーティング方式等の湿式方式が挙げられる。

[0099] また、パターニング方法としては、リフトオフ法によりパターニングしてもよいし、形成すべきゲート電極のパターンに応じた開口部を有するメタルマスク（シャドーマスク）を用いてもよい。

[0100] ゲート電極81および下部電極91を形成した後、絶縁層82としてSiO₂層（厚み：200nm）を形成する。絶縁層82は、TFT80においてはゲート絶縁層として機能するものであり、キャパシタ90においては電極間を埋める誘電体として機能するものである。

SiO₂の成膜はプラズマCVDで成膜温度350℃にて成膜した。

[0101] 活性層（チャネル）83としてInGaZnO₄層（厚み：50nm）、を形成する。活性層もゲート電極の形成と同様、それぞれスパッタリング法等

によって成膜を行い、形状に応じてパターニングする。

[0102] なお、各層の材料は適宜選択すればよい。例えば、ゲート絶縁層 82 としては、 SiN_x 、 SiON 、 Al_2O_3 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 HfO_2 等の絶縁体からなる一層構造であってもよいし、あるいはこれらの絶縁体化合物を2種以上積層してなる積層構造であってもよい。また、ポリイミドのような高分子絶縁体を用いてもよい。

[0103] 活性層 83 は、移動度および特性均一性の観点から非晶質酸化物半導体が好ましく、具体的には、 In 、 Ga および Zn の少なくとも一種を含む酸化物、例えば、 In を含む酸化物、 In と Zn を含む酸化物、および In 、 Ga および Zn を含む酸化物などが挙げられ、組成構造としては、 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ (m は6未満の自然数)のものが好ましい。これらは、キャリアが電子の n 型半導体である。なお、 $\text{ZnO} \cdot \text{Rh}_2\text{O}_3$ 、 CuGaO_2 、 SrCu_2O_2 のような p 型酸化物半導体を活性層に用いてもよいし、特開2006-165529号公報に開示されている酸化物半導体を用いてもよい。

[0104] 他の活性層としては、液晶ディスプレイにTFTに使用されているアモルファスシリコン、多結晶シリコンも使用できる。アモルファスシリコンはプラズマCVDで成膜温度350℃で成膜される。多結晶シリコンは、アモルファスシリコンをエキシマレーザーを用いて、レーザーアニールすることにより得ることができる。

[0105] その後、例えば、フォトリソグラフィ法およびエッチング法などによって活性層をパターニングし、ソース・ドレイン電極 84、85およびキャパシタ 90の上部電極 93となる AlNd (厚み: 100nm)をスパッタリング法により成膜してソース・ドレイン電極 84、85および上部電極 93にパターニングする。なお、ソース・ドレイン電極 84、85および上部電極 93の形成もゲート電極 81の形成で例示した材料、成膜方法、パターニング方法等から適宜採用することができる。

[0106] 以上の工程により、ボトムゲート型であって、活性層 83をソース・ドレイン電極 84、85よりも先に形成したトップコンタクト型のTFT 80が

形成される。なお、TF T 80の構造は上記のものに限定されず、適宜選択すればよい。例えば、ソース・ドレイン電極の後に活性層を形成したボトムコンタクト型のTF Tでもよいし、ソース・ドレイン電極をゲート電極よりも先に形成したトップゲート型のTF Tでもよい。

[0107] ソース・ドレイン電極84、85を形成した後、TF T 80、キャパシタ90上に層間絶縁平坦化層88を形成して積層面を平坦化する。例えば、アクリル樹脂を用いてスピコートニングにより樹脂層（厚み：1.5 μm ）を形成する。また、層間絶縁平坦化層としては、可撓性基板側から無機絶縁層/平坦化樹脂層のように2層構成にしても良い。無機絶縁層ととしては、 SiO_2 、 Si_3N_4 、 SiON 等の無機絶縁膜が、平坦化樹脂層には前述のアクリル樹脂等が利用できる。

[0108] 次に、樹脂層88にソース電極84の一部を露出させる図示していないスルーホール、および上部電極93の一部を露出させるスルーホール94を形成した後、スルーホール94を介してソース電極84の一部と接続し、陽極または陰極となる画素電極95を形成する。

[0109] 画素電極95は、例えば、スパッタリング法によりAl、Mo、IZO、ITOなどの導電膜を成膜した後、フォトリソグラフィ法およびエッチング法によってパターンニングすることにより形成される。また、形成すべき画素電極のパターンに応じたメタルマスクを用いて画素電極を形成してもよい。

[0110] 画素電極95を形成した後、有機EL層96を形成する。有機EL層96は少なくとも発光層を含む層とし、必要に応じて、正孔注入層、正孔輸送層、電子注入層、電子輸送層、ブロック層などを形成する。陽極および陰極を含めた有機EL素子98の構成としては、例えば以下のような層構成を採用することができるが、これらの層構成に限定されず、目的等に応じて適宜決めればよい。

- ・陽極／発光層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／発光層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／発光層／ブロック層／電子輸送層／陰極

- ・陽極／正孔輸送層／発光層／ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／ブロック層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／発光層／ブロック層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／ブロック層／発光層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔輸送層／ブロック層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／ブロック層／発光層／電子輸送層／陰極
- ・陽極／正孔注入層／正孔輸送層／ブロック層／発光層／電子輸送層／電子注入層／陰極

また、例えば、フルカラー表示の有機ELディスプレイを製造する場合は、赤、青、緑に応じた有機発光材料を用い、各色の画素が規則的に配列するように、それぞれメタルマスクを用いて蒸着法により選択的に成膜して発光層を形成する。

[0111] 有機EL層96の形成に続き、光を取り出す側の電極としてITOを全面に成膜して透明電極97を形成する。光取り出し側の電極97は画素ごとに分割されている必要はなく、スパッタリング法により有機EL層96上の全面に成膜して共通電極とすればよい。

[0112] 共通電極97を形成した後、有機EL素子を水分や酸素による劣化を防止する為に水分や酸素を遮断するバリア層を形成する、バリア層としては、窒化珪素、酸化珪素、酸窒化珪素、酸化アルミニウムなどの無機物が挙げられる。

[0113] その後、封止のため、接着剤等を介してバリア性を有する透明の樹脂フィルム99を貼り付ける。樹脂フィルム99を構成する樹脂材料としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリイミド、ポリシクロオレフィン、ノルボルネン樹脂、ポリ（クロロトリフルオロエチレン）等の有機材料が挙げられる。

[0114] 最後に、積層体 1 の裏面側からレーザー光 L を照射して接着材 11 の接着力を低下させて光透過性基材 12 を積層体 1 から剥離し、可撓性基板 10 上に発光素子構造体 2 が形成されてなる有機 EL ディスプレイ 3B を製造することができる。

[0115] < X線フラットパネルディテクタ >

図 7 は、本実施形態の製造方法及び積層体 1 により製造される FPD 3C の構成要部を模式的に示す断面図である。

[0116] 図 7 に示すように、FPD 3C は、可撓性基板 10 上に特定の機能を有する素子を含む構造体 2 として、a-Si をチャンネル層として有する TFT 80 と、TFT 80 上に有機系材料によるフォトディテクタ 100 とシンチレータ 105 が積層された構成を有している。FPD 3C の製造においても、まず、可撓性基板 10 と光透過性基材 12 とを接着剤 11 を介して貼り合わせた積層体 1 を用意し、積層体 1 上に TFT 80 と、TFT 80 上にフォトディテクタ 100 とシンチレータ 105 を形成する。

[0117] 積層体 1 の多孔質陽極酸化絶縁膜 102 上にプラズマ CVD により SiN 膜 73 を形成し、続けて GeTi / Al / Ti を成膜し、通常のリソグラフィ工程を経て、ゲート電極 81 およびキャパシタ 90 の下部電極 91 を形成する。

[0118] 次にプラズマ CVD により SiO₂ 絶縁膜、非晶質 Si 層、SiN 保護膜（図示しない）を連続形成する。成膜温度は 350℃ である。通常のリソグラフィ工程にて非晶質 Si 層、および Si 保護膜をパターニングして非晶質 Si 活性層（チャンネル）83 を形成する。SiO₂ 絶縁膜は、TFT 80 においてはゲート絶縁層 82 として機能するものであり、キャパシタ 90 においては電極間を埋める誘電体として機能するものである。

[0119] 続いてソース・ドレイン電極 84、85 およびキャパシタ 90 の上部電極 93 となる Mo 膜を成膜して、ソース・ドレイン電極 84、85 および上部電極 93 にパターニングする。以上の工程により、TFT 80 およびキャパシタ 90 が形成される。

[0120] 続いてこのTFTOおよびキャパシタ90上に平坦化膜88を塗布成膜し、キャパシタ90との接続のための貫通ビアを平坦化膜88に形成後、フォトディテクタ用下部電極101を形成する。その上に感光性有機材料からなる有機光電変換部102、およびフォトディテクタ用上部電極103を形成してフォトディテクタ100を形成する。

[0121] なおここでは、フォトディテクタ100の光電変換部102として有機材料を用いた例を示したが、一般的なSiを用いてもよい。

[0122] その後、シート状シンチレータ105をフォトディテクタ100上に貼り付ける。シンチレータ105の材料としては、 CaWO_4 、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ 、 CsI 等を適宜適用することができる。そして、シンチレータ105上にさらに封止フィルム108を貼り付ける。

[0123] 最後に、積層体1の裏面側からレーザー光Lを照射して接着材11の接着力を低下させて光透過性基材12を積層体1から剥離した後、可撓性基板10の割れを防止する保護フィルム109（PETフィルム）を貼り付けて、可撓性基板10上に光電変換素子構造体2が形成されてなるX線FPD3Cを製造することができる。

[0124] <有機薄膜太陽電池>

図8は、上記本発明電子デバイスの製造方法及び積層体により製造される有機薄膜太陽電池3Dの構成要部を模式的に示す断面図である。

[0125] 図8に示すように、有機薄膜太陽電池3Dは、可撓性基板10上に、下部電極124と有機光電変換半導体層126とバッファ層40と上部電極128とが順次積層された積層構造を基本構成とする素子である。

有機薄膜太陽電池3Dの製造においても、まず、可撓性基板10と光透過性基材12とを接着剤11を介して貼りあわせた積層体1を用意し、次いで、純水3.92質量部、35%塩酸0.05質量部、エタノール12.53質量部、および、テトラエトキシシラン4.17質量部の割合で混合した塗布液を、可撓性基板10の陽極酸化皮膜表面に塗布し、乾燥した。塗布は、ディップコートによって行った。その後、塗布液を塗布した積層体1を、3

00℃の恒温槽に入れて、10分間の熱処理を行い、厚さ300nmの保護層を形成した。

[0126] このようにして作製した積層体1の保護層面に、チタン（膜厚5nm）と銀（膜厚100nm）とを連続して真空蒸着して、下部電極124を形成した。このとき、素子面積が16cm²となるようにシャドウマスクを用いた。

[0127] 下部電極124の他の材料としては、負極として機能する場合は、例えばマグネシウム、アルミニウム、カルシウム、チタン、クロム、マンガン、鉄、銅、亜鉛、ストロンチウム、銀、インジウム、錫、バリウム、ビスマス等の金属やこれらの合金が好ましく用いられる。

[0128] 他方、下部電極124が正極として機能する場合は、例えばクロム、コバルト、ニッケル、銅、モリブデン、パラジウム、銀、タンタル、タングステン、白金、金などの金属やこれらの合金、透明導電性酸化物（TCO）、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマが好ましく用いられる。さらに、下部電極124に好適な導電性ポリマ層は、特開2012-43835号公報に詳細が開示されており、ポリチオフェン誘導体が好ましく、ポリエチレンジオキシチオフェン-ポリスチレンスルホン酸（PEDOT-PSS）がより好ましい。これらの金属、TCO、導電性ポリマは、1種のみで使用しても、2種以上を混合または積層してもよい。

[0129] 下部電極124の上に、PEDOT-PSS水溶液（Heraeus Precious Metals製、Clevios P VP, A1 4083）を回転塗布し、140℃で15分間加熱処理した。これにより正孔輸送層（膜厚0.04μm）を形成した。

[0130] 正孔輸送層上に、電子供与材料としてP3HT（Merck製、Lisicon SP001）、および、電子受容材料としてICBA（Sigma-Aldrich製）をジクロロベンゼンに重量比1：1で溶解させた組成物を、乾燥窒素雰囲気中正孔輸送層上に回転塗布し、140℃で15分間加熱処理した。これによりバルクヘテロ接合型の光電変換層126を形成した。光電変換層126の膜厚は0.2μmであった。

- [0131] 光電変換層 126 は、太陽光などの可視光を受けて励起子（電子－正孔対）を生成した後に、その励起子が電子と正孔に解離して、電子が負極側へ、正孔が正極側へ、輸送されるという光電変換過程が高効率で発現する材料から選択して構成される。有機薄膜太陽電池とする場合は、有機材料からなる電子供与領域（ドナ）を含む光電変換層を形成し、変換効率の観点から、バルクヘテロ接合型の光電変換層 126（以下、「バルクヘテロ層」とも言う）が好ましく適用される。
- [0132] バルクヘテロ層は、電子供与材料（ドナ）と電子受容材料（アクセプタ）が混合された有機の光電変換層である。電子供与材料と電子受容材料の混合比は変換効率が最も高くなるように調整されるが、通常は、質量比で、10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲から選ばれる。このような混合層の形成方法は、例えば、共蒸着法が用いられる。あるいは、両方の有機材料に共通する溶媒を用いて溶剤塗布することによって作製することも可能である。
- [0133] バルクヘテロ層の膜厚は 10 ~ 500 nm が好ましく、20 ~ 300 nm が特に好ましい。
- [0134] 電子供与材料（ドナまたは正孔輸送材料ともいう）は、その最高被占軌道（HOMO）準位が 4.5 ~ 6.0 eV の π 電子共役系化合物である。
- [0135] 具体的には、各種のアレーン（例えば、チオフェン、カルバゾール、フルオレン、シラフルオレン、チエノピラジン、チエノベンゾチオフェン、ジチエノシロール、キノキサリン、ベンゾチアジアゾール、チエノチオフェンなど）をカップリングさせた共役系ポリマー、フェニレンビニレン系ポリマ、ポルフィリン類、フタロシアニン類等が例示される。このほか、Chemical Reviews 第 107 巻、953 ~ 1010 頁（2007 年）に Hole-Transporting Materials として記載されている化合物群や Journal of the American Chemical Society 第 131 巻、16048 頁（2009 年）に記載のポルフィリン誘導体も適用可能である。
- [0136] これらの中では、チオフェン、カルバゾール、フルオレン、シラフルオレン、チエノピラジン、チエノベンゾチオフェン、ジチエノシロール、キノキ

サリン、ベンゾチアジアゾール、チエノチオフェンからなる群より選ばれた構成単位をカップリングさせた共役系ポリマが特に好ましい。具体例としてはポリ-3-ヘキシルチオフェン (P3HT)、ポリ-3-オクチルチオフェン (P3OT)、Journal of the American Chemical Society第130巻、3020頁 (2008年) に記載の各種ポリチオフェン誘導体、Advanced Materials第19巻、2295頁 (2007年) に記載のPCTBT、Journal of the American Chemical Society第130巻、732頁 (2008年) に記載のPCDTQx、PCDTPP、PCDTPt、PCDTBX、PCDTPX、Nature Photonics第3巻、649頁 (2009年) に記載のPBDDTTT-E、PBDDTTT-C、PBDDTTT-CF、Advanced Materials第22巻、E135~E138頁 (2010年) に記載のPTB7等が挙げられる。

[0137] 電子受容材料 (アクセプタまたは電子輸送材料ともいう) は、その最低空軌道 (LUMO) 準位が3.5~4.5 eVであるような π 電子共役系化合物である。

[0138] 具体的にはフラレンおよびその誘導体、フェニレンビニレン系ポリマ、ナフタレンテトラカルボン酸イミド誘導体、ペリレンテトラカルボン酸イミド誘導体等が挙げられる。これらの中では、フラレン誘導体が好ましい。フラレン誘導体の具体例としては C_{60} 、フェニルー C_{61} -酪酸メチルエステル (文献等でPCBM、[60]PCBM、あるいはPC61BMと称されるフラレン誘導体)、 C_{70} 、フェニルー C_{71} -酪酸メチルエステル (多くの文献等でPCBM、[70]PCBM、あるいはPC71BMと称されるフラレン誘導体)、およびAdvanced Functional Materials第19巻、779~788頁 (2009年) に記載のフラレン誘導体、Journal of the American Chemical Society第131巻、16048頁 (2009年) に記載のフラレン誘導体SIMEF、Journal of the American Chemical Society第132巻、1377頁 (2010年) に記載のフラレン誘導体ICBA等が挙げられる。

[0139] 光電変換層 126 上に、アルミニウム（膜厚 2 nm）と銀（膜厚 10 nm）とを連続して真空蒸着した。このとき、素子面積が 16 cm^2 となるようにシャドウマスクを用いた。引き続き、上部電極 128 上に、バス電極 34 として、銀（膜厚 $0.4 \mu\text{m}$ ）を真空蒸着した。このとき、ストライプパターンのシャドウマスクを使って、線幅 0.3 mm でピッチ 20 mm となる縞状のバス電極 134 を形成した。さらに、Ar ガスと O_2 ガスを導入した真空度 1 Pa の雰囲気、基板を 160°C に加熱しながら、高周波マグネトロンスパッタにより開口 16 cm^2 のシャドウマスクを介して ITO（膜厚 $0.1 \mu\text{m}$ ）を成膜し、アルミニウム層と ITO 層との間にバス電極 134 を有する、アルミニウム／銀／ITO の 3 層積層構造となる光透過性の上部電極 128 を形成した。

[0140] 上部電極 128 は、光電変換層に光を入射させるため、透明導電膜で形成されることが好ましい。透明導電膜としては、例えば、金属、金属酸化物、導電性ポリマ、これらの混合物や積層構造などが挙げられる。具体例としては、酸化錫、酸化亜鉛、酸化インジウム、酸化インジウム錫（ITO）、酸化インジウム亜鉛（IZO）、酸化インジウムタングステン（IWO）等の TCO、前述の下部電極 124 として挙げられた金属および金属合金の超薄膜、ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性ポリマ等が挙げられる。TCO の材料として特に好ましいのは、ITO、IZO、酸化錫、アンチモンドープ酸化錫（ATO）、弗素ドープ酸化錫（FTO）、酸化亜鉛、アンチモンドープ酸化亜鉛（AZO）、ガリウムドープ酸化亜鉛（GZO）のいずれかの材料である。

[0141] 上部電極 128 は、公知の方法で形成すればよい。例えば、塗布や印刷による湿式成膜法、真空蒸着法、スパッタ法、イオンプレーティング法等の PVD 法や CVD 法による乾式成膜法などの中から、前記した構成材料との適性を考慮して適宜選択した方法で形成すればよい。

[0142] 以上の工程は、アルミニウムと銀を形成する真空蒸着装置と ITO を形成するスパッタ装置とが、真空度 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下のクラスター型真空搬送系に

それぞれ直結されている有機ＥＬ素子製造装置を使用して、行った。

[0143] さらに、ガスバリアフィルム１３２として窒化ケイ素膜とアクリレート重合体が積層されたＰＥＮフィルムを用意した。このガスバリアフィルム１３２を、シーラントとしてのエチレン－酢酸ビニル共重合体（ＥＶＡ）フィルムをはさんで、１４０℃で真空加熱ラミネートして、ガスバリアフィルム１３２を積層した。なお、ガスバリアフィルム１３２は、最表面の窒化ケイ素膜が上部電極１２８に対向するようにして、真空加熱ラミネートした。

[0144] 最後に、積層体１の裏面側からレーザー光Ｌを照射して接着材１１の接着力を低下させて光透過性基材１２を積層体１から剥離して、可撓性基板１０上に光電変換素子構造体２が形成されてなる有機薄膜太陽電池３Ｄを製造することができる。

[0145] 以上、本発明の電子デバイスの製造方法の実施形態として、光電変換素子、有機ＥＬディスプレイ、Ｘ線ＦＰＤおよび有機薄膜太陽電池を製造する場合について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。製造する電子デバイスは目的に応じて選択すればよく、例えば電子ペーパーや液晶ディスプレイの製造にも本発明を好適に適用することができる。パッシブマトリックス方式のように、両面の樹脂フィルムにそれぞれ形成された電極（配線）が縦横に交差するように対向配置され、これらの電極間に有機ＥＬ素子や電子ペーパーで用いられる発色材料や表示材料を設けた電子デバイスとしてもよいし、カラーフィルタのようなパッシブなデバイスでもよい。

実施例 １

[0146] （実施例１～実施例１５，比較例１）

表１に示される実施例１～実施例１５、及び比較例１の積層体を用いて、本発明の電子デバイスの製造方法及び積層体についての評価を行った。接着材としては、以下の方法で作製した硬化シリコーン樹脂層を用いた。

[0147] 成分（Ａ）として直鎖状ビニルメチルポリシロキサン（「ＶＤＴ－１２７」、２５℃における粘度７００－８００ｃＰ（センチポアズ）：アズマック

ス製、オルガノポリシロキサン 1 m o l におけるビニル基の m o l % : 0.325) と、成分 (B) として直鎖状メチルヒドロポリシロキサン (「HMS-301」、25℃における粘度 25-35 cP (センチポアズ) : アズマックス製、1 分子内におけるケイ素原子に結合した水素原子の数 : 8 個) と、全アルケニル基と全ケイ素原子に結合した水素原子とのモル比 (水素原子 / アルケニル基) が 0.9 となるように混合し、このシロキサン混合物 100 重量部に対して、成分 (D) として 1-エチニル-1-シクロヘキサノールを 0.3 質量部加えた。次いで、成分 (A) と成分 (B) との合計量に対して、白金換算で 1500 ppm となるように白金系触媒 (信越シリコーン株式会社製、CAT-PL-56) を加えて、オルガノポリシロキサン組成物を得た。

[0148] 得られた組成物を、光透過性支持体の表面上にスピンコートにより塗工した (2000 rpm、20 秒間、塗工量 20 g / m²)。その後、透過性支持体上に塗工した混合物を大気中で 180℃、60 分間加熱硬化させ、光透過性支持体上に厚さ 30 μm の硬化シリコーン樹脂層からなる接着材を形成した。なお、硬化シリコーン樹脂層の表面張力は、20.2 N / m であった。

[0149] 得られた積層体には、それぞれ、陽極酸化絶縁膜の表面に、SiO₂ 膜を 1000 nm / Mo 膜 100 nm / Sn 膜 100 nm を順次成膜し、その後、光透過性支持体の裏面側から、YAG レーザを 2 次元走査することにより照射して剥離した。

[0150] SiO₂ 膜の成膜は、スピンコート法 (AZ Spinfi1600) により成膜後、400℃の炉内で 60 分間焼成した。Mo 膜及び Sn 膜は室温でのスパッタ成膜により成膜した。

[0151] また、YAG レーザーは、ビーム幅 200 μm × 2.5 μm、エネルギー密度 100 kW / cm² でスキャン速度 200 mm / s にて逐次走査して照射した。

[0152] ここで、可撓性基板および光透過性支持体の線膨張係数は前述の方法にて求めた。

評価は、剥離後の可撓性基板上のS n膜の状態により行った。S n膜に融解及び、クラックや皺等がないものを良好、S n膜に若干のクラックやシワができているが、融解は見られず、問題がないものを可、S n膜に融解が見られるものを不可とした。S n膜の融解は、膜表面が融点である231.9℃以上に上昇したものと考えられる。

[0153] 表1に示されるように、本発明の積層体を用いて製造した実施例1～15については、S n層に熱ダメージはみられなかったが、同じ厚さのSUS430を使用した比較例1では、S n膜の溶融の痕跡が認められ、表面が230℃以上となっていることが確認された。

[0154] 「実施例16」

実施例3の積層体を用いて、上記実施形態の有機ELディスプレイを作製した。レーザー剥離工程の条件は実施例3と同様に行った、レーザー剥離工程の前後にて、有機EL素子の発光効率に変化は見られず、また層間絶縁平坦化層のアクリル樹脂の変色も見られなく、特性が良好なフレキシブル有機ELディスプレイが作製できた。

[0155]

[表1]

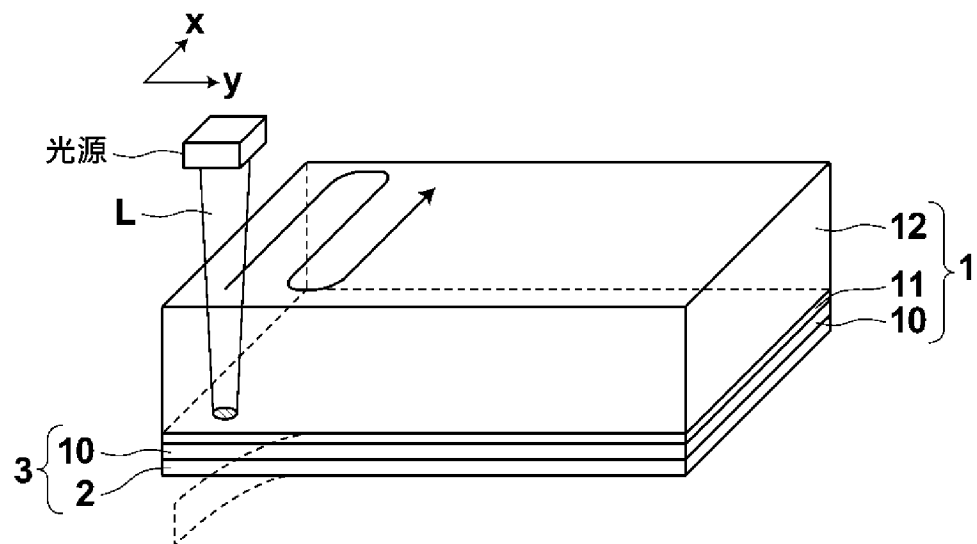
	基板		支持体		評価1 レーザー剥離後の Sn膜の表面状態
	構成	線膨張係数 (pp m/K)	材質	線膨張係数 (pp m/K)	
実施例1	SUS430(50 μ m)/Al(20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	10	ソーダライムガラス (旭硝子AS)	8.5	良好
実施例2	陽極酸化膜(10 μ m)/AK20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	5	ソーダライムガラス (旭硝子AS)	8.5	良好
比較例1	SUS430(50 μ m)	10	ソーダライムガラス (旭硝子AS)	8.5	不可
実施例3	陽極酸化膜(10 μ m)/AK20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	5	無アルカリガラス (コーニングイーグル XG)	3.2	良好
実施例4	陽極酸化膜(10 μ m)/AK20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	5	ホウ珪酸ガラス (旭硝子 AX)	4.9	良好
実施例5	陽極酸化膜(10 μ m)/AK20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	5	ソーダライムガラス (松波硝子0 050)	8.7	良好
実施例6	陽極酸化膜(10 μ m)/AK20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	5	石英ガラス (松波硝子石英)	0.5	可
実施例7	陽極酸化膜(10 μ m)/AK20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	5	白板・カリガラス (松波硝子020 0)	10	可
実施例8	SUS430(50 μ m)/Al(20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	10	単結晶サファイア (平岡特殊硝子)	6.8	良好
実施例9	SUS430(50 μ m)/Al(20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	10	ソーダライムガラス (松波硝子0 050)	8.7	良好
実施例10	SUS430(50 μ m)/Al(20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	10	白板・カリガラス (松波硝子020 0)	10	良好
実施例11	SUS430(50 μ m)/Al(20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	10	ソーダカリガラス (松波硝子762 2)	12	良好
実施例12	SUS430(50 μ m)/Al(20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	10	無アルカリガラス (コーニングイーグル XG)	3.2	可
実施例13	SUS430(50 μ m)/Al(20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	10	ホウ珪酸ガラス (旭硝子 AX)	4.9	可
実施例14	SUS430(50 μ m)/Al(20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	10	ソーダ・アルミ・珪酸ガラス (松波硝子U2 743S)	5.3	可
実施例15	SUS430(50 μ m)/Al(20 μ m)/ 陽極酸化膜(10 μ m)	10	CaF ₂ (平岡特殊硝子)	24	可

請求の範囲

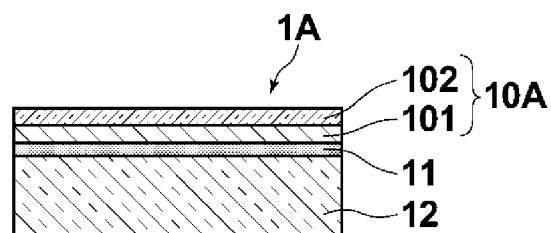
- [請求項1] アルミニウム材上に多孔質陽極酸化絶縁膜を備えた可撓性基板の前記多孔質陽極酸化絶縁膜上に、特定の機能を有する素子を含む構造体が形成されてなる電子デバイスの製造方法であって、
- 前記可撓性基板と、光透過性支持体とを用意し、
- 該光透過性支持体の表面の、前記可撓性基板が貼付される貼付領域に前記構造体の形成工程中において耐熱性を有する接着剤を付加し、
- 前記可撓性基板の前記構造体形成面と反対側の面を前記光透過性支持体に前記接着剤を介して貼り付け、
- 前記多孔質陽極酸化絶縁膜上に前記構造体を形成し、
- 前記光透過性支持体の裏面側からレーザー光を照射することにより前記接着剤の接着力を低下させて前記光透過性支持体を前記可撓性基板から剥離することを特徴とする電子デバイスの製造方法。
- [請求項2] 前記貼付領域の一端から他端に向けて、前記レーザー光を2次元走査しながら照射することにより、前記接着剤の接着力を低下させて、前記照射を開始した一端側から徐々に、前記光透過性支持体を剥離することを特徴とする請求項1に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項3] 前記可撓性基板の線膨張率と前記光透過性支持体の線膨張率との差が 4 ppm/K 以下であることを特徴とする請求項1又は2に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項4] 前記可撓性基板が、前記アルミニウム材と前記多孔質陽極酸化絶縁膜とからなり、前記非光透過性支持体の線膨張率が $3 \sim 9 \text{ ppm/K}$ であることを特徴とする前記請求項1～3のいずれかに記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項5] 前記可撓性基板が、前記アルミニウム材の前記構造体形成面と反対側の面に炭素鋼材又はフェライト系鋼材を備えてなり、前記光透過性支持体の線膨張率が $6 \sim 13 \text{ ppm/K}$ であることを特徴とする前記請求項1～3のいずれかに記載の電子デバイスの製造方法。

- [請求項6] 前記光透過性支持体は、無アルカリガラスまたはホウ珪酸ガラスであることを特徴とする請求項4に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項7] 前記光透過性支持体は、ソーダライムガラスまたは白板カリガラスであることを特徴とする請求項5に記載の電子デバイスの製造方法。
- [請求項8] 線膨張率が $3 \sim 9 \text{ ppm/K}$ である光透過性支持体と、アルミニウム材上に多孔質陽極酸化絶縁膜を備えた可撓性基板とが接着剤を介して積層されてなる積層体であって、
該積層体の前記光透過性支持体側からレーザー光を照射することにより前記接着剤の接着力が低下して前記光透過性支持体を前記可撓性基板から剥離可能であることを特徴とする積層体。
- [請求項9] 線膨張率が $6 \sim 13 \text{ ppm/K}$ である光透過性支持体と、アルミニウム材の表面に多孔質陽極酸化絶縁膜を備え、且つ裏面に炭素鋼又はフェライト系鋼材を備えてなる可撓性基板とが接着剤を介して積層されてなる積層体であって、
該積層体の前記光透過性支持体側からレーザー光を照射することにより前記接着剤の接着力が低下して前記光透過性支持体を前記可撓性基板から剥離可能であることを特徴とする積層体。
- [請求項10] 前記光透過性支持体は、無アルカリガラスまたはホウ珪酸ガラスであることを特徴とする請求項8に記載の積層体。
- [請求項11] 前記光透過性支持体は、ソーダライムガラスまたは白板カリガラスであることを特徴とする請求項9に記載の積層体。

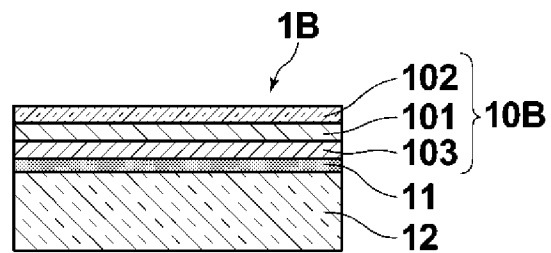
[図1]



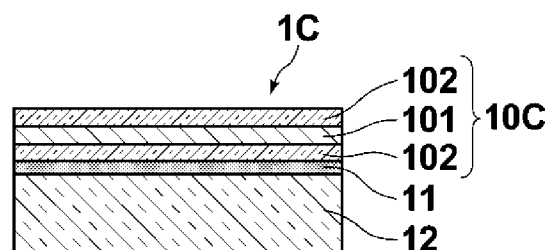
[図2A]



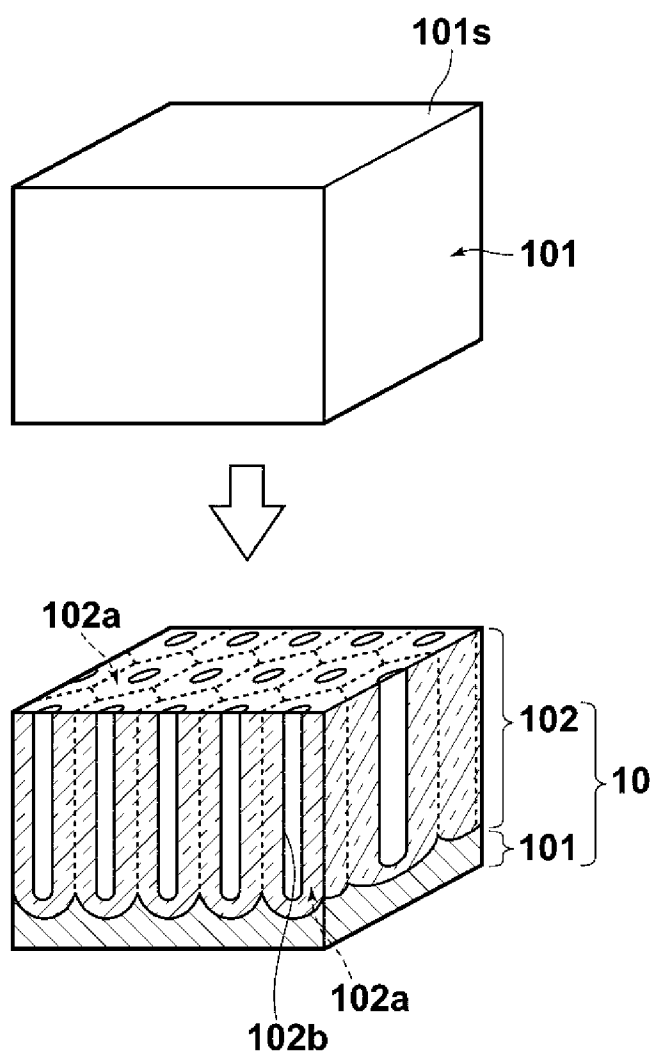
[図2B]



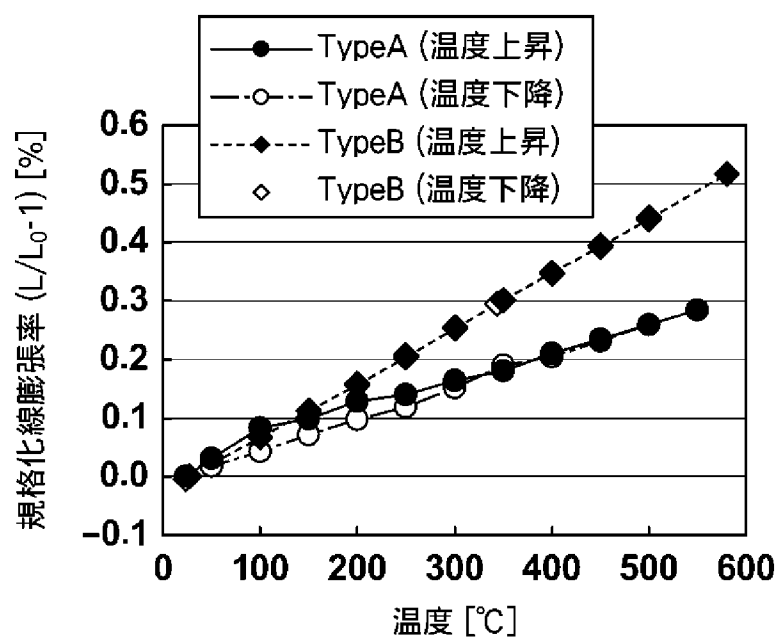
[図2C]



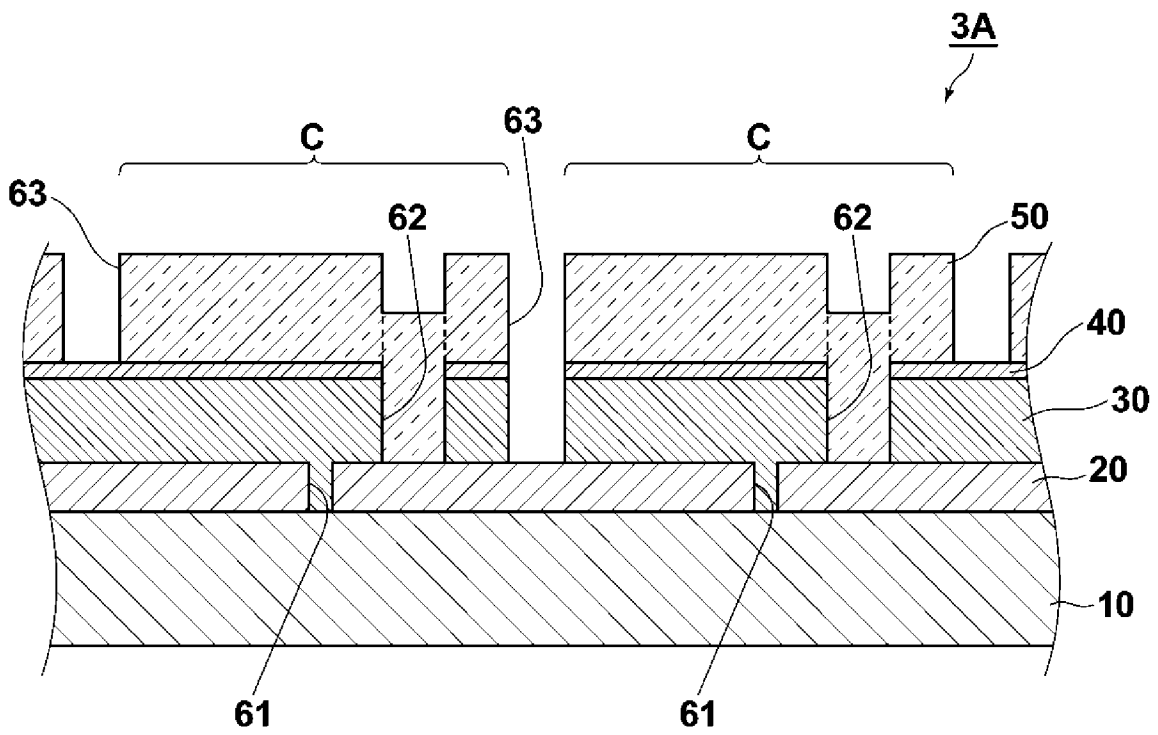
[図3]



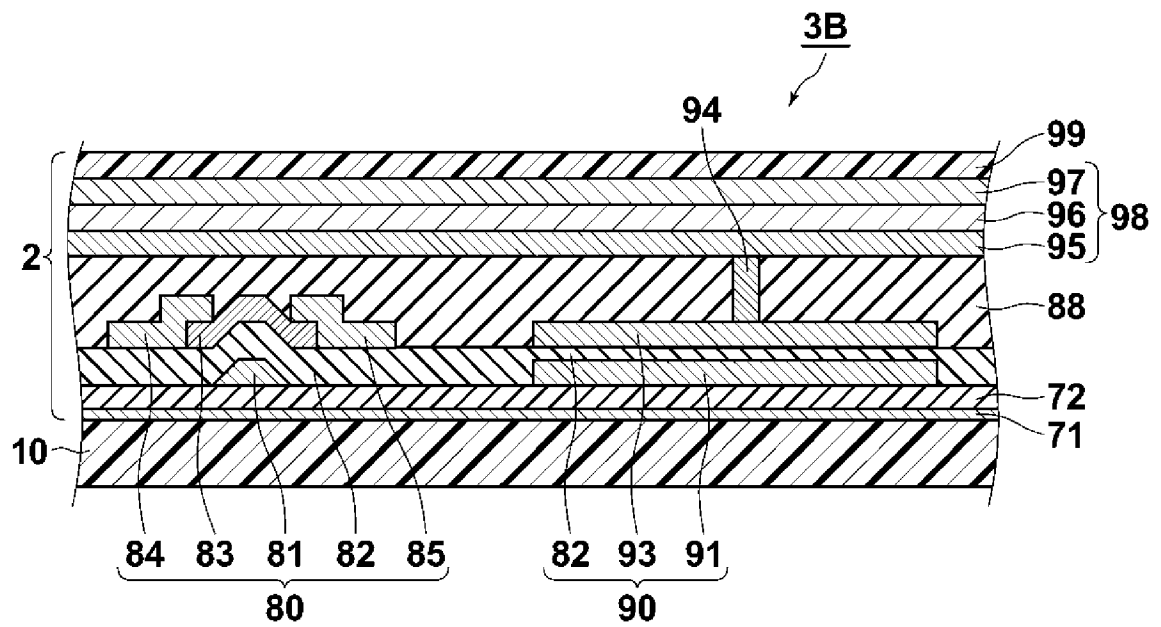
[図4]



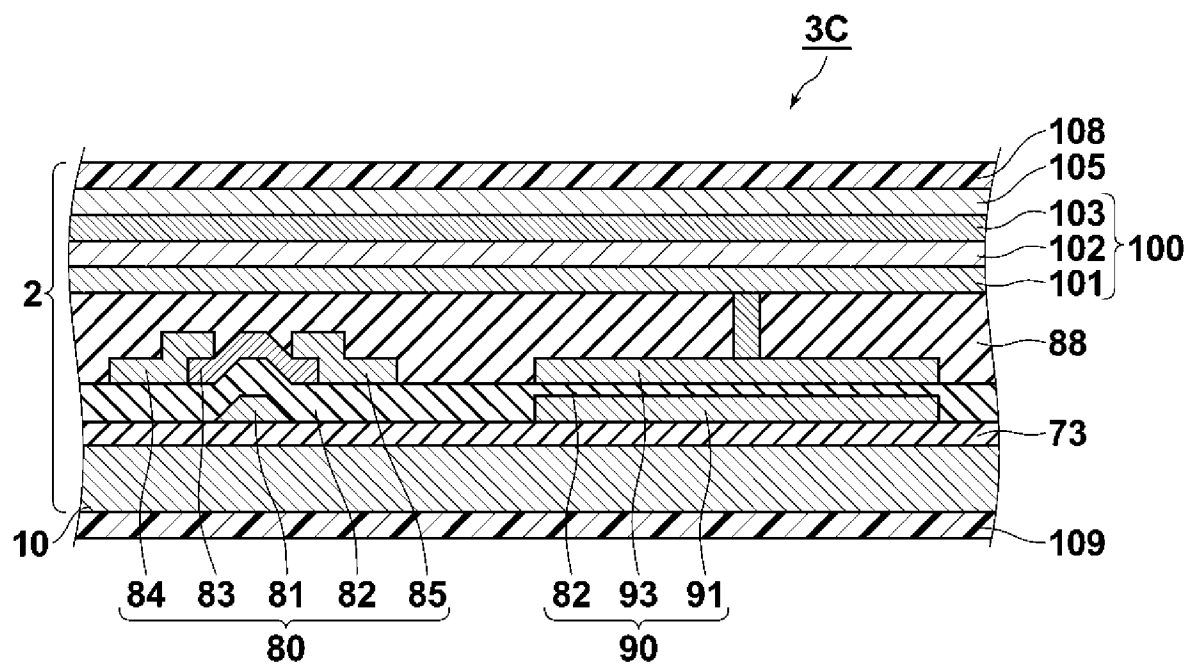
[図5]



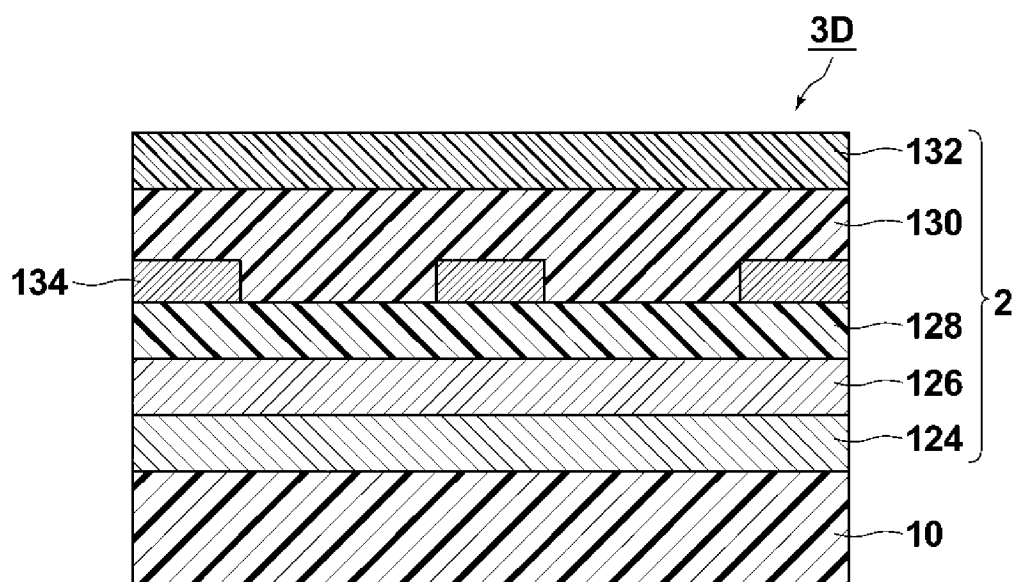
[図6]



[図7]



[図8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L21/02(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H01L27/12(2006.01)i, H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L31/06(2012.01)i, H01L51/50(2006.01)i, H05B33/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L21/02, B32B15/04, G09F9/00, H01L27/12, H01L27/144, H01L27/146, H01L31/06, H01L51/50, H05B33/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-33464 A (Semiconductor Energy Laboratory Co., Ltd.), 31 January 2002 (31.01.2002), paragraphs [0009] to [0018], [0209] to [0215] (Family: none)	1-11
Y	JP 2000-49372 A (Kobe Steel, Ltd.), 18 February 2000 (18.02.2000), claims 1, 3, 4 (Family: none)	1-11
Y	JP 2011-171707 A (Fujifilm Corp.), 01 September 2011 (01.09.2011), claim 1; paragraphs [0003], [0037] & US 2012/0305049 A1 & WO 2011/089880 A1 & CN 102770965 A	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
08 January, 2014 (08.01.14)

Date of mailing of the international search report
21 January, 2014 (21.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/006487

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2009/037797 A1 (Sharp Corp.), 26 March 2009 (26.03.2009), paragraphs [0029] to [0030]; fig. 4 & US 2011/0204361 A1 & CN 101785086 A	2-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/02(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, G09F9/00(2006.01)i, H01L27/12(2006.01)i,
H01L27/144(2006.01)i, H01L27/146(2006.01)i, H01L31/06(2012.01)i, H01L51/50(2006.01)i,
H05B33/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. H01L21/02, B32B15/04, G09F9/00, H01L27/12, H01L27/144, H01L27/146, H01L31/06, H01L51/50, H05B33/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-33464 A（株式会社半導体エネルギー研究所）2002.01.31, 段落[0009] - [0018], [0209] - [0215]（ファミリーなし）	1 - 11
Y	JP 2000-49372 A（株式会社神戸製鋼所）2000.02.18, 請求項 1, 3, 4（ファミリーなし）	1 - 11
Y	JP 2011-171707 A（富士フイルム株式会社）2011.09.01, 請求項 1, 段落[0003], [0037] & US 2012/0305049 A1 & WO 2011/089880 A1 & CN 102770965 A	1 - 11

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

0 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

榎本 剛

5 F

9 3 7 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 5 1 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	WO 2009/037797 A1 (シャープ株式会社) 2009. 03. 26, 段落[0029] - [0030], 第4図 & US 2011/0204361 A1 & CN 101785086 A	2 - 11