(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7401308号
(P7401308)

(45)発行日　令和5年12月19日(2023.12.19)

(24)登録日　令和5年12月11日(2023.12.11)

(51)国際特許分類		FI		
C04B 41/87 (2006.01)		C04B	41/87	E
C03C 17/245 (2006.01)		C03C	17/245	Z
G09F 9/30 (2006.01)		C03C	17/245	A
H04M 1/02 (2006.01)		G09F	9/30	310
		H04M	1/02	C

請求項の数　16　（全14頁）

(21)出願番号　特願2019-568049(P2019-568049)
(86)(22)出願日　平成30年6月22日(2018.6.22)
(65)公表番号　特表2020-525378(P2020-525378A)
(43)公表日　令和2年8月27日(2020.8.27)
(86)国際出願番号　PCT/US2018/039090
(87)国際公開番号　WO2018/237318
(87)国際公開日　平成30年12月27日(2018.12.27)
審査請求日　令和3年6月16日(2021.6.16)
(31)優先権主張番号　62/524,105
(32)優先日　平成29年6月23日(2017.6.23)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　505307471
インテグリス・インコーポレーテッド
アメリカ合衆国、マサチユーセツツ・０１８２１－４６００、ビレリカ、コンコード・ロード・１２９
(73)特許権者　511300927
ユニヴァーシティ オブ フロリダ リサーチ ファウンデーション，インコーポレーテッド
UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INC.
アメリカ合衆国、フロリダ州 32641、 ゲインズヴィル、 グリンター ホール 223

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　セラミック材料に圧縮応力を印加するための膜

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

基板に圧縮応力を与える方法であって、

堆積温度（T_d）でセラミック基板に膜を堆積して素子を形成すること、ここで前記T_dにおける前記膜と前記セラミック基板の熱膨張係数（ＣＴＥ）差が１．０×１０$^{-6}$／Ｋ以上で、かつ、屈折率差が０．１０より大であり、

前記T_dと１００℃以上の差がある変更後温度（T_c）となるように前記T_dから温度を下げるまたは上げることで前記膜を変質すること、ここで変質条件は、変質膜の厚さの少なくとも一部において、（ｉ）１０ｍｏｌ％以上の酸素含有量の増加、１０ｍｏｌ％以上の窒素含有量の減少、１０ｍｏｌ％以上の炭素含有量の減少のうちの少なくとも１つが存在する組成の変化、（ｉｉ）ある結晶相から異なる結晶相への相変態、および、（ｉｉｉ）２０％以上の平均粒径の増大を伴う微細構造の変化、のうちの少なくとも１つが起こり、前記T_cにおける前記変質膜と前記セラミック基板の前記屈折率差の絶対値が０．１０以下（屈折率差≦｜０．１０｜）を満たすものであり、および

前記素子の温度を前記T_cから室温まで下げること

を含むことを特徴とする方法。

【請求項２】

前記基板はサファイアを含み、前記変質の前の前記膜はＡｌＯＮ、ＡｌＮまたはＳｉＯＮを含む、請求項１に記載の方法。

【請求項３】

前記変質は、炭素含有ガス、酸素含有ガスまたは窒素含有ガスのうちの１またはそれ以上を流すことを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記素子は光学的に透明である、請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記基板は、シリカ系ガラス、サファイア、アルミナまたはスピネルを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記変質膜の前記一部は圧縮応力下にあり、前記基板は引張応力下にある、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記素子は、携帯電話のディスプレイスクリーンを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記変質膜の前記一部は、１０％～８０％である、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記変質の後の前記膜と前記セラミック基板の前記屈折率差の絶対値は、０．０５以下である、請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
前記変質の後の前記膜の圧縮応力は、１ＭＰａ～１０ＧＰａである、請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
前記変質の後の前記膜は、アルミニウムを１０％以上含む、請求項１に記載の方法。
【請求項１２】
携帯電話であって、
アンテナに接続され、トランシーバと、ＲＦ周波数アップコンバータと、ＲＦ周波数ダウンコンバータとを含み、デジタル／アナログコンバータ（ＤＡＣ）およびアナログ／デジタルコンバータ（ＡＤＣ）を介して少なくとも１つのプロセッサに接続された無線周波数（ＲＦ）部を備え、
前記携帯電話の透明ディスプレイスクリーンは、下層の透明なセラミック基板とは組成および相のうちの少なくとも１つが異なる材料をその厚さの少なくとも一部に含む透明な膜を含み、
前記膜と前記セラミック基板の屈折率差の絶対値が０．１０以下であり、
前記セラミック基板は、厚さが１００μｍ～３ｍｍの範囲の単結晶サファイア基板を含み、
前記膜の前記一部は、αアルミナまたはＡｌＯＮ多結晶相を含み、
前記膜の圧縮応力は、１ＭＰａ～１０ＧＰａである、
ことを特徴とする携帯電話。
【請求項１３】
携帯電話であって、
アンテナに接続され、トランシーバと、ＲＦ周波数アップコンバータと、ＲＦ周波数ダウンコンバータとを含み、デジタル／アナログコンバータ（ＤＡＣ）およびアナログ／デジタルコンバータ（ＡＤＣ）を介して少なくとも１つのプロセッサに接続された無線周波数（ＲＦ）部を備え、
前記携帯電話の透明ディスプレイスクリーンは、下層の透明なセラミック基板とは組成および相のうちの少なくとも１つが異なる材料をその厚さの少なくとも一部に含む透明な膜を含み、
前記膜と前記セラミック基板の屈折率差の絶対値が０．１０以下であり、
前記セラミック基板はサファイアであり、
前記膜は、アルミニウムを１０％以上含む、
ことを特徴とする携帯電話。

【請求項１４】
前記膜と前記セラミック基板の前記屈折率差の絶対値が０．０５以下である、請求項１２又は１３に記載の携帯電話。
【請求項１５】
前記膜の前記一部は圧縮応力下にあり、前記セラミック基板は引張応力下にある、請求項１２又は１３に記載の携帯電話。
【請求項１６】
透明ディスプレイスクリーンを形成するための方法であって、
堆積温度（T_d）でセラミック基板に膜を堆積して素子を形成すること、ここで前記T_dにおける前記膜と前記セラミック基板の熱膨張係数（ＣＴＥ）差が$1.0\times10^{-6}/K$以上で、かつ、屈折率差が０．１０より大であり、
前記T_dと１００℃以上の差がある変更後温度（T_c）となるように前記T_dから温度を下げるまたは上げることで前記膜を変質すること、ここで変質条件は、変質膜の厚さの少なくとも一部において、（ｉ）１０ｍｏｌ％以上の酸素含有量の増加、１０ｍｏｌ％以上の窒素含有量の減少、１０ｍｏｌ％以上の炭素含有量の減少のうちの少なくとも１つが存在する組成の変化、（ｉｉ）ある結晶相から異なる結晶相への相変態、および、（ｉｉｉ）２０％以上の平均粒径の増大を伴う微細構造の変化、のうちの少なくとも１つが起こり、前記T_cにおける前記変質膜と前記セラミック基板の前記屈折率差の絶対値が０．１０以下（$屈折率差 \leqq |0.10|$）を満たすものであり、および
前記素子の温度を前記T_cから室温まで下げることにより、前記変質後の前記膜と前記セラミック基板とを含む透明ディスプレイスクリーンを形成すること、
を含み、前記変質膜の前記一部は圧縮応力下にある、
ことを特徴とする方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本開示の実施形態は、セラミック基板に設けられ、クラック防止を含む、セラミック基板を機械的に強化する膜に関する。
【背景技術】
【０００２】
サファイアガラス、シリカ系ガラスおよび関連物質等のセラミック材料は、通常、耐スクラッチ性を有するが、表面のクラック伝播により大きく破損することがある。このようなセラミック材料は、数多くの用途で広く用いられており、そのうちの特定の用途の１つとしてスマートフォンのスクリーンがある。一般に、セラミック材料の表面に圧縮応力を誘発することで、セラミック材料における表面の傷の伝播とクラック発生傾向を低減できることが知られている。また、表面に膜を形成することにより材料の表面に応力を導入できることも一般的に知られている。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００３】
基板上の膜堆積プロセス中には２種類の応力が観察される。すなわち、（１）微細構造欠陥、不純物および欠陥進展に起因する固有の成長応力と、（２）堆積当初の膜の熱膨張係数（ＣＴＥ）（α_f）と基板のＣＴＥ（α_s）の差（ＣＴＥは、ギリシャ記号で表記する場合、通常αで表される）に起因する熱応力である。膜を高温で堆積した後に室温まで冷却すると、堆積膜の材料のＣＴＥが基板のＣＴＥより小さい場合（即ち、ＣＴＥの差が負、または、$(\alpha_f-\alpha_s)<0$である場合）、室温まで冷却する際に膜に圧縮応力が発生する。この方法は膜表面に圧縮応力を与えるが、この方法は光学透過の用途には適さない場合がある。堆積膜と基板の屈折率差が、光透過性が用途では弊害となる光学干渉効果を生じる可能性があるからである。
【０００４】

本開示の本質と要点を以下に簡潔に要約する。特許請求の範囲または意味の解釈や限定には使用されないとの理解に基づき以下に記載する。

【課題を解決するための手段】

【０００５】

本開示の実施形態は、セラミック基板の屈折率（以下、n_s）と略一致する屈折率（n_{film}）を有する膜をセラミック基板に形成することにより、セラミック基板に圧縮応力を発生させる方法を含む。本明細書で定義される略一致する屈折率とは、n_{film}とn_sの差が０．１０以下である（$|(n_{film})-(n_s)| \leqq 0.10$）ことを言う。例えば、$n_s$が１．７７の場合、$n_{film}$は１．６７～１．８７である。更に、本開示の膜は、通常、３００Ｋｇ／ｍｍ^2～１０，０００Ｋｇ／ｍｍ^{2}のビッカース硬度値、５００～１０，０００のヌープ硬度値、または、６．０を超えるモース硬度値を有する。

【０００６】

堆積温度（T_d）でセラミック基板に膜を堆積し、素子を形成する。この膜のＣＴＥは、セラミック基板のＣＴＥと１．０×１０$^{-6}$／Ｋ以上（$|(\alpha_f-\alpha_s)| > 1.0\times10^{-6}$／Ｋ）の差があり（低いまたは高い）、屈折率は$|(n_{film})-(n_s)| > 0.10$である。膜変質ステップは、$T_d$より１００℃以上低い変更後温度（$T_c$）となるように$T_d$から温度を下げること、または、$T_d$より１００℃以上高い$T_c$となるように$T_d$から温度を上げることを含む。膜変質条件は、膜の厚さの少なくとも一部において、組成、相および／または微細構造のうちの少なくとも１つの特性に変化がおこり、$|(n_{film})-(n_s)| \leqq 0.10$を満たし、いくつかの実施形態では$|(n_{film})-(n_s)| < 0.05$を満たす変質膜となることである。その後、素子の温度をT_cから室温まで下げる。

【０００７】

堆積膜および変質膜は、その組成に、$Al_xY_{(1-x)}O_aC_bN_c$（ｘは０～１、ａは０～２、ｂは０～１、かつ、ｃは０～２、Ｙは、Ｓｉ、Ｇａ、またはＴｉ、Ｃｕ、Ｖなどの遷移金属、またはＺｎなどの非遷移金属を含むことができる元素を示す。）で表される化合物を含むことができる。セラミック基板がサファイア（Al_2O_3）である特定の実施形態では、堆積膜はAlO_aN_bであり、ａおよびｂの値は、$|(n_{film})-(n_s)| > 0.10$を満たすとともに変質膜部分が$AlO_aN_b$となるように調整され、また、ａおよびｂの値は、変質の後において$|(n_{film})-(n_s)| \leqq 0.10$、例えば、$|(n_{film})-(n_s)| < 0.05$を満たすように調整される。基板が単結晶サファイアである場合、一実施形態では、変質膜部分は多結晶アルミナ（ｂ＝０．０およびａ＝１．５）である。

【０００８】

サファイア基板上のアルミナ膜の場合、アルミナ膜（$AlO_{1.5}$またはAl_2O_3）は、１０Ａ（オングストローム）～４０μｍなどの多結晶の粒径範囲のアルファ（α）相とすることもデルタ相とすることもできる。アルミナ膜は０．０１ＧＰａ～２ＧＰａの範囲の圧縮応力を有してもよく、一方のサファイア基板は膜の圧縮応力の１／１０以下の引張応力を有してもよい。変質膜部分のαアルミナの格子定数の少なくとも１つは、通常、Ｘ線回折を用いた方法などの適切な材料特性評価技術で測定した場合のアルミナの理想値（ａ＝４．７８５Ａ（オングストローム）、ｃ＝１２．９９１Ａ（オングストローム））よりも０．０１％以上小さくなる。

【０００９】

基板がサファイアである本開示の別の実施形態では、堆積膜はSiO_aN_bであり、ａおよびｂの値は、$|(n_{film})-(n_s)| > 0.10$を満たすとともに変質膜部分が$SO_aN_b$となるように調整され、また、ａおよびｂの値は、変質の後に$|(n_{film})-(n_s)| < 0.10$、例えば、$|(n_{film})-(n_s)| < 0.05$を満たすように変質ステップ中に調整される。室温での変質膜の圧縮応力は、０．００１ＧＰａ～１０ＧＰａの範囲とすることができ、一範囲としては０．０１ＧＰａ～２ＧＰａであり、例えば、０．１ＧＰａ～１ＧＰａであり、この変質は、基板が変質温度T_cに保たれた加熱チ

ャンバでの処理を含む。

【００１０】

膜の堆積中、膜には－１ＧＰａ～＋１ＧＰａ（負の応力値は圧縮応力を示し、正の応力値は引張応力を示す）まで固有の成長応力を獲得できる。この固有の成長応力は、膜変質と室温への冷却による更なる熱応力によって増加する。膜は、１００Ａ（オングストローム）から１００μｍまでの様々な厚さとすることができる。膜変質プロセスは、炭素含有ガス、酸素含有ガスまたは窒素含有ガスのうちの１またはそれ以上を流すことによって行うことができる。

【図面の簡単な説明】

【００１１】

【図１】図１は、例示的な一実施形態に係る、セラミック基板に圧縮応力を与える膜を有する素子を形成する方法の一例における工程を示すフローチャートである。

【図２】図２は、セラミック基板に圧縮応力を印加する膜をセラミック基板に有する本開示の素子の断面図を示す。

【図３】図３は、図２に示される素子を含むディスプレイスクリーンを有する携帯電話の一例であり、その主要な電子部品を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【００１２】

本発明の実施形態について、添付の図面を参照しながら説明する。全図面を通して、同様の符号は類似または同等の要素を示している。図面は縮尺通りに描かれているわけではなく、特定の特徴を単に説明するために提供されるものである。本開示の幾つかの態様を、例示した実施適用例を参照して以下に説明する。

【００１３】

数々の具体的詳細、関係性および方法は、本開示の要旨が十分に理解されるよう記載されていることを理解されたい。しかし当業者であれば、本発明の実施形態が１つ以上の具体的詳細を使用せずに、または他の方法を使用して実施されうることを容易に認識するであろう。また、周知の構造または動作は、要旨が不明瞭にならないようにその詳細を示していない。本発明の実施形態は、いくつかの行為が異なる順序でおよび／または他の行為もしくは事象と同時に生じうることから、例示される行為または事象の順序に限定されない。更に、例示された全ての行為または事象が、本開示による方法を実施するために必要とされるわけではない。

【００１４】

本開示の広範囲で示す数値的範囲およびパラメータは近似値であるが、具体例に記載される数値は可能な限り正確に報告している。しかし、いずれの数値もそれらの各試験測定値において見られる標準偏差から必然的に生じるある程度の誤差を本質的に包含する。更に、本明細書で開示される全ての範囲が、本明細書に組み込まれるいずれかおよび全ての部分範囲を含むものと理解される。例えば、「１０未満」という範囲は、最小値０と最大値１０の間（およびこれらを含む）のいずれかおよび全ての部分範囲、つまり、０以上の最小値と１０以下の最大値を有するいずれかおよび全ての部分範囲、例えば、１～５を含み得る。

【００１５】

本開示の一実施形態は、膜を用いてセラミック基板に圧縮応力を与える方法である。上述したように、本明細書で使用される「α_f」は堆積当初の膜のＣＴＥであり、「α_s」はセラミック基板のＣＴＥである。本方法は、α_fがセラミック基板のα_sよりも低くまたは高く、｜（n_{film}）－（n_s）｜＞０．１０を満たす組成を有する膜をT_dで堆積した後に、T_dから低温のT_cまで温度を下げる、または、高温のT_cまで温度を上げることを含んでもよい。堆積された膜の厚さの少なくとも一部は、上述したように、｜（n_{film}）－（n_s）｜≦０．１０で示される値、例えば、０～｜０．０５｜と略一致する屈折率を有するように変質される。堆積膜と基板との間のＣＴＥ不整合における差｜（$\alpha_f - \alpha_s$）｜は、1.0×10^{-6}／Ｋ～2×10^{-5}／Ｋの範囲であってもよく、また、２

．５×１０$^{-6}$／Ｋ～２×１０$^{-5}$／Ｋの範囲であってもよく、さらに、５．０×１０$^{-6}$／Ｋ～２×１０$^{-5}$／Ｋの範囲であってもよい。

【００１６】

変質は、膜の全体または一部分が変質する条件で行われ、堆積時の元の膜厚の５％～１００％、例えば、堆積時の元の膜厚の１０％～９０％が変質する。上述したように、変質膜部分は、膜組成、相および／または微細構造のうちの少なくとも１つの特性が変化しており、変質膜とセラミック基板のＴ$_c$における屈折率差が｜０．１０｜以下となっている。

【００１７】

変質膜部分の組成変化は、１０ｍｏｌ％以上の酸素含有量の増加、１０ｍｏｌ％以上の窒素含有量の減少、１０ｍｏｌ％以上の炭素含有量の減少のうちの少なくとも１つを含む。組成変化の例としては、堆積時の膜厚の全体または５％～９５％、例えば、１０％～８０％などの一部分における、ＡｌＮ膜からＡｌ$_2$Ｏ$_3$への変化、ＳｉＣＯＮ膜からＳｉＯ$_2$への変化、および、ＡｌＯ$_a$Ｎ$_b$膜からＡｌ$_2$Ｏ$_3$またはＡｌＯＮへの変化がある。相の変化に関しては、例えば、堆積時の膜は非晶質であるが、変質の後の膜が多結晶となる変化でもよいし、例えば、アルミナのガンマまたはデルタ相をアルファ相に変化させるなどのように異なる相への変化でもよい。微細構造の変化は、２０％以上の平均粒径の増大を含むことができる。例えば、変質膜部分の平均粒径は、１０Ａ（オングストローム）～４０μｍの範囲とすることができ、堆積膜の平均粒径よりも１０％以上、例えば、２０％～２０，０００％大きくてもよい。

【００１８】

その後、温度をＴ$_c$から室温まで下げる。本開示の方法の利点の１つは、変質膜部分において、｜（ｎ$_{film}$）－（ｎ$_s$）｜≦０．１０で表わされるようにセラミック基板と略一致する屈折率が得られる点である。別の利点は、Ｔ$_d$とは異なる温度のＴ$_c$で膜の変質を行うことで、大きな圧縮熱応力が得られる点である。

【００１９】

図１は、セラミック基板に圧縮応力を与える膜をセラミック基板に有する素子を形成する方法１００の一例における工程を示すフローチャートである。図２は、セラミック基板２１０に対し圧縮応力を図の矢印方向に印加する膜２２０をセラミック基板２１０上に有する本開示の素子２００の断面図を示す。

【００２０】

セラミック基板２１０は、光学的に透明であっても不透明であってもよい。本明細書では、光学的に透明な基板は、基板の厚さが５００μｍ以上である場合に、波長範囲３９０～７００ｎｍの光強度の可視光の４０％以上を通過させる材料として定義される。透明なセラミック基板の例としては、シリカ系ガラスなどのガラス、サファイア、アルミナ、スピネル（立方晶系ＭｇＡｌ$_2$Ｏ$_4$）、タンタル酸塩、ペロブスカイト、ＡｌＯＮフッ化物、酸化物、炭化物、窒化物およびダイヤモンドが挙げられる。堆積膜の例としては、－２００℃～２，５００℃の範囲、通常、１，０００℃～１，５００℃のＴ$_d$で堆積されたＡｌＮ、ＡｌＯＮ、ＡｌＳｉＯＮ、ＳｉＯＮ、ＳｉＣ、ＳｉＮまたはＳｉＡｌＯＣＮが挙げられる。セラミック基板２１０は、１００μｍから３００ｍｍまでの様々な厚さとすることができる。かかる材料の屈折率は、１．３から２．９まで変えることができる。上述したように、セラミック基板２１０は、モース硬度で６～１０、ビッカース硬度で５００Ｋｇ／ｍｍ^2～１００００Ｋｇ／ｍｍ^2、または、ヌープ硬度で５００～１００００の硬度を有してもよい。

【００２１】

ステップ１０１は、膜２２０のＣＴＥがセラミック基板のＣＴＥより低くまたは高くなるように、Ｔ$_d$でセラミック基板２１０上に膜を堆積して素子を形成することを含む。膜は、アルミニウムを１０％以上含むことができる。堆積時の膜は、セラミック基板とのＴ$_d$におけるＣＴＥ差｜（α$_f$－α$_s$）｜が最小１．０×１０$^{-6}$／Ｋから最大約２×１０$^{-5}$／Ｋまでであり、屈折率差｜（ｎ$_{film}$）－（ｎ$_s$）｜＞｜０．１０｜である。膜は、基板の少なくとも一表面、または、基板の全ての表面、例えば、上側および底部側などに

堆積させることができる。上述の膜は、１００Ａ（オングストローム）から１００μｍまでの様々な厚さとすることができ、例えば、１０００Ａ（オングストローム）～１００μｍ、または５０００Ａ（オングストローム）（０．５μｍ）～１００μｍなどである。

【００２２】

膜２２０は、物理的気相成長（ＰＶＤ）や化学気相成長（ＣＶＤ）などの多種多様な技術を用いて堆積させることができる。これらの技術では、堆積チャンバ内の真空度を１．０×10^{-10}ｔｏｒｒから１００ｔｏｒｒまで変えることができる。ＰＶＤ法の例としては、蒸発、スパッタリング、分子線エピタキシー（ＭＢＥ）、陰極アークが挙げられる。イオンビーム堆積を用いることもできる。ＣＶＤの例としては、減圧ＣＶＤ（ＬＰＣＶＤ）、プラズマ誘起ＣＶＤ（ＰＥＣＶＤ）を含む高圧ＣＶＤ、有機金属気相成長（ＭＯＣＶＤ）、ハライド気相成長（ＨＶＰＥ）、および、原子層堆積（ＡＬＤ）が挙げられる。堆積時の膜は、非晶質（無粒子）から粒径が１ｎｍから１０μｍまでの多結晶まで様々な粒径を有することができる。セラミック基板２１０の表面は、二乗平均平方根（ＲＭＳ）粗さが、通常、１Ａ（オングストローム）～１０μｍの範囲であり、例えば、１Ａ（オングストローム）～１０００Ａ（オングストローム）である。上述したように、堆積時の膜の圧縮応力または引張応力は、０００．１ＧｐａからＧＰａまでとすることができる。膜の硬度は、通常、６より大であるモース硬度、５００Ｋｇ／mm^2より大であるビッカース硬度、または、５００より大であるヌープ硬度でなければならない。

【００２３】

ステップ１０２は、T_dと１００℃以上の差があるT_cまで温度をT_dから下げるまたは上げることを含む膜の変質を含み、少なくとも膜２２０の一部において、組成、相および微細構造のうちの少なくとも１つの特性に変化が起こり、｜（n_{film}）－（n_s）｜＜０．１０を満たす変質膜となる膜変質条件で行われる。上述したように、組成の変化は、１０ｍｏｌ％以上の酸素含有量の増加、１０ｍｏｌ％以上の窒素含有量の減少、１０ｍｏｌ％以上の炭素含有量の減少のうちの少なくとも１つであり、微細構造の変化は、２０％以上の平均粒径の増大である。変質プロセスは、高速熱処理（ＲＴＰ）や、パルス波または連続波レーザによる熱処理などの過渡熱技術を用いて行うことができる。ＲＴＰ／レーザ熱処理の場合、１ピコ秒～１０分間、３００℃～２，０００℃の温度まで膜／基板を加熱できる。

【００２４】

ステップ１０３は、素子の温度をT_cから室温まで下げることを含む。この冷却プロセスは、素子を炉／反応器から取り出すか、０．１Ｋ／ｍｉｎ～１００Ｋ／ｍｉｎの範囲の速度で冷却することで制御できる。室温まで冷却した後の変質膜の表面は、光学表面形状測定装置で少なくとも１００μｍ×１００μｍの走査範囲を測定した場合の粗さ値が１Ａ（オングストローム）より大きくなっていてもよく、例えば、５Ａ（オングストローム）、１５Ａ（オングストローム）または２０Ａ（オングストローム）（２ｎｍ）から最大１０００Ａ（オングストローム）までであってもよい。このような粗い表面は、光散乱や強度低下につながる場合がある。そこで、冷却された表面を研磨し、光学表面形状測定装置で少なくとも１００μｍ×１００μｍの走査範囲を測定した場合の平均表面粗さを２ｎｍ未満、例えば、１ｎｍ未満や０．５ｎｍ未満などとしてもよい。

【００２５】

T_dは３００℃～３，０００℃の範囲とすることができ、典型的な範囲は８００℃～２，２００℃であり、例えば、９００℃や１，８００℃などである。一方、T_cは１００℃～２，５００℃とすることができ、典型的な範囲は５００℃～１５００℃である。膜は、サファイアまたはアルミナ基板に二軸圧縮応力を付与することができる。サファイアまたはアルミナ基板は、多結晶、非晶質または単結晶とすることができる。単結晶サファイアの場合、Ｃ面、Ｒ面またはＭ面から＋／－２０°で表面を切断してもよい。

【００２６】

堆積膜および変質膜部分の組成は、$Al_xY_{(1-x)}O_aC_bN_c$（ｘは０～１、ａは０～２、ｂは０～１、かつ、ｃは０～２、Ｙは、Ｓｉ、Ｇａ、またはＴｉ、Ｃｕ、Ｖなど

の遷移金属、または、非遷移金属とすることができるドーピング元素を示す。）であってもよい。基板がサファイア（Al_2O_3）である一実施形態では、堆積膜はAlO_aN_bであり、aおよびbの値は、｜（n_{film}）－（n_s）｜＞０．１０を満たすとともに変質膜部分がAlO_aN_bとなるように調整され、また、aおよびbの値は、変質の後に｜（n_{film}）－（n_s）｜≦０．１０、例えば、｜（n_{film}）－（n_s）｜＜０．０５を満たすように変質中に調整される。基板が単結晶サファイアである場合、一実施形態では、変質膜部分は多結晶アルミナ（ｂ＝０．０およびａ＝１．５）である。基板がサファイアである別の実施形態では、堆積膜はSiO_aN_bであり、aおよびbの値は、｜（n_{film}）－（n_s）｜＞０．１０を満たすとともに変質膜がSO_aN_bとなるように調整され、また、aおよびbの値は、変質の後に｜（n_{film}）－（n_s）｜≦０．１０、または、｜（n_{film}）－（n_s）｜＜０．０５を満たすように調整される。上述したように、室温での変質膜の圧縮応力は、０．００１ＧＰａ～１０ＧＰａの範囲とすることができ、典型的な範囲は０．０１ＧＰａ～２ＧＰａであり、例えば、０．１ＧＰａ～１ＧＰａの範囲である。

【００２７】

この降温を行う実施形態のT_cは、通常、T_dよりも１００℃以上低い。上述したように、膜材料の変質では、堆積時の膜厚の１０％～１００％の部分の膜の組成を変えることができる。変質は、熱窒化、浸炭、酸化またはこれら技術の組み合わせを用い、プロセスチャンバ内に酸素、窒素、炭素の気体種を供給するおよび／または元の堆積膜の表面に厚さ１０Ａ（オングストローム）～１μｍの固体炭素含有化合物の膜を堆積することによって行うことができる。酸素含有ガス、炭素含有ガスおよび窒素含有ガスの混合物もプロセスチャンバに流入させることができる。変質プロセスは、これらガスにより形成されるプラズマの生成に十分な電力のＲＦエネルギーによっても促進することができる。

【００２８】

堆積が完了すると、膜は、例えば、T_cまで冷却され、その厚さの少なくとも一部が、（例えば、プラズマ誘起による酸化、窒化、炭化、または、これらの組み合わせにより）、｜（n_{film}）－（n_s）｜＜０．１０を満たす異なる相または異なる材料組成へと変質される。変質膜部分の硬度は、ビッカース硬度値が５００Ｋｇ／mm^2～１００００Ｋｇ／mm^2またはヌープ硬度値が５００～１００００またはモース硬度が６．０～１０．０であり、基板の硬度の５０％以上である。

【００２９】

堆積時の膜材料の選択基準は｜（$\alpha_f-\alpha_s$）｜＞１．０×10^{-6}／Ｋであり、例えば、｜（$\alpha_f-\alpha_s$）｜が１．０×10^{-6}／Ｋ～２．０×10^{-5}／Ｋである。このプロセスにより膜に生じる圧縮熱応力（σ）は、以下の圧縮応力式で与えられる。

$$\sigma = E\left[(\alpha_f-\alpha_s)(T_d-T_c)+(\alpha_{fc}-\alpha_s)(T_d-T_{RT})\right]+E_{intrinsic}$$

【００３０】

ここで、σは膜（ｆ）の圧縮熱応力、Ｅは基板（ｓ）のヤング率、α_{fc}は変質の後の膜の熱膨張係数、T_{RT}は室温、$E_{intrinsic}$は堆積中の固有の成長応力である。変質膜の組成が基板と同じ場合、$\alpha_{fc}=\alpha_s$となる。上述したように、室温まで温度を下た場合に結果として生じる膜のσは、０．００１ＧｐａからＧｐａの範囲、例えば、０．１～２．０ＧＰａの範囲の圧縮応力であることができる。変質膜と基板との間のＣＴＥ不整合（$\alpha_{fc}-\alpha_s$）は、堆積膜と基板との間における１．０×10^{-6}／Ｋ～１．０×10^{-5}／Ｋの範囲のＣＴＥ不整合（$\alpha_f-\alpha_s$）の５０％未満とすることができる。いくつかの実施形態では、$\alpha_{fc}=\alpha_s$である。

【００３１】

本開示で必要に応じて加えられる特徴にはセラミック基板の表面粗さがあり、上述したように、５００μｍ×５００μｍの領域で測定した場合のＲＭＳを０．５Ａ（オングストローム）から１０μｍまで変えることができ、典型的な粗さ値の範囲は２Ａ（オングストローム）から１０μｍであるが、２Ａ（オングストローム）未満とすることもできる。本

明細書に開示される変質膜は、通常、セラミック基板と略一致する屈折率（｜（n_{film}）－（n_s）｜≦０．１０）を有するため、基板の粗さにより大きな光散乱が起こることはない。比較的粗い基板表面の利点は、基板の上面に３次元的な応力勾配層が形成されることにより膜の密着性が向上する点にある。

【００３２】

必要に応じて、室温まで冷却した後の変質膜を化学機械研磨（ＣＭＰ）またはダイヤモンドラッピング法により研磨し、滑らかな表面を得ることができる。ＣＭＰプロセスは、ｐＨが５～１３．５、粒子濃度が０．１％～７０重量％、一次粒径が２ｎｍ～３００のコロイドシリカ粒子を含むスラリーを用いて行うことができる。ＣＭＰ中の研磨圧力は、０．１ｐｓｉ～２５ｐｓｉの範囲とすることができる。

【００３３】

素子の基板／膜構造物は、２００℃～３，０００℃の範囲の温度の様々な雰囲気（例えば、空気、酸素、真空窒素など）中で、１秒～１０００時間で、典型的には１０分～１０時間の時間範囲で加熱処理することができる。

【００３４】

本開示の特定の一実施形態では、T_cよりも低いT_dでセラミック基板に膜を堆積し、膜変質プロセス後の膜は、熱膨張係数（ＣＴＥ）がセラミック基板のＣＴＥより低く（（$\alpha_f - \alpha_s$）＜０）、かつ、｜（n_{film}）－（n_s）｜≦０．１０である。膜変質は、化学変換を行われることなく１０００℃を超える高温T_rとなるように温度をT_dから上昇させること、熱応力がほぼ緩和されるように２秒から最大７日間の範囲の一定期間温度T_rを保つこと、および、その後に温度をT_cまで下げることを含み、膜変質条件は、組成と相の少なくとも一方が変化して｜（n_{film}）－（n_s）｜≦０．１０を満たす変質膜となることである。次に、温度をT_cから室温まで下げる。堆積中の膜には、最大＋／－１０ＧＰａの応力が発生し得る。堆積されたまたは変質された膜は、１００Ａ（オングストローム）から１００μｍまでの様々な厚さとすることができる。膜は、１００Ａ（オングストローム）から１００μｍまでの様々な厚さとすることができる。膜変質プロセスは、炭素含有ガス、酸素含有ガスまたは窒素含有ガスのうち１またはそれ以上の使用の追加、または、膜表面への炭素含有固体の薄層（１０Ａ（オングストローム）～１μｍ）の追加のいずれかで行うことができる。このプロセスにより膜に生じるσは、上記したσの式で与えられる。

【００３５】

本実施形態の一例では、｜（n_{film}）－（n_s）｜＞０．１０が満たされるように－１００℃～６００℃の範囲の堆積温度でサファイアまたはアルミナ基板にＳｉＡｌＯＮ膜を堆積し、緩和温度に達するよう膜／基板を１，２００℃～２，５００℃まで加熱して応力を緩和し、その後｜（n_{film}）－（n_s）｜≦０．１０を満たす新たな相／微細構造または組成に膜が変質するように温度をT_dまで下げる。

【００３６】

昇温して膜を変質する方法の一例では、サファイアまたはアルミナ、ガラス、スピネル、または透明なセラミック基板に二軸圧縮応力を付与する。サファイアまたはアルミナ基板は、多結晶、非晶質または単結晶とすることができる。単結晶サファイアの場合、Ｃ面、Ｒ面またはＭ面から＋／－２０°で表面を切断してもよい。例えば、基板は、シリカ系ガラスである。堆積膜の組成は、｜（n_{film}）－（n_s）｜＞０．１０を満たすＳｉＣＯＮである。上述したように、堆積時の膜と基板のＣＴＥ不整合の差｜（$\alpha_f - \alpha_s$）｜は、1.0×10^{-6}／Ｋ～2×10^{-5}／Ｋの範囲としてもよい。

【００３７】

図３は、図２に示される素子２００を用いたディスプレイスクリーンを有する一般的な携帯電話として示されるスマートフォンなどの携帯電話３００の図を示す。携帯電話３００は、読み取り専用メモリ（ＲＯＭ）３１１およびランダムアクセスメモリ（ＲＡＭ）３１２として示されるメモリと、アプリケーションを実行するためのマイクロプロセッサなどのプロセッサ３１５と、デジタルシグナルプロセッサ（ＤＳＰ）３２０と、デジタル／

アナログコンバータ（ＤＡＣ）３１６と、アナログ／デジタルコンバータ（ＡＤＣ）３１７と、ＲＦ周波数アップコンバータおよびＲＦ周波数ダウンコンバータを含む無線周波数（ＲＦ）部３１８と、を備える。携帯電話３００が周波数変換に使用する基本的構成要素は、ＲＦミキサである。コーデック（コーダ／デコーダ）３１９も含むものとして示されている。

【００３８】

携帯電話３００は、アンテナ３２９と、送受信（Ｔｘ／Ｒｘ）スイッチ３２８と、を備える。異なるタイミングで送信と受信の両方を行うために用いられるアンテナ３２９が１つしかないためＴｘ／Ｒｘスイッチ３２８が含まれており、Ｔｘ／Ｒｘスイッチ３２８は、１つのアンテナにＴｘパスとＲｘパスの両パスを異なるタイミングで接続するために用いられる。

【００３９】

Ｔｘ／Ｒｘスイッチは、グローバル・システム・フォー・モバイル・コミュニケーションズ（ＧＳＭ）のフレーム構造などに基づき、ダウンリンクとアップリンクの双方において特定のＧＳＭ携帯電話に割り当てられた物理スロットに対し、ＤＳＰ３２０により自動的に制御される。ＤＳＰ３２０により行われるベースバンド処理では、エアインターフェースを介して送信される音声／データがベースバンド信号に変換される。これは、モデムを様々なエアインターフェース標準に対応したものに変更する中心的部分である。

【００４０】

音声／オーディオの場合のコーデック３１９は、信号を圧縮および解凍し、データ転送速度をこれが適合しなければならないフレームに合わせるために用いられる。ＡＤＣ３１７およびＤＡＣ３１６は、携帯内でアナログ音声信号をデジタル信号に変換するためおよびその逆を行うために用いられる。送信パスでは、ＡＤＣで変換されたデジタル信号が音声符号器に送られる。様々なＡＤＣを利用できるが、中でもシグマデルタ方式が一般的である。受信パスでは、ＡＧＣ（自動利得制御）とＡＦＣ（自動周波数制御）がゲインと周波数を制御するために用いられる。ＡＧＣは、信号をＤＡＣ３１６のダイナミックレンジ内に収まる状態に保っているため、ＤＡＣ３１６の動作を十分に維持するのに役立っている。ＡＦＣは、周波数誤差を制限内に保っており、受信機の性能を上げている。

【００４１】

アプリケーション層は、マイクロプロセッサ３１５上で実行される。オーディオ、ビデオ、画像／グラフィックのアプリケーションを含む様々なアプリケーションがＧＳＭ携帯電話で実行される。バッテリ３３２は、携帯電話を機能させ、維持するための電源である。マイク（ＭＩＣ）３３３は、（発話による）空気圧の変動を電気信号に変換し、更なる処理のためにプリント基板（ＰＣＢ）へと接続する。スピーカ３３４は、電気信号を音響信号（圧力振動）に変換して人間に聞こえるようにする。ＬＣＤ（液晶ディスプレイ）、ＴＦＴ（薄膜トランジスタ）スクリーン、ＯＬＥＤ（有機発光ダイオード）型などのディスプレイ３３５が設けられている。キーパッド３３６、オン／オフスイッチ３３７および加入者識別モジュール（ＳＩＭ）カード３３８も設けられている。

【００４２】

本開示の素子は、ディスプレイスクリーンを有するほぼ全てのデバイスまたはシステムなど、多種多様な他のデバイスに使用することができる。

【実施例１】

【００４３】

本開示の実施形態を、以下の特定の実施例を用いて更に説明するが、これにより本開示の範囲または内容が何ら限定されると解釈されるべきではない。

【実施例】

【００４４】

〔実施例１〕

一実施形態では、AlO_aN_b膜（ａ＋ｂ＜１．５）が、ＡｌＯＮ、サファイアまたはアルミナの基板に堆積される。この例では、膜のＣＴＥは、基板よりも低い。一例では、

ａの値が０．０であるが、典型的にはａの値は０．０から０．５まで変化する。また、堆積したＡｌＯ$_{a}$Ｎ$_{b}$膜の屈折率は基板の屈折率よりも高く、その差が０．１０よりも大きい。これは、膜のａとｂの値を調整する処理により実現される。堆積温度は５００℃～２，５００℃の範囲で変えることができるが、典型的には堆積温度は８００℃～１，７００℃である。膜は、スパッタリング、物理的気相成、蒸発、ＣＶＤまたはＨＶＰＥを用いた方法で堆積することができる。膜は、１００Ａ（オングストローム）から１０μｍまでの様々な厚さとすることができる。堆積プロセス中の微細構造は、非晶質から多結晶まで様々なものとすることができる。

【００４５】

堆積プロセス後の膜の固有応力は、－１ＧＰａ～＋１ＧＰａの範囲とすることができる。変質の後、屈折率が基板とほぼ同じＡｌＯ$_{x}$Ｎ$_{y}$の膜（ｘ＋ｙ＜１．５、ｘ＞ａ、ｙ＜ｂ）が形成される。「ｘ」の値は０．５～１．５であり、特定の例における値は「ｘ」＝１．５およびｙ＝０である。膜材料の変質プロセスは、堆積温度より１００℃以上低い温度に変えて酸化を行うことにより実行される。酸化を行うため、酸素含有ガス（空気、酸素など）を堆積チャンバに流入させる。酸素の反応性を高めるプラズマ誘起プロセスを用いることもできる。温度Ｔ$_{c}$での変質プロセスは、１分から数時間続けて行うことができる。変質プロセス後、素子を室温まで冷却することができる。冷却後の膜の圧縮熱応力は、０．１ＧＰａ～２．０ＧＰａの範囲を含む０．０１ＧＰａ～１０ＧＰａの範囲となり得ると予想される。変質の後の膜と基板の屈折率はほぼ同じ（｜（ｎ$_{ｆｉｌｍ}$）－（ｎ$_{ｓ}$）｜≦０．１０）である。変質された膜の平均粒径は１０Ａ（オングストローム）～１００μｍの範囲と予想され、膜の硬度は、５．０超えるモース値、または、５００Ｋｇ／ｍｍ^{2}～４０００Ｋｇ／ｍｍ^{2}のビッカース硬度、または、５００～３０００のヌープ硬度となり得る。いくつかの実施形態では、基板はサファイアであり、基板表面の変質の後の膜はアルミナである。

【００４６】

この例では、アルミナ膜（ＡｌＯ$_{1.5}$またはＡｌ$_{2}$Ｏ$_{3}$）は、１０Ａ（オングストローム）～４０μｍなどの多結晶の粒径範囲のアルファ（α）相またはデルタ相またはガンマ相のいずれかとすることができる。アルミナ膜は０．０１ＧＰａ～２ＧＰａの範囲の圧縮応力を有し、一方でサファイア基板は膜の圧縮応力よりも少なくとも１０倍低い引張応力を有する。膜のアルファアルミナの格子定数の少なくとも１つは、Ｘ線回折を用いた方法などの材料特性評価技術で測定した場合のアルミナの理想値（ａ＝４．７８５Ａ（オングストローム）、ｃ＝１２．９９１Ａ（オングストローム））よりも少なくとも０．０１％小さく、また、対応するサファイア基板の格子定数よりも少なくとも０．０１％大きくなる。膜における格子定数が低いのは、圧縮効果によるものである。

【００４７】

〔実施例２〕

本実施例における膜は、サファイア、アルミナはＡｌＯＮ基板に５００℃～２，５００℃の間の温度で堆積されたＳｉＣ$_{a}$Ｎ$_{b}$Ｏ$_{c}$（ａ＋ｂ＋ｃ＜２．０）膜である。この場合、膜のＣＴＥは基板よりも低い。また、膜の組成は、膜の屈折率が基板の屈折率よりも高く、その差（｜（ｎ$_{ｆｉｌｍ}$）－（ｎ$_{ｓ}$）｜）が少なくとも０．１０を超える値となるように制御される。膜は、スパッタリング、蒸発、ＰＶＤまたはＣＶＤにより堆積することができる。堆積後、変質プロセスを行うため、１００℃以上温度を下げる。変質プロセスでは、膜を酸化し、炭素または窒素の量を減少させ、膜中の酸素含有量を増加させる。変質プロセス後の膜と基板の屈折率はほぼ同じ（｜（ｎ$_{ｆｉｌｍ}$）－（ｎ$_{ｓ}$）｜≦０．１０）である。

【００４８】

膜は、非晶質とすることも、１０Ａ（オングストローム）から１００μｍまでの様々な粒径を有する多結晶とすることもできる。膜の硬度は、５００Ｋｇ／ｍｍ^{2}～４，５００／ｍｍ^{2}のビッカース硬度値、または、５００～４，０００のヌープ硬度値とすることができる。基板は、一例として、単結晶サファイアである。温度Ｔ$_{c}$で変質した後の変質膜

は、SiO_aN_b（a＋b＜２．０）であることができる。膜を室温範囲まで冷却した後の圧縮熱応力は、０．１ＧＰａ～１０ＧＰａとすることができる。

【００４９】

〔実施例３〕

本実施例では、ガラス基板に、－２００℃～１，２００℃の温度でSiN_aO_b（a＋b＜２．０）を含む膜が堆積される。この場合、膜のＣＴＥは基板よりも高い。また、膜の組成は、膜の屈折率が基板の屈折率よりも高く、その差（｜（n_{film}）－（n_s）｜）が少なくとも０．１０を超える値となるように制御される。膜は、スパッタリング、蒸発、ＰＶＤまたはＣＶＤにより堆積することができる。堆積後、変質プロセスを行うため、１００℃以上温度を上げることができる。変質プロセスでは、膜を酸化し、窒素の量を減少させ、膜中の酸素含有量を増加させる。変質プロセス後の膜と基板の屈折率はほぼ同じ（｜（n_{film}）－（n_s）｜≦０．１０）である。膜は、非晶質とすることも、１０Ａ（オングストローム）から１００μｍまでの様々な粒径を有する多結晶とすることもできる。膜の硬度は、ビッカース硬度値５００Ｋｇ／mm^2～４，５００／mm^2、または、ヌープ硬度値５００～４０００とすることができる。基板は、一例として、実質的にシリカを基材としたガラス基板である。温度T_cで変質した後の変質膜は、SiO_2であることができる。膜を室温範囲まで冷却した後の圧縮熱応力は、０．０１ＧＰａ～２ＧＰａの範囲である。膜の硬度は、通常、６．０を超えるモース硬度、または、１，０００ＧＰａを超えるビッカース硬度である。

【００５０】

本発明の様々な実施の形態を上記に説明してきたが、これらは例示のみの目的で示されるものであって、限定のためではないことを理解されたい。本開示の実施形態は、その精神と範囲を逸脱することなく、本明細書の開示に従って様々な変更が可能である。よって、本発明の実施の形態の幅および範囲は上記に明示される実施の形態によっていかなる形でも限定されるべきではない。むしろ、本開示の範囲は、以下の特許請求の範囲およびその均等物に従って定義されるべきである。

【符号の説明】

【００５１】

１００　方法
１０１　ステップ
１０２　ステップ
１０３　ステップ
２００　素子
２１０　セラミック基板
２２０　膜
３００　携帯電話
３１１　読み取り専用メモリ（ＲＯＭ）
３１２　ランダムアクセスメモリ（ＲＡＭ）
３１５　プロセッサ
３１６　デジタル／アナログコンバータ（ＤＡＣ）
３１７　アナログ／デジタルコンバータ（ＡＤＣ）
３１８　無線周波数（ＲＦ）部
３１９　コーデック（コーダ／デコーダ）
３２０　デジタルシグナルプロセッサ（ＤＳＰ）
３２８　Ｔｘ／Ｒｘスイッチ
３２９　アンテナ
３３２　バッテリ
３３３　マイク（ＭＩＣ）
３３４　スピーカ
３３５　ディスプレイ

３３６　キーパッド
３３７　オン／オフスイッチ
３３８　加入者識別モジュール（ＳＩＭ）カード
【図面】
【図１】

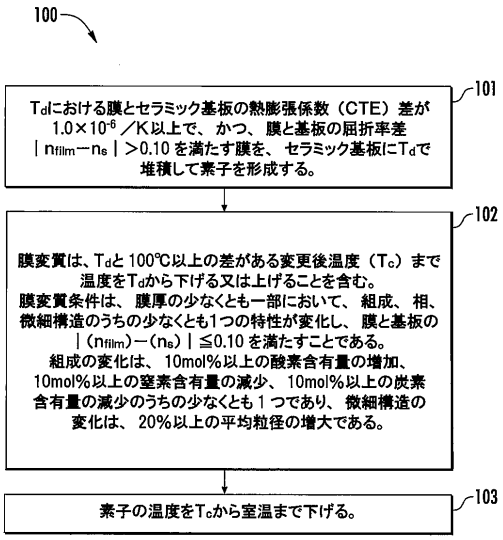

図1

【図２】

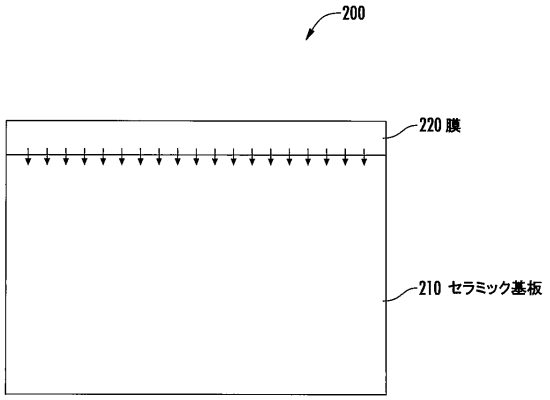

図2

【図３】

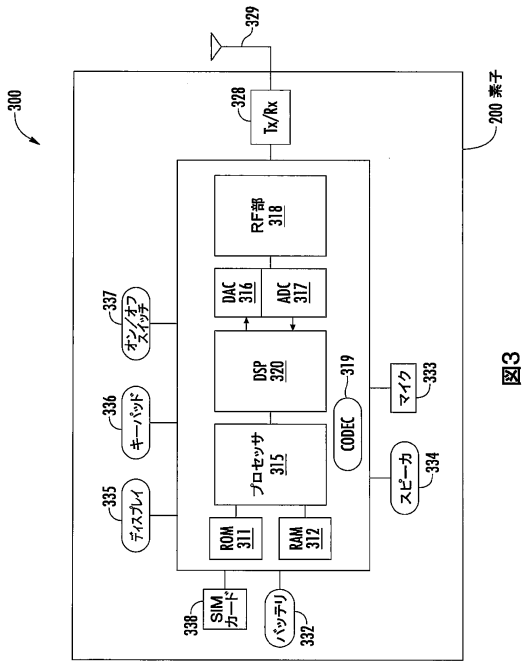

図3

フロントページの続き

(74)代理人　110002077
園田・小林弁理士法人
(72)発明者　シング，ラジヴ，ケー．
アメリカ合衆国、フロリダ州　３２６６９、ニューベリー、エヌダブリュー　フォーティーフィフスプレイス、１４７０２
(72)発明者　シング，ディーピカ
アメリカ合衆国、フロリダ州　３２６６９、ニューベリー、エヌダブリュー　フォーティーフィフスプレイス、１４７０２

審査官　神▲崎▼　賢一

(56)参考文献
特表２０１４－５３２３３２（ＪＰ，Ａ）
特開平０１－１７６０６７（ＪＰ，Ａ）
特表２０１５－５３５８０４（ＪＰ，Ａ）
Liu C.M.，The effect of annealing, precipitation-strengthening, and compressive coating processes on sapphire strength，Materials Science and Engineering A，2006年，vol.420，p.212-219

(58)調査した分野　(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０４Ｂ　４１／８７
Ｃ０３Ｃ　１７／２４５
Ｇ０９Ｆ　９／３０
Ｈ０４Ｍ　１／０２