

(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
2024年10月31日(31.10.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/225362 A1

(51) 国際特許分類:
C23C 14/08 (2006.01) H01L 21/205 (2006.01)
C23C 14/22 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/016175

(22) 国際出願日: 2024年4月24日(24.04.2024)

(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 2023-072873 2023年4月27日(27.04.2023) JP

(71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目
5番1号 Tokyo (JP). つばさ真空理研株
式会社 (TSUBASA SCIENCE CORPORATION)

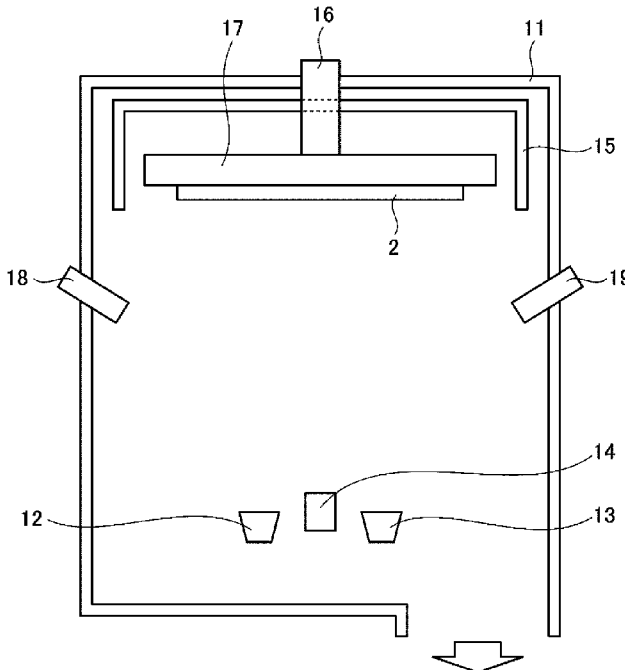
[JP/JP]; 〒2220024 神奈川県横浜市港北区篠
原台町36番34号 Kanagawa (JP).

(72) 発明者: 小川 修平 (OGAWA Shuhei); 〒1008405
東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G
C 株式会社内 Tokyo (JP). 小川 朝敬 (OGAWA
Tomonori); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一
丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 石
川 道夫 (ISHIKAWA Michio); 〒2520816 神奈川
県藤沢市遠藤4489-105 慶應藤沢イノベ
ーションビレッジ212号 つばさ真空理研株式
会社内 Kanagawa (JP). 谷村 径夫 (TANIMURA
Michio); 〒2520816 神奈川県藤沢市遠藤448
9-105 慶應藤沢イノベーションビレッジ
212号 つばさ真空理研株式会社内 Kanagawa
(JP). 岡田 英一 (OKADA Hidekazu); 〒2520816
神奈川県藤沢市遠藤4489-105 慶應

(54) Title: ALUMINUM OXIDE FILM, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND LAMINATE

(54) 発明の名称: 酸化アルミニウム質膜およびその製造方法ならびに積層体

【図2】



(57) Abstract: The present invention provides a novel aluminum oxide film. The aluminum oxide film contains aluminum oxide, has a porosity of less than 0.5 vol %, and has a Vickers hardness of 1300 HV or more. The aluminum oxide film preferably has a thickness of 0.1 μm or more, preferably has a thickness of 15 μm or less, preferably has a thickness variation coefficient of 0.04 or more, and preferably has hydrogen atoms numbering 10×10^{20} atoms/cm³ or less.

[続葉有]

藤沢イノベーションビルディング 212 号 っぱ
さ真空理研株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人栄光事務所 (EIKOH,
P.C.); 〒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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,
HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG,
KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU,
LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), ユーラシア (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, ME, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、新規な酸化アルミニウム質膜を提供する。上記酸化アルミニウム質膜は、酸化アルミニウムを含有し、気孔率が 0.5 体積%未満であり、ビッカース硬さが 1300HV 以上である。上記酸化アルミニウム質膜は、厚さが 0.1 μm 以上であることが好ましく、厚さが 15 μm 以下であることが好ましく、厚さの変動係数が 0.04 以下であることが好ましく、水素原子数が 10×10^{20} 個/ cm^3 以下であることが好ましい。

明 細 書

発明の名称：

酸化アルミニウム質膜およびその製造方法ならびに積層体

技術分野

[0001] 本発明は、酸化アルミニウム質膜およびその製造方法ならびに積層体に関する。

背景技術

[0002] 従来、GaN基板などの基板上にエピタキシャル膜（例えばGaN膜）が形成された積層体が、例えば、パワー半導体の一部として使用されている（特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特開2021-020435号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 基板上に、エピタキシャル成長によってエピタキシャル膜を形成する場合、基板に結晶欠陥があると、エピタキシャル膜に、結晶欠陥が転移しやすい。

また、基板に、不純物（水分、酸素など）が混入していると、その不純物がエピタキシャル膜にも混入する場合がある。

[0005] そこで、本発明者らは、基板とエピタキシャル膜との間に、遮蔽性の高い膜として、酸化アルミニウムを含有する酸化アルミニウム質膜を設けることを検討した。

[0006] 本発明は、以上の点を鑑みてなされたものであり、新規な酸化アルミニウム質膜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、鋭意検討した結果、下記構成を採用することにより、上記目的が達成されることを見出し、本発明を完成させた。

すなわち、本発明は、以下の〔１〕～〔２４〕を提供する。

〔１〕酸化アルミニウムを含有し、気孔率が０．５体積％未満であり、ビッカース硬さが１３００ＨＶ以上である、酸化アルミニウム質膜。

〔２〕厚さが０．１μｍ以上である、上記〔１〕に記載の酸化アルミニウム質膜。

〔３〕厚さが１５μｍ以下である、上記〔１〕または〔２〕に記載の酸化アルミニウム質膜。

〔４〕厚さの変動係数が０．０４以下である、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の酸化アルミニウム質膜。

〔５〕水素原子数が 1.0×10^{20} 個／ cm^3 以下である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の酸化アルミニウム質膜。

〔６〕圧縮応力が１～６００ＭＰａである、上記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の酸化アルミニウム質膜。

〔７〕平均二次粒子径が１００ｎｍ以下である、上記〔１〕～〔６〕のいずれかに記載の酸化アルミニウム質膜。

〔８〕アモルファス膜である、上記〔１〕～〔７〕のいずれかに記載の酸化アルミニウム質膜。

〔９〕耐熱温度が５００℃以上である、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の酸化アルミニウム質膜。

〔１０〕基板と、上記〔１〕～〔９〕のいずれかに記載の酸化アルミニウム質膜と、をこの順に備える、積層体。

〔１１〕上記基板が、 GaN 、 AlN 、 ZnO 、 SiC 、 LiTaO_3 、 LiNbO_3 、 PZT 、 Ga_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも１種で構成される、上記〔１０〕に記載の積層体。

〔１２〕上記基板の厚さが、２．０ｍｍ以下である、上記〔１０〕または〔１１〕に記載の積層体。

[13] 上記基板は、上記酸化アルミニウム質膜が配置される側の面である成膜面を有し、上記成膜面の表面粗さが、算術平均粗さ R_a で、 $0.0005\mu m$ 以上 $0.2\mu m$ 以下である、上記[10]～[12]のいずれかに記載の積層体。

[14] 上記基板は、上記酸化アルミニウム質膜が配置される側の面である成膜面を有し、上記成膜面の最大長さが $30mm$ 以上である、上記[10]～[13]のいずれかに記載の積層体。

[15] 上記基板と上記酸化アルミニウム質膜との間に、1層以上の密着層を備える、上記[10]～[14]のいずれかに記載の積層体。

[16] 上記密着層が、アモルファス層である、上記[15]に記載の積層体。

[17] 上記密着層が、 SiO_2 および SiC からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する、上記[15]または[16]に記載の積層体。

[18] 上記密着層の厚さが、 $0.05\sim 3.0\mu m$ である、上記[15]～[17]のいずれかに記載の積層体。

[19] 上記酸化アルミニウム質膜における上記基板とは反対側の表面上に、エピタキシャル膜を備える、上記[10]～[18]のいずれかに記載の積層体。

[20] 上記エピタキシャル膜が GaN 膜である、上記[19]に記載の積層体。

[21] パワー半導体、piezo素子またはMEMSの一部である、上記[10]～[20]のいずれかに記載の積層体。

[22] 上記[1]～[9]のいずれかに記載の酸化アルミニウム質膜を製造する方法であって、真空中において、酸素、アルゴン、ネオン、クリプトンおよびキセノンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のイオンを照射しながら、蒸発源を蒸発させて基板に付着させ、上記蒸発源として、 Al_2O_3 を用いる、酸化アルミニウム質膜の製造方法。

[23] 蒸発した上記蒸発源を付着させる際の上記基板の温度が、 270

℃以上である、上記〔22〕に記載の酸化アルミニウム質膜の製造方法。

〔24〕上記酸化アルミニウム質膜の成膜速度が15nm/min超80nm/min未満である、上記〔22〕または〔23〕に記載の酸化アルミニウム質膜の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明によれば、新規な酸化アルミニウム質膜を提供できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、積層体の一例を示す模式図である。

[図2]図2は、酸化アルミニウム質膜の製造に用いる装置を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明における用語の意味は、以下のとおりである。

「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0011] [酸化アルミニウム質膜]

本実施形態の酸化アルミニウム質膜（以下、「本酸化アルミニウム質膜」ともいう）は、酸化アルミニウムを含有し、気孔率が0.5体積%未満であり、ビッカース硬さが1300HV以上である。

[0012] 例えば、本酸化アルミニウム質膜を基板上に設け、その後、本酸化アルミニウム質膜上にエピタキシャル膜を形成する（すなわち、本酸化アルミニウム質膜を介して、基板上にエピタキシャル膜を形成する）。

本酸化アルミニウム質膜は、気孔率およびビッカース硬さが上述した範囲であるため、非常に緻密かつ硬い。

このため、仮に、基板に結晶欠陥があったり不純物（水分など）が多く混入していたりする場合であっても、本酸化アルミニウム質膜が遮蔽性の高い膜として機能し、基板の不具合がエピタキシャル膜に移りにくい効果が期待できる。

[0013] 以下、本酸化アルミニウム質膜について、より詳細に説明する。

[0014] 〈ビッカース硬さ〉

本酸化アルミニウム質膜のビッカース硬さは、1300HV以上であり、1500HV以上が好ましく、1700HV以上がより好ましく、1900HV以上が更に好ましく、2100HV以上が特に好ましく、2300HV以上が最も好ましい。

一方、本酸化アルミニウム質膜のビッカース硬さは、例えば3500HV以下であり、3000HV以下が好ましい。

[0015] ビッカース硬さを上記範囲にするためには、後述する方法（本製造方法）により酸化アルミニウム質膜を製造することが好ましい。

[0016] 酸化アルミニウム質膜のビッカース硬さは、JIS Z 2244に準拠して、求める。

より詳細には、マイクロビッカース硬さ試験機（HM-220、ミットヨ社製）を用いて、対面角136°のダイヤモンド圧子によって、試験力0.049Nを負荷したときに求められるビッカース硬さ（HV0.005）である。

[0017] 〈気孔率〉

本酸化アルミニウム質膜の気孔率は、0.5体積%未満であり、0.3体積%以下が好ましく、0.2体積%以下がより好ましく、0.1体積%以下が更に好ましい。

[0018] 気孔率を上記範囲にするためには、後述する方法（本製造方法）により酸化アルミニウム質膜を製造することが好ましい。

[0019] 酸化アルミニウム質膜の気孔率は、次のように求める。

まず、収束イオンビーム（FIB）を用いて、酸化アルミニウム質膜および後述する基板の一部に対して、酸化アルミニウム質膜の表面から基板に向けて、52°の角度で厚さ方向にスロープ加工を実施して、断面を露出させる。露出した断面を、電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）を用いて、20000倍の倍率で観察し、その断面画像を撮影する。

断面画像は、複数の箇所において撮影する。具体的には、例えば、酸化ア

ルミニウム質膜および基板が円形状である場合は、酸化アルミニウム質膜の表面（または基板の表面）の中央の1点と、外周から10mm離れた位置にある4点との計5点において撮影し、断面画像の大きさは、 $6\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ とする。酸化アルミニウム質膜の厚さが $5\mu\text{m}$ 以上である場合には、酸化アルミニウム質膜の断面を厚さ方向に全て観察できるように、複数の撮影箇所において、それぞれ、断面画像を撮影する。

続いて、得られた断面画像を、画像解析ソフトウェア（ImageJ、National Institute of Health社製）を用いて解析することにより、断面画像中の気孔部分の面積を特定する。酸化アルミニウム質膜の全断面の面積に対する気孔部分の面積の割合を算出し、これを、酸化アルミニウム質膜の気孔率（単位：体積％）とみなす。なお、画像解析ソフトによって検出できないほど微細な気孔（孔径が20nm以下である気孔）については、その面積を0とみなす。

[0020] 〈組成〉

本酸化アルミニウム質膜は、酸化アルミニウム（ Al_2O_3 ）を含有する。本酸化アルミニウム質膜の Al_2O_3 含有量は、95質量％以上が好ましく、98質量％以上がより好ましく、100質量％が更に好ましい。

後述する方法（本製造方法）によって製造される酸化アルミニウム質膜は、実質的に Al_2O_3 のみからなり、その Al_2O_3 含有量は上記範囲を満たすものとする。

[0021] 〈厚さ〉

本酸化アルミニウム質膜の厚さは、例えば $0.1\mu\text{m}$ 以上であり、 $0.3\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.8\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $1.5\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $3\mu\text{m}$ 以上がより更に好ましく、 $4\mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、 $5\mu\text{m}$ 以上が最も好ましい。

一方、本酸化アルミニウム質膜の厚さは、例えば $15\mu\text{m}$ 以下であり、 $10\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $6\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。

[0022] 酸化アルミニウム質膜の厚さは、次のように測定する（後述する基板およ

び密着層の厚さも同様)。

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて、酸化アルミニウム質膜の断面を観察し、酸化アルミニウム質膜の厚さを任意の 5 点で測定し、測定した 5 点の平均値を、この酸化アルミニウム質膜の厚さ (単位: μm) とみなす。

[0023] 〈厚さの変動係数〉

本酸化アルミニウム質膜の厚さの変動係数は、0.04 以下が好ましく、0.03 以下がより好ましく、0.02 以下が更に好ましく、0.01 以下がより更に好ましく、0.005 以下が特に好ましく、0.001 以下が最も好ましい。

厚さの変動係数は、上記と同様に、厚さを酸化アルミニウム質膜の表面上の 5 点で測定し、5 点の標準偏差 σ を 5 点の平均値 μ で割った値 (σ/μ) である。

5 点の内訳は、酸化アルミニウム質膜の表面上の 1 点 (点 P)、点 P を中心とした半径 50 mm の同心円上の 2 点、および、点 P を中心とした半径 95 mm の同心円上の 2 点の合計 5 点である。

ただし、酸化アルミニウム質膜の表面サイズが小さく、点 P を中心とした半径 50 mm および半径 95 mm の同心円が描けない場合は、酸化アルミニウム質膜の表面上の任意の 5 点で測定する。

[0024] 〈水素原子数〉

本酸化アルミニウム質膜の水素原子数は少ないことが好ましい。

具体的には、本酸化アルミニウム質膜の水素原子数 (膜内水素原子数) は、 1.0×10^{20} 個/ cm^3 以下が好ましく、 6×10^{20} 個/ cm^3 以下がより好ましく、 4×10^{20} 個/ cm^3 以下が更に好ましく、 2×10^{20} 個/ cm^3 以下が特に好ましく、 1×10^{20} 個/ cm^3 以下が最も好ましい。

[0025] なお、酸化アルミニウム質膜中の水素原子は、後述する基板中に含まれる水分の影響である可能性が高い。

特に、酸化アルミニウム質膜の形成前に基板を加熱 (事前加熱) することにより、形成される酸化アルミニウム質膜の水素原子数を低減できる。その

ほか、酸化アルミニウム質膜の水素原子数を少なくする方法については、後述する。

[0026] 酸化アルミニウム質膜の水素原子数は、二次イオン質量分析装置（型式 I MS-6 f、アメテック社製）を用いて、一次イオン種 Cs^+ 、一次加速電圧 15.0 kV、検出領域 $\phi 8 \mu m$ 測定深さ 500 nm の条件で求める。

[0027] 〈圧縮応力〉

本酸化アルミニウム質膜の応力（膜内応力、残留応力）は、引張応力ではなく、圧縮応力が好ましい。

本酸化アルミニウム質膜の圧縮応力は、1 MPa 以上が好ましく、5 MPa 以上がより好ましく、10 MPa 以上が更に好ましく、30 MPa 以上がより更に好ましく、50 MPa 以上が特に好ましく、80 MPa 以上が最も好ましい。

一方、本酸化アルミニウム質膜の圧縮応力は、600 MPa 以下が好ましく、550 MPa 以下がより好ましく、450 MPa 以下が更に好ましく、350 MPa 以下がより更に好ましく、250 MPa 以下が特に好ましく、150 MPa 以下が最も好ましい。

すなわち、本酸化アルミニウム質膜の圧縮応力は、1～600 MPa であることが好ましい。

[0028] 酸化アルミニウム質膜の圧縮応力は、次のように求める。

石英ガラス製の基板に、酸化アルミニウム質膜を形成し、形成した酸化アルミニウム質膜の表面形状を表面形状測定装置（サーフコム NEX 241 SD2-13、東京精密社製）を用いて測定し、Stoney の式（下記式）から、酸化アルミニウム質膜の圧縮応力（膜応力 σ ）を求める。

$$\sigma = Y d^2 / (6 c (1 - \nu) t)$$

上記式中、 σ ：膜応力、 Y ：基板のヤング率、 d ：基板の厚さ、 ν ：基板のポアソン比、 t ：酸化アルミニウム質膜の厚さ、 c ：曲率半径、である。

[0029] 〈平均二次粒子径〉

酸化アルミニウム質膜は、その平均二次粒子径が小さいほど、緻密である

と言える。

このため、本酸化アルミニウム質膜の平均二次粒子径は、100nm以下が好ましく、70nm以下がより好ましく、50nm以下が更に好ましく、30nm以下がより更に好ましく、20nm以下が特に好ましく、10nm以下が最も好ましい。

平均二次粒子径を上記範囲にするためには、後述する方法（本製造方法）において、酸化アルミニウム質膜の成膜速度を遅くすることが好ましい。

[0030] 一方、平均二次粒子径の下限は特に限定されず、例えば1nmであり、2nmが好ましく、3nmがより好ましい。

[0031] 酸化アルミニウム質膜を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、100000倍の倍率で観察し、酸化アルミニウム質膜の表面SEM写真を得る。得られた表面SEM写真中に確認できる凝集体を「二次粒子」とし、各二次粒子の円相当径を「二次粒子径」として求める。

1視野における二次粒子径の平均値を「平均二次粒子径」として求める。

[0032] 〈結晶化〉

本酸化アルミニウム質膜は、結晶化が抑制されている（つまり、アモルファス膜である）ことが好ましい。

基板上に酸化アルミニウム質膜が形成された試験体について、XRD（X線回折）測定を実施し、基板を構成する材質の結晶ピークのみが確認される場合、その酸化アルミニウム質膜は、結晶化が抑制されており、アモルファス膜であるとみなす。

[0033] XRDパターンは、X線回折装置（D8 DISCOVER Plus、Bruker社製）を用いて、下記条件にて、微小部2D（2次元）モードで、XRD測定することにより得られる。

- ・ X線源：CuK α 線（出力：45kV、電流：120mA）
- ・ 走査範囲： $2\theta = 10^{\circ} \sim 80^{\circ}$
- ・ ステップ時間：0.2s / step
- ・ スキャンスピード： $10^{\circ} / \text{min}$

- ・ステップ幅：0.02°
- ・検出器：マルチモード検出器E I G E R（2Dモード）
- ・入射側光学系：多層膜ミラー＋1.0mmφマイクロスリット＋1.0mmφコリメータ
- ・受光側光学系：O P E N

[0034] 〈耐熱温度〉

本酸化アルミニウム質膜の耐熱温度は、500℃以上が好ましく、600℃以上がより好ましく、700℃以上が更に好ましく、800℃以上が特に好ましい。

[0035] 耐熱温度を上記範囲にするためには、後述する方法（本製造方法）により酸化アルミニウム質膜を製造することが好ましい。

[0036] 酸化アルミニウム質膜の耐熱温度は、以下の試験（耐熱試験）を実施することにより、求める。

まず、酸化アルミニウム質膜を有する積層体のサンプルを、大気焼成炉を用いて、昇温速度300℃/h rで昇温し、任意の温度T1で1時間加熱し、50℃/h rで降温させてサンプルを取り出す。その後、光学顕微鏡を用いて、酸化アルミニウム質膜におけるクラックの発生の有無を確認する。

このような耐熱試験を、100℃から800℃までの温度T1（50℃刻み）で実施し、クラックが発生しない最大の温度T1を、酸化アルミニウム質膜の耐熱温度とする。

[0037] [積層体]

図1は、積層体1の一例を示す模式図である。

積層体1は、基板2および酸化アルミニウム質膜4を有する。

基板2と酸化アルミニウム質膜4との間には、図1に示すように、密着層3が配置されていてもよい。更に、酸化アルミニウム質膜4における基板2とは反対側の表面上に、エピタキシャル膜5が配置されていてもよい。

[0038] 本実施形態の積層体（以下、「本積層体」ともいう）は、酸化アルミニウム質膜として、上述した本酸化アルミニウム質膜を有する。すなわち、本実

施形態の積層体は、基板と、上述の酸化アルミニウム質膜と、をこの順に備える。

以下、本積層体が備える各部について、詳細に説明する。

[0039] 〈基板〉

基板は、少なくとも、酸化アルミニウム質膜（または、後述する密着層）が形成される表面を有する。この表面を、以下、便宜的に「成膜面」と呼ぶ場合がある。積層体において、酸化アルミニウム質膜は、基板の成膜面側に配置されている。

[0040] 《材質》

基板の材質は、積層体の用途等に応じて、適宜選択される。

基板は、例えば、 GaN 、 AlN 、 ZnO 、 SiC 、 $LiTaO_3$ 、 $LiNbO_3$ 、 PZT 、 Ga_2O_3 からなる群から選ばれる少なくとも1種で構成される。

なお、 PZT は、チタン酸ジルコン酸鉛 $Pb(Zr, Ti)O_3$ を指す。

[0041] 《形状》

基板の形状としては、特に限定されず、例えば、平板状、リング状、ドーム状、凹状または凸状が挙げられ、積層体の用途等に応じて、適宜選択される。

[0042] 《厚さ》

基板の厚さは、積層体の用途等に応じて、適宜選択される。

基板の厚さは、例えば2.0 mm以下であり、1.2 mm以下が好ましく、1.0 mm以下がより好ましく、0.8 mm以下が更に好ましく、0.6 mm以下が特に好ましく、0.4 mm以下が最も好ましい。

基板の厚さの下限は、特に限定されず、例えば0.1 mmであり、0.2 mmが好ましい。

[0043] 《成膜面の表面粗さ》

基板の成膜面の表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）が大きすぎると、酸化アルミニウム質膜の成長過程において成長粒子同士の衝突現象が発生し、膜応力

の局所的集中によって、得られる酸化アルミニウム質膜にクラックが生じやすくなり、硬さが低下する場合がある。このため、基板の成膜面の表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）は、硬い酸化アルミニウム質膜を得やすいという理由から、 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $0.05\text{ }\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

[0044] 一方、基板の成膜面の表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）は、 $0.0005\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.002\text{ }\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $0.003\text{ }\mu\text{m}$ 以上が特に好ましく、 $0.004\text{ }\mu\text{m}$ 以上が最も好ましい。

すなわち、基板は、酸化アルミニウム質膜が配置される側の面である成膜面を有し、前記成膜面の表面粗さが、算術平均粗さ R_a で、 $0.0005\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $0.2\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

成膜面の表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）は、JIS B 0601:2001に準拠して測定する。

[0045] 《成膜面の最大長さ》

基板の成膜面の最大長さは、 30 mm 以上が好ましく、 100 mm 以上がより好ましく、 200 mm 以上が更に好ましく、 300 mm 以上がより更に好ましく、 500 mm 以上が特に好ましく、 800 mm 以上が非常に好ましく、 1000 mm 以上が最も好ましい。

なお、「最大長さ」とは、成膜面が有する最大の長さを意味する。具体的には、例えば、成膜面が平面視で円である場合はその直径であり、平面視でリングである場合はその外径であり、平面視で四角形である場合は最大の対角線の長さである。

一方、成膜面の最大長さは、例えば 2000 mm 以下であり、 1500 mm 以下が好ましい。

すなわち、基板は、酸化アルミニウム質膜が配置される側の面である成膜面を有し、前記成膜面の最大長さが 30 mm 以上であることが好ましい。

[0046] 〈密着層〉

上述したように、基板と酸化アルミニウム質膜との間には、1層以上の密着層を備えていてもよい。

密着層を形成することにより、酸化アルミニウム質膜の引張応力が緩和されて圧縮応力が生じたり、酸化アルミニウム質膜の基板に対する密着性が増したりする。

[0047] 密着層の層数は、上限は特に限定されないが、5層以下が好ましく、4層以下がより好ましく、3層以下が更に好ましく、2層以下が特に好ましく、1層が最も好ましい。

[0048] 密着層は、アモルファス層であることが好ましい。

基板上に密着層が形成された試験体について、XRD（X線回折）測定を実施し、基板を構成する材質の結晶ピークのみが確認される場合、その密着層は、アモルファス層であるとみなす。

[0049] 密着層は、 SiO_2 および SiC からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することが好ましい。

密着層における SiO_2 および／または SiC の含有量は、95質量%以上が好ましく、98質量%以上がより好ましく、100質量%が更に好ましい。

後述する方法（本製造方法）によって製造される密着層は、実質的に SiO_2 および／または SiC のみからなり、その含有量は上記範囲を満たすものとする。

[0050] 密着層の厚さは、 $0.05\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\mu\text{m}$ 以上がより好ましく、 $0.9\mu\text{m}$ 以上が更に好ましく、 $1.0\mu\text{m}$ 以上が特に好ましい。

一方、密着層の厚さは、 $3.0\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2.0\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1.5\mu\text{m}$ 以下が更に好ましく、 $1.3\mu\text{m}$ 以下が特に好ましい。

すなわち、密着層の厚さは、 $0.05\sim 3.0\mu\text{m}$ であることが好ましい。

[0051] 〈エピタキシャル膜〉

本実施形態の積層体は、酸化アルミニウム質膜における基板とは反対側の表面上に、エピタキシャル膜を備えていてもよい。

エピタキシャル膜は、基板の成膜面上に、酸化アルミニウム質膜（または、密着層および酸化アルミニウム質膜）を介して、エピタキシャル成長によって形成される膜である。エピタキシャル膜の具体例としては、 AlN 、 GaN 、 InN などの窒化物半導体をエピタキシャル成長させて得られる膜が挙げられる。

便宜的に、 GaN をエピタキシャル成長させて得られるエピタキシャル膜を「 GaN 膜」と呼ぶ。エピタキシャル膜は、 GaN 膜であることが好ましい。

[0052] 〈積層体の用途〉

本積層体は、例えば、パワー半導体、piezo素子またはMEMS (Micro Electro Mechanical Systems) の一部として使用される。ただし、用途はこれに限定されない。

[0053] [酸化アルミニウム質膜および積層体の製造方法]

次に、本実施形態の酸化アルミニウム質膜を製造する方法（以下、「本製造方法」ともいう）を説明する。本製造方法は、上述の酸化アルミニウム質膜を製造する方法であって、真空中において、酸素、アルゴン、ネオン、クリプトンおよびキセノンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のイオンを照射しながら、蒸発源を蒸発させて基板に付着させ、前記蒸発源として、 Al_2O_3 を用いる、酸化アルミニウム質膜の製造方法である。本製造方法は、上述した本積層体を製造する方法でもある。

[0054] 本製造方法は、いわゆる、イオンアシスト蒸着 (IAD) 法である。

概略的には、真空中において、イオンを照射しながら、蒸発源 (Al_2O_3) を蒸発させて基板に付着させることにより、 Al_2O_3 を含有する酸化アルミニウム質膜を形成する。

本製造方法によれば、非常に緻密かつ硬い酸化アルミニウム質膜を形成で

きる。

[0055] ところで、酸化アルミニウム質膜は、厚さが増すほど、クラックが入りやすい。

また、成膜面が大面積化することにより、その成膜面に形成される酸化アルミニウム質膜も大面積化する。その場合も、酸化アルミニウム質膜にはクラックが入りやすい。

しかし、本製造方法によって得られる酸化アルミニウム質膜は、非常に緻密で硬く、また、密着層を形成する場合は引張応力が緩和される。このため、酸化アルミニウム質膜の厚さが増したり大面積化したりしても、クラックが入りにくい。

[0056] また、基板の成膜面の表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）は、上述した範囲が好ましい。これにより、形成される酸化アルミニウム質膜は、より緻密で硬くなり、かつ、クラックが入りにくい。

[0057] なお、ALD（Atomic Layer Deposition）法などの方法では、得られる酸化アルミニウム質膜の硬さが不十分となりやすい。

[0058] 〈装置構成〉

本製造方法を、図2に基づいて、より詳細に説明する。

図2は、酸化アルミニウム質膜の製造に用いる装置を示す模式図である。

図2に示す装置は、チャンバ11を有する。チャンバ11の内部は、真空ポンプ（図示せず）を駆動して排気することにより、真空にできる。

チャンバ11の内部には、るつぼ12および13と、イオンガン14とが配置され、これらの上方には、ホルダ17が配置されている。

ホルダ17は、支持軸16と一体化しており、支持軸16の回転に伴い回転する。ホルダ17の周囲には、ヒータ15が配置されている。

ホルダ17には、上述した基板2が、その成膜面を下方に向けた状態で保持されている。ホルダ17に保持された基板2は、ヒータ15によって加熱されながら、ホルダ17の回転に伴い、回転する。

更に、チャンバ11には、水晶式膜厚モニタ18および19が取り付けられている。

[0059] 〈酸化アルミニウム質膜の形成〉

図2に示す装置において、基板2に酸化アルミニウム質膜（図2には図示せず）を形成する場合について説明する。

まず、るつぼ12および13の一方または両方に蒸発源 Al_2O_3 を充填する。

ホルダ17に基板2を保持させてから、チャンバ11の内部を排気して真空にする。

次いで、ヒータ15を駆動させながら、ホルダ17を回転させる。これにより、基板2を加熱しながら回転させる。

この状態において、イオンアシスト蒸着を実施して、基板2に成膜する。

すなわち、イオンガン14からイオン（イオンビーム）を照射しながら、るつぼ12および13の一方または両方に充填された蒸発源 Al_2O_3 を蒸発させる。

蒸発源は、電子ビーム（図示せず）を照射することにより、溶融および蒸発させる。

こうして、基板2の成膜面に、蒸発した蒸発源が付着し、酸化アルミニウム質膜が形成される。

[0060] 《チャンバ内圧力》

成膜は真空中で実施する。具体的には、チャンバ11の内部の成膜開始時における到達圧力は、 $1 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ ($0.01 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) 以下が好ましく、 $2 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ ($0.002 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) 以下がより好ましい。チャンバ11の内部の成膜中における圧力は、 $6 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下が好ましく、 $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下がより好ましく、 $3 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下が更に好ましい。

一方、量産性の観点から、チャンバ11の内部の成膜開始時における到達圧力は、 $1 \times 10^{-6} \text{ Pa}$ ($0.0001 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) 以上が好ましく、1

$\times 10^{-5} \text{ Pa}$ ($0.001 \times 10^{-2} \text{ Pa}$) 以上がより好ましい。

[0061] 《基板の温度》

成膜中の基板 2 の温度（蒸発した蒸発源を付着させる際の基板 2 の温度）は、 200°C 以上が好ましく、 250°C 以上がより好ましく、 270°C 以上が更に好ましく、 320°C 以上がより更に好ましく、 370°C 以上が特に好ましく、 400°C 以上が最も好ましい。一方、この温度は、 600°C 以下が好ましく、 500°C 以下がより好ましく、 450°C 以下が更に好ましい。

[0062] 《成膜速度》

るつぼ 12 および 13 の蒸発源が蒸発して酸化アルミニウム質膜が形成される速度（成膜速度）を、水晶式膜厚モニタ 18 および 19 を用いてモニタリングする。

成膜速度は、蒸発源に照射する電子ビームの条件や、イオンガン 14 のイオンビームの条件（電流値、電流密度など）を制御することによって、調整される。

酸化アルミニウム質膜の成膜中は、各蒸発源の成膜速度（単位： nm/min ）を、所望の値に調整する。

[0063] 酸化アルミニウム質膜の成膜速度は、緻密な酸化アルミニウム質膜を得やすいという理由から、 $80 \text{ nm}/\text{min}$ 未満が好ましく、 $70 \text{ nm}/\text{min}$ 以下がより好ましく、 $50 \text{ nm}/\text{min}$ 以下が更に好ましく、 $30 \text{ nm}/\text{min}$ 以下が特に好ましく、 $20 \text{ nm}/\text{min}$ 以下が最も好ましい。

なお、成膜速度が遅い方が、得られる酸化アルミニウム質膜の結晶化を抑制しやすい（アモルファス膜を得やすい）。

一方、酸化アルミニウム質膜の成膜速度は、緻密な酸化アルミニウム質膜を得やすいという理由から、 $15 \text{ nm}/\text{min}$ 超が好ましく、 $16 \text{ nm}/\text{min}$ 以上がより好ましく、 $17 \text{ nm}/\text{min}$ 以上が更に好ましい。

すなわち、酸化アルミニウム質膜の成膜速度が $15 \text{ nm}/\text{min}$ 超 $80 \text{ nm}/\text{min}$ 未満であることが好ましい。

[0064] 《イオン照射の条件》

イオンガン14には、ガス（例えば酸素ガス）が供給される。イオンガン14は、供給されたガスをイオン化して、イオン（イオンビーム）を放出する。イオンガン14から放出されたイオンは、蒸発した蒸発源や、基板2の成膜面などに照射される。

[0065] イオンガン14に供給されるガスの流量は、1 s c c m以上が好ましく、1.5 s c c m以上がより好ましく、3 s c c m以上が更に好ましい。

一方、イオンガン14に供給されるガスの流量は、80 s c c m以下が好ましく、70 s c c m以下がより好ましく、60 s c c m以下が更に好ましい。

[0066] イオンガン14から放出されるイオンは、酸素、アルゴン、ネオン、クリプトンおよびキセノンからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素のイオンが好ましく、酸素、アルゴン、ネオン、クリプトンおよびキセノンからなる群から選ばれる少なくとも2種の元素のイオンがより好ましく、酸素およびアルゴンのイオンの併用が更に好ましい。

[0067] 例えば、イオンガン14から酸素およびアルゴンのイオンを放出させる場合、イオンガン14に、アルゴンガス（A r）と酸素ガス（O₂）とを供給する。

このとき、イオンガン14に供給されるアルゴンガス（A r）と酸素ガス（O₂）との流量比（A r / O₂）（体積比）は、1 / 50以上が好ましく、1.5 / 50以上が好ましく、2 / 50以上が更に好ましい。

一方、この流量比（A r / O₂）は、4 / 50以下が好ましく、3.5 / 50以下がより好ましく、3 / 50以下が更に好ましい。

[0068] これにより、形成される酸化アルミニウム質膜の硬さが増す。その理由は明らかではないが、酸素（O）のイオンのみを用いる場合よりも、運動エネルギーの高いアルゴン（A r）を併用する方が、基板2に対して、蒸発した蒸発源が打ち込まれる強さが大きくなるためと推測される。

[0069] イオンガン14と基板2との距離は、700 mm以上が好ましく、900 mm以上がより好ましい。一方、この距離は、1500 mm以下が好ましく

、1300mm以下がより好ましい。

イオンビームの電流値は、1000mA以上が好ましく、1500mA以上がより好ましい。一方、イオンビーム電流値は、3000mA以下が好ましく、2500mA以下がより好ましい。

[0070] イオンビーム電流密度は、得られる酸化アルミニウム質膜がより硬くなるという理由から、 $40\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上が好ましく、 $65\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上がより好ましく、 $75\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上が更に好ましく、 $77\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以上が特に好ましい。

一方、イオンビーム電流密度は、 $140\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $120\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 以下が更に好ましい。

[0071] 《基板の事前加熱》

基板に含まれる水分が酸化アルミニウム質膜に含まれにくいという理由から、蒸発源 Al_2O_3 を基板の成膜面に付着させる（つまり、酸化アルミニウム質膜を形成する）前に、基板を高温で加熱（事前加熱）することが好ましい。

事前加熱の温度は、 300°C 以上が好ましく、 400°C 以上がより好ましく、 450°C 以上が更に好ましく、 500°C 以上が特に好ましい。

一方、事前加熱の温度は、例えば 800°C 以下であり、 750°C 以下が好ましく、 700°C 以下がより好ましい。

[0072] 事前加熱の時間は、60分以上が好ましく、120分以上がより好ましく、240分以上が更に好ましく、480分以上が特に好ましい。

一方、事前加熱の時間は、1200分以下が好ましく、1000分以下がより好ましく、800分以下が更に好ましく、600分以下が特に好ましい。

[0073] 事前加熱の雰囲気は、例えば、大気雰囲気である。

[0074] 〈密着層の形成〉

酸化アルミニウム質膜を形成する前に、基板2の成膜面に、上述した密着

層（図2には図示せず）を形成することが好ましい。

これにより、基板の少なくとも成膜面が覆われるため、基板に含まれる水分が、形成される酸化アルミニウム質膜に含まれにくい。

[0075] 密着層は、酸化アルミニウム質膜と同様に、イオンアシスト蒸着を実施して形成する。

例えば、 SiO_2 からなる密着層を形成する場合は、るつぼ12および13の一方または両方に蒸発源として SiO_2 を充填し、イオンガン14からイオン（イオンビーム）を照射しながら、蒸発源を蒸発させて、基板2の成膜面に付着させる。

密着層を形成する際の条件は、酸化アルミニウム質膜を形成する際の条件に準ずる。

[0076] SiO_2 からなる密着層を形成する場合、イオンガン14から放出させるイオンは、例えば酸素のイオンでよい。

一方、 SiC からなる密着層を形成する場合、イオンガン14から放出させるイオンは、酸素ではない元素（例えばアルゴン）のイオンが好ましい。

[0077] 〈エピタキシャル膜の形成〉

エピタキシャル膜は、酸化アルミニウム質膜の上に、エピタキシャル成長によって形成される膜（例えば、 GaN 膜）である。

基板2の成膜面に酸化アルミニウム質膜（または、密着層および酸化アルミニウム質膜）を形成した後、これを、チャンバ11から取り出して、別途、エピタキシャル成長を実施する。

エピタキシャル成長の方法としては、特に限定されず、MOCVD（Metal Organic Chemical Vapor Deposition）法などの従来公知の方法を適宜採用できる。

実施例

[0078] 以下に、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。ただし、本発明は、以下に説明する実施例に限定されない。

以下、例1～例33が実施例であり、例34～例37が比較例である。

[0079] 〈例 1 ～例 3 6〉

図 2 に基づいて説明した装置を用いて、下記表 1 に示す条件にて、IAD 法によって、基板の成膜面上に、酸化アルミニウム質膜（または、密着層および酸化アルミニウム質膜）を形成した。形成された密着層は、いずれもアモルファス層であった。密着層を形成しなかった場合は、下記表 1 の「密着層」の欄に「－」を記載した。

基板として、最大長さ（直径）が下記表 1 に示す値である成膜面を有する円形状の基板（厚さ：0.5 mm）を用いた。

この基板を、チャンバ内のホルダに保持させた状態で、大気雰囲気下で、事前加熱した。事前加熱の温度は 550℃とし、事前加熱の時間は 600 分間とした。

そのほか、下記表 1 に記載しない製造条件として、イオンガンと基板との距離は 1100 mm、イオンビームの電流値は 2000 mA とした。

なお、表 1 中の「基材」とは、「基板」と同義である。

[0080] 〈例 3 7〉

IAD 法ではなく、ALD 法によって、基板の成膜面上に、酸化アルミニウム質膜を形成した。この場合、下記表 1 の「製造条件」の欄に「－」を記載した。

[0081] 〈酸化アルミニウム質膜の物性〉

形成された酸化アルミニウム質膜について、上述した方法に基づいて、ビッカース硬さ、気孔率、厚さ、厚さの変動係数、水素原子数、圧縮応力、平均二次粒子径および耐熱温度を求めた。結果を下記表 1 に示す。測定しなかった場合は、該当する箇所に「－」を記載した。なお、圧縮応力については、数値をマイナスで記載している。

[0082] 形成された酸化アルミニウム質膜について、結晶化が認められずアモルファス膜であった場合は「無」を、結晶化が認められた場合は「有」を、下記表 1 の「結晶化」の欄に記載した。

[0083] 更に、形成された酸化アルミニウム質膜の表面（基板とは反対側の表面）

について、表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）を求め、これを、下記表 1 の「成膜後 R_a 」の欄に記載した。酸化アルミニウム質膜の表面の表面粗さ（算術平均粗さ R_a ）も、基板の成膜面と同様、JIS B 0601:2001 に準拠して測定した。

[0084] 〈外観〉

形成された酸化アルミニウム質膜の外観を目視し、クラック（シワを含む。以下同様）の発生の有無を確認した。

1. 0 mm 以上のクラックが発生していた場合は「×」を、1. 0 mm 未満のクラックが発生していた場合またはクラックが発生していなかった場合は「○」を、下記表 1 に記載した。「○」であれば、外観に優れると評価できる。

[0085]

[表1]

表1 (1/4)

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9
製造条件	チャンバ内圧力 [Pa]	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}
	基材の温度 [°C]	270	270	270	270	270	270	270	270	270
	成膜速度 [nm/min]	36	36	36	36	36	36	36	36	36
	(蒸着源Al ₂ O ₃)									
	イオンガス流量 [sccm]	4	4	4	4	4	4	4	4	4
		Ar								
	ガンのイオン電流密度 [μA/cm ²]	50	50	50	50	50	50	50	50	50
基板	成膜面最大長さ [mm]	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	材質	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	GaN	GaN
	Ra [μm]	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
	膜面積 [cm ²]	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2
密着層	組成	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	厚さ [μm]	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	組成	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	厚さ [μm]	2153	2140	2153	2216	2165	2161	2159	2148	2159
酸化アルミニウム質膜	ピッカース硬さ [HV]	0	0	0	0.02	0.03	0.03	0.01	0	0.03
	気孔率 [体積%]	1.0	0.2	1.6	3.1	4.2	5.2	7.5	1.0	3.0
	厚さ [μm]	0.013	0.006	0.015	0.019	0.022	0.028	0.036	0.013	0.019
	厚さの変動係数	1.5	2.3	1.3	1.1	1.0	0.9	0.8	1.5	1.1
	水素原子数 [×10 ²⁰ 個/cm ³]	-390	-79	-410	-431	-485	-511	-579	-388	-511
	圧縮応力 [MPa]	5.0	4.9	5.5	5.8	5.9	6.1	6.1	5.0	5.8
	平均二次粒子径 [nm]	無	無	無	無	無	無	無	無	無
膜質	結晶化	800	800	800	800	800	800	800	800	800
	耐熱温度 [°C]	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005
	成膜後Ra [μm]	○	○	○	○	○	○	○	○	○
外観		○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0086]

[表2]

表1 (2/4)

製造条件													例10	例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18
チャンバ内圧力 [Pa]				2×10 ⁻²		2×10 ⁻²		2×10 ⁻²		2×10 ⁻²		2.6×10 ⁻²		1.7×10 ⁻²		2.15×10 ⁻²		2×10 ⁻²			
基材の温度 [°C]				270		270		270		270		270		270		270		270			
成膜速度 [nm/min] (蒸着源Al ₂ O ₃)				36		36		36		36		36		36		36		18			
イオンガス	Ar	流量 [sccm]	O ₂	4		4		4		4		4		4		4		4			
				50		50		50		50		50		50		50					
				80		80		80		80		80		80		110					
イオンビーム電流密度 [μA/cm ²]				80		80		80		80		80		80		80		65			
材質				GaN		Ga ₂ O ₃		Ga ₂ O ₃		Ga ₂ O ₃		AlN		AlN		AlN		AlN			
基板	成膜面積 [μm]		Ra [μm]		0.005		0.005		0.005		0.005		0.005		0.005		0.005		0.005		
	成膜面積 [cm ²]		314.2		314.2		314.2		314.2		314.2		314.2		314.2		314.2		314.2		
	最大長さ [mm]		200		200		200		200		200		200		200		200		200		
組成				-		-		-		-		-		-		-		-			
密着層				-		-		-		-		-		-		-		-			
厚さ [μm]				-		-		-		-		-		-		-		-			
酸化アルミニウム	組成				Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		Al ₂ O ₃		
	ピッカース硬さ [HV]				2234		2150		2157		2243		2163		2255		2213		2354		
	気孔率 [体積%]				0.04		0		0		0.04		0.03		0.02		0.08		0.08		
	厚さ [μm]				5.1		1.0		3.0		5.1		1.0		1.0		1.0		1.0		
	厚さの変動係数				0.029		0.014		0.020		0.027		0.013		0.013		0.013		0.011		
	水素原子数 [×10 ²⁰ 個/cm ³]				1.0		1.4		1.1		0.9		1.0		0.7		2.1		1.2		
	圧縮応力 [MPa]				-549		-231		-538		-582		-288		-312		-152		-558		
	平均二次粒子径 [nm]				5.9		5.0		5.8		6.1		31.8		4.9		18.4		4.6		
膜質	結晶化				無		無		無		無		無		無		無		無		
	耐熱温度 [°C]				800		800		800		800		800		800		700		800		
	成膜後Ra [μm]				0.005		0.005		0.005		0.005		0.005		0.005		0.005		0.005		
	外観				○		○		○		○		○		○		○		○		

[0087]

[表3]

表1 (3/4)

		例19	例20	例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27
製造条件	チャンバ内圧力 [Pa]	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}
	基材の温度 [°C]	270	270	270	270	270	270	270	270	270
	成膜速度 [nm/min]	18	60	36	36	36	36	36	36	36
	(蒸着源Al ₂ O ₃)									
	イオンガス流量 [sccm]	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Ar									
	O ₂	50	50	50	50	50	50	50	50	50
基板	成膜面	110	65	80	80	80	80	80	80	80
	最大長さ [mm]									
	材料	Ga ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	AlN	GaN
	Ra [μm]	0.005	0.005	0.011	0.032	0.051	0.084	0.005	0.005	0.005
密着層	膜面積 [cm ²]	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2	314.2
	厚さ [μm]	200	200	200	200	200	200	200	200	200
	組成	-	-	-	-	-	-	SiO ₂	SiC	SiO ₂
	厚さ [μm]	-	-	-	-	-	-	0.5	0.3	0.5
酸化アルミニウム	組成	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
	ピッカース硬さ [HV]	2348	1723	2148	2140	2138	2119	2140	2157	2146
	気孔率 [体積%]	0.11	0	0.03	0.05	0.05	0.06	0.03	0	0.02
	厚さ [μm]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	厚さの変動係数	0.011	0.018	0.024	0.035	0.041	0.061	0.013	0.015	0.013
	水素原子数 [×10 ²⁰ 個/cm ³]	1.2	2.0	1.5	1.5	1.7	1.8	1.3	1.2	1.2
	圧縮応力 [MPa]	-585	-220	-572	-525	-496	-420	-198	-415	-218
	平均二次粒子径 [nm]	4.7	52.1	5.0	6.1	8.6	11.7	9.8	6.4	5.7
	結晶化	無	無	無	無	無	無	無	無	無
	耐熱温度 [°C]	800	700	800	800	700	600	700	800	700
質膜	成膜後Ra [μm]	0.005	0.005	0.013	0.034	0.05	0.082	0.005	0.005	0.005
	外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0088]

[表4]

表1 (4/4)		例28	例29	例30	例31	例32	例33	例34	例35	例36	例37
製造条件	チャンバ内圧力 [Pa]	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	3×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	2×10^{-2}	—
	基材の温度 [°C]	270	270	270	270	270	270	270	270	270	—
	成膜速度 [nm/min] (蒸着源 Al_2O_3)	36	36	36	36	36	36	36	80	15	—
	イオンガス 流量 [sccm]	4	4	4	0	4	4	4	4	4	—
	オゾン 流量 [sccm]	50	50	50	50	50	50	50	50	50	—
基板	ガンの イオン電流密度 [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]	80	80	80	80	80	80	80	60	55	—
	材質	GaN	AlN	GaN	AlN	AlN	SiC	AlN	AlN	AlN	AlN
	成膜面 最大長さ [mm]	0.005 314.2 200	0.005 706.8 300	0.005 706.8 300	0.005 314.2 200	0.005 314.2 200	0.005 314.2 200	0.27 314.2 200	0.005 314.2 200	0.005 314.2 200	0.005 78.5 100
密着層	組成	SiC	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	厚さ [μm]	0.3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
酸化アルミニウム質膜	組成	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3
	ビッカース硬さ [HV]	2146	2148	2142	1417	2132	1858	1256	1455	2111	1002
	気孔率 [体積%]	0.01	0.04	0.03	0	0.17	0.12	0.23	0.65	0.68	0
	厚さ [μm]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	厚さの変動係数	0.015	0.013	0.013	0.016	0.022	0.021	0.043	0.027	0.041	—
	水素原子数 [$\times 10^{20}$ 個/ cm^3]	1.1	1.4	1.4	1.5	2.5	1.6	1.6	2.0	1.5	3.1
	圧縮応力 [MPa]	-421	-387	-403	-290	-530	-411	-405	-52	-611	—
	平均二次粒子径 [nm]	6.0	5.0	5.5	8.7	31.7	6.5	15.6	67.6	4.8	9.5
質膜	結晶化	無	無	無	無	無	無	無	有	無	無
	耐熱温度 [°C]	800	800	800	500	700	800	500	600	800	600
	成膜後Ra [μm]	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.25	0.005	0.005	0.005
外観		○	○	○	○	○	○	×	○	×	○

[0089] <評価結果まとめ>

上記表1に示すように、例1～例33の酸化アルミニウム質膜は、気孔率が0.5体積%未満であり、かつ、ビッカース硬さが1300HV以上であった。

なお、例１～例３０および例３２～例３３と、例３１とを対比すると、イオンガンからアルゴンおよび酸素のイオンを照射した例１～例３０および例３２～例３３は、酸素イオンのみを照射した例３１よりも、得られた酸化アルミニウム質膜のビッカース硬さがより高い値であった。

[0090] 例３４（基板の成膜面の R_a が例１～例３３よりも大きい例）は、酸化アルミニウム質膜のビッカース硬さが１３００HV未満であった。

例３５（成膜速度が例１～例３３よりも速い例）は、酸化アルミニウム質膜の気孔率が０．５体積％以上であった。

例３６（成膜速度が例１～例３３よりも遅い例）は、酸化アルミニウム質膜の気孔率が０．５体積％以上であった。

例３７（ALD法を用いた例）は、酸化アルミニウム質膜のビッカース硬さが１３００HV未満であった。

産業上の利用可能性

[0091] 本発明によれば、新規な酸化アルミニウム質膜を提供することができる。

[0092] 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、２０２３年４月２７日出願の日本特許出願（特願２０２３－０７２８７３）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

- [0093] １：積層体
２：基板
３：密着層
４：酸化アルミニウム質膜
５：エピタキシャル膜
１１：チャンバ
１２、１３：るつぼ

14 : イオンガン

15 : ヒータ

16 : 支持軸

17 : ホルダ

18、19 : 水晶式膜厚モニタ

請求の範囲

- [請求項1] 酸化アルミニウムを含有し、
気孔率が0.5体積%未満であり、
ビッカース硬さが1300HV以上である、酸化アルミニウム質膜。
。
- [請求項2] 厚さが0.1 μm 以上である、請求項1に記載の酸化アルミニウム質膜。
- [請求項3] 厚さが15 μm 以下である、請求項1に記載の酸化アルミニウム質膜。
- [請求項4] 厚さの変動係数が0.04以下である、請求項1に記載の酸化アルミニウム質膜。
- [請求項5] 水素原子数が 10×10^{20} 個/ cm^3 以下である、請求項1に記載の酸化アルミニウム質膜。
- [請求項6] 圧縮応力が1～600MPaである、請求項1に記載の酸化アルミニウム質膜。
- [請求項7] 平均二次粒子径が100nm以下である、請求項1に記載の酸化アルミニウム質膜。
- [請求項8] アモルファス膜である、請求項1に記載の酸化アルミニウム質膜。
- [請求項9] 耐熱温度が500℃以上である、請求項1に記載の酸化アルミニウム質膜。
- [請求項10] 基板と、請求項1～9のいずれか1項に記載の酸化アルミニウム質膜と、をこの順に備える、積層体。
- [請求項11] 前記基板が、Ga₂N、Al₂N、ZnO、SiC、LiTaO₃、LiNbO₃、PZT、Ga₂O₃からなる群から選ばれる少なくとも1種で構成される、請求項10に記載の積層体。
- [請求項12] 前記基板の厚さが、2.0mm以下である、請求項10に記載の積層体。
- [請求項13] 前記基板は、前記酸化アルミニウム質膜が配置される側の面である

成膜面を有し、

前記成膜面の表面粗さが、算術平均粗さ R_a で、 $0.0005\ \mu\text{m}$ 以上 $0.2\ \mu\text{m}$ 以下である、請求項 10 に記載の積層体。

[請求項14] 前記基板は、前記酸化アルミニウム質膜が配置される側の面である成膜面を有し、

前記成膜面の最大長さが 30mm 以上である、請求項 10 に記載の積層体。

[請求項15] 前記基板と前記酸化アルミニウム質膜との間に、1 層以上の密着層を備える、請求項 10 に記載の積層体。

[請求項16] 前記密着層が、アモルファス層である、請求項 15 に記載の積層体。

[請求項17] 前記密着層が、 SiO_2 および SiC からなる群から選ばれる少なくとも 1 種を含有する、請求項 15 に記載の積層体。

[請求項18] 前記密着層の厚さが、 $0.05\sim 3.0\ \mu\text{m}$ である、請求項 15 に記載の積層体。

[請求項19] 前記酸化アルミニウム質膜における前記基板とは反対側の表面上に、エピタキシャル膜を備える、請求項 10 に記載の積層体。

[請求項20] 前記エピタキシャル膜が GaN 膜である、請求項 19 に記載の積層体。

[請求項21] パワー半導体、piezo素子または MEMS の一部である、請求項 10 に記載の積層体。

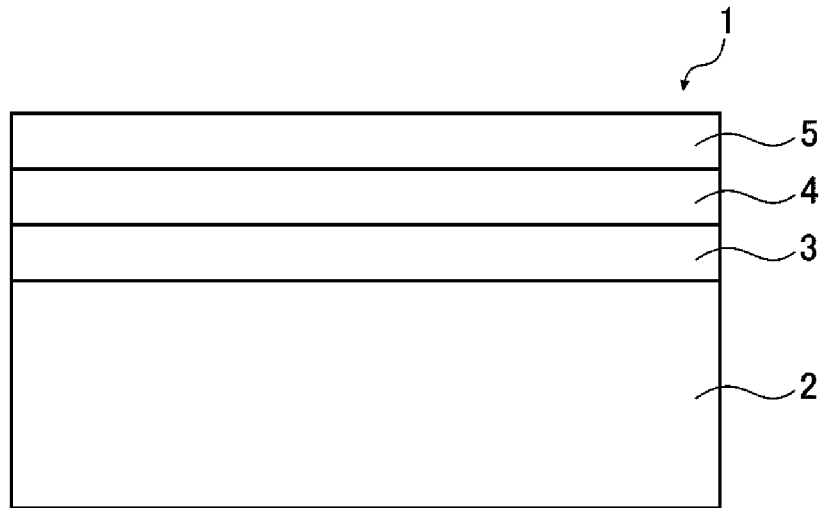
[請求項22] 請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の酸化アルミニウム質膜を製造する方法であって、

真空中において、酸素、アルゴン、ネオン、クリプトンおよびキセノンからなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素のイオンを照射しながら、蒸発源を蒸発させて基板に付着させ、

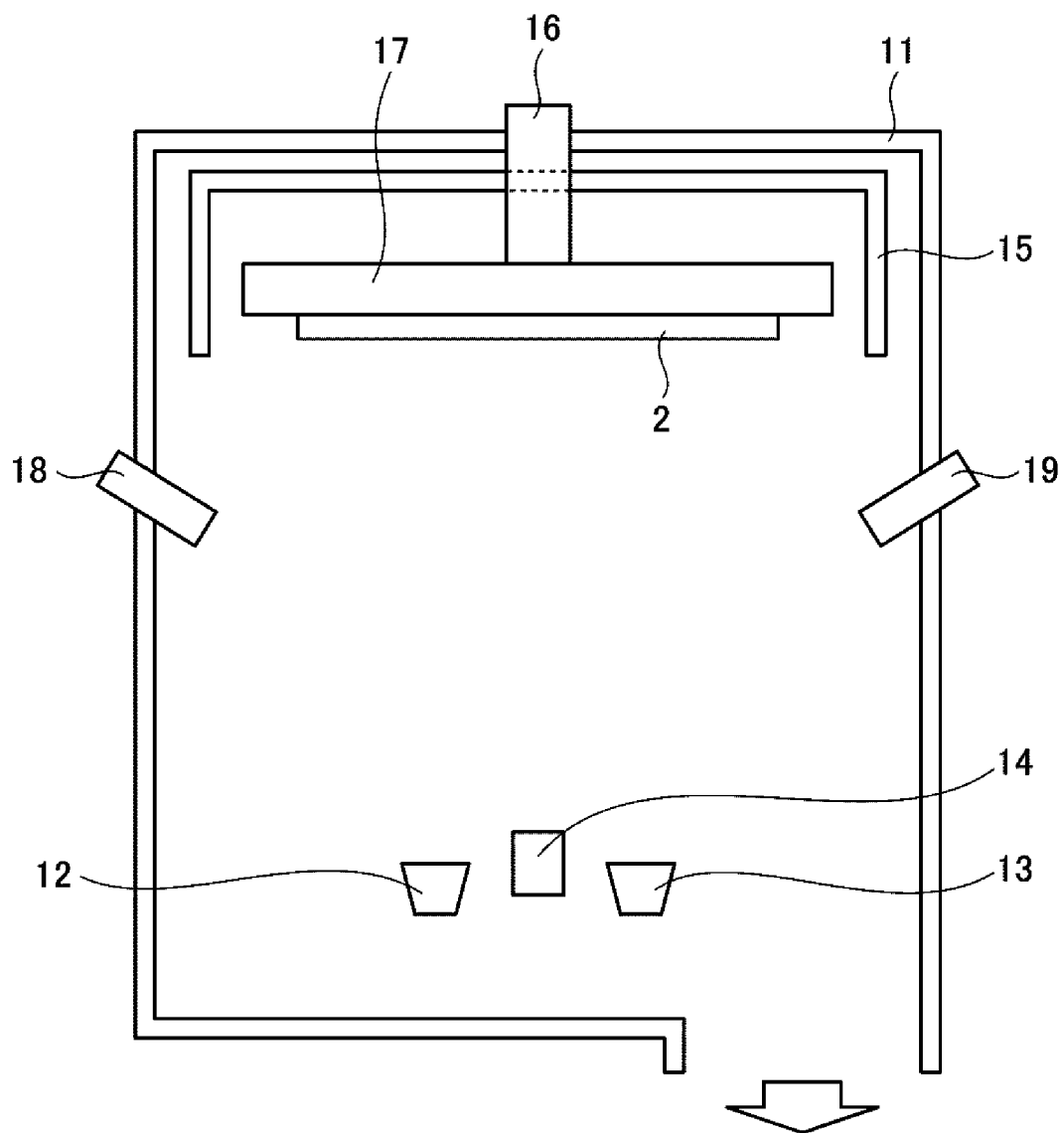
前記蒸発源として、 Al_2O_3 を用いる、酸化アルミニウム質膜の製造方法。

- [請求項23] 蒸発した前記蒸発源を付着させる際の前記基板の温度が、 270°C 以上である、請求項22に記載の酸化アルミニウム質膜の製造方法。
- [請求項24] 前記酸化アルミニウム質膜の成膜速度が 15 nm/min 超 80 nm/min 未満である、請求項22に記載の酸化アルミニウム質膜の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/016175

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C23C 14/08**(2006.01)i; **C23C 14/22**(2006.01)i; **H01L 21/205**(2006.01)i

FI: C23C14/08 A; H01L21/205; C23C14/22 F

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)

C23C14/08; C23C14/22; H01L21/205

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024
Registered utility model specifications of Japan 1996-2024
Published registered utility model applications of Japan 1994-2024

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 A	JP 04-99862 A (RAIMUZU KK) 31 March 1992 (1992-03-31) p. 2, upper left column, line 17 to p. 4, upper right column, line 6	1-10, 12, 15, 18, 22, 23 11, 13, 14, 16, 17, 19-21, 24
Y	JP 02-208660 A (MINOLTA CAMERA CO., LTD.) 20 August 1990 (1990-08-20) p. 2, upper right column, line 4 to p. 4, lower left column, line 12	1-10, 12, 15, 18, 22, 23
Y	JP 2019-522104 A (APPLIED MATERIALS, INCORPORATED) 08 August 2019 (2019-08-08) paragraphs [0007]-[0075]	15, 18

☐ 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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

02 July 2024

Date of mailing of the international search report

16 July 2024

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2024/016175

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	04-99862	A	31 March 1992	(Family: none)	
JP	02-208660	A	20 August 1990	(Family: none)	
JP	2019-522104	A	08 August 2019	US 2018/0016678 A1 paragraphs [0017]-[0085]	
				CN 107849704 A	
				TW 201823487 A	
				KR 10-2019-0019887 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C23C 14/08(2006.01)i; C23C 14/22(2006.01)i; H01L 21/205(2006.01)i
FI: C23C14/08 A; H01L21/205; C23C14/22 F

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））
C23C14/08; C23C14/22; 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 - 2024年
日本国実用新案登録公報 1996 - 2024年
日本国登録実用新案公報 1994 - 2024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 A	JP 04-99862 A（株式会社ライムズ） 31.03.1992（1992 - 03 - 31） 第2頁左上欄第17行～第4頁右上欄第6行	1-10, 12, 15, 18, 22, 23 11, 13, 14, 16, 17, 19-21, 24
Y	JP 02-208660 A（ミノルタカメラ株式会社） 20.08.1990（1990 - 08 - 20） 第2頁右上欄第4行～第4頁左下欄第12行	1-10, 12, 15, 18, 22, 23
Y	JP 2019-522104 A（アプライド マテリアルズ インコーポレイテッド） 08.08.2019 （2019 - 08 - 08） [0007]-[0075]	15, 18

☐ 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、一般的技术水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“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抵触するものではなく、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
02.07.2024

国際調査報告の発送日
16.07.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）

今井 淳一 4G 9055

電話番号 03-3581-1101 内線 3465

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2024/016175

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	04-99862	A	31.03.1992	(ファミリーなし)	
JP	02-208660	A	20.08.1990	(ファミリーなし)	
JP	2019-522104	A	08.08.2019	US 2018/0016678 A1	
				[0017]-[0085]	
				CN 107849704 A	
				TW 201823487 A	
				KR 10-2019-0019887 A	