(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3585276号
(P3585276)
(45)発行日　平成16年11月4日(2004.11.4)　(24)登録日　平成16年8月13日(2004.8.13)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
G02B 1/11	G02B	1/10	A
C23C 14/06	C23C	14/06	G
C23C 14/34	C23C	14/34	B
H01L 21/203	C23C	14/34	L
H01L 21/66	C23C	14/34	U

請求項の数 5　(全 7 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平6-298288
(22)出願日　平成6年12月1日(1994.12.1)
(65)公開番号　特開平8-160202
(43)公開日　平成8年6月21日(1996.6.21)
審査請求日　平成13年11月30日(2001.11.30)

(73)特許権者　000000376
オリンパス株式会社
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号
(74)代理人　100069420
弁理士　奈良　武
(72)発明者　川俣　健
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号
オリンパス光学工業株式会社内
(72)発明者　三田村　宣明
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号
オリンパス光学工業株式会社内

審査官　森内　正明

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学薄膜の製造方法およびこの光学薄膜を有する基板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

粒径０．１～１０mm顆粒状のMgF_2をターゲットとし、少なくとも酸素を含むガスを導入しながら、２W／cm^2以上の高周波電力をターゲットに投入してターゲット上にプラズマを発生させることにより、ターゲット表面の温度を上昇させ、ターゲット及びターゲットからの蒸気の双方をスパッタリングすることにより基板上にMgF_2膜を形成する工程と、

この工程で形成された膜の上に、MgF_2をターゲットとし、少なくとも酸素を含むガスを導入しながら、物理的膜厚２００nm／分以下の成膜速度で、光学膜厚が６０nm以下の酸フッ素化マグネシウム膜または酸化マグネシウム膜を形成する工程と、を備えていることを特徴とする光学薄膜の製造方法。

【請求項２】

粒径０．１～１０mm顆粒状のMgF_2をターゲットとし、少なくとも酸素を含むガスを導入しながら、２W／cm^2以上の高周波電力をターゲットに投入してターゲット上にプラズマを発生させることにより、ターゲット表面の温度を上昇させ、ターゲットおよびターゲットからの蒸気の双方をスパッタリングしたMgF_2膜と、

この膜の上に硬化層として形成した屈折率１．４０以上で且つ光学的膜厚が６０nm以下の酸フッ化マグネシウム膜または酸化マグネシウム膜と、

を光学薄膜として有することを特徴とする光学薄膜を有する基板。

【請求項３】

前記顆粒状のMgF_2のターゲットを、前記ターゲット上に発生したプラズマにより７００℃以上に加熱することを特徴とする請求項１記載の光学薄膜の製造方法。

【請求項４】

前記基板は、成膜時に加熱しないことを特徴とする請求項１記載の光学薄膜の製造方法。

【請求項５】

前記成膜時に導入する酸素を含むガスは、O_2ガス、CO_2ガスであることを特徴とする請求項１記載の光学薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【産業上の利用分野】

この発明は、スパッタリング法を用いて基板上に高速で光学薄膜を製造する方法およびこの光学薄膜を有する基板に関する。

【０００２】

【従来の技術】

反射防止膜やハーフミラー、エッジフィルターなどの光学薄膜を形成する場合、手法の容易さや成膜速度の速さなどの点から、真空蒸着法が多く用いられてきた。一方、近年になり、真空蒸着法に比較して自動化・省力化・大面積基板への適用性などの点で有利なスパッタリング法によるコーティングの要求が高まってきた。しかし、スパッタリング法は真空蒸着法と比較して成膜速度が遅いという点で工業的な普及がやや遅れがちであった。特に低屈折率膜の代表であるMgF_2　を、スパッタリング法により膜を形成すると光吸収が出やすいこともあって、スパッタリングによる光学薄膜の形成が普及しにくかった。

【０００３】

光学薄膜にスパッタリング法を適用した従来例としては、特開平４－２２３４０１号公報の方法がある。この方法は、スパッタリングすると光吸収の出やすいMgF_2　に対してＳｉを添加したものをターゲットとするものであり、これにより光吸収のほとんどなく、かつ耐久性の高い低屈折率膜を形成している。

【０００４】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上述した従来例では、２．８Ｗ／ｃｍ^2　の高周波電力を投入しても、成膜速度は最高で１０ｎｍ／分以下であり、成膜速度が遅いというスパッタリング法の欠点を依然として解消できていない。

【０００５】

本発明はこのような問題点に鑑みてなされたものであり、耐久性の高い光学薄膜を、スパッタリング法により基板上に高速で形成することができる方法およびこの光学薄膜を有する基板を提供することを目的としている。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明の光学薄膜の製造方法は、粒径０．１～１０ｍｍ顆粒状のMgF_2をターゲットとし、少なくとも酸素を含むガスを導入しながら、２Ｗ／ｃｍ^{2}以上の高周波電力をターゲットに投入してターゲット上にプラズマを発生させることにより、ターゲット表面の温度を上昇させ、ターゲット及びターゲットからの蒸気の双方をスパッタリングすることにより基板上にMgF_2膜を形成する工程と、

この工程で形成された膜の上に、MgF_2をターゲットとし、少なくとも酸素を含むガスを導入しながら、物理的膜厚２００ｎｍ／分以下の成膜速度で、光学膜厚が６０ｎｍ以下の酸フッ素化マグネシウム膜または酸化マグネシウム膜を形成する工程と、からなっているものである。

また、本発明の光学薄膜を有する基板は、粒径０．１～１０ｍｍ顆粒状のMgF_2をターゲットとし、少なくとも酸素を含むガスを導入しながら、２Ｗ／ｃｍ^{2}以上の高周波電力をターゲットに投入してターゲット上にプラズマを発生させることにより、ターゲット表面の温度を上昇させ、ターゲット及びターゲットからの蒸気の双方をスパッタリングした

MgF_2膜と、この膜の上に硬化層として形成した屈折率１．４０以上で且つ光学的膜厚が６０ｎｍ以下の酸フッ化マグネシウム膜または酸化マグネシウム膜と、を光学薄膜として基板上に有するものである。

【０００７】

【作用】

従来のスパッタリング法では、イオンがターゲットに衝突した際、ターゲット内の原子・分子間結合を切ってターゲットから原子・分子を飛び出させる必要があり、加速されたイオンのエネルギーの一部は原子・分子間結合を切ることに費やされてしまう。このため、スパッタの収率が低くなり、その結果、成膜速度が遅くなるという欠点があった。一方、本発明では、固体状の膜原料をそのままスパッタリングするのではなく、粒径０．１～１０ｍｍの顆粒状のMgF_2を２Ｗ／ｃｍ^{2}以上の高周波電力により発生したプラズマにより７００℃以上に加熱して蒸気圧を十分に高くさせると共に、顆粒状原料の上部に存在する蒸気にイオンを衝突させ、加速されたイオンのエネルギーが全てスパッタリングに使われるようにする。このため、スパッタ収率が高くなり、その結果、従来法と比較して成膜速度を著しく大きくすることができる。この時、実際には蒸気だけでなく顆粒状の原料なども同時にスパッタされるが、成膜速度という観点では何ら問題はない。ここで、投入電力を２Ｗ／ｃｍ^{2}以上と限定するのは、投入電力と、原料が加熱される温度とに厳密に相関があり、顆粒状原料がMgF_2の場合、その蒸気圧が十分に高まる７００℃以上に加熱するには２Ｗ／ｃｍ^{2}以上の投入電力が必要であることが実験により判明しているからである。顆粒の大きさは、あまり小さすぎるとチャンバー内で舞い上がってパーティクルとなるため、粒径０．１ｍｍ以上がよく、また、顆粒が大きすぎるとエッジ部が少なくなり電場・磁場の集中による加熱効果が小さくなるため、粒径１０ｍｍ以下が良い。

【０００８】

なお、光学薄膜として使用するため実用上問題ないレベルまで光吸収を減らす必要がある。このため、酸素を含むガスを導入しながらスパッタリングすると良い。

【０００９】

ところが、このような方法で形成した薄膜は、やや耐擦傷性が低く、苛酷な状況下で使用される場合、膜表面に傷が付きやすいという問題があった。本発明では、上記方法で形成した薄膜の上に、比較的小さい投入電力で、比較的ゆっくりと膜を形成することで原料のMgF_2　を酸化させて、硬く傷つきにくい酸フッ化マグネシウム、または酸化マグネシウムを形成するものである。このとき、形成される薄膜の硬さと成膜速度とには相関があり、成膜速度２００ｎｍ／分以下のとき十分に硬く傷つきにくい薄膜となる。

なお、この工程で使用する原料は必ずしも顆粒状である必要はなく、通常用いられる板状のもの等でも何ら問題はない。

【００１０】

ここで、光学薄膜の表面に形成される硬化層の厚さは厚いほど耐擦傷性を高める効果が高いのはもちろんである。しかし、酸フッ化マグネシウム、または酸化マグネシウムの屈折率は１．４以上であり、屈折率が十分に低いとはいいがたく、反射防止膜等の特性を劣化させてしまう。このようなことから、その光学的膜厚は６０ｎｍ以下、望ましくは２０ｎｍ以下であることが好ましい。

このようにして基板上に製造された光学薄膜は、耐擦傷性があり、また、膜としての特性を劣化させないものとなる。

【００１１】

【実施例１】

図１は本実施例で用いる成膜装置を示す。真空槽１の上方には基板２が設置され自転可能になっている。膜原料である粒径３～５ｍｍのMgF_2　顆粒３は、石英製の皿４に入れて直径４インチ（約１００ｍｍ）のマグネトロンカソード５上に載置されている。カソード５はスパッタリング用高周波（ＲＦ）電源６と接続されている。真空槽１の側面にはガス導入口７及び９が設けられている。

【００１２】

この装置を用いて、ＢＫ系の光学ガラスからなる基板２に光学薄膜を形成する場合、まず基板２を加熱することなく、真空度１×１０$^{-4}$ Ｐａとなるまで真空槽１内を排気する。その後、ガス導入口９からO_2 ガスを１×１０$^{-1}$ Ｐａの真空度となるまで導入する。そして、ＲＦ電源６から６００Ｗ（即ち、７．６Ｗ／ｃｍ^2 ）の電力をマグネトロンカソード５に供給し、プラズマを発生させる。このプラズマにより、MgF_2 顆粒３は加熱されるとともに、スパッタリングされる。ここで、基板２を自転させ、シャッター８を開放することにより、基板２上にMgF_2 膜が形成される。この成膜条件で形成される薄膜の屈折率は１．３８であり、成膜速度は７６０ｎｍ／分（物理的膜厚）である。このため、基板２上に光学的膜厚１０５ｎｍのMgF_2 膜が形成されるように、６秒後にシャッターを閉じた。

【００１３】

続いて、ＲＦ電源６から３００Ｗ（即ち３．８Ｗ／ｃｍ^2 ）の電力をマグネトロンカソード５に供給し、スパッタリングを行った。この成膜条件で形成される薄膜の屈折率は１．４５であり、成膜速度は２００ｎｍ／分（物理的膜厚）である。このため、基板上に光学的膜厚２０ｎｍの薄膜が形成されるように、４秒後にシャッターを閉じた。

【００１４】

以上のようにして形成した反射防止膜の分光反射率を図２に示す。可視域全域（波長４００～７００ｎｍ）でおよそ２％以下と十分な特性が得られた。次に、スチールウールにより５００回こする耐擦傷の試験を行ったが、膜表面には目視で見える程度の傷はなかった。

以上のように、本実施例によれば、耐久性の高い反射防止膜を基板を加熱することなく、わずか１０秒で形成することができる。

【００１５】

図３はこのような本実施例に対して、表面に硬化層を設けない場合の分光反射特性を示す。反射特性は本実施例よりもやや低くなり、わずかに優れた特性を示す。しかし、スチールウールにより同様の耐擦傷性試験を行うと、２０回程度こすっただけで目視で確認できる程度の傷が入ってしまった。

【００１６】

【実施例２】

実施例１と同じ装置を用いて、光学薄膜を成膜した。基板２としてはプラスチック板を用い、加熱はしなかった。ガス導入口７からO_2 ガスを５×１０$^{-1}$Ｐａの真空度になるまで導入し、次にガス導入口９ からＡｒガスを５×１０$^{-2}$Ｐａの真空度になるまで導入した。投入電力１６０Ｗ（即ち２Ｗ／ｃｍ^2 ）でスパッタリングを行い、１４秒で基板２上に屈折率ｎ＝１．３８、光学的膜厚ｎｄ＝７０ｎｍの膜を形成することができた。この場合、屈折率ｎ＝１．３８、光学的膜厚ｎｄ＝７０ｎｍ、成膜時間１４秒から、成膜速度は２１７ｎｍ／分（物理的膜厚）となる。続いて、投入電力１００Ｗでスパッタリングを行い、３０秒で基板２上に屈折率ｎ＝１．４０、光学的膜厚ｎｄ＝６０ｎｍの膜を形成することができた。この時の成膜速度は８６ｎｍ／分（物理的膜厚）であった。

【００１７】

本実施例で形成した膜は、密着性や耐擦傷性が十分で、サングラスやゴーグル，ディスプレイ等の反射防止膜として用いることが可能である。

【００１８】

【実施例３】

本実施例では、実施例１と同じ膜構成とし、同じ装置を用いて光学薄膜を成膜するものである。本実施例ではガス導入口９からCO_2 ガスを１×１０$^{-1}$Ｐａの圧力となるまで導入して成膜した。この工程でＲＦ電源６から６００Ｗの電力を投入すると、成膜速度は９５０ｎｍ／分（物理的膜厚）と実施例１よりさらに高速で、５秒で成膜させることができた。次の工程では、顆粒に代えて板状のターゲットを用い、ガス導入口９からCO_2 ガスを８×１０$^{-1}$Ｐａの圧力となるまで導入し、ＲＦ電源６から６００Ｗの電力を投入した。この工程での成膜速度は５０ｎｍ／分（物理的膜厚）であり、１６秒で成膜を終えた。形成

された膜の耐擦傷性は、実施例１と同様十分なものであった。

【００１９】

なお、以上の実施例では反射防止膜についての使用例を示したが、他の光学薄膜、例えばハーフミラーやエッジフィルターに対して用いても良いのはもちろんである。

【００２０】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、固体状の膜原料をそのままスパッタリングするのではなく、粒径０．１～１０ｍｍの顆粒状のMgF_2を２Ｗ／ｃｍ^{2}以上の高周波電力により発生したプラズマにより加熱して蒸気圧を十分に高くし、顆粒状原料の上部に存在する蒸気にイオンを衝突させ、加速されたイオンのエネルギーが全てスパッタリングに使われるようにしている。このため、スパッタ収率が高くなり、その結果、従来法と比較して成膜速度を著しく大きくすることができる。そして、さらにこの膜の上に、比較的ゆっくりと膜を形成することで、原料のMgF_2を酸化させて、硬く傷つきにくい酸フッ化マグネシウム、または酸化マグネシウムを形成するようにしたため、膜の耐久性、特に耐擦傷性の高い薄膜とすることができる。

よって、上記により製造された光学薄膜を有する基板は、光学薄膜が耐久性が高く且つ高速で形成できるので、工業的な普及をしやすくできる。

【図面の簡単な説明】

【図１】実施例で用いた成膜装置の断面図である。

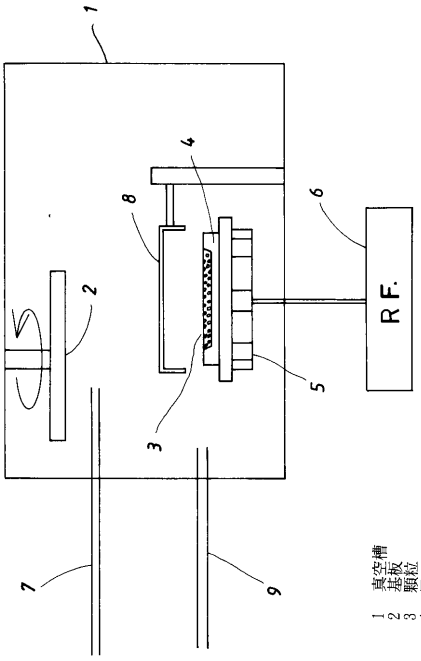
【図２】実施例１の反射防止膜の分光反射特性図である。

【図３】硬化層を設けない反射防止膜の分光反射特性図である。

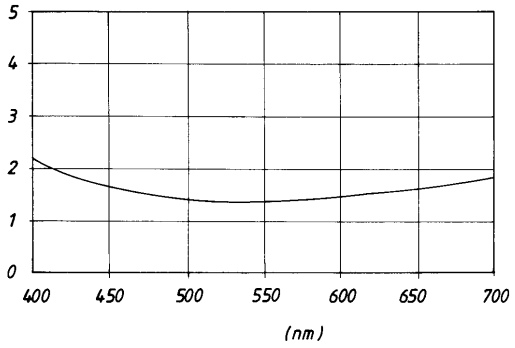
【符号の説明】

１　真空槽
２　基板
３　顆粒
４　皿
５　マグネトロンカソード
６　ＲＦ電源
７　ガス導入口
９　ガス導入口

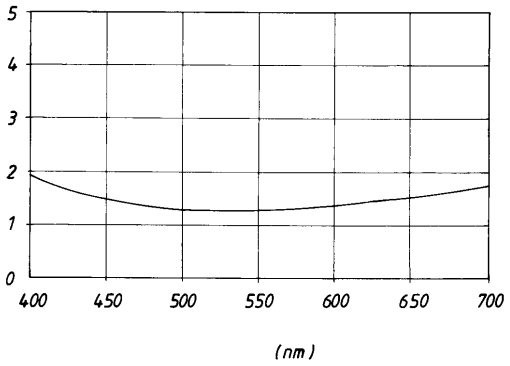
【図１】


1
2
3
4
5
6
7
8
9
R.F.
1 真空槽
2 基板
3 顆粒
4 皿
5 マグネトロンカソード
6 RF電源
7, 9 ガス導入口

【図２】


5
4
3
2
1
0
400
450
500
550
600
650
700
(nm)

【図３】


5
4
3
2
1
0
400
450
500
550
600
650
700
(nm)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI	
	H01L 21/203	S
	H01L 21/66	P

(56)参考文献 特開平 6－300901（JP，A）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，DB名)
G02B 1/11