(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第6723922号
(P6723922)
(45)発行日　令和2年7月15日(2020.7.15)　(24)登録日　令和2年6月26日(2020.6.26)

(51)Int.Cl.		F I		
G02B 1/14	(2015.01)	G02B	1/14	
C23C 14/24	(2006.01)	C23C	14/24	S
C23C 14/48	(2006.01)	C23C	14/48	D
G02B 1/02	(2006.01)	G02B	1/02	

請求項の数 5　(全 16 頁)

(21)出願番号　特願2016-553631 (P2016-553631)
(86)(22)出願日　平成27年2月24日(2015.2.24)
(65)公表番号　特表2017-508180 (P2017-508180A)
(43)公表日　平成29年3月23日(2017.3.23)
(86)国際出願番号　PCT/US2015/017199
(87)国際公開番号　WO2015/130630
(87)国際公開日　平成27年9月3日(2015.9.3)
審査請求日　平成30年2月15日(2018.2.15)
(31)優先権主張番号　61/945,150
(32)優先日　平成26年2月27日(2014.2.27)
(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(73)特許権者　397068274
コーニング　インコーポレイテッド
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１４８３１　コーニング　リヴァーフロント　プラザ　１
(74)代理人　100073184
弁理士　柳田　征史
(74)代理人　100090468
弁理士　佐久間　剛
(72)発明者　コックス，ジェラルド　フィリップ
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１４４２０　ブロックポート　チェリー　ドライヴ　２０

最終頁に続く

(54)【発明の名称】金属フッ化物光学素子の酸化皮膜のための耐久性コーティング

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
コーティングされた金属フッ化物光学素子において、
アルカリ土類金属フッ化物基板、および
前記基板の少なくとも１つの表面に設けられたコーティングであって、
フッ化物含有材料を含む接着層と、
前記接着層上にプラズマイオン支援を伴わずに堆積された、SiO_2、$F-SiO_2$、Al_2O_3、$F-Al_2O_3$、およびSiONからなる群より選択された材料を含んでなる非高密度化中間層と、
前記中間層上にプラズマイオン支援を伴って堆積された密度化キャッピング層と、
を有するコーティング、
を備えた、コーティングされた金属フッ化物光学素子。
【請求項２】
前記アルカリ土類金属基板が、MgF_2、CaF_2、BaF_2、SrF_2およびその混合物からなる群から選択される単結晶アルカリ土類金属フッ化物基板である、請求項１記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【請求項３】
前記接着層のフッ化物含有材料が、AlF_3、Na_3AlF_6およびMgF_2からなる群から選択される、請求項１または２記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【請求項４】

前記接着層のフッ化物含有材料のＣＴＥが、３．０×１０$^{-6}$／Ｋ～１２×１０$^{-6}$／Ｋの範囲にある、請求項１から３のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。

【請求項５】

コーティングされた金属フッ化物光学素子を形成する方法において、

アルカリ土類金属フッ化物基板の少なくとも1つの面上にフッ化物含有材料を含む接着層を堆積する工程、

プラズマイオン支援を伴わずに前記接着層上に、SiO_2、Ｆ－SiO_2、Al_2O_3、Ｆ－Al_2O_3、およびＳｉＯＮからなる群より選択された材料を含んでなる中間層を堆積する工程、および

プラズマイオン支援を伴って前記中間層上にキャッピング層を堆積する工程、

を有してなる方法。

【発明の詳細な説明】

【関連出願の説明】

【０００１】

本出願は、その内容が依拠され、ここに全体として引用される、２０１４年２月２７日に出願された米国仮出願特許第６１／９４５，１５０号について、米国特許法第１１９条に基づく優先権の利益を主張するものである。

【技術分野】

【０００２】

本開示は、耐久性金属酸化皮膜に関する。特に、本開示は、金属フッ化物光学素子上に堆積されたときに、接着性が向上し膜の応力が低下した金属酸化皮膜および該皮膜の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００３】

フッ化カルシウム光学素子などの金属フッ化物光学素子は、光学素子の表面に堆積されたコーティングを含むことが多い。コーティングは、光学素子が高フルエンスレーザ照射において放射線に暴露されたときに生ずるフッ素の損失を防止する保護層の機能を果たす。フッ素の損失は、光学素子の劣化を引き起こし、最終的には光学素子の不具合と不具合が生じた光学素子を交換する必要が生じる。

【０００４】

コーティングされた光学素子の製造中およびそれらを用いた後に、コーティングされた光学素子は、例えば、メタノールによる拭き取りなどの溶剤による拭き取りにより洗浄されることが多い。拭き取りは、コーティングの表面から粒子状物質を除去する機械的な手法である。しかしながら、そのような手法を用いた粒子状物質の除去は、粒子がコーティングの表面にわたり引きずられて、コーティングを損傷することがある。コーティングされた光学素子を洗浄するために溶剤による拭き取りを行うと、コーティングの膨れ、クレージングおよび層間剥離が引き起こされることが観察されている。本明細書で用いられる用語「膨れ」とは、コーティングにおけるドーム状の突起と下層の光学素子の表面からコーティングの浮きを引き起こすコーティングの接着力の局部的な損失のことである。さらに、本明細書で用いられる用語「クレージング」とは、コーティングに入り込む割れのことである。また、本明細書に用いられる用語「層間剥離」とは、下層の光学素子表面に対するコーティングの接着力の損失または２層以上を含むコーティングにおけるコーティング間の接着力の損失のことである。

【０００５】

一旦、膨れ、クレージングおよび／または層間剥離などの損傷が起こると、保護層としてのコーティングの性能が低下し、光学素子の表面に対するコーティングの接着力が弱くなる。その結果として、コーティングが損傷すると、高フルエンスレーザ照射において放射線に暴露されている間に、コーティングが防ぐはずである、光学素子中のフッ素の損失が観察され、光学素子の不具合が加速される。

【発明の概要】
【０００６】
本開示の実施形態によると、コーティングされた金属フッ化物光学素子が提供される。このコーティングされた金属フッ化物光学素子には、アルカリ土類金属フッ化物基板とその基板の少なくとも１つの表面に設けられたコーティングが含まれる。そのコーティングには、フッ化物含有材料から構成された接着層、接着層上に堆積された非高密度化中間層、および中間層上に堆積された高密度化キャッピング層が含まれる。
【０００７】
本開示の別の実施形態によると、コーティングされた金属フッ化物光学素子を形成する方法が提供される。本方法は、アルカリ土類金属フッ化物基材の少なくとも１つの面上にフッ化物含有材料から構成された接着層を堆積する工程を有する。本方法は、さらに、プラズマイオン支援を伴わずに接着層上に中間層を堆積する工程、およびプラズマイオン支援を伴って中間層上にキャッピング層を堆積する工程を有する。
【０００８】
追加の特徴および利点は、次に続く詳細な説明において記述するが、一部は、その説明から当業者には容易に明らかになるか、または次に続く詳細な説明、請求項並びに添付図面を含み、本明細書に記載される実施形態を実施することにより認識されるであろう。
【０００９】
上述の一般的な説明および以下の詳細な説明の両方とも単に例示的なものであり、請求項の性質および特性の理解のために概説または骨子を提供する意図であることが理解されるであろう。添付図面は、さらなる理解ができるように記載され、組み込まれて本明細書の一部を構成する。図面は、１つ以上の実施形態を示し、その説明と共に様々な実施形態の原理と作用を説明する役目を果たす。
【００１０】
本開示は、限定するためのものではない例示により単に記載される、以下の説明と添付図面から更に明確に理解されるであろう。
【図面の簡単な説明】
【００１１】
【図１】図１は、コーティングの膨れ、クレージングおよび層間剥離を示す、コーティングされたフッ化カルシウム光学素子の画像である。
【図２Ａ】図２Ａは、従来のコーティングを有する金属フッ化物光学素子を示す。
【図２Ｂ】図２Ｂは、本開示によるコーティングを有する金属フッ化物光学素子を示す。
【図３】図３は、本開示による金属フッ化物光学素子のコーティング装置を示す。
【図４】図４は、本開示による５個の異なるコーティングされた金属フッ化物光学素子（Ｓ１ａ、Ｓ２ａ、Ｓ３ａ、Ｓ４ａおよびＳ５ａ）の高強度散乱光による画像を示す。
【図５】図５は、光学顕微鏡法を用いて撮影した図３の光学素子Ｓ１ａのクレージング領域の画像である。
【図６】図６は、微小押し込みを受けた光学素子の画像である。
【図７】図７は、微小押し込み試験後の５個の異なるコーティングされた金属フッ化物光学素子（Ｓ１ｂ、Ｓ２ｂ、Ｓ３ｂ、Ｓ４ｂおよびＳ５ｂ）の画像の比較を示す。
【図８Ａ】図８Ａは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の前の微小押し込みを受けた光学素子の画像の比較であり、光学素子が従来のコーティングを有するものを示す。
【図８Ｂ】図８Ｂは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の後の微小押し込みを受けた光学素子の画像の比較であり、光学素子が従来のコーティングを有するものを示す。
【図９Ａ】図９Ａは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の前の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ１ｂの画像の比較を示す。
【図９Ｂ】図９Ｂは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の後の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ１ｂの画像の比較を示す。
【図１０Ａ】図１０Ａは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の前の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ２ｂの画像の比較を示す。

【図１０Ｂ】図１０Ｂは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の後の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ２ｂの画像の比較を示す。
【図１１Ａ】図１１Ａは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の前の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ３ｂの画像の比較を示す。
【図１１Ｂ】図１１Ｂは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の後の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ３ｂの画像の比較を示す。
【図１２Ａ】図１２Ａは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の前の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ４ｂの画像の比較を示す。
【図１２Ｂ】図１２Ｂは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の後の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ４ｂの画像の比較を示す。
【図１３Ａ】図１３Ａは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の前の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ５ｂの画像の比較を示す。
【図１３Ｂ】図１３Ｂは、溶剤による拭き取りを伴う洗浄の後の微小押し込みを受けた光学素子Ｓ５ｂの画像の比較を示す。
【図１４】図１４は、本開示の実施形態によるコーティングされた金属フッ化物光学素子に関する波長に対する透過率％を示すグラフである。
【発明の詳細な説明】
【００１２】
ここで、詳細に本実施形態を参照し、その例を添付図面に示す。可能な限り、図面全体を通して同じ参照符号を用いて、同じまたは類似の部分を参照する。
【００１３】
名詞は、その内容について別段のはっきりした指示がない限り、複数の指示対象を含む。同じ特性を列挙したすべての範囲の終端点は、独立して組み合わせることができ、列挙された終端点を含む。すべての参照は、引用により本明細書に組み込まれる。
【００１４】
本開示の実施形態は、高出力、高繰り返し周波数レーザシステムにおけるレンズ、部分および全反射ミラーおよびウィンドウなど、これには限定されないが、その用途に用いることができるフッ化カルシウム光学素子のためのコーティングを提供する。
【００１５】
図１は、クレージング領域１２、膨れ領域１４および層間剥離領域１６を示す、コーティングされたフッ化カルシウム光学素子の画像である。図２Ａは、図１のコーティングされた金属フッ化物に類似する、従来のコーティング１００を有する金属フッ化物光学素子２０を示す。図のように、金属フッ化物光学素子２０上に堆積されているのは、キャッピング層２２を有するコーティング１００であり、キャッピング層２２は、二酸化ケイ素（SiO_2）またはフッ素をドープした二酸化ケイ素（$F-SiO_2$）であってもよいが、これには限定されない。フッ化カルシウムなどの金属フッ化物は、結晶性材料である。一方、酸化ケイ素物などの、金属フッ化物コーティングに用いられる材料は、非晶質材料である。この二種類の材料の熱膨張係数（ＣＴＥ）は異なる。例えば、フッ化カルシウムのＣＴＥは約18×10^{-6}／Ｋであり、二酸化ケイ素のＣＴＥは約0.5×10^{-6}／Ｋである。二種類の材料におけるＣＴＥのこの差により、堆積されたコーティングが堆積温度から周囲温度まで冷却された後、コーティングには圧縮応力が誘発される。特定の理論に制限されることを望むものではないが、この圧縮応力は、図１に示すように、下層の光学素子から、コーティングの膨れ、クレージングおよび層間剥離を引き起こすと考えられる。
【００１６】
図２Ｂは、本開示による光学素子２０の少なくとも１つの表面に設けられたコーティング２００を有する金属フッ化物光学素子２０を示す。図のように、コーティング２００には、金属フッ化物光学素子２０の表面に堆積された接着層２４、接着層２４上に堆積された中間層２６、および中間層２６上に堆積されたキャッピング層２２が含まれる。金属フッ化物光学素子２０は、MgF_2、CaF_2、BaF_2およびSrF_2ならびにその混合

物などのアルカリ土類金属フッ化物の単結晶から作られてもよいが、これには限定されない。金属フッ化物光学素子２０は、例えば、MgF_2を約１２ｐｐｍと約２，５００ｐｐｍとの間でドープしたCaF_2の単結晶から作られていてもよい。

【００１７】

接着層２４は、金属フッ化物光学素子２０の金属フッ化物材料のＣＴＥよりも小さく、キャッピング層２２の材料のＣＴＥよりも大きいＣＴＥを有するフッ化物含有材料であってもよい。接着層２４のフッ化物含有材料のＣＴＥは、例えば、約3.0×10^{-6}／Ｋと約12×10^{-6}／Ｋとの間または約5.0×10^{-6}／Ｋであってもよいが、これには限定されない。接着層２４のフッ化物含有材料の屈折率は低くてもよく、例えば、その屈折率が約１．４５よりも小さいまたは更に約１．４０よりも小さくてもよいが、これには限定されない。フッ化物含有材料は、例えば、AlF_3、Na_3AlF_6およびMgF_2であってもよいが、これには限定されない。接着層２４の厚さは、約５．０ｎｍ～約７０ｎｍであってもよい。あるいは、接着層２４の厚さは、約７．０ｎｍと約５０ｎｍとの間であってもよい。

【００１８】

中間層２６は、プラズマイオン支援を伴わずに接着層２４上に堆積された非高密度層である。中間層２６は、例えば、SiO_2、Ｆ－SiO_2、Al_2O_3、Ｆ－Al_2O_3、ＳｉＯＮであってもよいが、これには限定されない。中間層２６の厚さは、約７．０ｎｍ～約２０ｎｍであってもよい。キャッピング層２２は、中間層２６上に堆積された高密度化層である。図２Ａと同様に、キャッピング層２２は、SiO_2またはＦ－SiO_2であってもよいが、これには限定されない。キャッピング層２２の厚さは、約４０ｎｍ～約８０ｎｍであってもよい。

【００１９】

本開示により、コーティングされた金属フッ化物光学素子を形成する方法が、ここに提供される。本方法は、例えば、米国特許第８，３９９，１１０号明細書および米国特許第７，４６５，６８１号明細書に記載されているような装置を用いて行なうことができ、その明細書全体が、引用により組み込まれる。図３は、コーティングされる金属フッ化物光学素子１１２が載置される回転素子ホルダ１２２を内部に備える真空チャンバ１１１を有する堆積システム１２０を示す。電子ビーム１１６がターゲット１１７に衝突して、マスク１１４を通り光学素子１１２に堆積する蒸気流動１１５を生成する。マスク１１４は、図３に示すような部分マスクであってもよく、逆マスクであってもよい。さらに、プラズマ１１９を生成するプラズマ源１１８も備えている。回転素子ホルダ１２２は、光学素子の一方の側のみにコーティングが施されるように、光学素子１１２の配置用ホルダ構成要素を貫通する開口部を有することができる。

【００２０】

本開示の実施形態によると、屈折率の低いフッ化物含有材料が、真空チャンバ１１１中で光学素子１１２の少なくとも１つの表面に堆積されて接着層２４を形成する。光学素子１１２および接着層２４のフッ化物の減少を避けるために、そのような堆積は、プラズマイオン支援を伴わずに行なわれる、すなわち、プラズマ源のプラズマについては、フッ化物含有材料の堆積中、スイッチが切られる。その後、非高密度化中間層２６が接着層２４上に堆積される。その堆積も、プラズマイオン支援を伴わずに行なわれる。その後、密度化キャッピング層２２が、中間層２６上に堆積される。先行する堆積工程とは著しく異なり、キャッピング層２２は、イオンプラズマ支援を伴って形成される。Ar/O_2プラズマの使用により、下層の中間層２６に対するキャッピング層２２の接着力が確実になり、またキャッピング層２２が高密度化される。図３に更に示すように、マスク１１４は、素子ホルダ１２２上にαゾーンとβゾーンを形成する。マスク１１４の使用により、光学素子１１２への蒸気流動１１５の堆積がβゾーンに限定される。同様に、本方法においてプラズマイオン支援を伴う場合には、αゾーンにおいてプラズマイオンのみが素子ホルダ１２２に到達する一方、βゾーンにおいてプラズマイオンは蒸気流動１１５と相互に作用する。ここに説明するようなコーティング層２００の堆積は、約２８０℃と約３５０℃との

間の温度で行なわれてもよい。堆積温度は、約２９０℃と約３２５℃との間でもよく、または約３００℃と約３２０℃との間ですらもよい。

【００２１】

ここに開示する実施例を考慮すると更に明らかになる通り、本開示の実施形態により、キャッピング層２２の接着力が向上し、金属フッ化物光学素子２０のための更に強固な保護層が提供される。特定の理論に縛られることを望むものではないが、接着層２４のフッ化物含有材料を含むことにより、下層の光学素子２０の金属フッ化物とフッ化物対フッ化物の結合が形成されると考えられる。プラズマイオン支援を伴わずに堆積された中間層２６を含むことにより、キャッピング層２２の接着力が向上し、プラズマイオン支援堆積で用いられるような酸素を含むプラズマによる劣化に対して接着層２４が保護されると考えられる。さらにまた、接着層２４と中間層２６は、キャッピング層２２と金属フッ化物光学素子２０間の機械的な緩衝の機能を果たすものと考えられ、それは、接着層２４、中間層２６およびキャピング層２２の積層が、図２Ａの従来の金属フッ化物光学素子のキャッピング層２２よりも密度が低いことによるものと考えられる。更に低い密度の構成により、コーティングにおける損傷の伝搬を少なくする更に低い破壊応力が与えられるものと考えられる。さらに、金属フッ化物光学素子２０の金属フッ化物材料のＣＴＥよりも小さく、キャッピング層２２材料のＣＴＥよりも大きいＣＴＥを有するフッ化物含有材料を用いることにより、堆積されたコーティングが堆積温度から周囲温度まで冷却された以降に、圧縮応力が低減されるものと考えられ、それにより、コーティングの膨れ、クレージングおよび下層の光学素子からの層間剥離が低減されるものと考えられる。

【実施例】

【００２２】

特定の例示的かつ具体的な実施形態について、本開示の実施形態を更に説明するが、これらは例示に過ぎず限定する主旨のものでもない。

【００２３】

実施例１

表Ｉのデータにしたがって、５群（Ｓ１～Ｓ５）のコーティングされた金属フッ化物光学素子を形成した。コーティングされた金属フッ化物光学素子の各々の中間層とキャッピング層の材料は、Ｆ－ＳｉＯ$_2$であり、その中間層とキャッピング層の厚さは、コーティングされた金属フッ化物光学素子のすべてに関して同じであった。形成されたところで、コーティングされた金属フッ化物光学素子各々の接着層と中間層は、プラズマイオン支援を伴わずに堆積された一方、コーティングされた金属フッ化物光学素子各々のキャッピング層は、プラズマイオン支援を伴って堆積された。接着層の材料および接着層の厚さは、５群のコーティングされた金属フッ化物光学素子毎に異なっていた。Ｓ１郡の光学素子は、接着層なしで形成され、Ｓ２郡の光学素子は、厚さ１０ｎｍのＡｌＦ$_3$の接着層を伴って形成され、Ｓ３郡の光学素子は、厚さ３０ｎｍのＡｌＦ$_3$の接着層を伴って形成され、Ｓ４郡の光学素子は、厚さ１０ｎｍのＭｇＦ$_3$の接着層を伴って形成され、Ｓ５郡の光学素子は、厚さ３０ｎｍのＭｇＦ$_3$の接着層を伴って形成された。すべての層に関して、堆積温度は、約３０５℃であった。

【００２４】

【表１】

表 Ｉ

光学素子	接着層材料	接着層厚さ (nm)	中間層厚さ (nm)	キャッピング層厚さ(nm)
S1a	なし	0	10	52
S1b	なし	0	10	52
S2a	AlF_3	10	10	52
S2b	AlF_3	10	10	52
S3a	AlF_3	30	10	52
S3b	AlF_3	30	10	52
S4a	MgF_2	10	10	52
S4b	MgF_2	10	10	52
S5a	MgF_2	30	10	52
S5b	MgF_2	30	10	52

【００２５】

実施例２

実施例１で形成した５個のコーティングされた金属フッ化物光学素子（Ｓ１ａ、Ｓ２ａ、Ｓ３ａ、Ｓ４ａおよびＳ５ａ）を溶剤による拭き取りプロセスの６サイクルにより洗浄した。溶剤による拭き取りプロセスのサイクルには、コーティングされた金属フッ化物光学素子を脱イオン水中に沈める工程、およびノースカロライナ州カーナーズビル所在のＩＴＷテックスワイプ社から市販されたＴＸ４０４ Ａｂｓｏｒｂｏｎｄ（商標）合成ワイプを用いて、５．０秒間、コーティングされた金属フッ化物光学素子を手で拭く工程が含まれた。溶剤による拭き取りのプロセスのサイクルには、スピンリンスドライヤ中で、コーティングされた金属フッ化物光学素子を乾燥させることも含まれた。

【００２６】

図４は、５個のコーティングされた金属フッ化物光学素子（Ｓ１ａ、Ｓ２ａ、Ｓ３ａ、Ｓ４ａおよびＳ５ａ）の高強度散乱光による画像を示す。図４に示された画像において観察された唯一の違いは、目視できる擦り傷（コーティングされた金属フッ化物光学素子Ｓ２ａおよびＳ３ａの画像において円で示す）であり、これは、拭き取りプロセスの結果である。しかしながら、コーティング層の膨れ、クレージングまたは層間剥離は、画像で観察されなかった。コーティングを更に詳細に解析するために、光学顕微鏡法により光学素子の画像を撮影した。図５は、５個のコーティングされた金属フッ化物光学素子（Ｓ１ａ、Ｓ２ａ、Ｓ３ａ、Ｓ４ａおよびＳ５ａ）のすべてに関して、クレージングが観察された例のみを示している。クレージングは、光学素子Ｓ１ａのコーティング上で観察され、これは接着層なしで形成されたものである。これらの結果に基づいて、接着層を含む光学素子Ｓ２ａ～Ｓ５ａのコーティングは、接着層なしで形成されたコーティングよりも、更に強固で溶剤による拭き取りを伴う洗浄に耐えるのに更に適していると判断した。

【００２７】

実施例３

実施例１で形成した５個コーティングされた金属フッ化物光学素子（Ｓ１ｂ、Ｓ２ｂ、Ｓ３ｂ、Ｓ４ｂ、Ｓ５ｂ）について、カリフォルニア州アーバイン所在のナノベア・インクから市販されたＭ１マイクロインデンテーション試験機を用いて微細押し込みプロセスを行った。微細押し込みプロセスにおいて、荷重を目標値まで増加させて、コーティングされた金属フッ化物光学素子に圧子の先端を押し込んだ。目標とする荷重に到達後、荷重を徐々に低下させ、光学素子についてコーティングに対する損傷を検査した。

【００２８】

図６は、微細押し込みを受けた光学素子および押し込みプロセスにより誘発された異なる損傷のタイプの画像である。図６の光学素子は、光学素子Ｓ１ａおよびＳ１ｂにより形

成された。図６に示すように、領域３０は、圧子によって覆われた光学素子の領域であり、箱形３４が圧子の縁を示す。光学素子表面からのコーティングの層間剥離３２が、暗色領域として見える。コーティングの膨れ３８は、コーティングが光学素子に接着したままではないがコーティングの他の部分とはそのままを保ったものであり、画像の比較的明るい領域として見える。放射状に伸びた割れ３６は、コーティング層中のみぞであるが、くぼみの縁から伝搬しているのが見える。

【００２９】

図７は、微小押し込み試験後の５個の異なるコーティングされた金属フッ化物光学素子（Ｓ１ｂ、Ｓ２ｂ、Ｓ３ｂ、Ｓ４ｂおよびＳ５ｂ）の画像の比較を示す。図のように、光学素子Ｓ１ｂのコーティングに関するよりも、光学素子Ｓ２ｂ～Ｓ５ｂのコーティングに関する方が、損傷が更に少ないことが観察される。これらの結果に基づいて、接着層を含んだ光学素子Ｓ２ｂ～Ｓ５ｂのコーティングは、接着層なしで形成された光学素子よりも、更に強固であり損傷に耐えるのに更に適していると判断した。

【００３０】

実施例４

実施例２において議論された溶剤による拭き取りプロセスにより、実施例３において微小押し込みを行った５個のコーティングされた金属フッ化物光学素子（Ｓ１ｂ、Ｓ２ｂ、Ｓ３ｂ、Ｓ４ｂおよびＳ５ｂ）を洗浄した。なお、比較の目的で、実施例２において議論された溶剤による拭き取りプロセスにより、図２Ａに示したコーティングされた金属フッ化物光学素子など、Ｆ－ＳｉＯ$_2$キャッピング層のみを有する、微小押し込みを受けたコーティングされた金属フッ化物光学素子を洗浄した。図８は、溶媒による拭き取りを伴う洗浄の前後における、この微小押し込みを受けた光学素子の画像の比較を示す。溶媒による拭き取りを伴う洗浄の前後における微小押し込みを受けた光学素子Ｓ１ｂの画像の比較を示す図９の画像に対する図８の画像の類似点は、光学素子Ｓ１ａおよびＳ１ｂが、従来のコーティングを有する金属フッ化物光学素子の妥当な表現として扱うことができることを示す。

【００３１】

図９～１３は、溶媒による拭き取りを伴う洗浄の前後における微小押し込みを受けた光学素子Ｓ１ｂ～Ｓ５ｂのそれぞれの画像の比較を示す。図のように、溶媒による拭き取りを伴う洗浄後における、光学素子Ｓ１ｂのコーティングに関するよりも、光学素子Ｓ２ｂ～Ｓ５ｂのコーティングに関して、更に少ない膨れ、クレージングおよび層間剥離が観察された。これらの結果に基づいて、接着層を含んだ、光学素子Ｓ２ｂ～Ｓ５ｂのコーティングは、接着層なしで形成された光学素子よりも、更に強固であり、損傷、特に溶媒による拭き取りを伴う洗浄の結果生ずる層間剥離に耐えるのに更に適していると判断した。

【００３２】

実施例５

表ＩＩのデータにしたがって、３個のコーティングされた金属フッ化物光学素子を形成した。図２Ａに示すコーティングされた金属フッ化物光学素子により、コーティングされた光学素子４０を形成し、図２Ｂに示すコーティングされた金属フッ化物光学素子により、コーティングされた光学素子４２および４４を形成した。コーティングされた光学素子毎について、キャッピング層には、高密度化Ｆ－ＳｉＯ$_2$が含まれた。コーティングされた光学素子４２および４４に関して、接着層はＡｌＦ$_3$を含み、中間層は非高密度化Ｆ－ＳｉＯ$_2$を含んだ。コーティングされた光学素子４０は、接着層および中間層なしで形成した。

【００３３】

【表２】
表 Ⅱ

光学素子	接着層厚さ (nm)	中間層厚さ (nm)	キャッピング層厚さ(nm)
40	0	0	52
42	10	10	52
44	30	10	52

【００３４】
コーティングされた光学素子４０～４４の各々の分光透過率を測定した。図１４は、表ＩＩのコーティングされた金属フッ化物光学素子の波長（ｎｍ）に対する透過率％を示すグラフである。図のように、コーティングされた光学素子４０の分光透過率は、１９０ｎｍ～１９６ｎｍの範囲で約９２％であり、コーティングされた光学素子４２の分光透過率は、１９０ｎｍ～１９６ｎｍの範囲で約９３％であり、コーティングされた光学素子４４の分光透過率は、１９０ｎｍ～１９６ｎｍの範囲で約９６％である。本開示の実施形態による、接着層を含むコーティングは、従来のコーティングよりも、透過率が向上していると判断した。
【００３５】
限定された数の実施形態により本発明について説明したが、本開示により利益を受ける当業者にとって、本明細書に開示した本発明の範囲を逸脱せずに別の実施形態も可能であることが理解できるであろう。したがって、本発明の範囲は添付の請求項によってのみ限定されるべきものである。
【００３６】
以下、本発明の好ましい実施形態を項分け記載する。
【００３７】
実施形態１
コーティングされた金属フッ化物光学素子において、
アルカリ土類金属フッ化物基板、および
前記基板の少なくとも１つの表面に設けられたコーティングであって、
フッ化物含有材料を含む接着層と、
前記接着層上に堆積された非高密度化中間層と、
前記中間層上に堆積された密度化キャッピング層と、
を有するコーティング、
を備えた、コーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００３８】
実施形態２
前記アルカリ土類金属基板が、MgF_2、CaF_2、BaF_2、SrF_2およびその混合物からなる群から選択される単結晶アルカリ土類金属フッ化物基板である、実施形態１記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００３９】
実施形態３
前記アルカリ土類金属基板が、MgF_2を約１２ｐｐｍ～約２，５００ｐｐｍドープした単結晶CaF_2基板を含む、実施形態１または２記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４０】
実施形態４
前記接着層のフッ化物含有材料が、AlF_3、Na_3AlF_6およびMgF_2からなる群から選択される、実施形態１から３のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４１】

実施形態５
前記接着層のフッ化物含有材料の屈折率が、約１．４５より小さい、実施形態１から４のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４２】
実施形態６
前記接着層のフッ化物含有材料のＣＴＥが、約３．０×１０$^{-6}$／Ｋ～約１２×１０$^{-6}$／Ｋの範囲にある、実施形態１から５のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４３】
実施形態７
前記接着層の厚さが、約５．０ｎｍと約７０ｎｍとの間である、実施形態１から６のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４４】
実施形態８
前記中間層が、SiO_2、Ｆ－SiO_2、Al_2O_3、Ｆ－Al_2O_3およびＳｉＯＮからなる群から選択される材料を含む、実施形態１から７のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４５】
実施形態９
前記中間層の厚さが、約７．０ｎｍと約２０ｎｍとの間である、実施形態１から８のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４６】
実施形態１０
前記キャッピング層が、SiO_2、Ｆ－SiO_2、Al_2O_3、Ｆ－Al_2O_3およびＳｉＯＮからなる群から選択される材料を含む、実施形態１から９のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４７】
実施形態１１
前記キャッピング層の厚さが、約４０ｎｍと約７０ｎｍとの間である、実施形態１から１０のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４８】
実施形態１２
前記接着層の厚さが少なくとも約１０ｎｍであり、前記金属フッ化物光学素子を透過した１９０ｎｍ～１９６ｎｍの波長の光の透過率が少なくとも９３％である、実施形態１から１１のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００４９】
実施形態１３
前記接着層の厚さが少なくとも約３０ｎｍであり、前記金属フッ化物光学素子を透過した１９０ｎｍ～１９６ｎｍ波長の光の透過率が少なくとも９６％である、実施形態１から１２のいずれか一項記載のコーティングされた金属フッ化物光学素子。
【００５０】
実施形態１４
コーティングされた金属フッ化物光学素子を形成する方法において、
アルカリ土類金属フッ化物基板の少なくとも1つの面上にフッ化物含有材料を含む接着層を堆積する工程、
プラズマイオン支援を伴わずに前記接着層上に中間層を堆積する工程、および
プラズマイオン支援を伴って前記中間層上にキャッピング層を堆積する工程、
を有してなる方法。
【００５１】
実施形態１５

前記堆積工程が、約２８０℃と約３５０℃との間の温度で堆積する工程を含む、実施形態１４記載の方法。

【００５２】

実施形態１６

前記堆積工程が、約３００℃と約３２５℃との間の温度で堆積する工程を含む、実施形態１５記載の方法。

【００５３】

実施形態１７

前記接着層のフッ化物含有の材料が、AlF_3、Na_3AlF_6およびMgF_2からなる群から選択される、実施形態１４～１６のいずれか一項記載の方法。

【００５４】

実施形態１８

前記接着層のフッ化物含有材料の屈折率が、約１．４５より小さい、実施形態１４～１７のいずれか一項記載の方法。

【００５５】

実施形態１９

前記中間層が、SiO_2、F－SiO_2、Al_2O_3、F－Al_2O_3および$SiON$からなる群から選択される材料を含む、実施形態１４～１８のいずれか一項記載の方法。

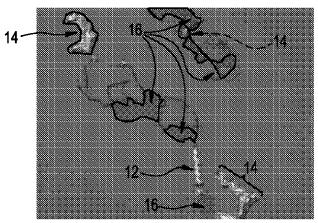
【００５６】

実施形態２０

前記キャッピング層が、SiO_2、F－SiO_2、Al_2O_3、F－Al_2O_3および$SiON$からなる群から選択される材料を含む、実施形態１４～１９のいずれか一項記載の方法。

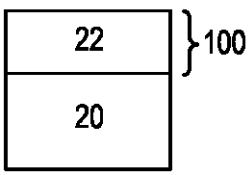
【図１】

FIG. 1



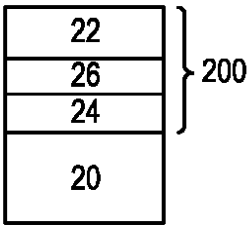
【図２Ａ】

FIG. 2A



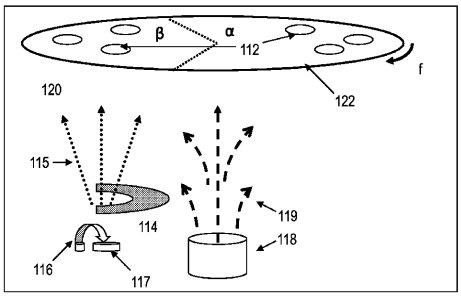
【図２Ｂ】

FIG. 2B



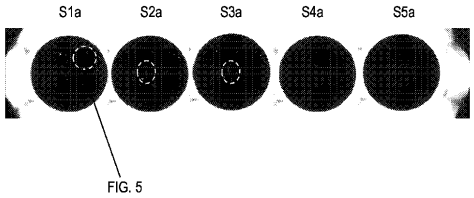
【図３】

FIG. 3



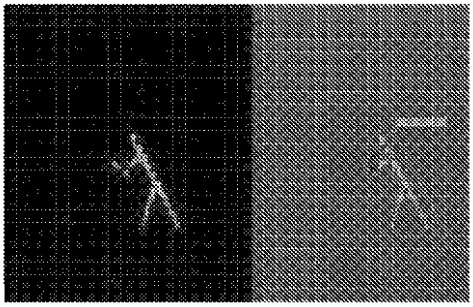
【図４】

FIG. 4



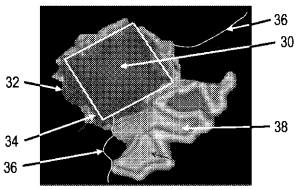
【図５】

FIG. 5



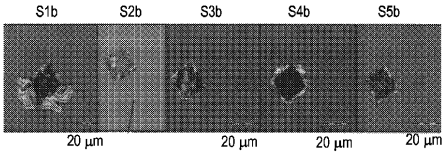
【図６】

FIG. 6



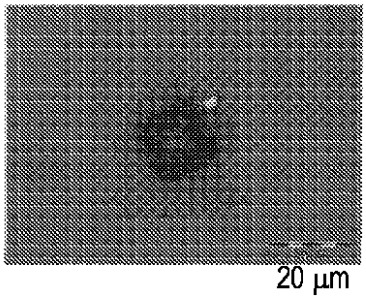
【図７】

FIG. 7



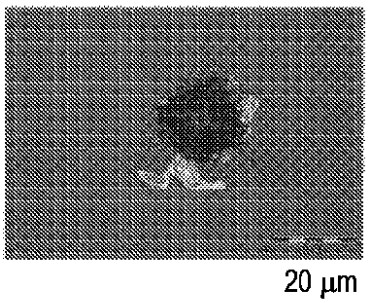
【図８Ａ】

FIG. 8A



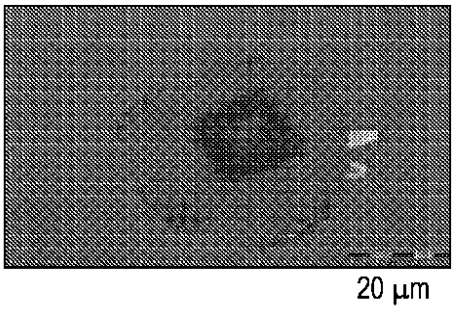
【図８Ｂ】

FIG. 8B



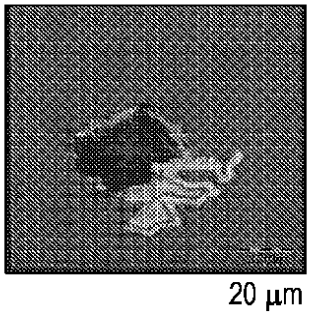
【図９Ａ】

FIG. 9A



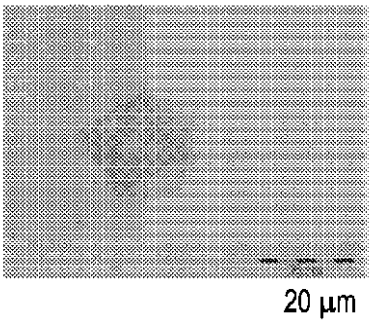
【図９Ｂ】

FIG. 9B



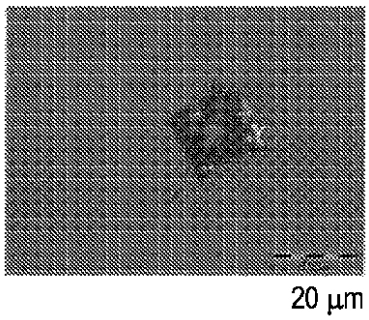
【図１０Ａ】

FIG. 10A



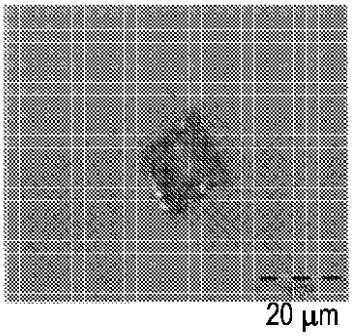
【図１０Ｂ】

FIG. 10B



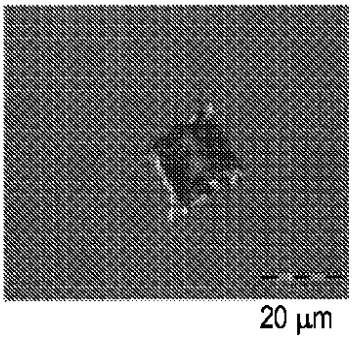
【図１１Ａ】

FIG. 11A



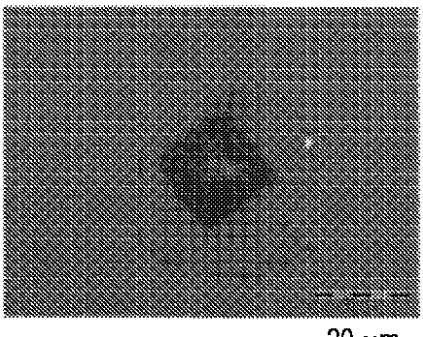
【図１１Ｂ】

FIG. 11B



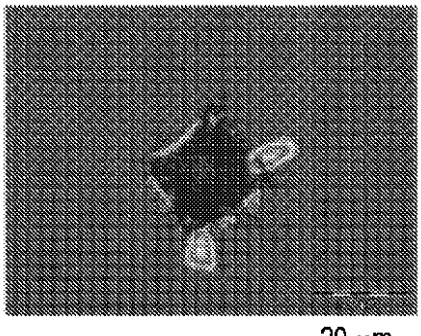
【図１２Ａ】

FIG. 12A



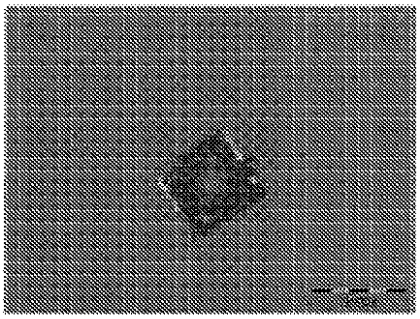
【図１２Ｂ】

FIG. 12B



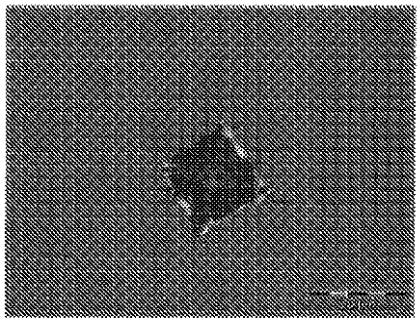
【図１３Ａ】

FIG. 13A

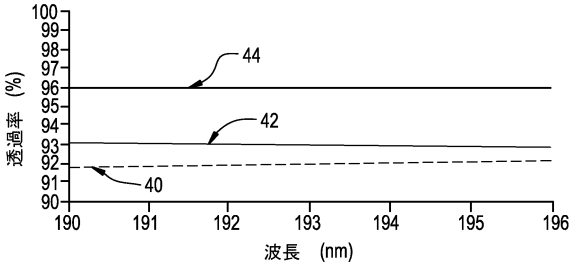


【図１３Ｂ】

FIG. 13B



【図１４】



フロントページの続き

(72)発明者　デラーロ，マイケル　ジョセフ
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１４５５９　スペンサーポート　アンディリン　コート　４
(72)発明者　ウーダール，ジャン－フランソワ
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１４５８０　ウェブスター　ヒューストン　ロード　８１５
(72)発明者　ワン，ジュエ
アメリカ合衆国　ニューヨーク州　１４４５０　フェアポート　プリンストン　レイン　４７

審査官　藤岡　善行

(56)参考文献　特開２００８－２８７２１９（ＪＰ，Ａ）
特表２０１１－５０５５９２（ＪＰ，Ａ）
国際公開第２０１３／１８１１７５（WO，Ａ1）
特開２０１０－０７２４５１（ＪＰ，Ａ）
特開２０１０－１２２６７４（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｇ０２Ｂ　　１／１４
Ｇ０２Ｂ　　１／０２
Ｃ２３Ｃ　１４／２４
Ｃ２３Ｃ　１４／４８