(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
2010 年 5 月 20 日(20.05.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/055613 A1

(51) 国際特許分類:
C30B 25/18 (2006.01) *C23C 14/02* (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01) *H01L 21/205* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/005473

(22) 国際出願日: 2009 年 10 月 20 日(20.10.2009)

(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 2008-290343 2008 年 11 月 12 日(12.11.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋鋼鈑株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1028447 東京都千代田区四番町２番地１２ Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡山浩直 (OKAYAMA, Hironao) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井１２９６番地の１東洋鋼鈑株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP). 南部光司 (NANBU, Kouji) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井１２９６番地の１東洋鋼鈑株式会社技術研究所内 Yamaguchi (JP). 金子彰 (KANEKO, Akira) [JP/JP]; 〒7448611 山口県下松市東豊井１２９６番地の１東洋鋼鈑株式会社 技術研究所内 Yamaguchi (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人太田特許事務所 (OHTA PATENT OFFICE); 〒1510053 東京都渋谷区代々木２丁目２３番１号 ニュースティトメナービル３５６号 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

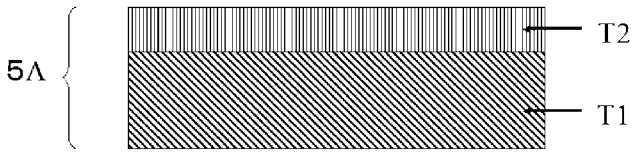
添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

(54) **Title**: POLYMER LAMINATE SUBSTRATE FOR FORMATION OF EPITAXIALLY GROWN FILM, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 : エピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板およびその製造方法

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed are a polymer laminate substrate for use in the formation of an epitaxially grown film having a surface with a high degree of crystal orientation and a manufacturing method therefor. The method comprises: a step to activate at least one surface of a polymer plate (T1); a step to activate at least one surface of a metal foil (T2) comprised of Cu or a Cu alloy that has been cold-rolled with a rolling reduction rate of 90% or greater; a step wherein the activated surface of the polymer plate and the activated surface of the metal foil are made to face one another, laminated together, and cold-rolled; and a step wherein the metal foil is given a biaxial crystal orientation by means of thermal processing.

(57) 要約: 【課題】高度に結晶配向した表面を持つエピタキシャル成長膜形成用の高分子積層基板及びその製造方法を提供すること。 【解決手段】高分子板Ｔ１の少なくとも一方の表面を活性化する工程と、圧下率９０％以上で冷間圧延されたＣｕ若しくはＣｕ合金からなる金属箔Ｔ２の少なくとも一方の表面を活性化する工程と、高分子板の活性化表面と、金属箔の活性化表面を向かい合わせて積層し冷間圧延する工程と、熱処理により金属箔を２軸結晶配向させる工程と、を有する。

WO 2010/055613 A1

明　細　書

発明の名称 ：

エピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、エピタキシャル成長膜を形成させるための高分子積層基板とその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来、エピタキシャル成長膜形成用の基板としては、結晶配向性の優れた単結晶シリコン（Ｓｉ）、単結晶ＧａＡｓ、単結晶サファイヤ（Al_2O_3）などの単結晶ウェハーが使用されてきた。

しかし、これら単結晶ウェハーは、サイズが大きくても３００ｍｍφ程度の切り板であり、リール・トゥ・リール方式のような連続的な生産方式での成膜はできない。

また、Ｓｉなどは強度もなく、製造工程での搬送中、ハンドリングが容易でなく注意が必要である。

また、上記単結晶ウェハーでは、基板にフレキシブル性を付与できないことから、使用する用途も限定される。

[0003] 上記単結晶ウェハー以外に、エピタキシャル成長膜を形成させる基板としては、Ｎｉ、Ｃｕ、Ａｇ若しくはこれらの合金を高圧下率で冷間圧延し、材料全体に均一な歪みを与えた後、熱処理により再結晶させ、高度な２軸結晶配向性を形成させた金属基板が知られている。

[0004] 中でも、特許文献１～５に示すように、ＮｉやＮｉ－W合金と他の金属材料とのクラッド材が提案されているが、これらの材料は中間層や超電導体層の成膜が６００℃以上の高温下で行われることや飽和磁化を低くし、且つ表面を（２００）面に結晶配向させた材料であり、一般普及しておらず、特殊で高価な材料である。

特許文献1：特許第３６０１８３０号公報

特許文献2：特許第３５８７９５６号公報

特許文献3：ＷＯ２００４／０８８６７７公報

特許文献4：特開２００６－２８６２１２公報

特許文献5：特開２００７－２００８３１公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記説明のとおり、エピタキシャル成長膜の形成用の単結晶ウェハー基板は以下の問題点が挙げられる。

すなわち、高価な単結晶基板が使用されていること、単結晶基板はサイズも小さいこと、枚葉式の工程処理を行わなければいけないこと、基板が固く、フレキシブル性を持たせることができず、応用面が限定されていること、などである。

そこで、本発明は、上記の問題をすべて解決すべく、高度に結晶配向した表面を持つエピタキシャル成長膜形成用の高分子積層基板及びそ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

[0006] （１）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、高分子板に、圧下率９０％以上で冷間圧延されたＣｕ若しくはＣｕ合金からなる金属箔を積層し、積層後、熱処理により前記金属箔を２軸結晶配向させることを特徴とする。

（２）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、高分子板の少なくとも一方の表面を活性化する工程と、圧下率９０％以上で冷間圧延されたＣｕ若しくはＣｕ合金からなる金属箔の少なくとも一方の表面を活性化する工程と、前記高分子板の活性化表面と、前記金属箔の活性化表面を向かい合わせて積層し冷間圧延する工程と、熱処理により前記金属箔を２軸結晶配向させる工程と、を有することを特徴とする。

（３）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、高分子板の少なくとも一方の表面にスパッタリングにより金属層を形成する

工程と、圧下率９０％以上で冷間圧延されたＣｕ若しくはＣｕ合金からなる金属箔の少なくとも一方の表面を活性化する工程と、前記高分子板の金属層表面と、前記金属箔の活性化表面を向かい合わせて積層し冷間圧延する工程と、熱処理により前記金属箔を２軸結晶配向させる工程と、を有することを特徴とする。

（４）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、前記（１）又は（２）において、前記積層時の冷間圧延の圧下率は１０％以下であることを特徴とする。

（５）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、前記（１）～（４）のいずれかにおいて、前記金属箔側表面の表面粗度をＲａで１ｎｍ以上４０ｎｍ以下に調整した２軸結晶配向させたことを特徴とする。

（６）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、前記（１）～（５）のいずれかにおいて、前記金属箔の厚みが７μｍ以上５０μｍ以下のものであることを特徴とする。

（７）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、前記（１）～（６）のいずれかにおいて、前記熱処理温度が１５０℃以上４００℃以下であることを特徴とする。

（８）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、前記（１）～（７）のいずれかにおいて、前記金属箔が、Ａｇ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｏ、Ｎのトータルで０．０１％以上１％以下含まれることを特徴とする。

（９）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、前記（１）～（８）のいずれかにおいて、前記高分子積層基板の製造方法により製造された高分子積層基板の金属面上に、さらに保護膜を形成することを特徴とする。

（１０）本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板は、前記（１）～（９）のいずれかのエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造

方法により製造されたものであることを特徴とする。

発明の効果

[0007] 本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板は、高分子を基板としているのでフレキシブル性を有しており、高度に結晶配向した表面を持つので、エピタキシャル成長膜形成用の基板として優れている。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 図１は、本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板５Ａの構成を示す概略断面図である。

図１に示すように、高分子積層基板５Ａは、高分子板Ｔ１と、高分子板Ｔ１の上に積層された金属箔Ｔ２からなる。

高分子板Ｔ１としては、その使用目的によって選定されるが、貼り合わせる金属箔Ｔ２の再結晶熱処理温度１５０℃～４００℃に耐えられるものであれば適用できるが、中でも、耐熱性に優れ、また一般に普及しているポリイミド、液晶ポリマー、アラミドなどの樹脂フィルムが、高温耐熱性に優れているので好ましく挙げられる。

[0009] 高分子板Ｔ１の厚みは、強度が確保され、幅広で長尺なコイル状態で提供されるものであれば特定するものではないが、コスト面や普及しているアラミドフィルム、ポリイミドフィルムや液晶ポリマーフィルムを考慮すると、３μｍ以上２００μｍ以下のものが望ましい。

[0010] 金属箔Ｔ２としてはＣｕ箔若しくはＣｕ合金箔（本明細書では両者併せてＣｕ合金箔ということがある）が、好ましい素材として挙げられる。

Ｃｕ合金箔Ｔ２は、前もって熱処理により結晶配向させた状態で使用しても良いが、ハンドリング中、歪みが入り、結晶配向性を劣化させる危険性があるので、高分子板Ｔ１と積層して高分子積層基板としてから高度な結晶配向性を持たせることが望ましい。

[0011] 従って、本発明のＣｕ合金箔Ｔ２は、高分子板Ｔ１との積層前は、圧下率９０％以上の強加工により形成された均一な圧延集合組織のままの状態であることが好ましい。

圧下率９０%未満であると後に行う熱処理においてＣｕが配向しないおそれがあるからである。

[0012] このような高圧下圧延Ｃｕ合金箔は、フレキシブル実装基板用途において高屈曲性を持たせるために開発され普及し容易に入手できる。

例えば日鉱マテリアルズ社製高圧下圧延Ｃｕ箔（ＨＡ箔（商品名））や日立電線社製高圧下圧延Ｃｕ箔（ＨＸ箔（商品名））などが挙げられる。

[0013] 本発明において、上記のような市販品の高圧下圧延Ｃｕ合金箔は、結晶配向性に優れているため、使用することが望ましい。

厚みは７μｍ以上５０μｍ以下のものが望ましい。より好ましくは１２μｍ～１８μｍである。厚みを７μｍ以上とする理由はＣｕ合金箔Ｔ２の強度の確保であり、５０μｍ以下とする理由はＣｕ合金箔Ｔ２の加工性確保のためである。

[0014] Ｃｕ合金箔Ｔ２の結晶配向は、高分子板Ｔ１との接合時又は接合後の目的のエピタキシャル成長膜形成工程で、高分子積層基板の温度を１５０℃以上にすることによって、接合時や目的のエピタキシャル成長膜形成工程中にＣｕ合金箔を再結晶化し、高度な結晶配向性を付与することができる。

[0015] しかし、接合時、または接合後の目的のエピタキシャル成長膜形成工程で、高分子積層基板の温度を１５０℃より低温で処理する場合や、１５０℃以上で工程を通過させても連続工程での処理時間が短い場合には、Ｃｕ合金箔の再結晶化が抑制され、高度な結晶配向性を付与することができなくなるので、前もって熱処理により高分子積層基板上のＣｕ合金箔を結晶配向させておくことが好ましい。

[0016] 熱処理温度は、Ｃｕ合金箔の再結晶が完了する温度以上であればよいが、接合相手が高分子板であり、その耐熱性や結晶配向性を９９%以上の高配向率にすることなどを考慮すると、１５０℃以上４００℃以下とすることが望ましい。

[0017] 上記Ｃｕ合金箔は、熱処理で（２００）面結晶配向率９９%以上に配向させやすくするような元素であれば、どのような添加元素でもよいが、Ａｇ、

Ｓｎ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｏ、Ｎが微量に添加され、トータルで０．０１％以上１％以下含まれるものとする。

添加元素をトータルで１％以下とする理由は、添加元素とＣｕは固溶体を形成しているが、トータルで１％を超えると固溶体以外の酸化物等の不純物が増加してしまい、配向に影響がでる可能性があるからである。

よって、好ましくは、トータルで０．０１％以上０．１％以下である。

[0018] 上記説明した高分子板とＣｕ合金箔とを接合することにより、高分子積層基板を完成させる。

なお、図２に、高分子板Ｔ１の両面に金属箔Ｔ２を接合した実施形態の高分子積層基板５Ｂ示す。

図２の高分子積層基板５Ｂは、フレキシブルな高分子板Ｔ１の両面に結晶配向金属層が積層されているので、両面にエピタキシャル成長膜を成長させる基板とすることができる。

[0019] 高分子板とＣｕ合金箔との接合方法としては、幅広で長尺なコイルを長手方向に均一に接合できればどのような手段でもよく、接着剤を用いて双ロールを通し圧着する手段や、接着剤を用いずに直接、高分子板とＣｕ合金箔とを接合するキャスト方式などが挙げられる。

また、接合後にも安定な結晶配向性が得られる表面活性化接合法を用いることも望ましい。

[0020] 表面活性化接合法としては、例えば図５～図６に示す真空表面活性化接合装置Ｄ１が挙げられる。表面活性化接合とは、スパッタエッチング等の方法により表面の酸化物や汚れ等を除去することで積層する高分子板や金属箔の表面の活性化し、活性化した表面を他の積層物に当接させて冷間圧延することである。また、高分子板の表面にスパッタにより金属層を設けてもよい。

図５に示すように、高分子板２４及びＣｕ合金箔２６を、幅１５０ｍｍ～６００ｍｍの長尺コイルとして用意し、表面活性化接合装置Ｄ１のリコイラー部６２，６４のそれぞれに設置する。

リコイラー部６２，６４から搬送された高分子板２４及びＣｕ合金箔２６

は、連続的に表面活性化処理工程へ搬送され、そこで接合する２つの面を予め活性化処理した後、冷間圧接する。

[0021] 表面活性化処理工程では、１０～１×１０—２Ｐａの極低圧不活性ガス雰囲気中で、接合面を有する高分子板２４とＣｕ合金箔２６をそれぞれアース接地した一方の電極Ａ（７２、８２）とし、絶縁支持された他の電極Ｂ（７４、７６および８４、８６）との間に１～５０ＭＨｚの交流を印加してグロー放電を発生させ、且つグロー放電によって生じたプラズマ中に露出される電極の面積が電極Ｂの面積の１／３以下でスパッタエッチング処理することで行われる。

不活性ガスとしては、アルゴン、ネオン、キセノン、クリプトンなどや、これらを少なくとも１種類含む混合気体を適用することができる。

[0022] スパッタエッチング処理では、高分子板２４及びＣｕ合金箔２６の接合する面を不活性ガスによりスパッタすることにより、表面吸着層及び表面酸化膜を除去し、接合する面を活性化させる。このスパッタエッチング処理中は、電極Ａ（７２、８２）が冷却ロールの形をとっており、各搬送材料の温度上昇を防いでいる。

[0023] その後、連続的に圧接ロール工程（６０）に搬送し、活性化された面同士を圧接する。圧接下の雰囲気は、O_2ガスなどが存在すると、搬送中、活性化処理された面が再酸化され、密着に影響を及ぼす。そのため、１×１０—３Ｐａ以下の高真空下で行われることが望ましい。また圧下率は、低いほど厚み精度に優れたものとなるため、且つ、金属箔の状態を崩さないようにするため１０%以下が好ましい。さらに好ましくは、２%以下である。

[0024] 上記圧接工程を通って密着させた積層体は、巻き取り工程（６６）まで搬送され、そこで巻き取られる。

[0025] また、高分子板とＣｕ合金箔の密着性を上げるため、高分子板を電極Ｂ（７４）でスパッタエッチング後、電極Ｃ（７６）においては、図６に示すように、Ｎｉ、Ｎｉ－Ｃｒ合金またはＮｉ－Ｃｕ合金などのターゲット（９０）を設置し、電圧を電極Ｂと逆に掛けることで、高分子板の接合面側に金属

中間層を成膜することも有効である。

[0026] なお、図３に示すように、Ｃｕ合金箔上に目的のものを成膜する上で密着性が確保できない場合や、直接Ｃｕ上へのエピタキシャル成長が難しい場合には、高分子積層基板上に、中間層として保護膜を成膜することができる。

例えば、青色発光ダイオード用に、エピタキシャル成長膜としてＧａＮ膜を半導体化合物として形成する場合、ＩｎＧａＮ層又はＺｎＯ層をＣｕ合金箔上に保護膜として形成し、その上にＧａＮを成膜することができる。

保護膜の厚みは、下地のＣｕの拡散防止として機能させるため、０．１μｍ以上あればよい。また、エピタキシャル成長膜を維持するためには、１０μｍ以下にすることが好ましい。

保護膜としての形成方法は、スパッタ法、蒸着法、ＣＶＤ法、ＭＯＣＶＤ法、電解メッキ法、無電解メッキ法など考えられるが、何れの方法でもよい。保護膜をＮｉなどの金属にする場合は、電解メッキ法が経済的に好ましい。また酸化物や窒化物を保護膜とする場合には、比較的基板温度が低温で成膜できるスパッタ法やＭＯＣＶＤ法など好ましい。

[0027] また、図４は、高分子板Ｔ１の両面に金属箔Ｔ２を接合し、それぞれの金属箔Ｔ２の上に保護膜Ｔ３を形成した実施形態の高分子積層基板１０Ｂ示す。

図４の高分子積層基板１０Ｂは、フレキシブルな高分子板Ｔ１の両面に結晶配向金属層が積層され、それぞれの金属箔Ｔ２の上に保護膜Ｔ３を形成しているので、両面にエピタキシャル成長膜を成長させる基板とすることができる。

[0028] なお、エピタキシャル成長膜の形成手段としては、電解メッキ法、無電解メッキ法、真空蒸着法、スパッタ成膜法など、公知の手段を用いることができる。

[0029] エピタキシャル成長膜の膜厚は、エピタキシャル成長した膜にする必要があり、１ｎｍ以上１０μｍ以下が望ましい。

エピタキシャル成長膜の膜厚の膜厚が１ｎｍ未満の場合は成膜するものの

密着性が確保できす、１０μｍを超える場合は過剰な厚みとなるからである。

[0030] 次に、高分子積層基板上の結晶配向させたＣｕ合金箔の面粗度について説明する。

Ｃｕ合金箔の表面粗度が購入時、表面粗度Ｒａで４０ｎｍ以下であれば問題ないが、表面粗度Ｒａが１００ｎｍを超えるものもある。

[0031] Ｃｕ合金箔の表面粗度（平均表面粗さのことをいう）Ｒａが１００ｎｍでも基板として十分な性能を有するが、表面粗度Ｒａは低いほど、結晶配向性はよくなるため、Ｒａで１００ｎｍのような表面粗度状態の場合は、表面活性化接合後、表面粗度Ｒａを４０ｎｍ以下に調整する処理をする。

[0032] 表面粗度を低下させる方法としては、圧延ロールによる圧下、バフ研磨、電解研磨や電解砥粒研磨など考えられるが何れの方法でもよい。表面粗度は鏡面が望ましいが、現状の手法及び経済性を考慮し、Ｒａで１ｎｍ以上１０ｎｍ以下にすることが望ましい。

[0033] 上記のような表面粗度調整を行うことで、より優れたエピタキシャル成長膜用の高分子積層基板となり、このような基板上に高性能な機能性膜を形成することができる。

[0034] 上記のようにしてエピタキシャル成長膜用の高分子板を製造することで、Ｃｕ金属箔の高圧下率で冷間圧延した状態を保ったまま界面が平滑な状態で高分子板に積層できる。その後の加熱をして金属箔を２軸結晶配向させるときに、Ｃｕ金属箔の高圧下率で冷間圧延した状態を保っていないと、必要な２軸結晶配向が発現しない。また、界面が平滑でないと２軸結晶配向が崩れてしまうことがある。

さらに、表面活性化接合を用いて積層する場合には、積層後の加熱によっても変形等が生じる可能性が少ないので、２軸結晶配向が崩れてしまう可能性が少なく、接着剤等を用いる場合よりも有利である。

実施例 1

[0035] 以下、本発明の実施例を示し、得られれた高分子積層基板の特性を説明す

る。

それぞれ２００mm幅の１８μm厚の高圧下圧延Ｃｕ箔と２５μm厚のポリイミドフィルムおよび液晶ポリマーフィルムとを常温表面活性化接合法にて接合後、２００℃で５分間熱処理して高分子積層基板を得た。

表１には、このときのＣｕ（２００）面がＣｕ箔表面と平行になっている割合、つまり結晶配向率（Ｘ線回折により測定したθ／２θ回折ピークの（２００）面の回折ピーク強度率：$I_{(200)}/\Sigma I_{(hkl)}\times 100$（%））と、この（２００）面が長手方向〈００１〉に平行であることを表す値として２軸配向性指標のΔφ°（Ｘ線回折によるＮｉ（１１１）極点図で得られるφスキャンピーク（α＝３５°の４本のピークの半値幅の平均値））を示す。

比較例として、熱処理を１３０℃で処理したとき、および一般の高圧下でない１６μm厚の圧延Ｃｕ箔を前記常温活性化接合法にて接合後、２００℃で５分間熱処理したときのピーク強度率を示す。

[0036] 表１から分かるように、高圧下圧延Ｃｕ箔は積層した高分子板の種類に関わらず、熱処理温度が１３０℃×５分では結晶配向率は９３%であり、まだ十分とはいえないが、２００℃－５分間保持で（２００）面結晶配向率は９９%以上となる。

また、比較例として示す通常の圧延Ｃｕ箔を用いた場合は、熱処理しても結晶配向率は７０%以下であった。

また９９%以上結晶配向している実施例のΔφは6°と、かなり高度な２軸結晶配向度を示している。

[0037]

[表1]

例	サンプル	熱処理温度（℃）	結晶配向率（%）	Δφ（°）
比較例１－１	一般Cu箔/ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ	２００	６５．０	不測定
比較例１－２	一般Cu箔/液晶ﾎﾟﾘﾏｰ	２００	６６．０	不測定
比較例１－３	高圧下Cu箔/ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ	１３０	９３．０	不測定
実施例１－１	高圧下Cu箔/液晶ﾎﾟﾘﾏｰ	２００	９９．８	６．０
比較例１－４	高圧下Cu箔/液晶ﾎﾟﾘﾏｰ	１３０	９３．０	不測定
実施例１－２	高圧下Cu箔/ﾎﾟﾘｲﾐﾄﾞ	２００	９９．８	６．０

[0038] なお、上記測定値は、２００ｍｍの幅方向で板の両端付近と中央の計３点を測定した平均値であり、幅方向での値にほとんど差は見られなかった。

[0039] 本発明の高分子積層基板は、Ｃｕ箔表面に均一な結晶配向性を保ったまま幅広で且つ長尺コイルとして製造されるため、様々なエピタキシャル成長膜用の基板としての応用が期待できる。

[0040] エピタキシャル成長膜の形成方法としてはメッキ法、物理蒸着（ＰＶＤ）法、化学蒸着（ＣＶＤ）法、分子ビーム（ＭＢＥ）法などある。

[0041] 上記エピタキシャル成長膜の形成方法は、年々発展し、例えばＣＶＤ法では、これまで成膜基板温度を４００～８００℃に上げて行われていた方法に代えて、ＲＦプラズマを用いることで、基板温度を２００℃程度で成膜できるような方法が開発され、多結晶Ｓｉ膜やＧａＮなどの低温成膜が可能となってきている。

[0042] 本発明による高分子積層基板は、上記低温成膜の技術により、太陽電池用多結晶シリコン（Ｓｉ）膜、発光ダイオード用窒化ガリウム（ＧａＮ）膜、触媒・光電効果などが期待できるTiO_2膜など、様々なエピタキシャル成長膜用の基板として用いることができる。

産業上の利用可能性

[0043] 本発明のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法は、長尺

コイルを使うことで、リール・トゥ・リール方式での連続成膜工程とすることができる。

さらに、太陽電池用多結晶シリコン膜の結晶配向化、軽量化やフレキシブル性の付与、発光ダイオード用ＧａＮ素子の低価格化などに寄与でき、これまで検討されていない分野でのエピタキシャル成長膜用の新素材として応用が可能となり、産業上極めて有用である。

図面の簡単な説明

[0044] [図1]本発明の実施形態の高分子積層基板５Ａの構成を示す概略断面図である。

[図2]本発明の実施形態の高分子積層基板５Ｂの構成を示す概略断面図である。

[図3]本発明の実施形態の高分子積層基板１０Ａの構成を示す概略断面図である。

[図4]本発明の実施形態の高分子積層基板１０Ｂの構成を示す概略断面図である。

[図5]表面活性化接合装置Ｄ１の概略図である。

符号の説明

[0045] Ｔ１　高分子板

Ｔ２　Ｃｕ箔若しくはＣｕ合金箔

Ｔ３　保護膜

５Ａ、５Ｂ、１０Ａ、１０Ｂ　高分子積層基板

請求の範囲

[請求項1] 高分子板に、圧下率９０％以上で冷間圧延されたＣｕ若しくはＣｕ合金からなる金属箔を積層し、積層後、熱処理により前記金属箔を２軸結晶配向させることを特徴とするエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法。

[請求項2] 高分子板の少なくとも一方の表面を活性化する工程と、
圧下率９０％以上で冷間圧延されたＣｕ若しくはＣｕ合金からなる金属箔の少なくとも一方の表面を活性化する工程と、
前記高分子板の活性化表面と、前記金属箔の活性化表面を向かい合わせて積層し冷間圧延する工程と、
熱処理により前記金属箔を２軸結晶配向させる工程と、を有するエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法。

[請求項3] 高分子板の少なくとも一方の表面にスパッタリングにより金属層を形成する工程と、
圧下率９０％以上で冷間圧延されたＣｕ若しくはＣｕ合金からなる金属箔の少なくとも一方の表面を活性化する工程と、
前記高分子板の金属層表面と、前記金属箔の活性化表面を向かい合わせて積層し冷間圧延する工程と、
熱処理により前記金属箔を２軸結晶配向させる工程と、を有するエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法。

[請求項4] 前記積層時の冷間圧延の圧下率は１０％以下であることを特徴とする請求項２又は３に記載のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法。

[請求項5] 前記金属箔側表面の表面粗度をＲａで１ｎｍ以上４０ｎｍ以下に調整した２軸結晶配向させたことを特徴とする請求項１～４のいずれかに記載のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法。

[請求項6] 前記金属箔の厚みが７μｍ以上５０μｍ以下のものであることを特徴とする請求項１～５のいずれかに記載のエピタキシャル成長膜形成用

高分子積層基板の製造方法。

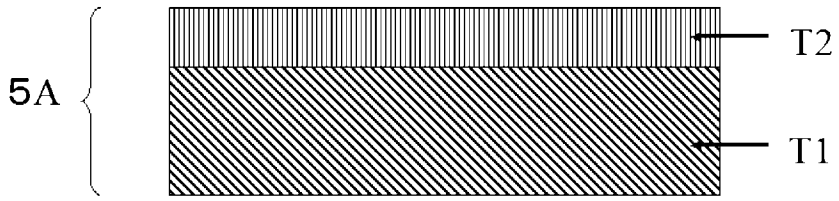
[請求項7] 前記熱処理温度が１５０℃以上４００℃以下であることを特徴とする請求項１～６のいずれかに記載のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法。

[請求項8] 前記金属箔が、Ａｇ、Ｓｎ、Ｚｎ、Ｚｒ、Ｏ、Ｎのトータルで０．０１％以上１％以下含まれることを特徴とする請求項１～７のいずれかに記載のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法。

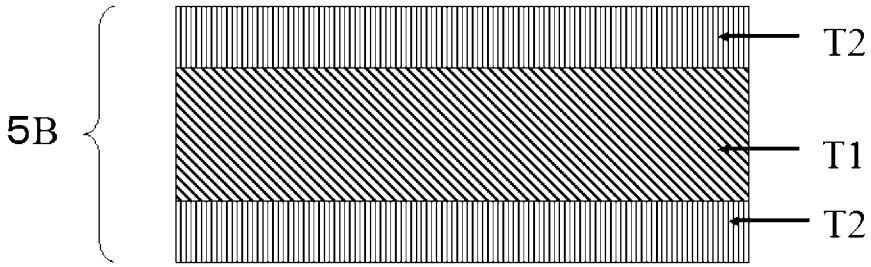
[請求項9] 前記高分子積層基板の製造方法により製造された高分子積層基板の金属面上に、さらに保護膜を形成することを特徴とする請求項１～８のいずれかに記載のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法。

[請求項10] 請求項１～９のいずれかに記載のエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板の製造方法により製造されたエピタキシャル成長膜形成用高分子積層基板。

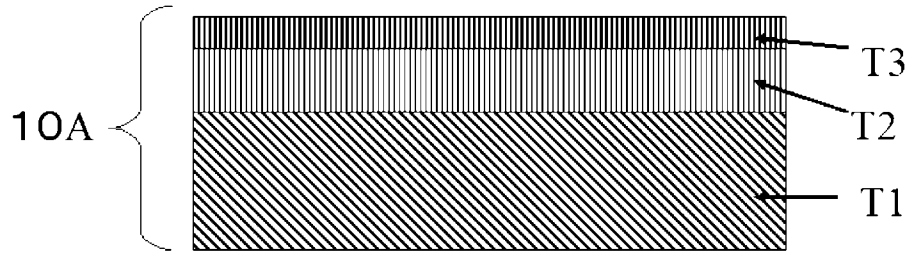
[図1]



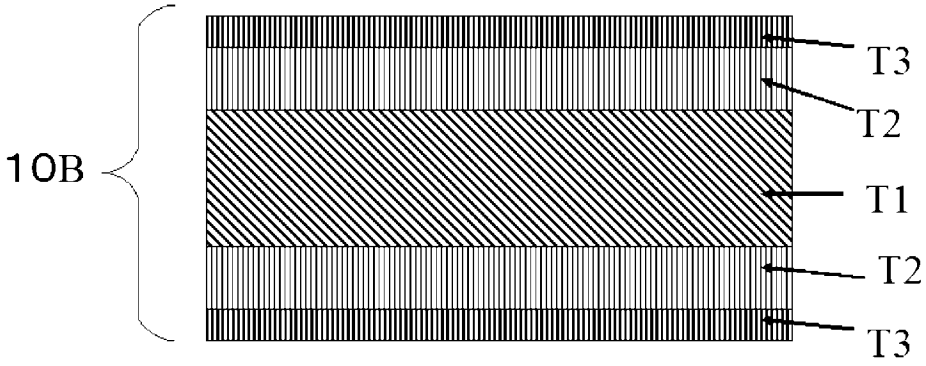
[図2]



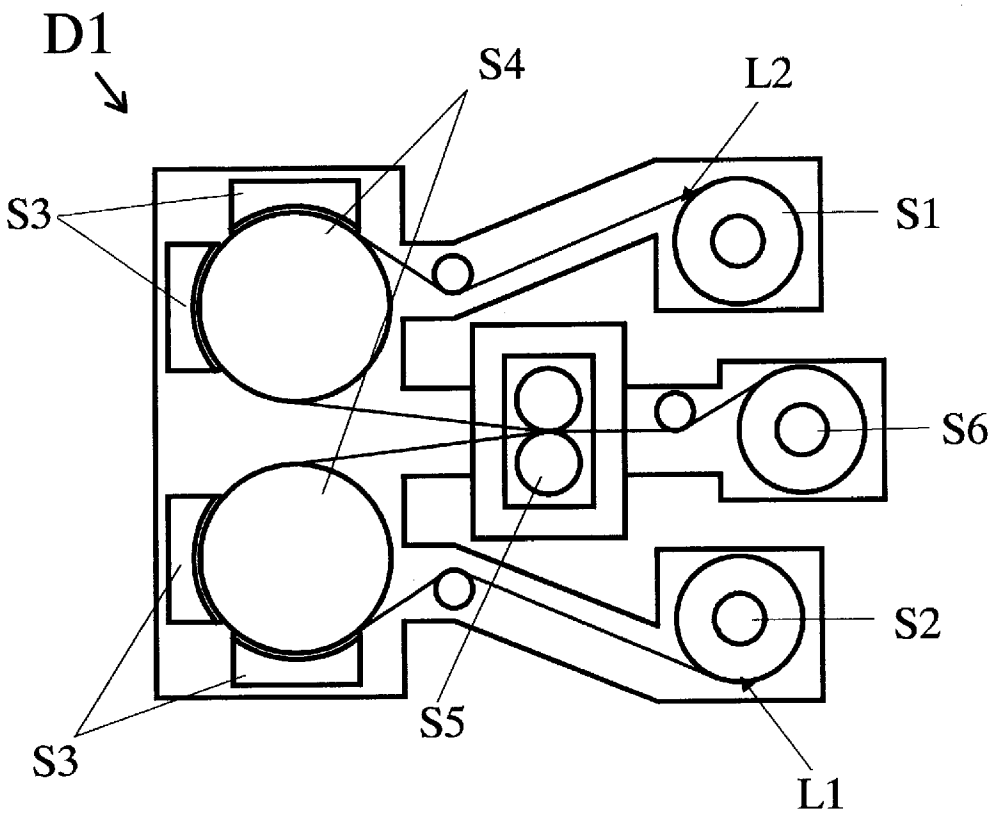
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/005473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C30B25/18(2006.01)i, *B32B15/08*(2006.01)i, *C23C14/02*(2006.01)i, *H01L21/205*(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)
C30B25/18, B32B15/08, C23C14/02, H01L21/205

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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 2003-193211 A (Nippon Mining & Metals Co., Ltd.), 09 July 2003 (09.07.2003), claims 1, 3, 6; paragraphs [0001], [0014], [0022], [0033] (Family: none)	1-10
Y	JP 2008-106312 A (Hitachi Cable, Ltd.), 08 May 2008 (08.05.2008), claims 1, 2, 6; paragraphs [0001], [0005], [0007], [0082] & US 2008/0099110 A1	1-7,9,10
Y	JP 2007-504305 A (Nitto Denko Corp.), 01 March 2007 (01.03.2007), claims 1, 4, 5, 12 & US 2005/0103258 A1	1-10

☒ 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 13 January, 2010 (13.01.10)	Date of mailing of the international search report 26 January, 2010 (26.01.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2007)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/005473

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-324466 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 24 November 2005 (24.11.2005), claim 1; paragraphs [0015], [0019], [0022] (Family: none)	2,4,5,8,9
Y	JP 2004-243702 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 02 September 2004 (02.09.2004), claim 1; paragraphs [0011], [0018] to [0022] (Family: none)	3-5,8,9
Y	JP 2008-266686 A (Chubu Electric Power Co., Inc.), 06 November 2008 (06.11.2008), claim 4; paragraph [0012] & EP 1982830 A2 & US 2008/0261072 A1	9

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／００５４７３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C30B25/18(2006.01)i, B32B15/08(2006.01)i, C23C14/02(2006.01)i, H01L21/205(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.　C30B25/18, B32B15/08, C23C14/02, H01L21/205

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	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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 2003-193211 A（日鉱金属株式会社）2003.07.09, 請求項1,3,6、【0001】、【0014】、【0022】、【0033】（ファミリーなし）	1-10
Y	JP 2008-106312 A（日立電線株式会社）2008.05.08, 請求項1,2,6、【0001】、【0005】、【0007】、【0082】 & US 2008/0099110 A1	1-7,9,10
Y	JP 2007-504305 A（日東電工株式会社）2007.03.01, 請求項1,4,5,12 & US 2005/0103258 A1	1-10

☑　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 １３．０１．２０１０	国際調査報告の発送日 ２６．０１．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｇ　４１４１ 中村　善子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４１６

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	JP 2005-324466 A (東洋鋼鈑株式会社) 2005.11.24, 請求項1、【0015】、【0019】、【0022】（ファミリーなし）	2,4,5,8,9
Y	JP 2004-243702 A (東洋鋼鈑株式会社) 2004.09.02, 請求項1、【0011】、【0018】-【0022】（ファミリーなし）	3-5,8,9
Y	JP 2008-266686 A (中部電力株式会社) 2008.11.06, 請求項4、【0012】 & EP 1982830 A2 & US 2008/0261072 A1	9