

(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
2016年2月4日(04.02.2016)



(10) 国際公開番号
WO 2016/017649 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 27/10 (2006.01) B32B 17/06 (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) C03C 17/245 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/071399
- (22) 国際出願日: 2015年7月28日(28.07.2015)
- (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 2014-157570 2014年8月1日(01.08.2014) JP
特願 2015-090550 2015年4月27日(27.04.2015) JP
- (71) 出願人: 旭硝子株式会社 (ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 臼井 玲大 (USUI Reo); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 藤原 晃男 (FUJIWARA Teruo); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 岸 政洋 (KISHI Masahiro); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 牛光耀 (Niu Guangyao); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 亀田 祐人 (KAMEDA Masato); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 安部 朋美 (ABE Tomomi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 松山 祥孝 (MATSUYAMA Yoshitaka); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 俊夫 (SUZUKI Toshio); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 八百板 隆俊 (YAOITA Takatoshi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 秋田 陽介 (AKITA Yosuke); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

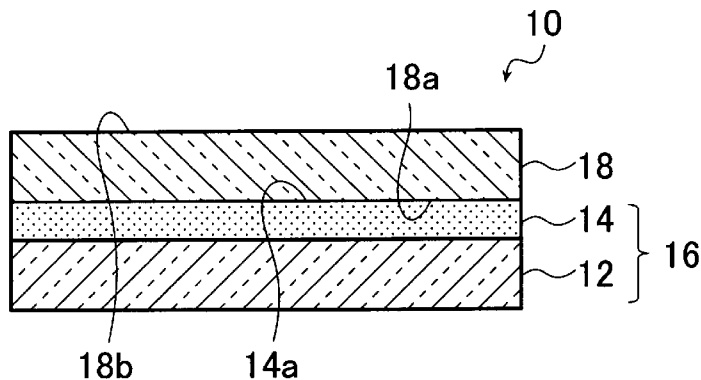
(74) 代理人: 特許業務法人栄光特許事務所, 外 (EIKOH PATENT FIRM, P.C. et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 虎ノ門イーストビルディング10階 Tokyo (JP).

(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,

[続葉有]

(54) Title: GLASS LAMINATE, SUPPORTING SUBSTRATE WITH INORGANIC LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRONIC DEVICE, AND METHOD FOR PRODUCING SUPPORTING SUBSTRATE WITH INORGANIC LAYER

(54) 発明の名称: ガラス積層体、無機層付き支持基板、電子デバイスの製造方法及び、無機層付き支持基板の製造方法



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a glass laminate from which a glass substrate can be easily separated. The present invention relates to a glass laminate that is provided with a supporting substrate with an inorganic layer, which is provided with a supporting substrate and an inorganic layer arranged on the supporting substrate, and a glass substrate that is laminated on the inorganic layer in a separable manner. The inorganic layer is a metal oxide layer containing two or more metal elements, and the metal elements include a first metal element having the largest electronegativity among the metal elements and 5 at% or more of a second metal element having an electronegativity of 1.65 or less, said electronegativity being smaller than that of the first metal element.

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/017649 A1



FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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.

- (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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユー

ロシア (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).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明はガラス基板を容易に剥離することができるガラス積層体を提供することを目的とする。本発明は、支持基板および前記支持基板上に配置された無機層を備える無機層付き支持基板と、前記無機層上に剥離可能に積層されたガラス基板とを備え、前記無機層が、2種以上の金属元素を含む金属酸化物層であり、前記金属元素が、前記金属元素のうち電気陰性度が最も大きい第1金属元素と、前記第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、その値が1.65以下である第2金属元素5at%以上とを含む、ガラス積層体に関する。

明 細 書

発明の名称：

ガラス積層体、無機層付き支持基板、電子デバイスの製造方法及び、無機層付き支持基板の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ガラス基板を用いて液晶表示体、有機EL表示体などの電子デバイスを製造する際に使用されるガラス基板と支持基板との積層体であるガラス積層体に関する。

また、該ガラス積層体を製造するために使用される無機層付き支持基板及びその製造方法、並びに、該ガラス積層体を用いた電子デバイスの製造方法にも関する。

背景技術

[0002] 近年、太陽電池（PV）、液晶パネル（LCD）、有機ELパネル（OLED）などの電子デバイス（電子機器）の薄型化、軽量化が進行しており、これらの電子デバイスに用いるガラス基板の薄板化が進行している。一方、薄板化によりガラス基板の強度が不足すると、電子デバイスの製造工程において、ガラス基板のハンドリング性が低下する。

[0003] そこで、最近では、上記の課題に対応するため、無機薄膜付き支持ガラスの無機薄膜上にガラス基板を積層した積層体を用意し、積層体のガラス基板上に素子の製造処理を施した後、積層体から素子が製造されたガラス基板を分離する方法が提案されている（特許文献1）。この方法によれば、ガラス基板の取扱い性を向上させ、適切な位置決めを可能とすると共に、所定の処理後に素子が配置されたガラス基板を積層体から容易に剥離することができる旨が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国特開2011-184284号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 一方、近年、電子デバイスの高性能化の要求に伴い、電子デバイスの製造の際により高温条件下（例えば、400℃以上）での処理の実施が望まれている。

本発明者らは、特許文献1で具体的に記載される金属酸化物（例えば、インジウムスズオキサイド）で構成された無機薄膜を備える無機薄膜付き支持ガラスの無機薄膜上にガラス基板が配置された積層体を用いて、高温条件下（例えば、550℃、10分間）での加熱処理を施したところ、加熱処理後に積層体からガラス基板を剥離することができなかった。このような態様では、高温条件下でのデバイス製造後に、素子が形成されたガラス基板を積層体から剥離することができないことがある。

[0006] 本発明は、上記課題に鑑みてなされたものであって、ガラス基板を容易に剥離することができるガラス積層体、該ガラス積層体の製造に用いられる無機層付き支持基板、該ガラス積層体を用いた電子デバイスの製造方法、および、無機層付き支持基板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、ガラス基板上に所定の構成の無機層を形成することにより上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の第1の態様は、支持基板および前記支持基板上に配置された無機層を備える無機層付き支持基板と、前記無機層上に剥離可能に積層されたガラス基板とを備え、前記無機層が、2種以上の金属元素を含む金属酸化物層であり、前記金属元素が、前記金属元素のうち電気陰性度が最も大きい第1金属元素と、前記第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、その値が1.65以下である第2金属元素5at%以上を含むガラス積層体である。

第1の態様において、第1金属元素が3価の金属元素であることが好まし

い。

第1の態様において、第1金属元素が、In、Al、Bi、Fe、Mn、Cr、Co、Sc、YまたはGaであることが好ましい。

第1の態様において、第1金属元素が、Inであることが好ましい。

第1の態様において、第2金属元素が、Ce、Zr、Mn、Ta、Hf、Be、Nb、La、Sc、Y、Ti、および、Ce以外のランタノイドからなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。

第1の態様において、第2金属元素が、CeおよびZrの少なくともいずれか一方を含むことが好ましい。

第1の態様において、無機層の平均厚さが、10～100nmであることが好ましい。

本発明の第2の態様は、支持基板、無機層、脆弱層、および、ガラス基板をこの順で有し、前記無機層には、2種以上の金属元素（ただし、ホウ素元素を除く）が含まれ、前記金属元素には、前記金属元素のうち電気陰性度が最も大きい金属元素Aと、前記金属元素のうち電気陰性度が最も小さい金属元素Bとが少なくとも含まれ、前記脆弱層には、前記金属元素Aおよび前記金属元素Bが含まれ、前記無機層中における前記金属元素Bと前記金属元素Aとの原子比X（前記金属元素B／前記金属元素A）に対する、前記脆弱層中における前記金属元素Bと前記金属元素Aとの原子比Y（前記金属元素B／前記金属元素A）の比（原子比Y／原子比X）が1.05超9.0未満である、ガラス積層体である。

第2の態様において、ガラス基板を剥離する際の剥離強度が2.0N／25mm以下であることが好ましい。

第2の態様において、前記金属元素Aが、In、Al、Bi、Fe、Mn、Cr、Co、Sc、YまたはGaであり、前記無機層には、前記金属元素Aの酸化物が含まれることが好ましい。

第2の態様において、前記金属元素AがInであり、前記無機層にはIn₂O₃が含まれることが好ましい。

第2の態様において、前記金属元素Bが、電気陰性度が1.65以下である金属元素（ただし、周期律表第1族および第2族の金属元素を除く）であることが好ましい。

第2の態様において、前記金属元素Bが、Ce、Zr、Mn、Ta、Hf、Nb、La、V、TiまたはCe以外のランタノイドであることが好ましい。

第2の態様において、前記金属元素Bが、Ce、または、Zrであることが好ましい。

第1の態様または第2の態様において、支持基板がガラス製の基板であることが好ましい。

本発明の第3の態様は、第1の態様のガラス積層体中のガラス基板の表面上に電子デバイス用部材を形成し、電子デバイス用部材付き積層体を得る部材形成工程と、前記電子デバイス用部材付き積層体から前記ガラス積層体に含まれる無機層付き支持基板を分離し、前記ガラス基板と前記電子デバイス用部材とを有する電子デバイスを得る分離工程と、を備える電子デバイスの製造方法である。

本発明の第4の態様は、支持基板と、前記支持基板上に配置された無機層とを備え、前記無機層が、2種以上の金属元素を含む金属酸化物層であり、前記金属元素が、前記金属元素のうち電気陰性度が最も大きい第1金属元素と、前記第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、その値が1.65以下である第2金属元素5at%以上とを含み、前記無機層上にガラス基板を積層してガラス積層体を製造するために使用される、無機層付き支持基板である。

第4の態様において、前記第1金属元素が、3価の金属元素であることが好ましい。

第4の態様において、前記第1金属元素が、In、Al、Bi、Fe、Mn、Cr、Co、Sc、YまたはGaであることが好ましい。

第4の態様において、前記第1金属元素が、Inであることが好ましい。

第4の態様において、前記第2金属元素が、Ce、Zr、Mn、Ta、Hf、Be、Nb、La、Sc、Y、V、Ti、および、Ce以外のランタノイドからなる群から選択される少なくとも1つを含むことが好ましい。

第4の態様において、第2金属元素が、CeおよびZrの少なくともいずれか一方を含むことが好ましい。

本発明の第5の態様は、支持基板および前記支持基板上に配置された無機層を備える無機層付き支持基板と、ガラス基板とを、前記無機層と前記ガラス基板とが接触するように積層して、ガラス積層体を製造する工程と、前記ガラス積層体を400℃以上の温度で加熱する工程と、前記加熱が施されたガラス積層体から前記無機層付き支持基板を剥離して回収する工程と、前記回収された無機層付き支持基板の前記無機層表面に表面処理を施す工程と、を有し、前記無機層が2種以上の金属元素を含む金属酸化物層であり、前記金属元素が、前記金属元素のうち電気陰性度が最も大きい第1金属元素と、前記第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、その値が1.65以下である第2金属元素5at%以上とを含む、無機層付き支持基板の製造方法（無機層付き支持基板の再生方法）である。

第5の態様において、表面処理が酸化処理または研磨処理であることが好ましい。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、ガラス基板を容易に剥離することができるガラス積層体、該ガラス積層体の製造に用いられる無機層付き支持基板、該ガラス積層体を用いた電子デバイスの製造方法、および、および、無機層付き支持基板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、本発明に係るガラス積層体の一実施形態の模式的断面図である。

。

[図2]図2は、本発明に係るガラス積層体の一実施形態の模式的断面図である。

。

[図3]図3 (A) および図3 (B) は、本発明に係る電子デバイスの製造方法の工程図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のガラス積層体および電子デバイスの製造方法の好適形態について図面を参照して説明するが、本発明は、以下の実施形態に制限されることはなく、本発明の範囲を逸脱することなく、以下の実施形態に種々の変形および置換を加えることができる。

なお本明細書において、“重量%”と“質量%”とは同義である。

[0011] 本発明のガラス積層体の一実施態様においては、支持基板とガラス基板との間に、2種以上の金属元素を含む金属酸化物層であり、該金属元素が、金属元素のうち電気陰性度が最も大きい第1金属元素と、第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、その値が1.65以下である第2金属元素5at%以上とを含む無機層を介在させることを特徴の1つとする。本発明にて所望の効果が得られる機構としては、以下のように推測される。

無機層中に含まれる、第2金属元素は、加水分解され易く、かつ、高温でイオン拡散しやすい。そのため、上記無機層を含むガラス積層体に対して高温加熱処理を施すと、無機層中のガラス基板側の領域において、加水分解および元素の拡散が生じやすく、結果として、第2金属元素の含有量が多い層（脆弱層に該当）が形成される。より具体的には、例えば、第1金属元素としてInを、第2金属元素としてCeを含む金属酸化物（インジウムセリウムオキサイド）を使用した場合は、高温加熱処理を施すと、無機層中のガラス基板側の領域において、 $In-O-Ce+H_2O \rightarrow In-OH+Ce-OH$ で表される加水分解が進行し、Ce-OHといった結合が弱まったセリウムが生じる。イオン化したセリウムがガラス基板側に多く拡散して、結果としてセリウムの含有量が多い脆弱層が形成される。ガラス基板を剥離する際、この脆弱層は凝集破壊しやすく、ガラス基板の剥離強度を低下させる機能を有する。つまり、無機層中のガラス基板側の領域が、脆弱層となり、ガラス基板を剥離しやすくする。言い換えれば、高温加熱処理を施して得られるガ

ラス積層体は、支持基板と無機層と脆弱層とガラス基板とを少なくとも有する構成となる。脆弱層の構成については、後段で詳述する。

[0012] 以下においては、まず、ガラス積層体の好適形態について詳述し、その後、このガラス積層体を使用した電子デバイスの製造方法の好適形態について詳述する。

[0013] <ガラス積層体>

図1は、本発明に係るガラス積層体の一実施形態の模式的断面図である。

図1に示すように、ガラス積層体10は、支持基板12および無機層14からなる無機層付き支持基板16と、ガラス基板18とを有する。ガラス積層体10中において、無機層付き支持基板16の無機層14の表面14a（支持基板12側とは反対側の表面）と、ガラス基板18の第1主面18aとを積層面として、無機層付き支持基板16とガラス基板18とが剥離可能に積層している。つまり、無機層14は、その一方の面が支持基板12の層に固定されると共に、その他方の面がガラス基板18の第1主面18aに接し、無機層14とガラス基板18との界面は剥離可能に密着している。言い換えると、無機層14は、ガラス基板18の第1主面18aに対して易剥離性を具備している。

[0014] また、このガラス積層体10は、後述する部材形成工程まで使用される。即ち、このガラス積層体10は、そのガラス基板18の第2主面18b表面上に液晶表示装置などの電子デバイス用部材が形成されるまで使用される。その後、無機層付き支持基板16はガラス基板18と分離され、無機層付き支持基板16は電子デバイスを構成する部材とはならない。分離された無機層付き支持基板16上には新たなガラス基板18が積層され、新たなガラス積層体10として再利用することができる。

再利用の際には、後段で詳述するように、再利用の効率を向上させるために、分離された無機層付き支持基板16の無機層14表面に表面処理を施す場合がある。表面処理は、加熱焼成やプラズマ処理といった酸化処理、還元処理、研磨処理などが挙げられる。

[0015] 本発明において、上記固定と（剥離可能な）密着は剥離強度（すなわち、剥離に要する応力）に違いがあり、固定は密着に対し剥離強度が大きいことを意味する。具体的には、無機層 14 と支持基板 12 との界面の剥離強度が、無機層 14 とガラス基板 18 との界面の剥離強度よりも大きくなる。

また、剥離可能な密着とは、剥離可能であると同時に、固定されている面の剥離を生じさせることなく剥離可能であることも意味する。つまり、本発明のガラス積層体 10 において、ガラス基板 18 と支持基板 12 とを分離する操作を行った場合、密着された面（無機層 14 とガラス基板 18 との界面）で剥離し、固定された面では剥離しないことを意味する。したがって、ガラス積層体 10 をガラス基板 18 と支持基板 12 とに分離する操作を行うと、ガラス積層体 10 はガラス基板 18 と無機層付き支持基板 16 との 2 つに分離される。

[0016] 以下では、まず、ガラス積層体 10 を構成する無機層付き支持基板 16 およびガラス基板 18 について詳述し、その後、ガラス積層体 10 の製造の手順について詳述する。

[0017] [無機層付き支持基板]

無機層付き支持基板 16 は、支持基板 12 と、その表面上に配置（固定）される無機層 14 とを備える。無機層 14 は、後述するガラス基板 18 と剥離可能に密着するように、無機層付き支持基板 16 中の最外側に配置される。なお、無機層 14 と支持基板 12 との間には、無機層 14 の密着性を高めるため、または、無機層 14 の結晶性・構造などの膜質制御のために、下地層が別途配置されていてもよい。

以下に、支持基板 12、および、無機層 14 の形態について詳述する。

[0018] (支持基板)

支持基板 12 は、第 1 主面と第 2 主面とを有し、第 1 主面上に配置された無機層 14 と協働して、ガラス基板 18 を支持して補強し、後述する部材形成工程（電子デバイス用部材を製造する工程）において電子デバイス用部材の製造の際にガラス基板 18 の変形、傷付き、破損などを防止する基板であ

る。

支持基板 12 としては、例えば、ガラス基板、プラスチック板、ステンレススチール（SUS）板などの金属板などが用いられる。支持基板 12 は、部材形成工程が熱処理を伴う場合、ガラス基板 18 との線膨張係数の差の小さい材料で形成されることが好ましく、ガラス基板 18 と同一材料で形成されることがより好ましく、支持基板 12 はガラス基板であることが好ましい。特に、支持基板 12 は、ガラス基板 18 と同じガラス材料からなるガラス基板であることが好ましい。

[0019] 支持基板 12 の厚さは、後述するガラス基板 18 よりも厚くてもよいし、薄くてもよい。好ましくは、ガラス基板 18 の厚さ、無機層 14 の厚さ、および後述するガラス積層体 10 の厚さに基づいて、支持基板 12 の厚さが選択される。例えば、現行の部材形成工程が厚さ 0.5 mm の基板を処理するように設計されたものであって、ガラス基板 18 の厚さおよび無機層 14 の厚さの和が 0.1 mm の場合、支持基板 12 の厚さを 0.4 mm とする。支持基板 12 の厚さは、通常の場合、0.2 ~ 5.0 mm であることが好ましい。

[0020] 支持基板 12 がガラス製の基板の場合、ガラス製の基板の厚さは、扱いやすく、割れにくいなどの理由から、0.08 mm 以上であることが好ましい。また、ガラス製の基板の厚さは、電子デバイス用部材形成後に分離する際に、割れずに適度に撓むような剛性が望まれる理由から、1.0 mm 以下であることが好ましい。

[0021] （無機層）

無機層 14 は、支持基板 12 の主面上に配置（固定）され、ガラス基板 18 の第 1 主面 18a と接触する層である。無機層 14 を支持基板 12 上に設けることにより、高温条件下の長時間処理後においても、ガラス基板 18 の接着を抑制することができる。

なお、本明細書において、金属元素は、いわゆる半金属元素（例えば、B、Si、Ge、As、Sb、Te、Po）も含む概念である。なお、金属元

素としてはB（ホウ素元素）は含まれないことが好ましい。

[0022] 無機層14は、2種以上の金属元素を含む金属酸化物層（2種以上の金属元素を含む金属酸化物から構成される層）である。

金属元素としては、金属元素のうち電気陰性度が最も大きい第1金属元素と、第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、その値が1.65以下である第2金属元素とを含む。なお、無機層14は、第1金属元素の酸化物中に第2金属元素がドーピングされた層であることが好ましい。

第1金属元素は、無機層14中に含まれる金属元素のうち最も電気陰性度が大きい元素である。第1金属元素の種類は特に制限されないが、ガラス基板の剥離性がより容易である点（以後、単に「本発明の効果がより優れる点」とも称する）から、3価の金属元素が好ましく、In、Al、Bi、Fe、Mn、Cr、Co、Sc、Y、および、Gaからなる群から選択される1の元素がより好ましく挙げられ、Inがさらに好ましく挙げられる。

[0023] 第2金属元素は、上記第1金属元素よりも電気陰性度が小さい金属元素である。第2金属元素の電気陰性度は1.65以下であるが、本発明の効果がより優れる点で、1.5以下が好ましく、1.4以下がより好ましく、1.3以下がさらに好ましく、1.2以下が特に好ましい。下限は特に制限されないが、0.7以上の場合が多く、1.0以上の場合が多い。

第2金属元素の価数は特に制限されず、例えば、2～4価の金属元素が挙げられ、本発明の効果がより優れる点で、4価の金属元素が挙げられる。

第2金属元素の種類は上記のように電気陰性度が1.65以下の金属元素であればよいが、本発明の効果がより優れる点で、Ce、Mn、Zr、Ta、Hf、Be、Nb、La、Sc、Y、V、Ti、および、Ce以外のLからなる群から選択される少なくとも1つがより好ましく挙げられ、CeまたはZrがさらに好ましく挙げられる。なお、本明細書において「L」はランタノイド（ランタノイド元素）を表す。また、上記第2金属元素の他の好適態様としては、周期律表第1族および第2族の金属元素を除く電気陰性度が1.65以下の金属元素が挙げられる。

なお、第2金属元素は、上記第1金属元素とは種類の異なる金属元素が使用される。第2金属元素としては、上記要件を満たしていれば、無機層14に2種以上含まれていてもよい。つまり、例えば、無機層14中に3種の金属元素が含まれる場合、その中で最も電気陰性度が大きい金属元素が第1金属元素に該当し、残りの2種の金属元素の電気陰性度が1.65以下であれば、この2種の金属元素は両方とも第2金属元素に該当する。

また、無機層14には第1金属元素および第2金属元素に該当しない他の金属元素（例えば、第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、かつ、その電気陰性度が1.65超の金属元素）が含まれていてもよい。

[0024] 無機層14中における第2金属元素の含有量は5at%以上であり、本発明の効果がより優れる点で、全金属元素合計量に対して、7~90at%が好ましく、本発明の効果がより優れる点で、10~80at%がより好ましく、12~50at%がさらに好ましく、15~30at%が特に好ましい。第2金属元素として元素が2種以上含まれる場合には、これらの総含有量が上記範囲であることが好ましい。

なお、無機層14中における第1金属元素の含有量は特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、全金属元素合計量に対して、10at%以上が好ましく、本発明の効果がより優れる点で、20at%以上がより好ましく、50at%以上がさらに好ましく、70at%以上が特に好ましい。上限は特に制限されないが、第2金属元素が5at%以上含まれることから、95at%以下の場合が多い。

第1金属元素および第2金属元素を含む金属酸化物層である無機層14の組成はX線光電子分光装置により測定することができる。

[0025] 無機層14の好適態様の1つとしては、インジウムセリウムオキサイド（Indium Cerium Oxide: ICO）を少なくとも含有する態様が挙げられる。インジウムセリウムオキサイドとは、第1金属元素としてインジウム元素と、第2金属元素としてセリウム元素とを含む酸化物である。

[0026] 無機層 14 の平均厚さは特に制限されないが、生産性の点から、5～200 nm が好ましい。なかでも、本発明の効果がより優れる点で、10～100 nm が好ましく、10～80 nm がより好ましく、15～50 nm がさらに好ましい。なお、無機層の平均厚さが厚すぎると、透明性、生産性、および、ガラス基板の積層性の点でやや劣り、無機層の平均厚さが薄すぎると、ガラス基板の剥離性、および、制御性の点でやや劣る。

無機層 14 の平均厚さは、10 点以上の任意の位置における無機層 14 の厚さを測定し、それらを算術平均したものである。

[0027] 無機層 14 は、通常、図 1 に示すように支持基板 12 の全面に設けられるが、本発明の効果を損なわない範囲で、支持基板 12 表面上の一部に設けられていてもよい。例えば、無機層 14 が、支持基板 12 表面上に、島状や、ストライプ状に設けられていてもよい。

[0028] さらに、無機層 14 のガラス基板 18 に接した面（すなわち、無機層 14 の表面 14a）の表面粗さ（Ra）は、2.0 nm 以下であることが好ましく、1.0 nm 以下であることがより好ましい。下限値は特に制限されないが、0 が最も好ましい。上記範囲であれば、ガラス基板 18 との密着性がより良好となり、ガラス基板 18 の位置ずれなどをより抑制することができる。

Ra は J I S B 0601（2001 年改正）に従って測定される。なお、測定には原子間力顕微鏡（AFM）などを用いることができる。

[0029]（無機層付き支持基板の製造方法）

無機層付き支持基板 16 の製造方法は特に制限されず、公知の方法を採用することができる。例えば、蒸着法、スパッタリング法、または、CVD 法により、支持基板 12 上に所定の成分からなる無機層 14 を設ける方法が挙げられる。

なお、必要に応じて、支持基板 12 上に形成された無機層 14 の表面性状（例えば、表面粗さ Ra）を制御するために、無機層 14 の表面を削る処理を施してもよい。該処理としては、例えば、イオンスパッタリング法などが挙げられる。

[0030] [ガラス基板]

ガラス基板 18 は、第 1 主面 18 a が無機層 14 と密着し、無機層 14 側とは反対側の第 2 主面 18 b に後述する電子デバイス用部材が設けられる。

ガラス基板 18 の種類は、一般的なものであってよく、例えば、LCD、OLED といった表示装置用のガラス基板などが挙げられる。ガラス基板 18 は耐薬品性、耐透湿性に優れ、且つ、熱収縮率が低い。熱収縮率の指標としては、JIS R 3102 (1995 年改正) に規定されている線膨張係数が用いられる。

[0031] ガラス基板 18 は、ガラス原料を溶融し、溶融ガラスを板状に成形して得られる。このような成形方法は、一般的なものであってよく、例えば、フロート法、フュージョン法、スロットダウンドロー法、フルコール法、ラバーズ法などが用いられる。また、特に厚さが薄いガラス基板は、いったん板状に成形したガラスを成形可能温度に加熱し、延伸などの手段で引き伸ばして薄くする方法（リドロー法）で成形して得られる。

[0032] ガラス基板 18 のガラスは、特に限定されないが、無アルカリホウケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、ソーダライムガラス、高シリカガラス、その他の酸化ケイ素を主な成分とする酸化物系ガラスが好ましい。酸化物系ガラスとしては、酸化物換算による酸化ケイ素の含有量が 40～90 質量%のガラスが好ましい。

[0033] ガラス基板 18 のガラスとしては、デバイスの種類やその製造工程に適したガラスが採用される。例えば、液晶パネル用のガラス基板は、アルカリ金属成分の溶出が液晶に影響を与えやすいことから、アルカリ金属成分を実質的に含まないガラス（無アルカリガラス）からなる（ただし、通常アルカリ土類金属成分は含まれる）。このように、ガラス基板 18 のガラスは、適用されるデバイスの種類およびその製造工程に基づいて適宜選択される。

[0034] ガラス基板 18 の厚さは、特に限定されないが、ガラス基板 18 の薄型化および／または軽量化の観点から、通常、0.8 mm 以下であり、好ましくは 0.3 mm 以下であり、さらに好ましくは 0.15 mm 以下である。0.

3 mm以下の場合、ガラス基板 18 に良好なフレキシブル性を与えることが可能である。0.15 mm以下の場合、ガラス基板 18 をロール状に巻き取ることが可能である。また、ガラス基板 18 の厚さは、ガラス基板 18 の製造が容易であること、ガラス基板 18 の取り扱いが容易であることなどの理由から、0.03 mm以上であることが好ましい。

[0035] なお、ガラス基板 18 は 2 層以上からなってもよく、この場合、各々の層を形成する材料は同種材料であってもよいし、異種材料であってもよい。また、この場合、「ガラス基板の厚さ」は全ての層の合計の厚さを意味するものとする。

[0036] <ガラス積層体およびその製造方法>

本発明のガラス積層体 10 は、上述した無機層付き支持基板 16 の無機層 14 の表面 14 a とガラス基板 18 の第 1 主面 18 a とを積層面として（無機層 14 とガラス基板 18 とが接触するように）、無機層付き支持基板 16 とガラス基板 18 とを剥離可能に積層してなる積層体である。言い換えると、支持基板 12 とガラス基板 18 との間に、無機層 14 が介在する積層体である。

本発明のガラス積層体 10 の製造方法は特に制限されないが、無機層付き支持基板 16 の無機層 14 上に剥離可能にガラス基板 18 を積層する工程を有する態様が挙げられ、具体的には、常圧環境下で無機層付き支持基板 16 とガラス基板 18 とを重ねた後、ロールやプレスを用いて圧着させる方法が挙げられる。ロールやプレスで圧着することにより無機層付き支持基板 16 とガラス基板 18 とがより密着するので好ましい。また、ロールまたはプレスによる圧着により、無機層付き支持基板 16 とガラス基板 18 との間に混入している気泡が比較的容易に除去されるので好ましい。

[0037] 真空ラミネート法や真空プレス法により圧着すると、気泡の混入の抑制や良好な密着の確保が行われるのでより好ましい。真空下で圧着することにより、微小な気泡が残存した場合でも、加熱により気泡が成長することがなく、ゆがみ欠陥につながりにくいという利点もある。

[0038] 無機層付き支持基板 16 とガラス基板 18 とを剥離可能に密着させる際には、無機層 14 およびガラス基板 18 の互いに接触する側の面を十分に洗浄し、クリーン度の高い環境で積層することが好ましい。クリーン度が高いほどその平坦性は良好となるので好ましい。

洗浄の方法は特に制限されないが、例えば、無機層 14 またはガラス基板 18 の表面をアルカリ水溶液で洗浄した後、さらに水を用いて洗浄する方法が挙げられる。

[0039] さらに、得られたガラス積層体に高温条件下（例えば、400℃以上）での処理を施すことにより、脆弱層を含むガラス積層体を得られる。

より具体的には、無機層中のガラス基板側の領域の組成が変化して、図 2 に示すように、無機層 14 とガラス基板 18 との間に、脆弱層 26 が形成される。つまり、支持基板 12 と、無機層 14 と、脆弱層 26 と、ガラス基板 18 とを含むガラス積層体 11 が形成されている。

脆弱層 26 は、凝集破壊を生じやすい層である。そのため、後述する分離工程を実施すると、脆弱層 26 にて凝集破壊が生じて、無機層付き支持基板と電子デバイスとにより容易に分離される。

なお、後述するように、部材形成工程では、通常、高温条件下（例えば、400℃以上）での処理の実施が実施される。よって、ガラス積層体 10 は、ガラス積層体 11 に構成を変化する場合がある。つまり、部材形成工程では、支持基板 12 と、無機層 14 と、脆弱層 26 と、ガラス基板 18 と、電子デバイス用部材 20 を含むガラス積層体（電子デバイス用部材付き積層体 22）が形成されている。

また、部材形成工程を実施する前に、ガラス積層体 10 に対して、別途加熱処理を施して、脆弱層 26 を形成させてガラス積層体 11 を得て、得られたガラス積層体 11 を部材形成工程に使用してもよい。

[0040] 以下、脆弱層 26 の構成について詳述する。

無機層 14 中に含まれる 2 種以上の金属元素（ただし、ホウ素元素を除く）のうち、電気陰性度が最も大きい金属元素を金属元素 A と、電気陰性度が

最も小さい金属元素を金属元素Bとした場合に、脆弱層26の構成には金属元素Aと金属元素Bとが含まれる。つまり、無機層14中に含まれる金属元素Aおよび金属元素Bと同じ金属元素が、脆弱層にも含まれる。なお、脆弱層26は、金属元素Aおよび金属元素Bを含む金属酸化物層であることが好ましい。

なお、金属元素Aとしては、上述した無機層14中の第1金属元素（好ましくは、3価の金属元素）が該当するケースが多く、金属元素Bとしては、上述した無機層14中の第2金属元素が該当するケースが多い。

より具体的には、金属元素Aとしては、3価の金属元素が好ましく挙げられ、In、Al、Bi、Fe、Mn、Cr、Co、Sc、Yおよび、Gaからなる群から選択される1つがより好ましく、Inがさらに好ましい。なお、脆弱層26は、金属元素Aの金属酸化物が含まれることが好ましく、例えば、金属元素AとしてInを含む場合は、 In_2O_3 が脆弱層26に含まれることが好ましい。

また、金属元素Bとしては、本発明の効果がより優れる点で、電気陰性度が1.65以下の金属元素が好ましく、周期律表第1族および第2族の金属元素を除く電気陰性度が1.65以下の金属元素がより好ましく、Ce、Zr、Mn、Ta、Hf、Nb、La、Sc、Y、V、Ti、および、Ce以外のLからなる群から選択される1つがさらに好ましく、CeまたはZrが特に好ましい。なお、脆弱層26は、金属元素Bの金属酸化物が含まれることが好ましい。

なお、無機層14および脆弱層26には、3種以上の金属元素が含まれていてもよい。すなわち、金属元素Aおよび金属元素B以外の金属元素が含まれていてもよい。

[0041] 無機層14中における金属元素Bと金属元素Aとの原子比X（金属元素B／金属元素A）に対する、脆弱層26中における金属元素Bと金属元素Aとの原子比Y（金属元素B／金属元素A）の比（原子比Y／原子比X）は、1.05超9.0未満であり、本発明の効果がより優れる点で、1.1以上8

． 5 未満が好ましく、 1． 3 以上 8． 0 未満がより好ましく、 1． 5 以上 7． 5 未満がさらに好ましい。

また、無機層 1 4 に金属元素 A および金属元素 B 以外の第三の金属元素が 1 または 2 以上含まれる場合、該第三の金属元素の合計の含有量は、 2 0 a t % 以下であることが好ましい。同様に、脆弱層 2 6 に金属元素 A および金属元素 B 以外の第三の金属元素が 1 または 2 以上含まれる場合、該第三の金属元素の合計の含有量は、 2 0 a t % 以下であることが好ましい。

[0042] 金属元素 A として上述した無機層 1 4 中の第 1 金属元素（好ましくは、 3 価の金属元素）が該当し、金属元素 B として無機層 1 4 中の第 2 金属元素が該当する場合、脆弱層 2 6 中の金属元素 B は一部が還元されていてもよい。より具体的には、例えば、金属元素 B として、セリウム（4 価）を使用した場合、脆弱層 2 6 にはセリウム（4 価）とセリウム（3 価）が併存していてもよい。特に、脆弱層 2 6 と無機層 1 4 とでは、脆弱層 2 6 において還元により価数が低下した金属元素 B がより多く存在していてもよい。

[0043] 脆弱層 2 6 の厚みは特に制限されないが、本発明の効果がより優れる点で、 1 ~ 1 0 n m が好ましく、 2 ~ 7 n m がより好ましい。

[0044] ガラス積層体 1 1 の製造方法は特に制限されないが、上述したように、ガラス積層体 1 0 に対して加熱処理を施すことにより、形成することができる。

加熱処理の条件は特に制限されないが、加熱温度としては 4 0 0 ° C 以上が好ましく、 4 5 0 ° C 以上がより好ましい。加熱時間としては 5 分間以上が好ましく、 1 0 分間以上がより好ましい。

なお、加熱温度の上限は特に制限されないが、ガラス積層体の耐熱性の点から、 7 0 0 ° C 以下の場合が多い。加熱時間の条件は特に制限されないが、生産性の点から、 6 0 分間以下の場合が多い。

[0045] 本発明のガラス積層体 1 0 およびガラス積層体 1 1 は、種々の用途に使用することができ、例えば、後述する表示装置用パネル、P V、薄膜 2 次電池、表面に回路が形成された半導体ウェハ等の電子部品を製造する用途などが

挙げられる。なお、該用途では、ガラス積層体 10 およびガラス積層体 11 が高温条件（例えば、400℃以上）で曝される（例えば、10分間以上）場合が多い。

ここで、表示装置用パネルとは、LCD、OLED、電子ペーパー、プラズマディスプレイパネル、フィールドエミッションパネル、量子ドットLEDパネル、MEMS（Micro Electro Mechanical Systems）シャッターパネル等が含まれる。

[0046] <電子デバイスおよびその製造方法>

次に、電子デバイスおよびその製造方法の好適形態について詳述する。

図3（A）及び（B）は、本発明の電子デバイスの製造方法の好適形態における各製造工程を順に示す模式的断面図である。本発明の電子デバイスの好適形態は、部材形成工程および分離工程を備える。

以下に、図3（A）及び（B）を参照しながら、各工程で使用される材料およびその手順について詳述する。まず、部材形成工程について詳述する。

[0047] [部材形成工程]

部材形成工程は、ガラス積層体中のガラス基板上に電子デバイス用部材を形成する工程である。

より具体的には、図3（A）に示すように、本工程において、ガラス基板18の第2主面18b上に電子デバイス用部材20が形成され、電子デバイス用部材付き積層体22が製造される。

まず、本工程で使用される電子デバイス用部材20について詳述し、その後工程の手順について詳述する。

[0048] （電子デバイス用部材（機能性素子））

電子デバイス用部材20は、ガラス積層体10中のガラス基板18の第2主面18b上に形成され電子デバイスの少なくとも一部を構成する部材である。より具体的には、電子デバイス用部材20としては、表示装置用パネル、太陽電池、薄膜2次電池、表面に回路が形成された半導体ウェハ等の電子部品などに用いられる部材が挙げられる。表示装置用パネルとしては、有機

ELパネル、プラズマディスプレイパネル、フィールドエミッションパネル等が含まれる。

[0049] 例えば、太陽電池用部材としては、シリコン型では、正極の酸化スズなど透明電極、p層／i層／n層で表されるシリコン層、および負極の金属等が挙げられ、その他に、化合物型、色素増感型、量子ドット型などに対応する各種部材等を挙げる事ができる。

また、薄膜2次電池用部材としては、リチウムイオン型では、正極および負極の金属または金属酸化物等の透明電極、電解質層のリチウム化合物、集電層の金属、封止層としての樹脂等が挙げられ、その他に、ニッケル水素型、ポリマー型、セラミックス電解質型などに対応する各種部材等を挙げる事ができる。

また、電子部品用部材としては、電荷結合素子（CCD）や相補性金属酸化膜半導体（CMOS）では、導電部の金属、絶縁部の酸化ケイ素や窒化珪素等が挙げられ、その他に圧力センサ・加速度センサなど各種センサやリジッドプリント基板、フレキシブルプリント基板、リジッドフレキシブルプリント基板などに対応する各種部材等を挙げる事ができる。

[0050] （工程の手順）

上述した電子デバイス用部材付き積層体22の製造方法は特に限定されず、電子デバイス用部材の構成部材の種類に応じて従来公知の方法にて、ガラス基板18の第2主面18b上に、電子デバイス用部材20を形成する。

なお、電子デバイス用部材20は、ガラス基板18の第2主面18bに最終的に形成される部材の全部（以下、「全部材」という）ではなく、全部材の一部（以下、「部分部材」という）であってもよい。部分部材付きガラス基板を、その後の工程で全部材付きガラス基板（後述する電子デバイスに相当）とすることもできる。また、全部材付きガラス基板には、その剥離面（第1主面）に他の電子デバイス用部材が形成されてもよい。また、全部材付き積層体を組み立て、その後、全部材付き積層体から無機層付き支持基板16を分離して、電子デバイスを製造することもできる。さらに、全部材付き

積層体を2枚用いて電子デバイスを組み立て、その後、全部材付き積層体から2枚の無機層付き支持基板16を分離して、電子デバイスを製造することもできる。

[0051] 例えば、OLEDを製造する場合を例にとると、ガラス積層体10のガラス基板18の第2主面18bの表面上に有機EL構造体を形成するために、透明電極を形成する、さらに透明電極を形成した面上にホール注入層・ホール輸送層・発光層・電子輸送層等を蒸着する、裏面電極を形成する、封止板を用いて封止する、等の各種の層形成や処理が行われる。これらの層形成や処理として、具体的には、成膜処理、蒸着処理、封止板の接着処理等が挙げられる。

[0052] また、例えば、TF-TLCDの製造方法は、ガラス積層体10のガラス基板18の第2主面18b上に、レジスト液を用いて、CVD法およびスパッタ法など、一般的な成膜法により形成される金属膜および金属酸化膜等にパターン形成して薄膜トランジスタ(TFT)を形成するTFT形成工程と、別のガラス積層体10のガラス基板18の第2主面18b上に、レジスト液をパターン形成に用いてカラーフィルタ(CF)を形成するCF形成工程と、TFT付きデバイス基板とCF付きデバイス基板とを積層する貼り合わせ工程等の各種工程を有する。

[0053] TFT形成工程やCF形成工程では、周知のフォトリソグラフィ技術やエッチング技術等を用いて、ガラス基板18の第2主面18bにTFTやCFを形成する。この際、パターン形成用のコーティング液としてレジスト液が用いられる。

なお、TFTやCFを形成する前に、必要に応じて、ガラス基板18の第2主面18bを洗浄してもよい。洗浄方法としては、周知のドライ洗浄やウェット洗浄を用いることができる。

[0054] 貼り合わせ工程では、TFT付き積層体と、CF付き積層体との間に液晶材を注入して積層する。液晶材を注入する方法としては、例えば、減圧注入法、滴下注入法がある。

[0055] なお、部材形成工程では、上述したように、通常、高温条件下（例えば、400℃以上）での処理の実施が実施される。

このような高温処理が実施されると、無機層中のガラス基板側の領域の組成が変化して、図3（A）に示すように、無機層14とガラス基板18との間に、脆弱層26が形成される。つまり、支持基板12と、無機層14と、脆弱層26と、ガラス基板18と、電子デバイス用部材20を含むガラス積層体（電子デバイス用部材付き積層体22）が形成されている。

脆弱層26は、凝集破壊を生じやすい層である。そのため、後述する分離工程を実施すると、脆弱層26にて凝集破壊が生じて、無機層付き支持基板16と電子デバイス24とに容易に分離される。

脆弱層26の説明は、上述の通りである。

[0056] [分離工程]

分離工程は、図3（B）に示すように、上記部材形成工程で得られた電子デバイス用部材付き積層体22から無機層付き支持基板16を分離して、電子デバイス用部材20およびガラス基板18を含む電子デバイス24（電子デバイス用部材付きガラス基板）を得る工程である。つまり、電子デバイス用部材付き積層体22を、無機層付き支持基板16と電子デバイス24とに分離する工程である。なお、上記処理の際には、脆弱層26において凝集破壊が起こることによって、無機層付き支持基板16と電子デバイス24とに分離する場合が多い。

分離時のガラス基板18上の電子デバイス用部材20が必要な全構成部材の形成の一部である場合には、分離後、残りの構成部材をガラス基板18上に形成することもできる。

[0057] 無機層付き支持基板16と電子デバイス24とに分離する方法は、特に限定されない。例えば、無機層14とガラス基板18との間に位置する脆弱層26近辺に鋭利な刃物状のものを差し込み、分離のきっかけを与えた上で、水と圧縮空気との混合流体を吹き付けることで分離することができる。好ましくは、電子デバイス用部材付き積層体22の支持基板12が上側、電子デ

バイス用部材 20 側が下側となるように定盤上に設置し、電子デバイス用部材 20 側を定盤上に真空吸着し（両面に支持基板が積層されている場合は順次行う）、この状態でまず刃物を脆弱層 26 近辺に刃物を侵入させる。そして、その後に支持基板 12 側を複数の真空吸着パッドで吸着し、刃物を差し込んだ箇所付近から順に真空吸着パッドを上昇させる。そうすると、脆弱層 26 にて凝集破壊が起こって、無機層付き支持基板 16 を容易に剥離することができる。

[0058] 上記電子デバイス 24 を剥離する際の剥離強度の大きさは特に制限されないが、工業的な点からは、 $2.0\text{ N}/25\text{ mm}$ 以下であることが好ましく、 $1.2\text{ N}/25\text{ mm}$ 以下であることがより好ましい。

なお、上記剥離強度の大きさは、ガラス基板 18 を剥離する際の剥離強度の大きさとも言い換えることができる。つまり、支持基板 12 と、無機層 14 と、脆弱層 26 と、ガラス基板 18 とを含むガラス積層体（必要に応じて、電子デバイス用部材 20 を含む）からガラス基板 18 を剥離する際の剥離強度は、上記範囲であることが好ましい。

[0059] 上記工程によって得られた電子デバイス 24 は、携帯電話や携帯情報端末（PDA）のようなモバイル端末に使用される小型の表示装置の製造に好適である。表示装置は主としてLCDまたはOLEDであり、LCDとしては、TN型、STN型、FE型、TFT型、MIM型、IPS型、VA型等を含む。基本的にパッシブ駆動型、アクティブ駆動型のいずれの表示装置の場合でも適用することができる。

[0060] なお、上記手順にて分離された無機層付き支持基板 16 には、さらに新たなガラス基板を積層してガラス積層体としてもよい。

新たなガラス基板を積層する際には、ガラス積層体より分離された無機層付き支持基板に表面処理を施すことが好ましく、特に酸化処理や研磨処理を施すことが好ましい。上述したように、脆弱層においては還元により価数が低下した金属元素 B が多く含まれる場合があり、この元素が脆弱層の凝集破壊性を付与している。例えば、金属元素 B としてセリウム（4 価）を使用し

た場合、脆弱層にはセリウム（3価）が含まれる場合がある。上記手順により分離された無機層付き支持基板16の無機層上には、脆弱層の凝集破壊により、脆弱層の一部が残存している場合があり、価数の低下した金属元素Bが付着している場合がある。このような価数の低下している金属元素Bに対して酸化処理を施して元の価数に戻すことにより、新たな積層されるガラス基板との剥離性がより向上する。研磨処理を行った場合には無機層付き支持基板表面に残存した脆弱層を取り除き、価数が低下していないセリウム（4価）が含まれる面を得ると同時に、表面の平坦性も向上させることにより、新たな積層されるガラス基板との密着性、および剥離性がより向上する。

実施例

[0061] 以下に、実施例などにより本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

以下の実施例および比較例では、ガラス基板として、無アルカリホウケイ酸ガラスからなるガラス板（縦100mm、横100mm、板厚0.3mm、線膨張係数 $3.8 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、旭硝子社製商品名「AN100」）を使用した。また、支持基板としては、同じく無アルカリホウケイ酸ガラスからなるガラス板（縦100mm、横100mm、板厚0.4mm、線膨張係数 $3.8 \times 10^{-7} / ^\circ\text{C}$ 、旭硝子社製商品名「AN100」）を使用した。

[0062] <実施例1>

支持基板の一方の主面を純水洗浄し、その後アルカリ洗浄して清浄化した。さらに、清浄化した面に、マグネトロンスパッタリング法により、平均厚さ20nmのインジウムセリウムオキサイド層（無機層に該当）を形成し、無機層付き支持基板を得た。なお、上記マグネトロンスパッタリング法においては、ターゲット材料として酸化インジウムおよび酸化セリウムを混合・焼結したものをを用い、それぞれの含有量は、酸化インジウムおよび酸化セリウムの合計質量に対して、酸化インジウムが80質量%であり、酸化セリウムが20質量%であった。得られた無機層中におけるセリウム元素の含有量は、無機層中の全金属元素に対して、12at%であった。また、インジウ

ムセリウムオキサイド層（無機層）の表面粗さ R_a は 0.2 nm であった。

次に、ガラス基板の一方の主面を純水洗浄し、その後アルカリ洗浄して清浄化した。無機層付き支持基板の無機層の露出表面とガラス基板の清浄化した表面とに、アルカリ水溶液による洗浄および水による洗浄を施した後、清浄化された両面を室温下で真空プレスにより貼り合わせ、ガラス積層体A1を得た。

得られたガラス積層体A1においては、無機層付き支持基板とガラス基板とは、気泡を発生することなく密着しており、歪み状欠点もなく、平滑性も良好であった。また、支持基板と無機層との界面の剥離強度は、無機層とガラス基板との界面の剥離強度よりも高かった。

[0063] ガラス積層体A1に対して、窒素雰囲気にて、 550°C で10分間加熱処理を施した。この加熱処理を実施することにより、無機層とガラス基板との間に、脆弱層（厚み 5 nm ）が形成された。

次に、以下の剥離試験を行い、ガラス基板の剥離強度（ $\text{N}/25\text{ mm}$ ）を測定した。測定方法は、幅 25 mm ・長さ 70 mm のガラス積層体A1を用意し、オートグラフAG-20/50kNXDplus（島津製作所）を用いて、ガラス基板の剥離を行った。

この際、加熱処理後のガラス積層体A1のガラス基板と無機層との間の界面に厚さ 0.4 mm のステンレス製ナイフを挿入させて剥離の切欠部を形成した後、ガラス基板を完全に固定し、支持基板を引き上げることで強度の測定を行った。なお、剥離速度は $30\text{ mm}/\text{min}$ であった。荷重を検知した地点を0とし、その位置から 2.0 mm 引き上げた位置での剥離強度を測定値とした。その際の剥離強度は、 $1.07\text{ N}/25\text{ mm}$ であった。

[0064] なお、剥離後の無機層表層には脆弱層が形成され、インジウム元素およびセリウム元素が含まれていた。脆弱層におけるセリウム元素とインジウム元素との原子比 Y （セリウム元素の量/インジウム元素の量）は 0.849 であり、無機層中におけるセリウム元素とインジウム元素との原子比 X （セリウム元素の量/インジウム元素の量）は 0.140 であり、原子比 Y と原子

比Xとの比（原子比Y／原子比X）は6.06であった。

なお、原子比の測定には、X線光電子分光装置（PHI5000VersaProbe、アルバックファイ社製）を用いた（以下、同様）。

なお、剥離したガラス基板の表面には無機層成分が観察され、この結果より、無機層と支持基板の層との界面の剥離強度が、脆弱層中の凝集破壊強度よりも大きいことが確認された。

[0065] 上記手順により剥離した無機層付き支持基板を用い、同様の手順にて新たなガラス基板と積層を行ったガラス積層体を作製し、再度、加熱処理を行った後、無機層付き支持基板の剥離を行ったところ、多くの部分で再度の剥離が可能であったが、部分的に剥離が容易には進行しない部分があった。

そこで、上記手順により剥離した無機層付き支持基板に対して550℃の焼成を行って酸化処理を施した後、上記と同様の手順でガラス積層体を作製して、加熱処理を行い、無機層付き支持基板の剥離を実施したところ、全面で剥離が容易に可能となった。

その際の剥離力は1.22N／25mmであった。

また、上記酸化処理の代わりに、剥離した無機層付き支持基板に10Wのパワーにてプラズマ酸化処理を施した場合でも、無機層付き支持基板の剥離が全面で容易に可能となった。

[0066] <実施例2>

セリウム元素の含有量が18at%となるようなターゲット材料を使用した以外は、実施例1と同様の手順に従って、ガラス積層体を作製し、各種評価を実施した。

[0067] <実施例3>

無機層の厚みを変更した以外は、実施例1と同様の手順に従って、ガラス積層体を作製し、各種評価を実施した。

[0068] <実施例4～6>

In₂O₃ターゲットとZrO₂ターゲットまたはTiO₂ターゲットを同時スパッタリングで混合膜を成膜して、表1に示す添加濃度および膜厚にした

以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、ガラス積層体を作製し、各種評価を実施した。

[0069] <比較例 1 >

I T O をターゲットとして用いて、表 1 に示す添加濃度および膜厚にした以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、ガラス積層体を作製し、各種評価を実施した。

[0070] <比較例 2 ~ 4 >

単金属酸化物ターゲットを用いて、表 1 に示す金属元素種および膜厚にした以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、ガラス積層体を作製し、各種評価を実施した。

<比較例 5 >

I n ₂ O ₃ ターゲットと C e O ₂ ターゲットを同時スパッタリングで混合膜を成膜して、表 1 に示す添加濃度および膜厚にした以外は、実施例 1 と同様の手順に従って、ガラス積層体を作製し、各種評価を実施した。

[0071] 上記実施例 1 ~ 6 および比較例 1 ~ 5 の結果を以下の表 1 にまとめて示す。

なお、実施例 2 ~ 6 においては、実施例 1 と同様に、上記ガラス基板の剥離の結果より、無機層と支持基板との界面の剥離強度が、無機層とガラス基板との界面の剥離強度よりも大きいことが確認された。

表 1 中、「第 2 金属元素（又は、他の金属元素）の濃度（a t %）」は、第 2 金属元素（又は、他の金属元素）の全金属元素合計量に対する濃度（a t %）を表す。

表 1 中、「膜厚」は無機層の平均厚さ（n m）を表す。

表 1 中、「R a（n m）」欄は、支持基板上に配置（固定）された無機層の表面（支持基板側とは反対側の表面）の表面粗さ R a（n m）を表す。

[0072] 表 1 中の「積層」欄において、「○」は気泡を発生することなく密着しており、歪み状欠点もなく、平滑性も良好であったことを意図し、「×」はそれ以外の場合を意図する。

表1中の「剥離」欄において、「○」はガラス基板をガラス積層体から剥離できる場合を意図し、「×」はガラス基板をガラス積層体から剥離しようとする、ガラス基板が割れてしまう場合を意図し、「××」はガラス積層体にステンレス製ナイフを挿入できず、ガラス基板の剥離ができない場合を意図する。

[0073] なお、表1中の各実施例および各比較例の金属元素Aは第1金属元素と同じであり、金属元素Bは第2金属元素と同じである。つまり、実施例1において、Inが第1金属元素および金属元素Aであり、Ceが第2金属元素および金属元素Bである。

[0074]

[表1]

実施例	ガラス積層体	膜種			第2金属元素(または他の金属元素)の濃度(at%)	膜厚(nm)	Ra(nm)	原子比(金属元素B/金属元素A)			評価		
		第1金属元素の酸化物	第2金属元素(電気陰性度)	他の金属元素(電気陰性度)				X(無機層)	Y(脆弱層)	Y/X	積層	剥離	剥離荷重(N/25mm)
実施例1	A1	In ₂ O ₃	Ce(1.1)	-	12	20	0.23	0.14	0.849	6.06	○	○	1.07
実施例2	A2	In ₂ O ₃	Ce(1.1)	-	18	20	0.20	-	-	-	○	○	-
実施例3	A3	In ₂ O ₃	Ce(1.1)	-	12	40	0.23	-	-	-	○	○	-
実施例4	A4	In ₂ O ₃	Zr(1.3)	-	6.0	20	0.23	0.063	0.098	1.55	○	○	1.01
実施例5	A5	In ₂ O ₃	Ti(1.5)	-	76	15	0.21	3.14	3.46	1.10	○	○	1.26
実施例6	A6	In ₂ O ₃	Ti(1.5)	-	46	20	0.28	0.87	3.24	3.75	○	○	1.82
比較例1	B1	SnO ₂	-	In(1.8)	82	20	0.38	4.59	4.25	0.93	○	×	×
比較例2	B2	CeO ₂	-	-	0	20	0.54	-	-	-	○	×	×
比較例3	B3	In ₂ O ₃	-	-	0	20	0.34	-	-	-	○	×	×
比較例4	B4	ZrO ₂	-	-	0	20	0.18	-	-	-	○	×	×
比較例5	B5	In ₂ O ₃	Ce(1.1)	-	2.6	25	0.21	0.028	0.27	9.7	○	×	×

表1

[0075] 表1に示すように、所定の無機層を有する実施例1～6では、支持基板上の無機層とガラス基板との積層性に優れ、かつ、高温条件下の処理後においてもガラス積層体からガラス基板を容易に剥離することができた。なお、こ

こでの脆弱層の膜厚は5 nm以下と推察される。

これに対して、所定の要件を満たさない無機層を使用した比較例1～5は、積層性は良好であったものの、剥離性が劣っていた。すなわち、電気陰性の高い金属元素（In）を添加すると剥離性が悪く、また、第2金属元素を添加しない場合でも剥離性は悪かった（比較例1～4）。また、第2金属元素が添加されていても、その添加量が少ないと、良好な剥離性は得られなかった（比較例5）。

[0076] <実施例7>

本例では、実施例1で製造された、ガラス積層体A1を用いてOLEDを作製した。なお、以下のプロセスにおける加熱処理温度としては400℃以上の処理が実施される。

より具体的には、ガラス積層体A1におけるガラス基板の第2主面上に、スパッタリング法によりモリブデンを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングによりゲート電極を形成した。次に、プラズマCVD法により、ゲート電極を設けたガラス基板の第2主面側に、さらに窒化シリコン、真性アモルファスシリコン、n型アモルファスシリコンの順に成膜し、続いてスパッタリング法によりモリブデンを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより、ゲート絶縁膜、半導体素子部およびソース／ドレイン電極を形成した。次に、プラズマCVD法により、ガラス基板の第2主面側に、さらに窒化シリコンを成膜してパッシベーション層を形成した後に、スパッタリング法により酸化インジウム錫を成膜して、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより、画素電極を形成した。

続いて、ガラス基板の第2主面側に、さらに蒸着法により正孔注入層として4, 4', 4"-トリリス（3-メチルフェニルフェニルアミノ）トリフェニルアミン、正孔輸送層としてビス〔（N-ナフチル）-N-フェニル〕ベンジジン、発光層として8-キノリノールアルミニウム錯体（Alq₃）に2, 6-ビス〔4-〔N-（4-メトキシフェニル）-N-フェニル〕アミノスチリル〕ナフタレン-1, 5-ジカルボニトリル（BSN-BCN）を4

0体積%混合したものの、電子輸送層としてA1q₃をこの順に成膜した。次に、ガラス基板の第2主面側にスパッタリング法によりアルミニウムを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより対向電極を形成した。次に、対向電極を形成したガラス基板の第2主面上に、紫外線硬化型の接着層を介してもう一枚のガラス基板を貼り合わせて封止した。上記手順によって得られた、ガラス基板上に有機EL構造体を有するガラス積層体は、電子デバイス用部材付き積層体に該当する。

続いて、得られたガラス積層体の封止体側を定盤に真空吸着させたうえで、ガラス積層体のコーナー部の脆弱層近辺に、厚さ0.1mmのステンレス製刃物を差し込み、無機層付き支持基板を分離して、OLEDパネル（電子デバイスに該当。以下パネルAという）を得た。作製したパネルAにICドライバを接続し、常温常圧下で駆動させたところ、駆動領域内において表示ムラは認められなかった。

[0077] <実施例8>

本例では、実施例1で製造された、ガラス積層体A1を用いてLCDを作製した。なお、以下のプロセスにおける加熱処理温度としては400℃以上の処理が実施される。

ガラス積層体A1を2枚用意し、まず、片方のガラス積層体A1におけるガラス基板の第2主面上に、スパッタリング法によりモリブデンを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングによりゲート電極を形成した。次に、プラズマCVD法により、ゲート電極を設けたガラス基板の第2主面側に、さらに窒化シリコン、真性アモルファスシリコン、n型アモルファスシリコンの順に成膜し、続いてスパッタリング法によりモリブデンを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより、ゲート絶縁膜、半導体素子部およびソース/ドレイン電極を形成した。次に、プラズマCVD法により、ガラス基板の第2主面側に、さらに窒化シリコンを成膜してパッシベーション層を形成した後に、スパッタリング法により酸化インジウム錫を成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより、画素電極を形成した

。次に、画素電極を形成したガラス基板の第2主面上に、ロールコート法によりポリイミド樹脂液を塗布し、熱硬化により配向層を形成し、ラビングを行った。得られたガラス積層体を、ガラス積層体X1と呼ぶ。

次に、もう片方のガラス積層体A1におけるガラス基板の第2主面上に、スパッタリング法によりクロムを成膜し、フォトリソグラフィ法を用いたエッチングにより遮光層を形成した。次に、遮光層を設けたガラス基板の第2主面側に、さらにダイコート法によりカラーレジストを塗布し、フォトリソグラフィ法および熱硬化によりカラーフィルタ層を形成した。次に、ガラス基板の第2主面側に、さらにスパッタリング法により酸化インジウム錫を成膜し、対向電極を形成した。次に、対向電極を設けたガラス基板の第2主面上に、ダイコート法により紫外線硬化樹脂液を塗布し、フォトリソグラフィ法および熱硬化により柱状スペーサを形成した。次に、柱状スペーサを形成したガラス基板の第2主面上に、ロールコート法によりポリイミド樹脂液を塗布し、熱硬化により配向層を形成し、ラビングを行った。次に、ガラス基板の第2主面側に、ディスペンサ法によりシール用樹脂液を枠状に描画し、枠内にディスペンサ法により液晶を滴下した後に、上述したガラス積層体X1を用いて、2枚のガラス積層体のガラス基板の第2主面側同士を貼り合わせ、紫外線硬化および熱硬化によりLCDパネルを有する積層体を得た。ここでのLCDパネルを有する積層体を以下、パネル付き積層体X2という。

次に、実施例1と同様にパネル付き積層体X2から両面の無機層付き支持基板を剥離し、TFTアレイを形成した基板およびカラーフィルタを形成した基板からなるLCDパネルB（電子デバイスに該当）を得た。

作製したLCDパネルBにICドライバを接続し、常温常圧下で駆動させたところ、駆動領域内において表示ムラは認められなかった。

[0078] 本発明を詳細に、また特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。本出願は2014年8月1日出願の日本特許出願(特願2014-157570)、および、2015年4月27日出願の

日本特許出願(特願2015-090550)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

符号の説明

- [0079] 10, 11 ガラス積層体
12 支持基板
14 無機層
16 無機層付き支持基板
18 ガラス基板
20 電子デバイス用部材
22 電子デバイス用部材付き積層体
24 電子デバイス
26 脆弱層

請求の範囲

- [請求項1] 支持基板および前記支持基板上に配置された無機層を備える無機層付き支持基板と、
前記無機層上に剥離可能に積層されたガラス基板とを備え、
前記無機層が、2種以上の金属元素を含む金属酸化物層であり、
前記金属元素が、前記金属元素のうち電気陰性度が最も大きい第1金属元素と、前記第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、その値が1.65以下である第2金属元素5at%以上とを含む、ガラス積層体。
- [請求項2] 前記第1金属元素が、3価の金属元素である、請求項1に記載のガラス積層体。
- [請求項3] 前記第1金属元素が、In、Al、Bi、Fe、Mn、Cr、Co、Sc、YまたはGaである、請求項1または2に記載のガラス積層体。
- [請求項4] 前記第1金属元素が、Inである、請求項1～3のいずれか1項に記載のガラス積層体。
- [請求項5] 前記第2金属元素が、Ce、Zr、Mn、Ta、Hf、Be、Nb、La、Sc、Y、V、Ti、および、Ce以外のランタノイドからなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項1～4のいずれか1項に記載のガラス積層体。
- [請求項6] 前記第2金属元素が、CeおよびZrの少なくともいずれか一方を含む、請求項1～5のいずれか1項に記載のガラス積層体。
- [請求項7] 前記無機層の平均厚さが、10～100nmである、請求項1～6のいずれか1項に記載のガラス積層体。
- [請求項8] 支持基板、無機層、脆弱層、および、ガラス基板をこの順で有し、
前記無機層には、2種以上の金属元素（ただし、ホウ素元素を除く）が含まれ、前記金属元素には、前記金属元素のうち電気陰性度が最も大きい金属元素Aと、前記金属元素のうち電気陰性度が最も小さい

金属元素Bとが少なくとも含まれ、

前記脆弱層には、前記金属元素Aおよび前記金属元素Bが含まれ、

前記無機層中における前記金属元素Bと前記金属元素Aとの原子比X（前記金属元素B／前記金属元素A）に対する、前記脆弱層中における前記金属元素Bと前記金属元素Aとの原子比Y（前記金属元素B／前記金属元素A）の比（原子比Y／原子比X）が1.05超9.0未満である、ガラス積層体。

[請求項9] 前記ガラス基板を剥離する際の剥離強度が2.0N／25mm以下である、請求項8に記載のガラス積層体。

[請求項10] 前記金属元素Aが、In、Al、Bi、Fe、Mn、Cr、Co、Sc、YまたはGaであり、

前記無機層には、前記金属元素Aの酸化物が含まれる、請求項8または9に記載のガラス積層体。

[請求項11] 前記金属元素AがInであり、前記無機層にはIn₂O₃が含まれる、請求項8～10のいずれか1項に記載のガラス積層体。

[請求項12] 前記金属元素Bが、電気陰性度が1.65以下である金属元素（ただし、周期律表第1族および第2族の金属元素を除く）である、請求項8～11のいずれか1項に記載のガラス積層体。

[請求項13] 前記金属元素Bが、Ce、Zr、Mn、Ta、Hf、Nb、La、Sc、Y、V、TiまたはCe以外のランタノイドである、請求項8～12のいずれか1項に記載のガラス積層体。

[請求項14] 前記金属元素Bが、Ce、または、Zrである、請求項8～13のいずれか1項に記載のガラス積層体。

[請求項15] 前記支持基板がガラス製の基板である、請求項1～14のいずれか1項に記載のガラス積層体。

[請求項16] 請求項1～7のいずれか1項に記載のガラス積層体中のガラス基板の表面上に電子デバイス用部材を形成し、電子デバイス用部材付き積層体を得る部材形成工程と、

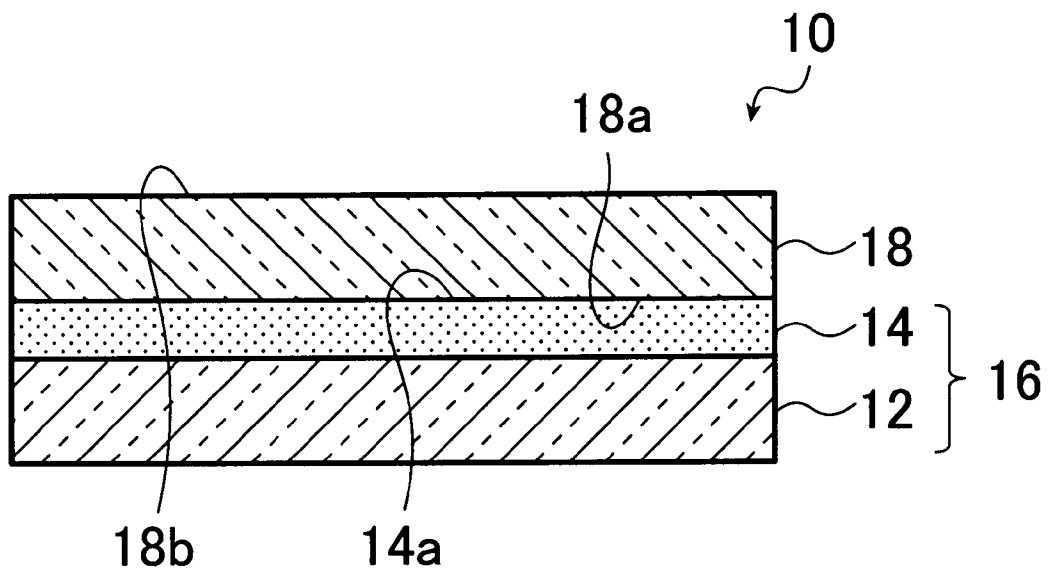
前記電子デバイス用部材付き積層体から前記ガラス積層体に含まれる無機層付き支持基板を分離し、前記ガラス基板と前記電子デバイス用部材とを有する電子デバイスを得る分離工程と、を備える電子デバイスの製造方法。

- [請求項17] 支持基板と、前記支持基板上に配置された無機層とを備え、前記無機層が、2種以上の金属元素を含む金属酸化物層であり、前記金属元素が、前記金属元素のうち電気陰性度が最も大きい第1金属元素と、前記第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、その値が1.65以下である第2金属元素5at%以上とを含み、前記無機層上にガラス基板を積層してガラス積層体を製造するために使用される、無機層付き支持基板。
- [請求項18] 前記第1金属元素が、3価の金属元素である、請求項17に記載の無機層付き支持基板。
- [請求項19] 前記第1金属元素が、In、Al、Bi、Fe、Mn、Cr、Co、Sc、YまたはGaである、請求項17または18に記載の無機層付き支持基板。
- [請求項20] 前記第1金属元素が、Inである、請求項17～19のいずれか1項に記載の無機層付き支持基板。
- [請求項21] 前記第2金属元素が、Ce、Zr、Mn、Ta、Hf、Be、Nb、La、Sc、Y、V、Ti、および、Ce以外のランタノイドからなる群から選択される少なくとも1つを含む、請求項17～20のいずれか1項に記載の無機層付き支持基板。
- [請求項22] 前記第2金属元素が、CeおよびZrの少なくともいずれか一方を含む、請求項17～21のいずれか1項に記載の無機層付き支持基板。
- [請求項23] 支持基板および前記支持基板上に配置された無機層を備える無機層付き支持基板と、ガラス基板とを、前記無機層と前記ガラス基板とが接触するように積層して、ガラス積層体を製造する工程と、

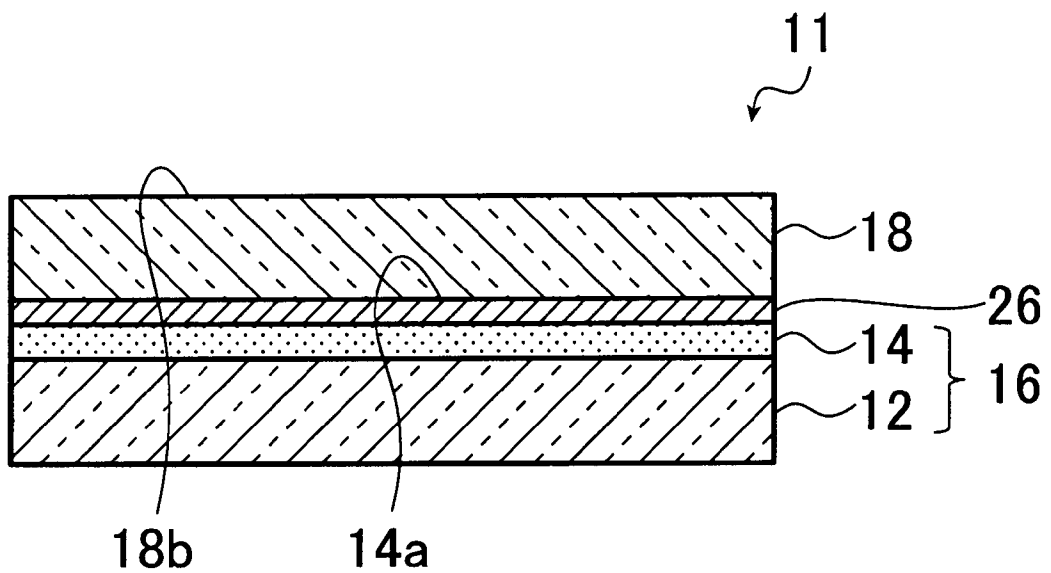
前記ガラス積層体を400℃以上の温度で加熱する工程と、
前記加熱が施されたガラス積層体から前記無機層付き支持基板を剥離して回収する工程と、
前記回収された前記無機層付き支持基板の前記無機層表面に表面処理を施す工程と、を有し、
前記無機層が、2種以上の金属元素を含む金属酸化物層であり、前記金属元素が、前記金属元素のうち電気陰性度が最も大きい第1金属元素と、前記第1金属元素よりも電気陰性度が小さく、その値が1.65以下である第2金属元素5at%以上とを含む、無機層付き支持基板の製造方法。

[請求項24] 前記表面処理が酸化処理、または、研磨処理である、請求項23に記載の無機層付き支持基板の製造方法。

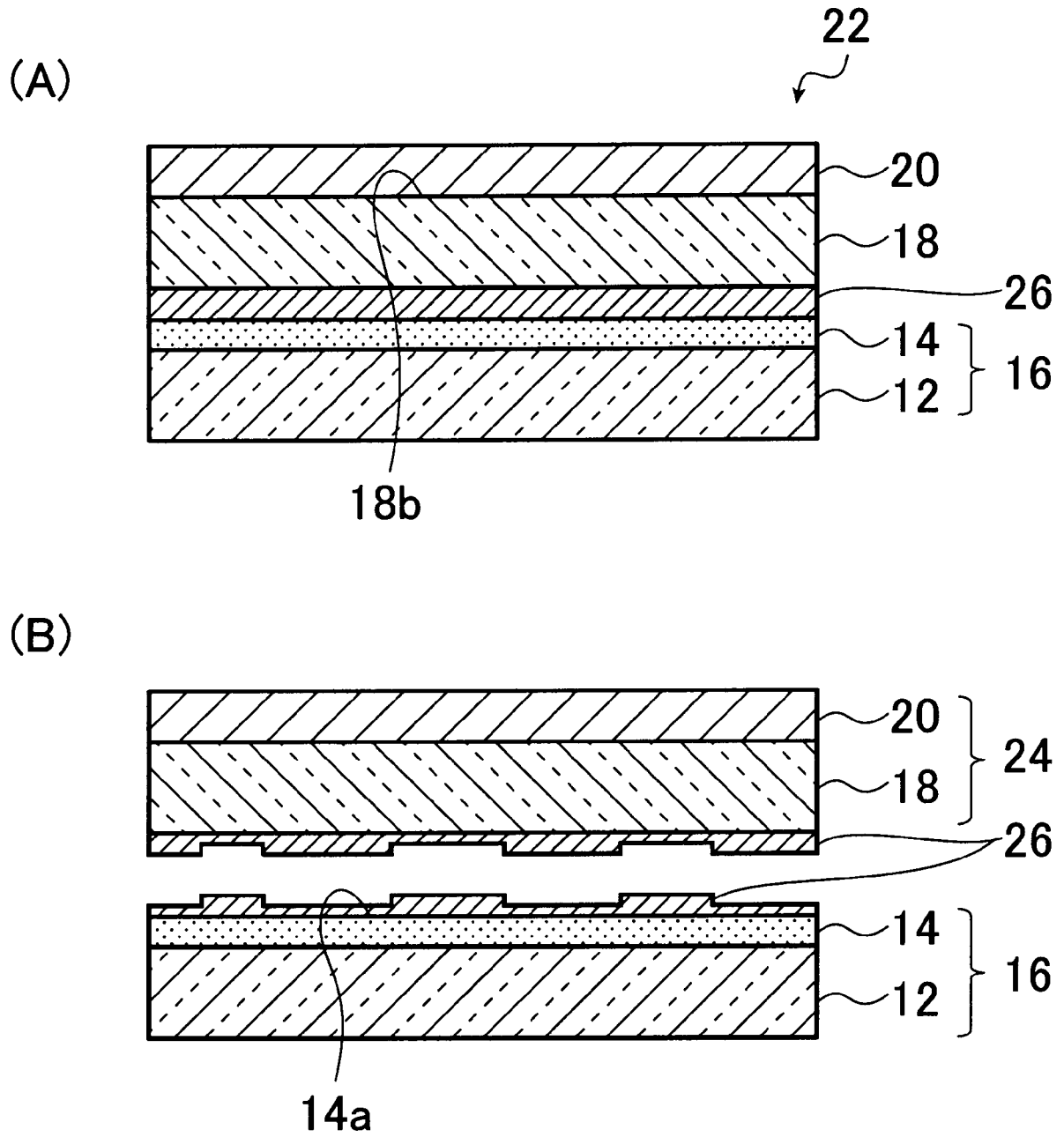
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2015/071399

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C27/10(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B17/06(2006.01)i, C03C17/245
(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)
C03C27/10, B32B9/00, B32B17/06, C03C17/245

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	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
X	JP 2013-184346 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 19 September 2013 (19.09.2013), the entire specification (Family: none)	1-24
A	JP 2011-201725 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 13 October 2011 (13.10.2011), claims; paragraphs [0017] to [0024], [0028], [0051] to [0054], [0064] to [0065] (Family: none)	1-24
A	WO 2013/040051 A1 (APPLE INC.), 21 March 2013 (21.03.2013), the entire description & JP 2014-531387 A & US 2012/0009703 A1 & CN 102318054 A & HK 1166180 A	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 07 September 2015 (07.09.15)	Date of mailing of the international search report 15 September 2015 (15.09.15)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/071399

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-528372 A (Saint-Gobain Vitrage), 03 September 2002 (03.09.2002), the entire specification & US 2003/0143435 A1 & WO 2000/024686 A1 & EP 1042247 A & PL 341644 A & CA 2315917 A	1-24

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
 Int.Cl. C03C27/10(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B17/06(2006.01)i, C03C17/245(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（IPC））
 Int.Cl. C03C27/10, B32B9/00, B32B17/06, C03C17/245

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 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2015年
 日本国実用新案登録公報 1996-2015年
 日本国登録実用新案公報 1994-2015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
X	JP 2013-184346 A（旭硝子株式会社）2013.09.19, 明細書全体（ファミリーなし）	1-24
A	JP 2011-201725 A（日本電気硝子株式会社）2011.10.13, 特許請求の範囲, [0017]-[0024], [0028], [0051]-[0054], [0064]-[0065]（ファミリーなし）	1-24

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	の日の後に公表された文献
「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	「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
「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	「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
「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）	「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
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 07.09.2015	国際調査報告の発送日 15.09.2015
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ISA/J P） 郵便番号100-8915 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） 岡田 隆介 電話番号 03-3581-1101 内線 3465

4 T 3 4 4 2

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
A	WO 2013/040051 A1 (APPLE INC.) 2013. 03. 21, 明細書全体 & JP 2014-531387 A & US 2012/0009703 A1 & CN 102318054 A & HK 1166180 A	1-24
A	JP 2002-528372 A (サンヨーバン ビトラーヂュ) 2002. 09. 03, 明細書全体 & US 2003/0143435 A1 & WO 2000/024686 A1 & EP 1042247 A & PL 341644 A & CA 2315917 A	1-24