

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/187077 A1

(51) 国際特許分類:

C23C 14/06 (2006.01) *C30B 25/18* (2006.01)
C23C 14/20 (2006.01) *C30B 29/38* (2006.01)
C23C 14/34 (2006.01) *H01L 21/203* (2006.01)
C23C 14/35 (2006.01) *H01L 41/187* (2006.01)
C30B 23/08 (2006.01) *H01L 41/316* (2013.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/007800

(22) 国際出願日: 2021年3月2日(02.03.2021)

(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 2020-049416 2020年3月19日(19.03.2020) JP
特願 2021-020426 2021年2月12日(12.02.2021) JP

(71) 出願人: 日東電工株式会社(NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 Osaka (JP).

(72) 発明者: 渡邊 聖彦(WATANABE, Masahiko); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 中村 年孝(NAKAMURA, Toshitaka); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 待永 広宣(MACHINAGA, Hironobu); 〒5678680 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 伊東 忠重, 外(ITO, Tadashige et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 16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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))

(54) Title: NITRIDE LAMINATE, AND METHOD FOR MANUFACTURING NITRIDE LAMINATE

(54) 発明の名称: 窒化物積層体、及び窒化物積層体の製造方法

(57) Abstract: Provided is a nitride laminate in which a nitride layer is suppressed from being contaminated, and which has improved crystallinity. The nitride laminate comprises a polymer substrate, and a nitride layer formed on at least one surface of the polymer substrate, wherein: the nitride layer has a Wurtzite-type crystal structure; the atomic weight of oxygen atoms present in the nitride layer is at most 2.5 atm.%, and the atomic weight of hydrogen atoms is at most 2.0 atm.%; and the full width half maximum of the X-ray rocking curve is at most 8°.

(57) 要約: 窒化物層へのコンタミネーションが抑制され、結晶性が改善された窒化物積層体を提供する。高分子基材と、前記高分子基材の少なくとも一方の面に形成された窒化物層とを備える窒化物積層体であって、前記窒化物層は、ウルツ鉱型結晶構造を有する窒化物層であり、前記窒化物層に含まれる酸素原子の存在原子量は2.5 atm.%以下であり、水素原子の存在原子量は2.0 atm.%以下であり、X線ロッキングカーブの半値全幅は8°以下である。

WO 2021/187077 A1

明 細 書

発明の名称：窒化物積層体、及び窒化物積層体の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、窒化物積層体、及び窒化物積層体の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 窒化アルミニウム（ AlN ）等の絶縁性の窒化物は、高周波ノイズフィルタ、圧電デバイス、超音波デバイス等に用いられている。窒化ガリウム（ GaN ）等の半導体窒化物はLED、レーザ等の光半導体デバイスに用いられている。

[0003] 窒化物の薄膜は、化学気相成長と比較して材料の利用効率が良く、成膜温度も低い反応性スパッタ法で形成されうる。アルミニウム、金属ガリウム等の金属ターゲットに不活性ガスイオンを高速で衝突させ、叩き出された金属イオンと窒素ガスを反応させて、対向する基板表面に膜材料となるスパッタ分子を付着させる。金属ターゲットと基板の間に接続される電源として、直流（DC）電源、高周波（RF）電源等が用いられる。いずれの電源を用いる場合も、ターゲット電極にマグネトロンを配置して荷電粒子を加速することで、不活性ガスのイオン化を促進し、成膜速度を向上することができる。

[0004] 高電力のRFスパッタリングによるシリコン（ Si ）ウエハ上への AlN 層の形成（たとえば、特許文献1参照）、RFマグネトロンスパッタリングによる、高分子薄膜上へのウルツ鉱型の結晶の圧電体層の形成（たとえば、特許文献2参照）などが知られている。

[0005] DCマグネトロンスパッタリングによっても、 Si 基板上に AlN 薄膜が形成される。DCマグネトロンスパッタリングに先立って、 Si ウエハをスパッタリング室内の基板ホルダーに載せた状態でチャンバー内を加熱及び真空排気し、約2時間放置して、チャンバー内壁に付着した水を脱離する手法が提案されている（たとえば、特許文献3参照）。

[0006] 高出力インパルスマグネトロンスパッタリング（HIPIMS：High Powe

r Impulse Magnetron Sputtering) により、S i 基板上に形成される A l N 膜の X 線ロックアップカーブの半値幅が低減されることが報告されている（たとえば、非特許文献 1 参照）。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 高分子基材上に窒化物の薄膜を形成する場合、S i ウエハ等の無機材料の基板上に窒化物薄膜を形成する場合と比較して、成膜温度が制約される。また、特許文献 3 の方法で加熱及び真空排気しても、完全に水分を除去できず、スパッタ雰囲気中での水分に由来する水素（H）原子や酸素（O）原子が膜中に取り込まれることがある。高電力による R F スパッタリングでは、不活性ガスのアルゴン（A r）原子が膜中に取り込まれる。

[0008] 本発明は、窒化物層へのコンタミネーションが抑制され、結晶性が改善された窒化物積層体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

[0009] 発明者らは、窒化物中に取り込まれた酸素原子、水素原子等が不純物として働き、窒化物薄膜の結晶性や配向性に影響するのではないかという予測に基づいて実験を重ねた。高分子基材の上に積層された窒化物層の水分のコンタミネーションを抑制することで、結晶品質の良好な窒化物積層体を実現するに至った。

[0010] 開示のひとつの態様では、高分子基材と、前記高分子基材の少なくとも一方の面に形成された窒化物層とを備える窒化物積層体は、

前記窒化物層は、ウルツ鉱型結晶構造を有する窒化物層であり、

前記窒化物層に含まれる酸素原子の存在原子量は 2.5 atm.% 以下であり、水素原子の存在原子量は 2.0 atm.% 以下であり、

X 線ロックアップカーブの半値全幅は 8° 以下である。

発明の効果

[0011] 上記の構成により、窒化物層のコンタミネーションが抑制され結晶性が改

善された窒化物積層体が得られる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1A]実施形態の窒化物積層体の模式図である。

[図1B]実施形態の窒化物積層体の模式図である。

[図1C]実施形態の窒化物積層体の模式図である。

[図1D]実施形態の窒化物積層体の模式図である。

[図2]異なる手法で高分子基材上に形成された窒化物層の（002）面X線ロッキングカーブの半値全幅を示す図である。

[図3]異なる手法で高分子基材上に形成された窒化物層の組成を示す図である。

[図4]異なる手法でガラス基材及び高分子基材上に形成された窒化物層の分析結果を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 実施形態では、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング（以下、「HiPIMS」と称する）で、反応性ガスである窒素原子を活性化させ、完全に除去できなかった水分のコンタミネーションを抑制する。これにより、高分子基材上に形成される窒化物層の結晶配向性を向上する。

[0014] 図1A～図1Dは、実施形態の窒化物積層体の模式図である。図1Aで、窒化物積層体10Aは、高分子基材11と、この高分子基材11の少なくとも一方の主面に形成された窒化物層13と、を有する。窒化物層13は、ウルツ鉱型結晶構造を有する層であり、HiPIMS法で成膜されている。

[0015] HiPIMS法は、数十キロワット～メガワットの大電力が瞬間的に投入され、時間軸上でみると、99%以上がOFF状態になっている。瞬間的な大電力の投入によって、通常のマグネトロンスパッタリングよりも高密度のプラズマが生成され、原料粒子と反応性ガスのイオン化率が向上する。高分子基材11の表面への原料イオンと反応性ガスイオンの回り込みと付着が良好であり、窒化物の化学結合状態が改質される。これにより、高分子基材11の主面に、結晶性と緻密性の良い平滑な膜が低温で成膜される。

- [0016] 窒化物層 13 中の酸素原子の存在原子量は、2.5 atm.%以下であり、窒化物層 13 中の水素原子の存在原子量は、2.0 atm.%以下である。この根拠については、後述する。
- [0017] 窒化物層 13 は、AlN、GaN、InN、またはこれらの化合物から選択される。これらの材料はウルツ鉱の結晶構造をとり、c 軸方向に分極を有する。ウルツ鉱型の結晶は、大気中で安定な結晶構造を有する。InN のバンドギャップは 0.7 eV 程度と狭いが、AlN のバンドギャップは 6.2 eV と広い。GaN のバンドギャップは 3.4 eV である。窒化物層 13 を用いることで近赤外から紫外まで広い波長範囲の発光素子が作製される。また、c 軸方向の分極を利用して、圧電デバイスに適用することができる。
- [0018] 窒化物層 13 の (002) 面の X 線ロッキングカーブの半値全幅は、好ましくは 8° 以下、より好ましくは、7° 以下である。この根拠についても、後述する。
- [0019] 高分子基材 11 は、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマー、ポリイミド (PI) 等から選択される。高分子基材 11 を用いることで、フレキシブルな発光装置、圧電素子、周波数フィルタ、ロール to ロールプロセスへの適用が可能である。
- [0020] 上述した材料の中で、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、ポリカーボネート (PC)、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマーは無色透明な材料であり、窒化物積層体 10A が発光素子などの光透過性を要するデバイスに適応される場合に、有利である。窒化物積層体 10A が、光透過性を要求されない用途に用いられる場合、たとえば、脈拍計、心拍計などのヘルスケア用品や、車載圧力検知シートなどに適用される場合は、PI などの半透明または不透明のプラスチック材料を用いてもよい。
- [0021] 窒化物層 13 の厚さは、成膜条件を制御することで所望の厚さが得られ、用途に応じて、たとえば、10 nm 以上、10 μm 以下にすることができる

。窒化物層 13 を上層の配向制御層として用いる場合は、10 nm～50 nm の厚さにしてもよい。窒化物層 13 を圧電層やセンサ層とする場合は、200 nm～1 μ m、あるいはそれ以上の厚さにしてもよい。窒化物層 13 の少なくとも一方の面側に電極層が設けられていてもよい。

[0022] HiPIMS の成膜時間、パルス幅、パルス印可の周波数、原料ガスの流量、バイアス電圧などを制御して、所望の膜厚にすることができる。高分子基材 11 の上に窒化物層を形成するので、基板温度が 150℃以下、より好ましくは、100℃以下で成膜することが望ましい。パルス幅は 1 μ s～300 μ s とする。300 μ s よりも長くなると、高分子基材 11 への熱の影響が大きくなる。1 μ s 未満だと、原料粒子とガスをイオン化させることが困難になる。

[0023] 図 1 B は、窒化物積層体 10 B の模式図である。窒化物積層体 10 B は、高分子基材 11 と窒化物層 13 の間に、金属層 12 を有する。金属層 12 は、窒化物層 13 に電圧を印可するための電極層、または、窒化物層 13 の結晶の質を高める下地層の少なくとも一方として機能する。

[0024] 金属層 12 は、たとえば、モリブデン (Mo)、タングステン (W)、リチウム (Li)、タンタル (Ta)、ニオブ (Nb)、これらの積層などの体心立方構造の金属である。金属層 12 として、チタン (Ti)、ハフニウム (Hf)、ルテニウム (Ru)、ジルコニウム (Zr)、コバルト (Co)、これらの積層などの、六方細密充填構造の金属を用いてもよい。

[0025] これらの金属の層を窒化物層 13 の下地に配置すると、後述するように窒化物層 13 の結晶配向性が向上する。金属層 12 を窒化物層 13 の下地金属として用いる場合、金属層 12 の厚さは、10 nm～200 nm、より好ましくは、30 nm～150 nm である。金属層 12 を電極として用いる場合は、素子の小型化と電気特性の安定化の観点から、50 nm～400 nm、より好ましくは 100 nm～300 nm である。

[0026] 金属層 12 は、常温または 100℃以下の微加熱で成膜が可能なスパッタリングで成膜される。

- [0027] 図1Cは、窒化物積層体10Cの模式図である。窒化物積層体10Bは、高分子基材11の上に成膜された窒化物層13の表面に、金属層12を有する。金属層12は、図1Bと同様の金属材料で形成される。
- [0028] 窒化物積層体10Cは、高分子基材11の裏面に電極層を形成して素子として用いることができる。あるいは、金属層12の上に、第2窒化物層と第2の金属層を積層して素子として用いることもできる。
- [0029] 図1Dは、窒化物積層体10Dの模式図である。窒化物積層体10Dは、窒化物層13の両面に金属層12、及び金属層14を有する。窒化物積層体10Dは、金属層12、窒化物層13、及び金属層14のサンドイッチ構造を有し、圧電素子、高周波フィルタ、センサ等に適用される。窒化物積層体10Dは、薄く歪みやすい高分子基材11を用いているので、圧電素子として用いる場合は、弱い力でも分極により電荷を発生することができる。
- [0030] 図2は、高分子基材11の上に種々のスパッタ法で形成されたAlN(OO2)面のX線ロックングカーブの半値全幅を示す。高分子基材11として、厚さ50 μ mのポリイミド(PI)フィルムを用いている。
- [0031] X線ロックングカーブの半値全幅は、結晶配向性の指標として用いられる。半値全幅が小さいほど、結晶の向きが揃っている。また、ロックングカーブの積分値(ピークの面積)は、結晶性を表わす。ピーク面積が大きい程、結晶サイズが大きい。
- [0032] スパッタ法として、実施形態で用いるHiPIMSの他に、参考例として、DCマグネトロンスパッタリング(DCMS)と、RFスパッタリングでAlN層を形成する。いずれのスパッタ法でも、パワーを500W、圧力を0.67Pa、ターゲットと基板の間の距離を65mm、窒素(N₂)ガスの共有割合を17%、背圧を3 $\times$ 10⁻⁵Paに設定している。また、全サンプルで、スパッタに先立って加熱と真空排気を行っている。各スパッタ法でAlN層の厚さを0.5 μ mと、1.0 μ mの2通りのサンプルを作製する。
- [0033] PIフィルム上にDCMSでAlN層を形成すると、膜厚にかかわらずX線ロックングカーブの半値全幅は27°~28°と広く、配向性が不十分で

ある。

- [0034] P I フィルム上に R F スパッタリングで A I N 層を形成すると、 $0.5\ \mu\text{m}$ の厚さでは X 線ロックン グカーブの半値全幅は 24.4° であり、配向性が不十分である。膜厚 $1.0\ \mu\text{m}$ まで成長すると、半値全幅は 23.2° に改善されるが、結晶配向性はなお不十分である。
- [0035] P I フィルム上に、H i P I M S で A I N 層を形成すると、X 線ロックン グカーブの半値全幅は、膜厚 $0.5\ \mu\text{m}$ で 6.5° 、膜厚 $1.0\ \mu\text{m}$ で 6.0° になる。H i P I M S を用いることで、A I N 層の厚さによらず、 7.0° 以下の半値全幅が得られる。この知見に基づいて、実施形態では、高分子基材 11 の上に、H i P I M S 法で窒化物層 13 を形成する。
- [0036] 図 3 は、種々のスパッタ法で形成された A I N 層の組成を示す。膜中のアルミニウム (A I) と窒素 (N) と酸素 (O)、およびアルゴン (A r) の含有量は、ラザフォード後方散乱分析で測定し、水素 (H) の含有量は、水素前方散乱分析で測定する。
- [0037] D C スパッタリングの場合、A I N 層中に、 $4.2\ \text{atm.}\%$ の H と、 $2.9\ \text{atm.}\%$ の O が含まれるが、A r 含有量は検知できない程度に低い。
- [0038] R F スパッタリングの場合、A I N 層中の O は観測されないが、 $0.6\ \text{atm.}\%$ の H と、 $0.1\ \text{atm}\%$ の A r が検出される。これは、高電力の印加により、スパッタ中に H と、不活性ガスの A r も A I N 層中に取り込まれるからと考えられる。
- [0039] これに対し、H i P I M S 法では、A I N 層中に A r と O は観測されず、H の含有量も $0.4\ \text{atm.}\%$ と低い。A I N 層中の水分のコンタミネーションも、A r の取り込みも抑制され、結晶品質の良い窒化物層が得られることがわかる。
- [0040] 図 4 は、実施例の窒化物層の特性と膜組成を、参考例とともに示す図である。実施例 1 ~ 4 と参考例 1 は、H i P I M S により P I 基材上に A I N 層を形成し、膜組成と X 線ロックン グカーブの半値全幅を測定したものである。実施例 5 は、H i P I M S により P I 基材上に G a N 層を形成し、膜組成

とX線ロックングカーブの半値全幅を測定したものである。このうち、実施例1～5では、H i P I M Sによる成膜に先立って脱ガス処理が行われているが、参考例1では、脱ガス処理は行われていない。

[0041] 参考例2は、R FマグネトロンスパッタリングによりP I基材上にA I N層を形成し、膜組成とX線ロックングカーブの半値全幅を測定したものである。参考例3は、D CマグネトロンスパッタリングによりP I基材上にA I N層を形成し、膜組成とX線ロックングカーブの半値全幅を測定したものである。参考例4は、D CマグネトロンスパッタリングによりP I基材上にG a N層を形成し、膜組成とX線ロックングカーブの半値全幅を測定したものである。参考例2～4のいずれも、脱ガス処理は行われていない。

[0042] 実施例1～5、及び参考例1～4をとおして、窒化物層（A I N層、またはG a N層）と用いられている金属層の膜厚は、F I B－T E M（Focused Ion Beam Transmission Electron Microscope：収束イオンビーム透過電子顕微鏡）にて断面から観察して測定する。X線ロックングカーブは、粉末X線回折装置（リガク社製の「R I N T－2 0 0 0」）を用いて、以下の測定条件でX線ロックングカーブ測定を行う。その後、半値全幅を求める。

[0043] <測定条件>

光源：C u－K α 線（波長：0. 1 5 4 1 8 n m）

測定モード： θ スキャン

2 θ 位置：X線回折測定により、A I N（2 0 0）面ピークが現れる2 θ 角度をサンプルごとに設定

測定範囲：0° ～2 θ 位置設定角度まで

測定間隔：0. 1°

発散スリット：1. 0 0 m m

発散縦制限スリット：1 0 m m

露光時間：3 秒。

実施例 1

[0044] 厚さ5 0 μ mのP I基材（東レ・デュポン株式会社製の「2 0 0 E N」）

を真空スパッタ装置に設置し、到達真空度が 3×10^{-5} Paとなるように十分に真空排気して、脱ガス処理を行った。その後、真空雰囲気下（0.6 Pa以下）で、ArとN₂を、流量比Ar : N₂ = 83 : 17で導入し、Alターゲットを用いて、HiPIMS法で厚さ0.5 μmのAlN層を形成した。HiPIMSでの平均電力は0.5 kW、ピーク電力は52 kW、周波数1000 Hz、パルス時間は20マイクロ秒である。AlN層の下に下地金属層は用いていない。

- [0045] 実施例1のX線ロックングカーブの半値全幅は6.5°と狭く、良好な結晶配向性を示している。AlN層のAlの組成は50.8 atm.%、窒素の組成は48.8 atm.%で、化学両論的組成に近い。Hの含有量は0.4 atm.%と低い。OとArは、観察されていない。Ar組成のカッコ内の数字「0.01」は、装置検出下限程度であるため、参考値として記載した。

実施例 2

- [0046] PI基材上にAlN層を成膜する前に、Arを導入した真空雰囲気下（0.2 Pa）でMoターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタリング（DC電力は0.4 kW）により、厚さ100 nmのMo層を形成した。これ以外は実施例1と同じ条件であり、PI基材上のMo層の上に、HiPIMSにより、厚さ0.5 μmのAlN層を形成した。

- [0047] 実施例2のX線ロックングカーブの半値全幅は7.0°と狭く、良好な結晶配向性を示している。AlN層のAlの組成は49.5 atm.%、窒素の組成は50.2 atm.%で、化学両論的組成に近い。Hの含有量は0.3 atm.%と低い。OとArは、観察されていない。

実施例 3

- [0048] PI基材上にAlN層を成膜する前に、Arを導入した真空雰囲気下（0.2 Pa）でTiターゲットを用いて、DCマグネトロンスパッタリング（DC電力は0.4 kW）により、厚さ100 nmのTi層を形成した。これ以外は実施例1と同じ条件であり、PI基材上のTi層の上に、HiPIMSにより、厚さ0.5 μmのAlN層を形成した。

[0049] 実施例3のX線ロックンクカーブの半値全幅は4.0°と狭く、良好な結晶配向性を示している。AlN層のAlの組成は49.1atm.%、窒素の組成は50.6atm.%で、化学両論的組成に近い。Hの含有量は、Mo層を挿入した実施例2と同様に、0.3atm.%と低い。OとArは観察されていない。

実施例 4

[0050] AlN層の膜厚を1μmとしたことを除いて、実施例1と同様の条件で、PI基材上にAl層を形成した。AlN層の下層に下地金属層は挿入されていない。

[0051] 実施例4のX線ロックンクカーブの半値全幅は6.0°である。AlN層の厚さを実施例1よりも厚くしたことで、実施例1よりも結晶配向性が向上している。AlN層のAlの組成は50.1atm.%、窒素の組成は49.5atm.%で、化学両論的組成に近い。Hの含有量は実施例1と同様に、0.4atm.%である。OとArは観察されていない。

実施例 5

[0052] Arを導入せず、N₂のみを流量比Ar:N₂=0:100で導入し、GaNターゲットを用いて、HiPIMS法でGaN層を形成した。HiPIMSでの平均電力は0.2kW、ピーク電力は88kW、周波数は200Hz、パルス幅は30マイクロ秒である。これ以外は実施例1と同様の条件で、PI基板上にGaN層を形成した。GaN層の下層に下地金属層は挿入されていない。

[0053] 実施例5のX線ロックンクカーブの半値全幅は7.6°と狭く、良好な結晶配向性を示している。GaN層のGaの組成は49.9atm.%、窒素の組成は49.6atm.%で化学両相的組成に近い。Hの含有量は0.5atm.%である。Oは観察されておらず、Arは使用していないため観察されていない。

[0054] [参考例1]

AlN層の成膜前の脱ガス処理の到達真空度を 5×10^{-4} Paとしたこと

を除いて、実施例 1 と同じ条件で P I 基材上に A I N 層を形成した。脱ガス処理の到達真空度は、実施例 1 と比較して一桁高い。

[0055] 参考例 1 の X 線ロックングカーブの半値全幅は 29.0° と広く、A I N 層で満足 of いく結晶配向性が得られていない。A I N 層の A I の組成は $48.5 \text{ atm. \%}$ 、窒素の組成は $49.3 \text{ atm. \%}$ であり、実施例 1 ～ 4 と比較して、化学両論的組成からのずれが大きい。H の組成は $2.2 \text{ atm. \%}$ に増えている。H の組成の増大の原因は、脱ガス処理の真空度が不十分でチャンバー内に水分が残っていたためと考えられる。一方、O と A r は、実施例 1 ～ 4 と同様に観察されていない。

[0056] [参考例 2]

スパッタリング電源を R F 電源とし、R F マグネトロンスパッタリング法 (R F 電力 0.5 kW) を用いることを除いて、実施例 1 と同じ条件で P I 基材上に A I N 層を形成した。

[0057] 参考例 2 の X 線ロックングカーブの半値全幅は 24.4° と広く、A I N 層で満足 of いく結晶配向性が得られていない。A I N 層の A I の組成は $50.2 \text{ atm. \%}$ 、窒素の組成は $49.1 \text{ atm. \%}$ と、化学両論的組成に近い。H の含有量は、 $0.6 \text{ atm. \%}$ に増えている。O は観察されておらず、A I N 層中に $0.1 \text{ atom. \%}$ の A r が含まれている。

[0058] [参考例 3]

スパッタリング電源を D C 電源とし、D C マグネトロンスパッタリング法 (D C 電力 0.5 kW) を用いることを除いて、実施例 1 と同じ条件で P I 基材上に A I N 層を形成した。

[0059] 参考例 3 の X 線ロックングカーブの半値全幅は 27.8° と広く、A I N 層で満足 of いく結晶配向性が得られていない。A I N 層の A I の組成は $47.4 \text{ atm. \%}$ 、窒素の組成は $45.5 \text{ atm. \%}$ であり、実施例 1 ～ 4 と比較して、化学両論的組成からのずれが大きい。H の含有量は $4.2 \text{ atm. \%}$ と非常に多い。さらに、A I N 層中に、O と A r も含まれている。

[0060] 実施例 1 ～ 4 と参考例 1 ～ 3 の結果から、高分子基材の上に、H i P I M

S法で窒化物層を形成することで、その膜厚にかかわらず、X線ロックングカーブの半値全幅を 8° 以下、より好ましくは、 7° 以下にすることができる。この結果は、図2の特性を裏付けている。

[0061] [参考例4]

スパッタリング電源をDC電源とし、DCマグネトロンスパッタリング法（DC電力0.2kW）を用いることを除いて、実施例5と同じ条件でPI基板上にGaN層を形成した。

[0062] 参考例4のX線ロックングカーブの半値全幅は 29.8° と広く、GaN層で満足のいく結晶配向性が得られていない。GaN層のGaの組成は47.7atm.%、窒素の組成は47.6atm.%であり、化学両論的組成に近いが、Hの含有量は3.2atm.%と非常に多い。さらに、GaN層中に、Oが含まれている。

[0063] 実施例1～5と参考例1～4の結果から、高分子基材の上に、HiPIMS法で窒化物層を形成することで、その膜厚にかかわらず、X線ロックングカーブの半値全幅を 8° 以下、より好ましくは、 7° 以下にすることができる。この結果は、図2の特性を裏付けている。

[0064] 実施例1～5と参考例1～4の結果から、高分子基材の上に、HiPIMS法で窒化物層を形成することで、化学両論的組成に近い組成で窒化物層が形成され、かつ、H、O、Arといった不純物原子によるコンタミネーションが抑制されている。この結果は、図3の膜組成を裏付けている。

[0065] 図2、及び図3を参照すると、HiPIMSで形成されたAlN層は、膜中のAr量が小さく、かつ、X線ロックングカーブの半値全幅が小さい。ここから、膜中のAr量が小さいことで、結晶配向性が向上するという推測があり得る。

[0066] 一方で、DCマグネトロンスパッタリングとRFマグネトロンスパッタリングによる成膜結果をみると、RFマグネトロンスパッタリングのほうが、Ar量がやや多いにも関わらず、X線ロックングカーブの半値全幅はDCスパッタリングよりも小さい。この結果をみると、膜中のAr量と結晶配向性

とは、必ずしも相関しないという反対の推測もあり得る。

- [0067] DCマグネトロンスパッタリングでは、膜中のA_r量が少ないが、X線ロッキングカーブがブロードである。これは、成膜チャンバー内の真空度が不十分で、残留ガスの影響により結晶配向性が乱れるためと考えられる。窒化物膜がA_r、H、Oが反応する、あるいは、ウルツ鉱型の結晶の中にH、O、A_rが閉じ込められて結晶が歪む、などが考えられる。
- [0068] 図2と図3から、膜中のA_r量と結晶配向性の相関は導かれないが、HiPIMSにより少なくともHとOの量を低減することで、結晶配向性がよくなるとの結論が導かれる。
- [0069] 図3、及び図4から、高分子基材の上にHiPIMS法により形成されたウルツ鉱型の窒化物層において、酸素原子の存在原子量は2.5 atm.%以下であり、水素原子の存在原子量は2.0 atm.%以下である。X線ロッキングカーブの半値全幅は8°以下である。
- [0070] 窒化物層の少なくとも一方の面に、金属層を配置し得る。積層方向で窒化物層の下層に金属層を挿入したときは、X線ロッキングカーブの半値残幅が低減され、結晶配向性が改善される。
- [0071] 高分子基材上に、HiPIMS法により窒化物層を形成する前に、真空チャンバーで脱ガス処理を行うことで、結晶配向性が向上する。
- [0072] 実施形態の窒化物積層体は、圧電素子、高周波ノイズフィルタ、濃度センサ、紫外線センサ、超音波でタイス、発光素子などへの適用が可能である。
- [0073] この出願は、2020年3月19日に日本国特許庁に出願された特許出願第2020-049416号、及び、2021年2月12日に日本国特許庁に出願された特許出願第2021-20426号を優先権の基礎とし、その全内容を参照により含むものである。

符号の説明

- [0074] 10A～10D 窒化物積層体
- 11 高分子基材
- 12 金属層

1 3 窒化物層

1 4 金属層

先行技術文献

特許文献

[0075] 特許文献1：特開平03－104308号公報

特許文献2：特開2008－211095号公報

特許文献3：特開平07－316809号公報

非特許文献

[0076] 非特許文献1：K.A. Aissa et al., "AlN films deposited by dc magnetron sputtering and high power impulse magnetron sputtering for SAW application", Journal of Physics D applied Physics 48(14):145307, March 2015

請求の範囲

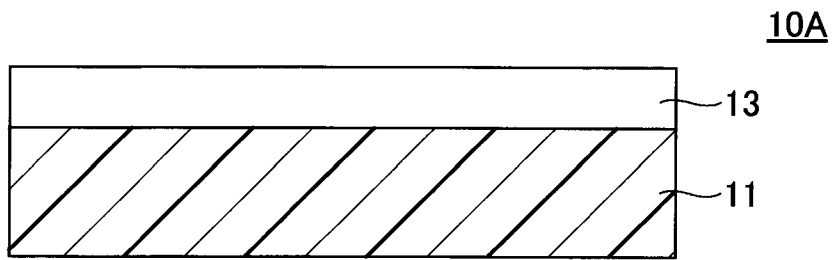
- [請求項1] 高分子基材と、前記高分子基材の少なくとも一方の面に形成された窒化物層とを備える窒化物積層体であって、
- 前記窒化物層は、ウルツ鉱型結晶構造を有する窒化物層であり、
- 前記窒化物層に含まれる酸素原子の存在原子量は2.5 atm.%以下であり、水素原子の存在原子量は2.0 atm.%以下であり、
- X線ロッキングカーブの半値全幅は 8° 以下である、
- 窒化物積層体。
- [請求項2] 前記窒化物層は、窒化アルミニウム、窒化ガリウム、窒化インジウム、またはこれらの化合物から選択されることを特徴とする請求項1に記載の窒化物積層体。
- [請求項3] 前記窒化物層は窒化アルミニウムを主成分とする、
- 請求項1または2に記載の窒化物積層体。
- [請求項4] 前記高分子基材は、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリカーボネート（PC）、アクリル系樹脂、シクロオレフィン系ポリマー、及びポリイミド（PI）から選択される材料で形成されている、
- 請求項1～3のいずれか1項に記載の窒化物積層体。
- [請求項5] 前記窒化物層の厚さは10 nm以上、10 μ m以下である、
- 請求項1～4のいずれか1項に記載の窒化物積層体。
- [請求項6] 前記窒化物層の少なくとも一方の面に設けられた金属層、
- をさらに有する、請求項1～5のいずれか1項に記載の窒化物積層体。
- [請求項7] 前記金属層は、モリブデン（Mo）、タングステン（W）、リチウム（Li）、タンタル（Ta）、ニオブ（Nb）、これらの積層を含む体心立方構造の金属、または、チタン（Ti）、ハフニウム（Hf）、ルテニウム（Ru）、ジルコニウム（Zr）、コバルト（Co）、これらの積層を含む六方細密充填構造の金属である、

請求項 6 に記載の窒化物積層体。

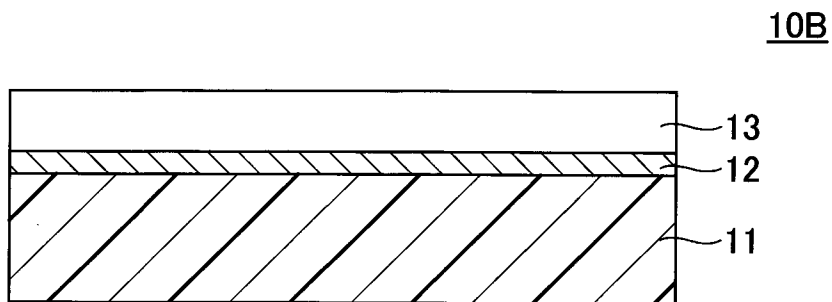
[請求項8] 高分子基材上に、高出力インパルスマグネトロンスパッタリング法により、基材温度 150℃以下で、窒化物層を形成する、窒化物積層体の製造方法。

[請求項9] 前記窒化物層の成膜に先立って、真空チャンバーの脱ガス処理を行う、請求項 8 に記載の窒化物積層体の製造方法。

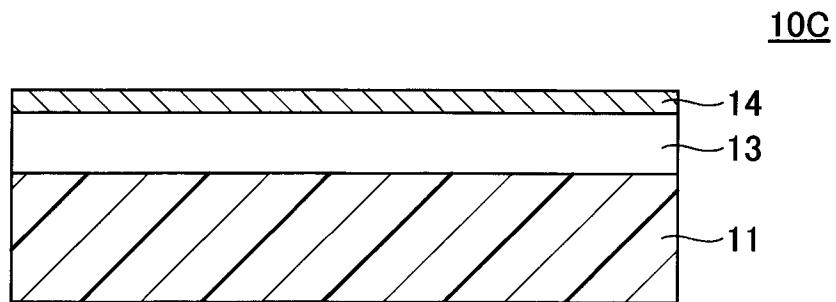
[図1A]



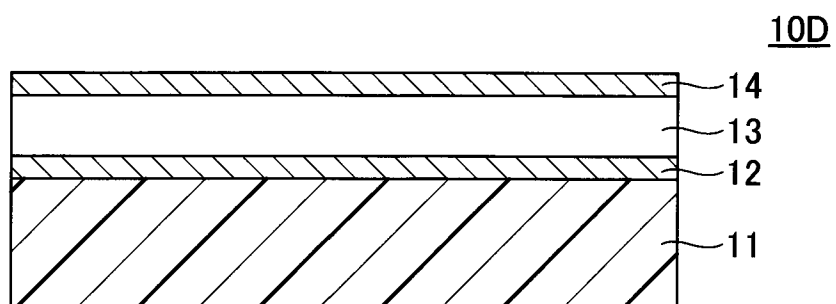
[図1B]



[図1C]

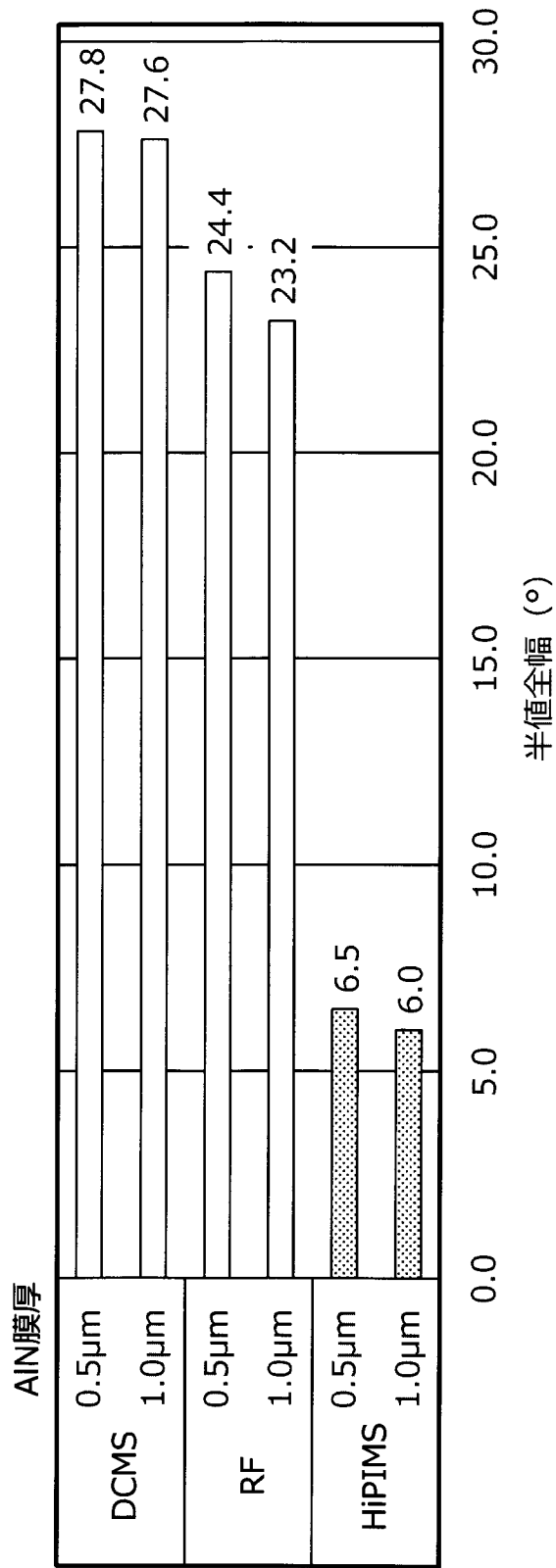


[図1D]

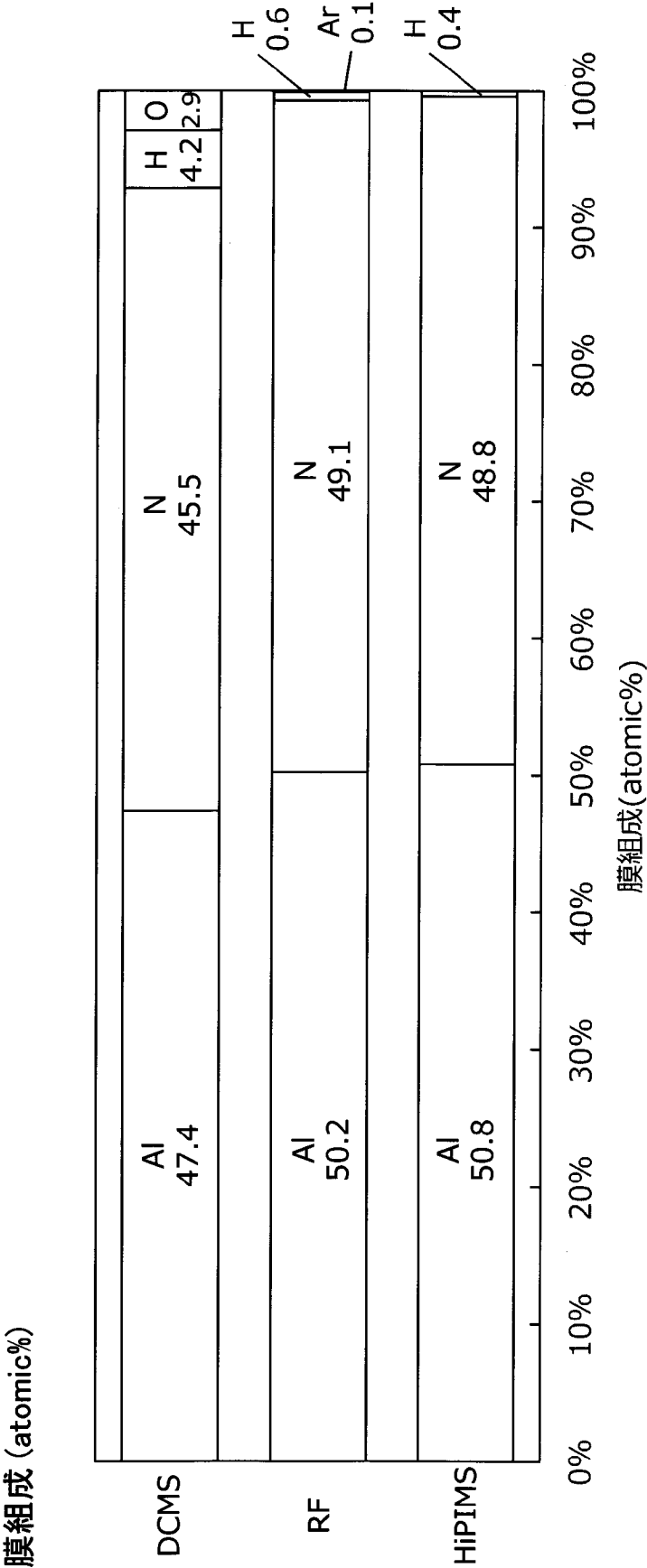


[図2]

c軸配向性
(002)ロッキングカーブ



[図3]



[図4]

実施例/ 参考例	構造					配向性 X線ロッキング カーブ 半値全幅 (°)	組成分析 (atomic%)					
	電源	窒化物層	窒化物層 膜厚	脱ガス 処理	下地 金属層		Al	Ga	N	H	O	Ar
実施例1	HiPIMS	AlN	0.5 μm	あり	なし	6.5	50.8	—	48.8	0.4	—	0.0 (0.01)
実施例2	HiPIMS	AlN	0.5 μm	あり	Mo 100nm	7.0	49.5	—	50.2	0.3	—	0.0 (0.01)
実施例3	HiPIMS	AlN	0.5 μm	あり	Ti 100nm	4.0	49.1	—	50.6	0.3	—	0.0 (0.02)
実施例4	HiPIMS	AlN	1 μm	あり	なし	6.0	50.1	—	49.5	0.4	—	0.0 (0.01)
実施例5	HiPIMS	GaN	0.5 μm	あり	なし	7.6	—	49.9	49.6	0.5	—	0.0
参考例1	HiPIMS	AlN	0.5 μm	なし	なし	29.0	48.5	—	49.3	2.2	—	0.0 (0.01)
参考例2	RF	AlN	0.5 μm	あり	なし	24.4	50.2	—	49.1	0.6	—	0.1
参考例3	DCMS	AlN	0.5 μm	あり	なし	27.8	47.4	—	45.5	4.2	2.9	0.0 (0.02)
参考例4	DCMS	GaN	0.5 μm	あり	なし	29.8	—	47.7	47.6	3.2	1.5	0.0

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/007800

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C23C14/06(2006.01)i, C23C14/20(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i, C23C14/35(2006.01)i, C30B23/08(2006.01)i, C30B25/18(2006.01)i, C30B29/38(2006.01)i, H01L21/203(2006.01)i, H01L41/187(2006.01)i, H01L41/316(2013.01)i
FI: C23C14/06 A, C23C14/06 N, C23C14/34 Z, C23C14/20 A, C30B25/18, C30B29/38 C, H01L41/187, H01L41/316, C23C14/35, C30B29/38 D, C30B29/38 Z, C30B23/08 Z, H01L21/203 S

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)

Int. Cl. C23C14/06, C23C14/20, C23C14/34, C23C14/35, C30B23/08, C30B25/18, C30B29/38, H01L21/203, H01L41/187, H01L41/316

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 1971-2021
Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

JSTPlus/JMEDP Ius/JST7580 (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2018/180340 A1 (NITTO DENKO CORP.) 04 October	1-7
Y	2018, paragraphs [0014]-[0030], fig. 1	8, 9
Y	JP 2017-075090 A (SCHOTT AG) 20 April 2017, paragraphs [0013], [0046]-[0052]	8, 9
Y	AIT, Aissa K. et al. Comparison of the structural properties and residual stress of AIN films deposited by dc magnetron s, Thin Solid Films, 2014, 530, pp. 264-267, fig. 1, 2, table 1	8, 9

☐ 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
20.04.2021

Date of mailing of the international search report
27.04.2021

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/007800

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
WO 2018/180340 A1	04.10.2018	EP 3605627 A1 paragraph [0013]- [0030], fig. 1 CN 110462860 A KR 10-2019-0128059 A TW 201843106 A	
JP 2017-075090 A	20.04.2017	US 2017/0096365 A1 paragraph [0016], [0048]-[0053] DE 102015116644 A FR 3041955 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C23C 14/06(2006.01)i; C23C 14/20(2006.01)i; C23C 14/34(2006.01)i; C23C 14/35(2006.01)i; C30B 23/08(2006.01)i; C30B 25/18(2006.01)i; C30B 29/38(2006.01)i; H01L 21/203(2006.01)i; H01L 41/187(2006.01)i; H01L 41/316(2013.01)i FI: C23C14/06 A; C23C14/06 N; C23C14/34 Z; C23C14/20 A; C30B25/18; C30B29/38 C; H01L41/187; H01L41/316; C23C14/35; C30B29/38 D; C30B29/38 Z; C30B23/08 Z; H01L21/203 S																	
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）） C23C14/06; C23C14/20; C23C14/34; C23C14/35; C30B23/08; C30B25/18; C30B29/38; H01L21/203; H01L41/187; H01L41/316 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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table> 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） JSTPlus/JMEDPlus/JST7580 (JDreamIII)			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年							
日本国実用新案公報	1922-1996年																
日本国公開実用新案公報	1971-2021年																
日本国実用新案登録公報	1996-2021年																
日本国登録実用新案公報	1994-2021年																
C. 関連すると認められる文献 <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WO 2018/180340 A1（日東電工株式会社）04.10.2018（2018-10-04） [0014]-[0030], 図1</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>8, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2017-075090 A（ショット アクチエンゲゼルシャフト）20.04.2017（2017-04-20） [0013], [0046]-[0052]</td> <td>8, 9</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>AIT Aissa K. et al., Comparison of the structural properties and residual stress of AlN films deposited by dc magnetron s, Thin Solid Films, 2014, 530, p.264-267 Fig.1-2, Table 1</td> <td>8, 9</td> </tr> </tbody> </table>			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	WO 2018/180340 A1（日東電工株式会社）04.10.2018（2018-10-04） [0014]-[0030], 図1	1-7	Y		8, 9	Y	JP 2017-075090 A（ショット アクチエンゲゼルシャフト）20.04.2017（2017-04-20） [0013], [0046]-[0052]	8, 9	Y	AIT Aissa K. et al., Comparison of the structural properties and residual stress of AlN films deposited by dc magnetron s, Thin Solid Films, 2014, 530, p.264-267 Fig.1-2, Table 1	8, 9
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	WO 2018/180340 A1（日東電工株式会社）04.10.2018（2018-10-04） [0014]-[0030], 図1	1-7															
Y		8, 9															
Y	JP 2017-075090 A（ショット アクチエンゲゼルシャフト）20.04.2017（2017-04-20） [0013], [0046]-[0052]	8, 9															
Y	AIT Aissa K. et al., Comparison of the structural properties and residual stress of AlN films deposited by dc magnetron s, Thin Solid Films, 2014, 530, p.264-267 Fig.1-2, Table 1	8, 9															
☐ 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、一般的な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 20.04.2021		国際調査報告の発送日 27.04.2021															
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） ▲高▼橋 真由 4G 4490 電話番号 03-3581-1101 内線 3416															

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/JP2021/007800

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2018/180340	A1	04.10.2018	EP	3605627	A1	
				[0013]-[0030], 図1			
				CN	110462860	A	
				KR	10-2019-0128059	A	
				TW	201843106	A	
JP	2017-075090	A	20.04.2017	US	2017/0096365	A1	
				[0016], [0048]-[0053]			
				DE	102015116644	A	
				FR	3041955	A	