

(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2005-294807

(P2005-294807A)

(43) 公開日 平成17年10月20日(2005. 10. 20)

(51) Int.Cl.⁷

H01L 31/04

F I

H01L 31/04

H01L 31/04

B

M

テーマコード (参考)

5F051

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2005-37097 (P2005-37097)
 (22) 出願日 平成17年2月15日 (2005. 2. 15)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-39136 (P2004-39136)
 (32) 優先日 平成16年2月17日 (2004. 2. 17)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-66487 (P2004-66487)
 (32) 優先日 平成16年3月10日 (2004. 3. 10)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000001960
 シチズン時計株式会社
 東京都西東京市田無町六丁目1番12号
 (72) 発明者 寺島 薫
 東京都西東京市田無町六丁目1番12号
 シチズン時計株式会社内
 Fターム(参考) 5F051 AA05 BA15 CA15 CA40 CB29
 CB30 DA04 FA04 GA05 GA20

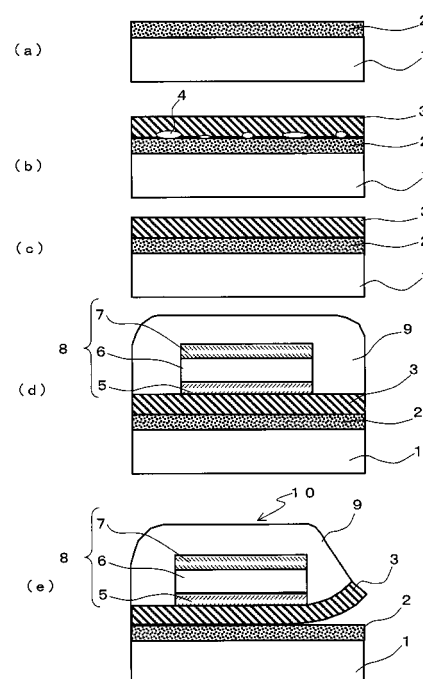
(54) 【発明の名称】 光電変換装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 より光電変換効率を高く、簡便に形成できる光電変換装置の製造方法を提供すること。

【解決手段】 支持基板上に樹脂基板を固着させた後に光電変換素子を形成する光電変換装置の製造方法において、硬化後に所定の軟性を持ち、かつ未硬化状態で表面を平滑とした密着層を支持基板に形成した後に、この密着層を完全に硬化させる工程と、支持基板上に密着層を介して樹脂基板を貼り付ける工程と、密着層と樹脂基板との界面に存在する気泡を除去するための脱気処理をして、密着層と樹脂基板とを真空吸着する工程と、樹脂基板上に光電変換素子を形成する工程と、支持基板と樹脂基板とを分離する工程を有する製造方法を採用した。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

支持基板上に樹脂基板を固着させた後に光電変換素子を形成する光電変換装置の製造方法において、

硬化後に所定の軟性を持ち、かつ未硬化状態で表面を平滑とした密着層を前記支持基板上に形成した後に、この密着層を完全に硬化させる工程と、

前記支持基板上に前記密着層を介して前記樹脂基板を貼り付ける工程と、

前記密着層と前記樹脂基板との界面に存在する気泡を除去するための脱気処理をして、前記密着層と前記樹脂基板とを真空吸着する工程と、

前記樹脂基板上に光電変換素子を形成する工程と、

前記支持基板と前記樹脂基板とを分離する工程と、

を含むことを特徴とする光電変換装置の製造方法。

10

【請求項 2】

前記脱気処理を、真空中で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 3】

前記脱気処理を、真空中で加熱して行うことを特徴とする請求項 2 に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 4】

前記支持基板と前記樹脂基板とを分離する工程は、前記樹脂基板端部に粘着テープを貼り付けて、その粘着テープを支点として前記支持基板と前記樹脂基板とを分離する工程であることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか一項に記載の光電変換装置の製造方法。

20

【請求項 5】

前記光電変換素子を形成する工程の前に、前記樹脂基板の内部応力を緩和するための予備加熱処理を行うことを特徴とする請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 6】

前記予備加熱処理を行う加熱温度は、前記光電変換素子を形成する工程で行う加熱温度よりも少なくとも高い温度であることを特徴とする請求項 5 に記載の光電変換装置の製造方法。

30

【請求項 7】

前記密着層と前記樹脂基板とを真空吸着する工程にて、前記予備加熱処理を行うことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の光電変換装置の製造方法。

【請求項 8】

前記予備加熱処理を、150℃、1 時間で測定した熱収縮率が前記樹脂基板の全方向で 1 % 以下であり、かつ表面粗さ (Ra) が 20 nm 未満となる条件にて行うことを特徴とする請求項 5 から 7 のいずれか一項に記載の光電変換素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、支持基板上に樹脂基板を固着させた後に光電変換層を形成する光電変換装置の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

アモルファスシリコン膜からなる光電変換層が樹脂基板上に形成された光電変換装置は、ガラス基板や金属基板を用いて形成されたものに比べて、軽量、薄型であるうえに可撓性を有している点に優れており、この特性を生かして、腕時計などの小型携帯機器に使用されている。

【0003】

この様な光電変換装置は、装置を構成する光電変換層、その光電変換層を挟持する透明

50

電極層、裏面電極層を有するため、各層を加熱処理をしながら形成しなくてはならない。したがって、下記に示す製造方法が提案された（例えば、特許文献 1 参照）。なお、本手段を第 1 の手段とする。

【0004】

図 5 は、第 1 の手段の製造工程を示す図面であり、ガラス等の支持基板 1 上に樹脂基板 2 1 を固定して光電変換素子 7 を形成した後、支持基板 1 から樹脂基板 2 1 を剥離して光電変換装置 9 を得る方法を示している。

【0005】

まず図 5 (a) に示す様に、耐熱性があり、かつ支持基板 1 との密着強度が弱い樹脂材料（一般にはポリイミド樹脂）を、未硬化のペースト状態（一般にはポリイミドワニス）の状態）で支持基板 1 上に塗布する。その後、この状態の支持基板 1 を加熱硬化して、支持基板 1 上に半硬化状態の樹脂基板 2 1 を形成する。なお、この段階での樹脂基板 2 1 は、完全硬化させてしまうと後で支持基板 1 から容易に剥離できなくなるので、少なくとも剥離する工程までは、その一連の工程に渡って硬化温度を低くしてポリイミドのイミド化を抑えるように加熱をすることが肝要である。つまり、この状態で樹脂基板 2 1 は、半硬化状態となっている。

【0006】

次に図 5 (b) に示す様に、樹脂基板 2 1 上に、酸化インジウムスズ (ITO) 等の透明電極層 5、アモルファスシリコン膜からなる光電変換層 6、Ti や Al などの金属からなる裏面電極層 7 を順次積層して光電変換素子 8 を形成する。その後、光電変換素子 8 の表面を保護膜 9 で被覆する。

【0007】

光電変換層 6 となるアモルファスシリコン膜の形成には、概してプラズマ CVD 法が用いられ、CVD 装置内に生成したプラズマにより原料ガスを分解し、P 型、I 型、N 型の順にアモルファスシリコン膜を積層する。P 型アモルファスシリコン膜はシラン (SiH_4) ガスとジボラン (B_2H_6) ガスを、I 型アモルファスシリコン膜は SiH_4 ガスを、N 型アモルファスシリコン膜は SiH_4 ガスとホスフィン (PH_3) ガスを原料ガスとして装置内に導入して形成する。そして、この成膜工程において良質のアモルファスシリコン膜を形成するためには、CVD 装置内で基板温度を 150°C 以上にして成膜することが必須となる。

【0008】

最後に、支持基板 1 を水中に浸漬する。すると樹脂基板 2 1 は十分に硬化していないので吸水し、支持基板 1 と樹脂基板 2 1 の密着力が低下する。すると、図 5 (c) 示すように両基板の界面を境として支持基板 1 と樹脂基板 2 1 とが剥離して、樹脂基板 2 1 上に光電変換素子 8 を有する、目的の光電変換装置 10 が得られる。

【0009】

また、上記第 1 に手段に類似する、光電変換装置 10 の他の製造方法も提案されている（例えば、特許文献 2 参照）。この製造方法を、図 6 に基づき説明をする。なお、本手段を第 2 の手段とする。

初めに図 6 (a) に示す様に、ポリイミド樹脂を、未硬化のペースト状態で支持基板 1 上に $10 \sim 15 \mu\text{m}$ 程の厚さで塗布して剥離樹脂層 2 2 を形成する。この剥離樹脂層 2 2 には、ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸溶液を使用し、スクリーン印刷法を用いて塗布する。

【0010】

次に図 6 (b) に示す様に、この剥離樹脂層 2 2 が未硬化のまま（半硬化のまま）、樹脂基板 2 3 を積層して、ラミネート装置を利用して熱圧着する。こうして剥離樹脂層 2 2 を介して樹脂基板 2 3 を支持基板 1 に接着する。ここで、樹脂基板 2 3 にはポリイミドフィルムを使用し、必要に応じて 350°C の熱風乾燥炉を使用して剥離樹脂層 2 2 を仮硬化させても良い。その際は、ポリアミック酸溶液は 350°C 以上で重合してポリイミドとなるから、これよりも $50 \sim 100^\circ\text{C}$ 程度硬化温度を低くして仮硬化させ、最終的に行われ

10

20

30

40

50

る剥離樹脂層 22 の支持基板 1 からの剥離性を向上させることが必要である。

【0011】

更に、図 6 (c) に示す様に、樹脂基板 23 の上に透明電極層 5、アモルファスシリコン膜からなる光電変換層 6、裏面電極層 7 を第 1 の手段と同様に順次積層して、光電変換素子 8 を形成する。そして、この光電変換素子 8 の表面を保護膜 9 で被覆する。

【0012】

この後、支持基板 1 を水中に浸漬したまま約 1 時間放置すると、自然に剥離樹脂層 3a を境界として、図 6 (d) に示すように支持基板 1 と樹脂基板 23 とが遊離し、目的の光電変換装置 10 が完成する。

【0013】

この第 2 の手段においては、樹脂基板 23 が剥離後の光電変換装置 10 の基板となるから、剥離樹脂層 22 は、樹脂基板 23 と強い密着強度は必要なく、剥離性のみを重視して形成できるという利点を有している。

【0014】

さらに、剥離樹脂層 22 の厚さは、第 1 の手段の樹脂基板 21 (図 5 参照) の 1/10 程度に薄く形成できるので、剥離樹脂層 22 が例えば半硬化の状態であっても、アモルファスシリコン膜を形成する際に剥離樹脂層 22 から発生するアウトガスを微量とすることができる。

【0015】

【特許文献 1】特許第 2680582 号公報 (第 2-3 頁、第 1-7 図)

【特許文献 2】特許第 2975766 号公報 (第 3 頁、第 2 図)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0016】

しかしながら、前述した第 1 の手段、第 2 の手段には、それぞれ下記に示す問題点を有している。

第 1 の手段における樹脂基板 21 は、光電変換装置 10 としての強度を保持する必要があるために、10~20 μm の厚みが要求される。一般にポリイミドワニスは、硬化する時に膜厚が 1/10 程度となってしまうため、支持基板 1 上に未硬化のペーストの樹脂を塗布する工程で、予めその分の厚み減少を考慮して、ポリイミドワニスを 100~200 μm 塗布する必要がある。しかしながら、これだけの厚みのポリイミドワニスは、一般的に膜を簡易的に塗る手段として多用されているスクリーン印刷等の方法で塗布することが難しい。

【0017】

また、光電変換層 6 となるアモルファスシリコン膜を形成する際には、前述した様に CVD 装置内において 150℃ 以上に基板を加熱しながら成膜を行う必要がある。この段階では、樹脂基板 21 が十分に硬化していないので、樹脂基板 21 からアウトガスが放出してしまう。このアウトガスは、半硬化状態の樹脂基板 21 の吸水率が大きいこと、ポリイミドワニスの残存溶媒の発生、半硬化状態の樹脂基板 21 の残留未反応部が脱水重合反応することにより発生する水分、などに起因して発生するものである。

【0018】

なお、アモルファスシリコン膜の成膜時には、原料ガスとして、 SiH_4 ガスをベースに B_2H_6 ガスや PH_3 ガスを導入して膜への不純物ドーピングを行い、電気伝導度と伝導型 (P または N) が最適になるよう制御している。従って、硬化不十分な樹脂基板 21 から発生するアウトガスは、光電変換層 6 の成膜段階で不純物としてアモルファスシリコン膜中に取り込まれ、これが光電変換層 6 の膜質を低下させる原因となる。

【0019】

また、樹脂基板 21 と支持基板 1 との剥離工程において、半硬化状態の樹脂基板 21 は、吸水性および水分の透過性が大きくなり、これにより光電変換装置 10 自体の信頼性を低下させてしまう。

10

20

30

40

50

【0020】

この様に第1の手段は、樹脂基板21の剥離性と、製造される装置の信頼性を両立させることが難しい製造方法であることは明らかである。

【0021】

また、第2の手段におけるポリイミドフィルムからなる樹脂基板23と支持基板1との接着は、半硬化状態の剥離樹脂層22を介して行っている。そして、剥離樹脂層22を支持基板1との剥離性を重視して形成すると、樹脂基板23と剥離樹脂層21とを確実に接着させることはできない。

【0022】

この様に、樹脂基板23と支持基板1との十分な接着強度が得られない状態で、光電変換層6となるアモルファスシリコン膜を150℃以上で成膜すると、樹脂基板23と支持基板1の熱膨張係数の違いから、樹脂基板23が支持基板1から部分的に分離してしまうことになり、その箇所に形成されるアモルファスシリコン膜は、加熱されないこととなる。すると、この箇所の膜質は、他の膜質と異なったものになってしまう。

【0023】

また、この手段では、第1の手段と同様に微量なアウトガスが依然として発生しているため、やはりこのアウトガスがアモルファスシリコン膜に及ぼす膜質への悪影響を完全に解消することはできない。

【0024】

さらに、樹脂基板23を支持基板1から剥離するためには、自然に剥離するまで水中に浸漬しておかなければならず、剥離工程に時間が掛かる。そして、この剥離工程の後にはさらに乾燥工程が必要になり、全工程に掛かる時間が冗長になってしまう。

【0025】

そこで、本発明の目的は上記課題を解決し、より光電変換効率を高く、簡便に形成できる光電変換装置の製造方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0026】

本発明の光電変換装置の製造方法は、上記した目的を達成するため、基本的には、以下に記載された製造方法を採用するものである。

【0027】

即ち、本発明の光電変換装置の製造方法は、支持基板上に樹脂基板を固着させた後に光電変換素子を形成する光電変換装置の製造方法において、硬化後に所定の軟性を持ち、かつ未硬化状態で表面を平滑とした密着層を支持基板に形成した後に、この密着層を完全に硬化させる工程と、支持基板上に密着層を介して樹脂基板を貼り付ける工程と、密着層と樹脂基板との界面に存在する気泡を除去するための脱気処理をして、密着層と樹脂基板とを真空吸着する工程と、樹脂基板上に光電変換素子を形成する工程と、支持基板と樹脂基板とを分離する工程とを含むことを特徴とするものである。

【0028】

また、本発明の光電変換装置の製造方法は、前述した脱気処理を、真空中で行うことを特徴とするものである。

【0029】

さらに、本発明の光電変換装置の製造方法は、前述した脱気処理を、真空中で加熱して行うことを特徴とするものである。

【0030】

またさらに、本発明の光電変換装置の製造方法は、支持基板と樹脂基板とを分離する工程が、樹脂基板端部に粘着テープを貼り付けて、その粘着テープを支点として支持基板と樹脂基板とを分離する工程であることを特徴とするものである。

【0031】

またさらに、本発明の光電変換装置の製造方法は、前述した光電変換素子を形成する工程の前に、樹脂基板の内部応力を緩和するための予備加熱処理を行うことを特徴とするも

10

20

30

40

50

のである。

【0032】

またさらに、本発明の光電変換装置の製造方法は、前述した予備加熱処理を行う加熱温度が、光電変換素子を形成する工程で行う加熱温度よりも少なくとも高い温度であることを特徴とするものである。

【0033】

またさらに、本発明の光電変換装置の製造方法は、前述した密着層と樹脂基板とを真空吸着する工程にて、予備加熱処理を行うことを特徴とするものである。

【0034】

またさらに、本発明の光電変換装置の製造方法は、前述した予備加熱する工程を、150℃、1時間で測定した熱収縮率が前記樹脂基板の全方向で1%以下であり、かつ表面粗さ(Ra)が20nm未満となる条件にて行うことを特徴とするものである。

【発明の効果】

【0035】

本発明の光電変換装置の製造方法は、樹脂基板と支持基板とを、シリコーンゴムを用いた完全に硬化させた密着層を介して真空吸着により強固に密着させた後に、光電変換層を形成しているので、例えば、光電変換素子の製造過程で加熱処理を行った際に、両基板の線膨張係数の違いによる応力がこの樹脂基板に掛かったとしても、樹脂基板が支持基板から分離することを極力防止することができる。

【0036】

さらに、本発明の光電変換装置の製造方法は、前述した完全に硬化させた密着層を用いた工程を採用しているので、特にアモルファスシリコンからなる光電変換素層を形成する工程で加熱処理を施しても、密着層からアウトガスが発生することはなくなり、光電変換素層の膜質の低下を防止することができる。

【0037】

またさらに、本発明の製造方法を適用すると、樹脂基板と支持基板とが強固に密着することとなるが、樹脂基板の端部に粘着テープを貼り付けて、その粘着テープを支点として樹脂基板の端部から剥がし、密着層と樹脂基板との界面に空気を侵入させれば、樹脂基板を支持基板から容易に分離することができ、この工程における製造時間を大幅に短縮することができる。

この様に、支持基板と樹脂基板の分離が容易なので、この樹脂基板を貼り付ける際には何度でも貼り直しが可能であるという利点も有している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0038】

本発明の光電変換装置の製造方法は、硬化後に所定の軟性を持ち、かつ未硬化状態で表面を平滑とした密着層を支持基板に形成した後に、この密着層を完全に硬化させる工程と、支持基板上に密着層を介して樹脂基板を貼り付ける工程と、密着層と樹脂基板との界面に存在する気泡を除去するための脱気処理をして、密着層と樹脂基板を真空吸着する工程と、さらに、樹脂基板上に光電変換素子を形成する工程と、支持基板と樹脂基板とを分離する工程とを有することを特徴とする製造方法である。

以下に、本発明の実施の形態を上記に示した工程順に図面に基づいて詳細に説明する。なお、従来技術で使用した同じ部材については、同じ符号を付して説明をする。

【実施例1】

【0039】

まず、本発明の光電変換装置の製造方法について、図1の工程断面図にしたがって説明をする。図1(a)は、硬化後に所定の軟性を持ち、かつ未硬化状態で表面を平滑とした密着層2を支持基板1に形成した後に、この密着層2を完全に硬化させる工程を示している。

【0040】

先ず、図1(a)に示す様に、ガラス製の支持基板1における一方の面の全面に、硬化

後のゴム硬度が20～50（JIS A）となる液状のシリコンゴム（例えばジーイー東芝シリコン社製、製品名：TSE3033）を、スピンコータを使用して50 μm程度の厚さに塗布する。

【0041】

その後、200℃に設定したドライオーブンに、この液状のシリコンゴムが塗布された支持基板1を投入して60分間加熱し、このシリコンゴムを完全に硬化させ、支持基板1に確実に固着された密着層2を形成する。

【0042】

この際、密着層2の表面は平滑に形成されていることが必要である。この平滑化は、次工程（支持基板上に密着層を介して樹脂基板を貼り付ける工程）において、樹脂基板3と密着層2とを確実に真空吸着させて固定するために必要となる。

【0043】

図1（b）は、支持基板1上に密着層2を介して樹脂基板3を貼り付ける工程を示している。

上記のようにして、支持基板1上に密着層2を形成したら、次に、図1（b）に示すように、フィルム状の樹脂基板3を支持基板1上に密着層2を介して貼り付ける。樹脂基板3を支持基板1の端部から徐々に密着層2に貼っていくと、樹脂基板3と密着層2の界面から空気4が徐々に押し出されて、その界面はほぼ真空に近い状態になる。すると、樹脂基板3と密着層2とは密着して、支持基板1に固着される。

【0044】

なお、樹脂基板3を密着層2に貼り付ける際に樹脂基板3を貼り損ねたとしても、樹脂基板3の端部に粘着テープを貼って、この部分を支点にして樹脂基板3を剥がし、再び所望の位置に貼り直すことが可能である。ここで、樹脂基板3の貼り直しができるのは、樹脂基板3が可撓性のフィルムであることと、樹脂基板3と密着層2との界面に接着剤などを介在させずに単に真空吸着をさせて固定しているからである。

【0045】

図1（c）は、密着層2と樹脂基板3との界面の脱気処理をして、密着層2と樹脂基板3とを真空吸着する工程を示している。

図1（b）に示した段階では、支持基板1上に貼り付けられた樹脂基板3と密着層2の界面には、まだ僅かに空気4が残存している。そこで、この残存する空気4を完全に除去するために、支持基板1ごと真空中で加熱して脱気処理を行う。すると、基板周辺からこの残存する空気4が抜けて、図1（c）に示す様に、樹脂基板3と密着層2を強固に密着（真空吸着）させることができる。なお、この脱気処理は、加熱をせずに真空とするだけでも行うことができるが、この界面から完全に空気4を脱気させるのに時間を要する。そのため、この工程は、真空中で加熱して行うことが好ましい。

【0046】

ここで、本工程における脱気処理の必要性を更に詳細に説明をする。

もし、樹脂基板3と密着層2の界面に空気4が残留していると、真空状態で樹脂基板3が加熱される後工程、例えば、ステージ上に支持基板1を載置し、このステージから直にこの支持基板1を含む樹脂基板3を加熱する方式のCVD装置を適用した光電変換層の成膜時などにおいて、残留した気泡である空気4が膨張して、局所的に樹脂基板2と密着層2が剥がれてしまう箇所が発生することとなる。そして、この箇所は、光電変換素子の成膜工程、特に、光電変換層の成膜工程で支持基板1を含む樹脂基板3に十分に熱を伝えることができず、形成される膜の膜質を悪化させてしまう。

【0047】

この様に、上述した真空中での脱気処理は、本発明の光電変換装置の製造方法において必要不可欠な工程であり、更に、処理温度と時間は特に限定しないが、光電変換素子の形成（後段で詳細に説明をする透明電極層、光電変換層、裏面電極層の成膜）等の後工程で行う処理温度以上で脱気処理を行うことが好ましい。それは、この加熱は、脱気処理を促進させるだけではなく、一般に、樹脂基板3に使用するような樹脂製のフィルムは、樹脂

を押出機で厚手のシート状に押し出し、その後適度に冷却してから、縦横二軸方向（以下、縦方向をX方向、横方向をY方向として示す。）に延伸して生産されており、樹脂基板3には元々X方向とY方向とで異なった内部応力を有しているからである。

【0048】

したがって、光電変換素子の形成工程で、この内部応力を持ったまま樹脂製フィルムを加熱してしまうと、樹脂基板3は、X方向、Y方向で異なる量の内部応力がそれぞれ解消される方向に収縮してしまうこととなる。もし、光電変換素子が複数個に分割され、その分割された各素子が直列、または並列に接続されたパターンが形成されていたとすると、この現象により所定のパターン位置から各素子のパターンがX方向、Y方向で異なる収縮率でずれが生じ好ましくない。このような現象は、上記パターン形成された光電変換素子を有する光電変換装置の信頼性に致命的な欠陥を与えかねない。 10

【0049】

そこで、この脱気処理により、この樹脂製フィルムからなる樹脂基板3を実際に後工程で使用する温度以上で予め加熱をしておき、このストレス（内部応力）を十分に緩和しておけば、光電変換素子の成膜工程での加熱によるフィルムの収縮を抑制することができる。

【0050】

なお、この樹脂基板3の内部応力を緩和させるための加熱は、必ずしもこの脱気処理に行う必要はなく、光電変換素子の形成工程の前であれば良い。例えば、別途新たに内部応力緩和のための予備加熱工程を設けて行うのが望ましい。その具体的な手法については 20、実施例2で説明をする。

【0051】

次に、この脱気処理の後に行う工程について説明をする。図1（d）は、樹脂基板3上に光電変換素子8を形成する工程を示している。

図1（d）に示すように、樹脂基板3の上層にITO等の透明電極層5、アモルファスシリコン膜からなる光電変換層6、TiやAl等の反射性の金属材料からなる裏面電極層7を、従来と同様に順次積層して所望のパターンに形成して光電変換素子8を得た後、光電変換素子8の表面を保護膜9で被覆する。

【0052】

なお、密着層2に用いたシリコーンゴムは耐熱性に優れており、上述の製造過程において、室温から150℃以上の温度で処理しても組成分解や組成変性することがない。この条件を満たした密着層2材料を用いれば、光電変換素子8を形成する工程を経ても樹脂基板3と密着層2の密着性は維持される。 30

【0053】

また、図1（a）を用いて説明した様に、密着層2は支持基板1にシリコーンゴムを塗布してから完全に硬化させているので、アモルファスシリコン膜の形成時に、この密着層2からアウトガスが発生することはない。そのため、従来の光電変換装置の製造方法で特に問題となっていた、光電変換層6の形成時に、アモルファスシリコン膜の膜質が低下することがなくなり、より高い光電変換効率を有する光電変換素子8を得ることができる。

【0054】

次に、光電変換装置10を得る最後の工程について説明をする。図1（e）は、支持基板1と樹脂基板3とを分離する工程を示している。 40

図1（e）に示す様に、樹脂基板3の端部に粘着テープを貼り付けて、その粘着テープを支点として、樹脂基板3を支持基板1から分離する。この様に処理することで、樹脂基板3を支持基板1から分離するすることができる。以上の一連の工程により、目的の光電変換装置10を製造することができる。

【0055】

なお、上記に示した光電変換装置10の製造方法では、光電変換素子8を構成する基板に樹脂基板3を用いた例を示したが、可撓性を有し、かつ光電変換装置の製造工程の処理温度に対する耐熱性があれば、樹脂基板3以外のステンレス等の金属基板を用いて光電変 50

換装置 10 を形成しても本発明と同様な効果を得ることができる。

【実施例 2】

【0056】

次に、先に示した本発明の光電変換装置の製造方法の他の形態について説明をする。

先に示した実施例 1 では、密着層 2 と樹脂基板 3 の界面に残存する空気 4 を除去するための脱気処理により、樹脂基板 3 内に元々有する内部応力を緩和する例（支持基板 1 と密着層 2 を介して真空吸着されて固着された状態で、内部応力を緩和する例）を示したが、本実施形態の特徴とするところは、予め、樹脂基板をテンションフリーの状態（樹脂基板を他の部材に固定しない状態）で予備加熱処理をして、その予備加熱をした樹脂基板 3 を使用して、実施例 1 と同様に光電変換装置を製造することにある。なお、本実施例で示す光電変換装置 10 の構成は、実施例 1 と同じ部材を用い、同じ構成となっているので、下記に示す各構成要件の符号は、実施例 1 と同じものを用いている。

10

【0057】

まず、本実施例における予備加熱処理を行う理由について以下にさらに詳細に説明をする。図 2 は、厚さ 100 μm のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムを、さまざまな加熱処理温度で 1 時間加熱した際の、収縮率の変動を示しているグラフである。また、図 3 は、樹脂基板 3 に予備加熱処理（例として 90 $^{\circ}\text{C}$ 、10 分間）を施したものと、予備加熱処理を施していないものを更に 1 時間加熱した際の、温度と収縮率の関係を示したグラフである。

【0058】

20

樹脂基板 3 に使用されるフィルムは、先に示した通り 2 軸延伸法によって製造されており、このフィルムの延伸方向の X 方向と、フィルムを固定した方向の Y 方向で収縮率が異なっている。そこで、このフィルムをテンションフリーな状態で加熱し、フィルムの X 方向と Y 方向における加熱前後の長さ（それぞれを L1、L2 とする）を測定した。このとき求める収縮率は、

収縮率（%）＝ $\left[\left(L2 - L1 \right) / L1 \right] \times 100$
として算出している。

【0059】

この関係を示したのが図 2 であり、本図面に示す様に、予備加熱をしていないフィルムを加熱すると、100 $^{\circ}\text{C}$ 付近から収縮率は急増することが本グラフから読み取ることができる。また、光電変換素子 8 を構成する各層の成膜等の処理温度域（150 $^{\circ}\text{C}$ 以上）では、X 方向の収縮率は 1 % 以上となっているが、Y 方向の収縮率は 0.5 % 程度となっていることが判る。さらに、X 方向と Y 方向の収縮率の差も、温度の上昇とともに増加していることが判る。

30

【0060】

この予備加熱をしていないフィルム、すなわち 150 $^{\circ}\text{C}$ での収縮率が 1 % を超えるフィルムを樹脂基板 3 に使用して、光電変換装置 10 を製造することは、光電変換素子 8 のパターンを微細化して形成するときには特に好ましくない。以下にその理由を示す。

【0061】

予め予備加熱していない樹脂基板 3 を使用しても、実施例 1 で述べたように、実際に光電変換素子 8 を構成する各層の形成工程での処理温度以上の温度に設定して脱気処理をすれば、光電変換素子 8 の形成工程での加熱による樹脂基板 3 の収縮をある程度抑制することができるものの、図 3 に示すように、各層の形成工程の段階で樹脂基板 3 が収縮してしまうこととなる。なお、本図面に示されている予備加熱なし（X 方向）、予備加熱なし（Y 方向）に示されたデータは、図 2 に示したのと同じものである。

40

【0062】

この収縮は、例えば光電変換素子 8 を分割するとともに、分割された各光電変換素子 8 を直列、または並列に接続するときのパターンの微細化が進むと、この樹脂基板 3 の収縮は無視できない量になってしまう。

【0063】

50

すなわち、上述した様に、光電変換素子8を微細化して分割された各光電変換素子のパターンを形成するためには、光電変換素子8間のスペースを狭小化して形成する必要がある、それとともにパターン間のズレ量のマージンも狭くしなくてはならないからである。そこで、透明電極層5、光電変換層6、裏面電極層7にパターンを形成しようとする際に、予備加熱処理をしていない150℃での収縮率が1%を超える樹脂基板3上では、パターンが所定の位置からずれてしまうという不具合が生ずることとなる。

【0064】

一方、90℃で、1時間の予備加熱処理を施した樹脂基板3は、図3に示した90℃予備加熱あり（X方向）、90℃予備加熱あり（Y方向）から、150℃でのX方向の収縮率は約0.4%であり、Y方向の収縮率は約0.3%にまで減少していることが判る。また、同一温度におけるX方向とY方向の収縮率の差も予備加熱処理をしていないものに比べて小さくなっていることが判る。光電変換素子8の形成に、このような予備加熱処理を施した樹脂基板3を使用すれば、例えば、光電変換素子8に形成されるパターンを微細化したとしても、所定の位置からパターンがずれてしまう可能性を極力減少させることができる。

【0065】

このように、予めテンションフリーの状態ですべて予備加熱処理を施すことにより、光電変換素子8の形成段階での樹脂基板3の収縮を極力抑制することができる。そして、予備加熱温度が高く、加熱時間が長いほど、その効果は大きくなる。

【0066】

ところが、樹脂基板3を加熱するとその表面にオリゴマが析出して、樹脂基板3の平滑性が損なわれてしまう。図4は、樹脂基板3を10分間加熱した際の、加熱温度と表面粗さ（Ra）の関係を示したグラフである。

【0067】

本グラフから、温度の上昇に伴いオリゴマが大きくなることに起因して、樹脂基板3のRaは大きくなっていることが判る。また、本グラフに示すRaが20nm以上になると、後工程（支持基板1上に密着層2を介して樹脂基板3を貼り付ける工程）において、樹脂基板3と密着層2との密着力が弱くなってしまうことが出願人の実験により判明した。したがって、オリゴマの析出を抑えるためには予備加熱温度はできる限り低い方が好ましい。また、予備加熱時間が長くなると概してオリゴマの数は増加するので、予備加熱温度を低くするとともに加熱時間をできる限り短く設定して行う方がさらに好ましい。

【0068】

以上述べたように、樹脂基板3に予備加熱処理を施した際の基板の収縮率を考慮すると、温度はできるだけ高い方が望ましいが、それに反して、前述したRaを考慮すると、予備加熱温度はできるだけ低いほうが望ましい。したがって、その両方を満たす予備加熱の条件は、150℃、1時間で測定した熱収縮率が全方向で1%以下であり、かつ表面粗さ（Ra）が20nm未満となる条件が望ましいことが判る。

【0069】

上記現象を考慮し、厚さ100μmのPETフィルムを樹脂基板3に用いた場合は、後工程を考慮して最適となる予備加熱条件を検討した結果、90℃、10分間で上記条件を満たすことが判明したので、まず、この条件下で予備加熱処理を施した樹脂基板3を用意して、実施例1に示した工程にしたがって光電変換装置10を形成した。

【0070】

なお、90℃、10分間の予備加熱条件は、樹脂基板3の材料、厚み、樹脂基板3表面に形成される易滑性処理層、ガスバリア層の有無、後工程の処理温度などによって変わるものであり、上述した150℃、1時間で測定した熱収縮率が全方向で1%以下であり、かつ表面粗さ（Ra）が20nm未満となる予備加熱処理の条件を設定すれば良く、この条件は、上記に示した条件に拘束されるものではないことを留意されたい。

【0071】

まず、実施例1と同様にして、図1（a）に示す様に、支持基板1に密着層2を形成し

10

20

30

40

50

た後、図 1 (b) に示すように、密着層 2 を介して予備加熱をした樹脂基板 3 を、支持基板 1 上に貼り付ける。

【0072】

次に、図 1 (c) に示すように、密着層 2 と樹脂基板 3 との界面の脱気処理をして、密着層 2 と樹脂基板 3 を真空吸着させた後、図 1 (d) に示すように、光電変換素子 8 を形成する。樹脂基板 3 は、上述した最適な条件で予め予備加熱処理が施されているので、光電変換素子 8 のパターンずれは殆ど起こらない。

【0073】

最後に図 1 (e) に示すように、支持基板 1 と樹脂基板 3 とを分離して、目的の光電変換装置 10 を得ることができる。

10

【0074】

以上、述べたように、本実施例の製造方法は、光電変換素子 8 が微細パターンとする必要があるときに特に有効な方法であり、これも同様に実施例 1 に示した効果を得ることができるものとなる。

【図面の簡単な説明】

【0075】

【図 1】本発明の光電変換装置の製造方法を示す工程断面図である。(実施例 1)

【図 2】予備加熱処理を施していない樹脂基板を加熱した際の温度と基板の収縮率の関係を示すグラフである。(実施例 2)

【図 3】樹脂基板を予備加熱処理をしたとき、しないときの温度と基板の収縮率の関係を示すグラフである(実施例 2)。

20

【図 4】樹脂基板を予備加熱処理をした際の温度と基板の表面粗さの関係を示すグラフである。(実施例 2)

【図 5】従来の光電変換装置の製造方法を示す工程断面図である。

【図 6】従来の他の光電変換装置の製造方法を示す工程断面図である。

【符号の説明】

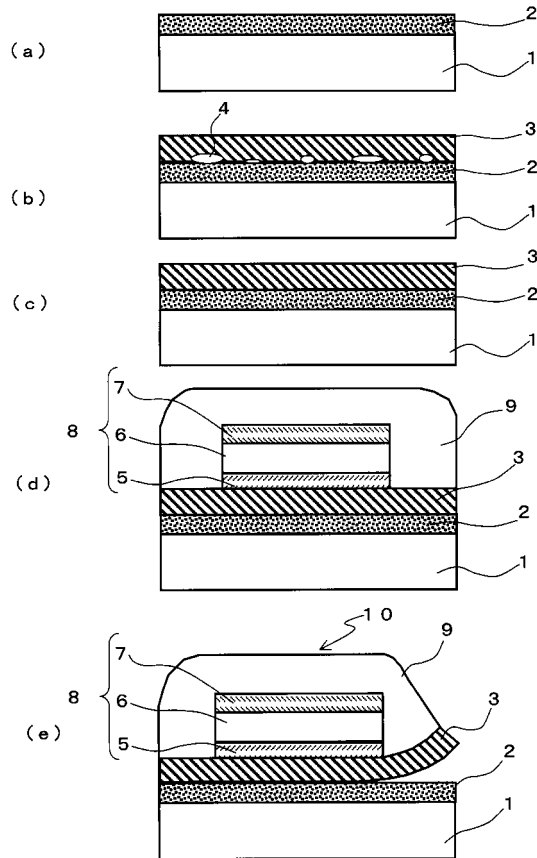
【0076】

- 1 支持基板
- 2 密着層
- 3 樹脂基板
- 4 空気
- 5 透明電極層
- 6 光電変換層
- 7 裏面電極層
- 8 光電変換素子
- 9 保護膜
- 10 光電変換装置
- 21 樹脂基板
- 22 剥離樹脂層
- 23 樹脂基板

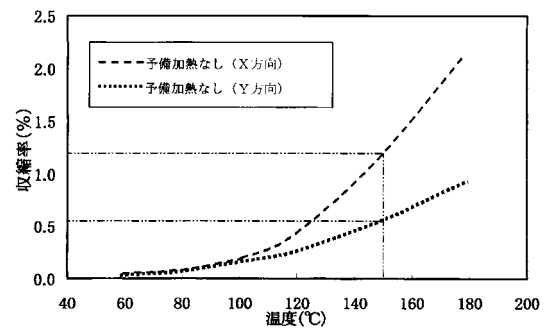
30

40

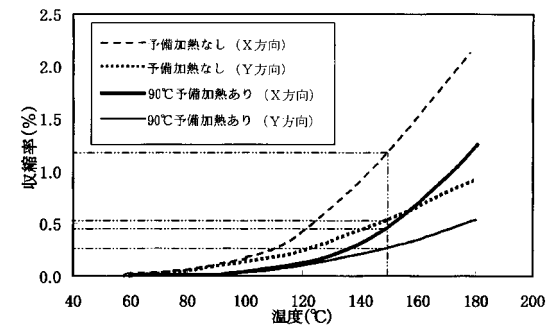
【図 1】



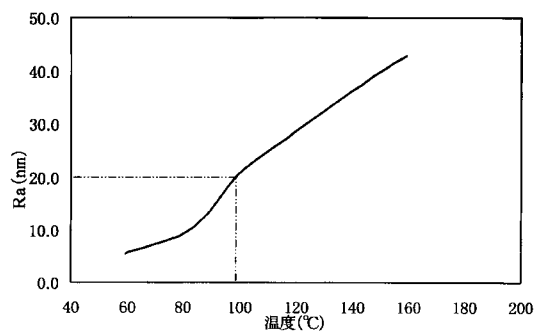
【図 2】



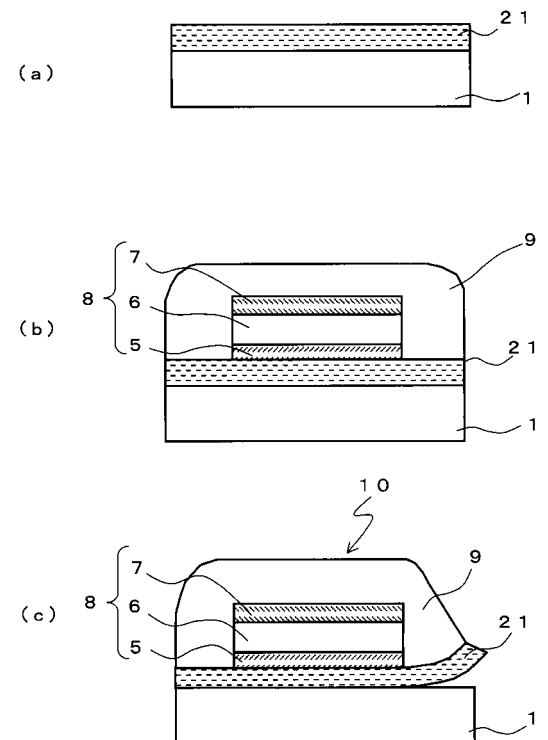
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【図 6】

