(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第4268938号
(P4268938)

(45)発行日　平成21年5月27日(2009.5.27)　(24)登録日　平成21年2月27日(2009.2.27)

(51)Int.Cl.		F I		
C23C 14/08	(2006.01)	C23C	14/08	N
C23C 14/06	(2006.01)	C23C	14/06	R
G02B 5/28	(2006.01)	G02B	5/28	

請求項の数 11　(全 9 頁)

(21)出願番号	特願2004-537083 (P2004-537083)
(86)(22)出願日	平成15年9月13日 (2003.9.13)
(65)公表番号	特表2005-538256 (P2005-538256A)
(43)公表日	平成17年12月15日 (2005.12.15)
(86)国際出願番号	PCT/EP2003/010222
(87)国際公開番号	WO2004/026787
(87)国際公開日	平成16年4月1日 (2004.4.1)
審査請求日	平成17年6月15日 (2005.6.15)
(31)優先権主張番号	10242848.4
(32)優先日	平成14年9月14日 (2002.9.14)
(33)優先権主張国	ドイツ(DE)

(73)特許権者　504299782
ショット　アクチエンゲゼルシャフト
Ｓｃｈｏｔｔ　ＡＧ
ドイツ連邦共和国　マインツ　ハッテンベルクシュトラーセ　１０
Ｈａｔｔｅｎｂｅｒｇｓｔｒ．１０，Ｄ－５５１２２　Ｍａｉｎｚ，Ｇｅｒｍａｎｙ
(74)代理人　100064447
弁理士　岡部　正夫
(74)代理人　100085176
弁理士　加藤　伸晃
(74)代理人　100106703
弁理士　産形　和央
(74)代理人　100094112
弁理士　岡部　讓

最終頁に続く

(54)【発明の名称】層および層システム、および被覆された基板を生成する方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

少なくとも１つの機能層（２）で基板（１）を被覆する方法であって、

ａ）　真空システム（５）中に前記基板（１）及び層開始材料を設ける工程、及び

ｂ）　前記層開始材料のスパッタリングによって機能的な金属層（２）で前記基板（１）を被覆する工程からなり、

ｂ１）　機能的な金属層（２）で前記基板（１）を被覆するための前記層開始材料のスパッタリングが、前記機能層と異なり、かつ、２０ｎｍ以下の厚さを有する金属酸化物からなる中間層（４）を生成するために、少なくとも一度中断され、

ｂ２）　前記層開始材料の前記スパッタリングが、増加しつつある該機能的な金属層の透過率及び又は反射率に基づいて前記中断後に継続される方法。

【請求項２】

請求項１記載の基板（１）を被覆する方法において、

機能的な金属層（２）による前記基板（１）の前記被覆が、前記層開始材料のマグネトロンスパッタリングによって実現される方法。

【請求項３】

請求項２記載の基板（１）を被覆する方法において、

１つのドラムを含む基板ホルダが配置され真空チャンバの壁面に該層開始材料のターゲットが配置される該真空チャンバを含むスパッタリング装置を使用するマグネトロンスパッタリング方法によって、前記機能的な金属層が付加される方法。

【請求項４】
請求項１記載の基板（１）を被覆する方法において、
前記機能的な金属層（２）のスパッタリングの前記中断が、酸素を多量に含むマイクロ波プラズマを真空チャンバ中に導入することによって行なわれ、中間層（４）は、以前に成長された金属の前記機能層（２）の表面が酸化されることによってできた金属酸化物からなる方法。
【請求項５】
請求項４に記載の機能的な金属層（２）で基板（１）を被覆する方法において、前記機能的な金属層（２）がクロムをスパッタリングして付加される方法。
【請求項６】
請求項１乃至５のいずれか一項に記載の基板（１）を被覆する方法において、
真空チャンバの内部に位置付けされたドラム（７）の上の前記基板（１）が、前記層開始材料を含むターゲット（１０、１１、１２）及び酸素供給源（８）のそばを通って回転する方法。
【請求項７】
金属で形成された少なくとも１つの機能層（２）を有する被覆された基板（１）であって、前記機能層（２）が、前記機能層を中断し、かつ、厚さが１０ｎｍ以下である金属酸化物の少なくとも１つの中間層（４）を有する被覆された基板（１）。
【請求項８】
前記機能的な金属層（２）がクロム層である請求項７に記載の被覆された基板（１）。
【請求項９】
請求項７又は８の何れか一項に記載の基板（１）を被覆する方法において、
金属酸化物の前記中断する中間層（４）がクロム酸化物層である被覆された基板（１）。
【請求項１０】
請求項７乃至９何れか一項に記載の被覆された基板（１）であって、
請求項４乃至６に記載の方法によって生成可能である被覆された基板（１）。
【請求項１１】
請求項７乃至１０何れか一項に記載の被覆された基板（１）であって、
リソグラフィ方法のための基板として使用される被覆された基板。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、高品質の光学特性および／または高表面平滑度を有する層システムを生成する方法、および高品質の光学特性および／または高表面平滑度を有する被覆された基板に関する。
【背景技術】
【０００２】
特に光学層で基板を被覆して、例えばミラーまたは反射鏡のような光学部品を作る方法は、ずっと前から知られている。光学層は、電磁スペクトルの画定された範囲内の放射に及ぼす効果の点で、非常に広い範囲の機能を有する。
【０００３】
複数の個々の機能層、特に高屈折率と低屈折率の交互配列層で構成された光学層システムで特に基板を被覆する方法は、広い範囲の用途のために何年も前から知られている。この背景では、層システムは光干渉膜として作用することが多く、この干渉膜の光学特性は、高屈折率および低屈折率を有する層のための材料の選択それゆえ対応する屈折率の選択によって、個々の層の配列によって、さらに個々の層の厚さの選択によって決定される。所望の光学特性および処理特性にも従った知られている光学設計規則および設計ツールに基づいて、実質的に選択が行われる。
【０００４】

近年、ＰＶＤ（物理蒸着）方法およびＣＶＤ（化学気相成長）方法が、層および層システム、特に光学層および光学層システムを生成するために使用される主要な方法になった。

【０００５】

ＣＶＤ方法は、高融点金属および他の金属、炭化物、窒化物および酸化物の層を生成するために使用される。実質的に任意の理論密度および優れた結合力の多数の材料を均一に、かつ高い純度レベルで付けることができるという有利点は、全ての所望の層材料について適切な反応が存在しないという不利点で相殺されている。基板は、一般に高い反応温度に耐えることができなければならないし、また反応に対して化学的に安定でなければならない。一般に、反応中に必要とされる圧力は、１０から１００Ｐａまでであり、その結果として粒子の自由行程長は比較的短く、被覆率は工業用方法にとって最適でない。

【０００６】

今日では、対照的に、ＰＶＤ方法特にスパッタリング方法は、広い範囲の被覆可能な基板材料が可能であること、被覆材料の実質的に無限の選択があること、基板温度は望み通りに選ぶことができること、層結合が優れていること、および方法パラメータを選ぶことで層の微細構造に影響を与えることが容易であることで特徴づけられる。元来開発されたスパッタリング方法の欠点は、広範囲にわたる開発作業によって実質的に無くなり、その結果として今日では、スパッタリング技術は最も一般的な広く行きわたった被覆方法の１つである。

【０００７】

近年、マグネトロンスパッタリング源の使用およびさらなる開発は、特にマグネトロンスパッタリング方法が工業的な被覆方法に適したものなったことを意味している。マグネトロンスパッタリング方法は、低い圧力範囲（０．１Ｐａまで）でほとんど基板を加熱することなしで、高い被覆率を可能にする。

【０００８】

スパッタリングで使用される手順は、当業者に基本的に知られている。

基板は、例えばＤＥ４１０６７７０に記載されているようなスパッタリング装置を用いた陰極原子化、好ましくはマグネトロン陰極原子化によって被覆される。層開始材料の知られているようなターゲットは、ターゲットが同時に陰極を形成している状態で、２つの電極の間に生ずるプラズマ雲の作用にさらされる。原子化されたターゲット材料は、反応ガスに対する親和力を有し、反応ガスと化学的化合物を形成して、基板上に層として堆積される。

【０００９】

ＥＰ０５１６４３６Ｂ１には、１つまたは複数の層で基板を被覆するためのマグネトロンスパッタリング装置が記載されている。

【００１０】

この装置の特有の形は、より効率のよいスパッタリング方法に寄与している。この目的のために、この装置は、ドラムの形をした基板ホルダおよび、真空チャンバの壁に、層開始材料のターゲットが位置づけされている真空チャンバを有し、ターゲットはマグネトロンに配列されている。

【００１１】

基板が位置付けられているドラムの回転によって、基板は一様に被覆されるようになる。また、この形のスパッタリングによって、真空チャンバから取り出す必要なしに複数の層で基板を被覆することができるようになり、さらに、層の厚さに影響を及ぼすのは簡単である。

【００１２】

しかし、特に光学層および層システムで基板を被覆するための知られているスパッタリング方法は、依然として、層表面の濁りおよび比較的広いざらつきの形の品質問題をもたらす。これらは、被覆された基板に光を当てたとき、一般に拡散光散乱のある領域として認めることができる。純粋に表面的な影響を及ぼすことに加えて、また、濁りは、被膜の

反射率を下げ、それゆえ反射光学系の品質を下げる。フィルタ光学系の場合には、この濁りは透過率の低下をもたらす。両方の場合に、光散乱の効果の外に、吸収の増加が、また、製品品質の低下に寄与することがある。

【特許文献１】ＤＥ４１０６７７０

【特許文献２】ＥＰ０５１６４３６Ｂ１

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１３】

したがって、本発明は、高い光学的品質および／または高い表面平滑度を有する層および層システムを付けるために使用することができる基板を被覆する方法を提供し、さらに高い光学的品質および／または高い表面平滑度を有する被覆された基板を提供するという目的に基づいている。

【課題を解決するための手段】

【００１４】

この目的は、非常に驚くべきことに、請求項１から１０までに記載されているような方法、および請求項１１から２３までに記載されているような被覆された基板によって達成される。

【００１５】

したがって、少なくとも１つの機能層で基板を被覆するための本発明に従った方法は、真空システム中に基板を設けさらにこの真空システム中に層開始材料を設ける工程と、この層開始材料のスパッタリングによって基板を被覆する工程とを備え、機能層で基板を被覆するためのこのスパッタリング方法は、機能層に比べて非常に薄く機能層と異なりかつ２０ｎｍの厚さより下のままである中間層を付けることによって、少なくとも一度、中断される。

【００１６】

スパッタリングの用語は、ターゲットとして固体の形である層開始材料がイオンの衝撃にさらされ、その結果、ターゲットの原子、原子群、または分子が放出され、その結果として、層開始材料が原子化される方法を述べるために使用される。

【００１７】

本文において以下で言及されるような機能層は、光学的に活性である被膜の個々の層であることができる（すなわち、個々の層は、電磁スペクトルの確定された範囲内の放射に及ぼす効果の点で機能を有する）。この場合、被膜は、ちょうど１つの機能層または複数の機能層、例えば高屈折率および低屈折率を有する機能層で構成された干渉層システムを備えることができる。

【００１８】

少なくとも１つの機能層で基板を被覆するためのここで説明する方法は、知られている装置の設計または知られているスパッタリング方法のどちらにも本質的に影響を及ぼすことなく、それどころか機能層の生成に使用される新しい方法シーケンスを説明し、その結果として、機能層の品質を相当に改善することができる。このことは、知られている装置にどのような変化を加えることも本質的に必要とせず、それどころか、知られている手段を使用して本発明に従った方法どおりに方法シーケンスをただ単に再編成するだけである。方法は、特定のスパッタリング装置に限定されることなく、それどころか、層開始材料のスパッタリングを可能にする任意の形の装置に合わせて変えることができる。

【００１９】

マグネトロンスパッタリングは、他のスパッタリング方法よりも高いスパッタリング速度を実現することができ、したがって経済的利益があるので、特に有利であることが分かった。

【００２０】

有利な実施例では、低屈折率を有する機能層と高屈折率を有する機能層が反応性雰囲気中でのスパッタリングによって交互に付けられるようなやり方で、基板は被覆される。こ

の場合、低屈折率を有する機能層は好ましくはSiO_2から成り、高屈折率を有する機能層は好ましくはZrO_2から成る。というのは、これらの材料は、光学干渉システムに特に適しているからである。

【００２１】

本発明者は、ZrO_2で形成された高屈折率の機能層を、SiO_2で形成された低屈折率の非常に薄い中間層で中断すると、濁りの著しく減少した機能層を実現できることを発見した。

【００２２】

機能層の厚さに依存して、この中間層は、０．１ｎｍ～２０ｎｍ、好ましくは０．５ｎｍ～１０ｎｍ、特に好ましくは１ｎｍ～３ｎｍの厚さを有し、かつ光学的に不活性である。すなわち、とにかく、中間層は、考えている電磁スペクトルの範囲内のスペクトル曲線にどのような重大な変化も生じさせない厚さよりも下のままである。

【００２３】

この方法を使用して生成される機能層は、より輝きより平滑に見え、透過率および／または反射率が高くなる。

【００２４】

本発明に従った方法は、また、金属層特にクロムの機能層で基板を被覆するのに適している。この場合、金属特にクロムの機能層は、酸素を多量に含んだマイクロ波プラズマを導入して中断される。この酸素を多量に含んだマイクロ波プラズマは、マイクロ波アプリケータによって生成することができる。この場合、純粋金属ターゲットまたはＣｒターゲットをスパッタリングする方法は、一時的に中断され、マイクロ波アプリケータが活動化され、これによって、酸素が真空中に導入されるようになる。この酸素は、基板に既に付けられている金属層と反応して、薄い金属酸化物層を形成し、それゆえ非常に薄い中間層を形成する。それから、金属ターゲットまたはクロムターゲットのスパッタリングが続けられる。このようにして生成された層は、非常に平滑な表面を有し、このことは、同様に、より優れた光学特性に寄与し、またさらなる処理のためにも有利である。

【００２５】

本発明者は、この方法によって、この方法を使用して生成されるクロム層の表面の測定された粗さが、高度に研磨された導電性表面を生成する従来の好ましい方法の研磨ステンレス鋼型板の場合に測定された粗さのわずか半分になることを発見した。

【００２６】

上述の被覆作業の各々は、中間層を有する複数の機能層を得るために任意の所望回数だけ繰り返すことができる。各機能層が中間層によって中断されることは必ずしも必須ではない。

【００２７】

基板は真空チャンバ中に位置づけされたドラムに取り付けられ、かつ層開始材料を含むターゲットおよび酸素供給源のそばを通って回転するのが有利である。これによって、均質な被覆が保証される。

【００２８】

当業者には明らかなことであるが、被覆作業に他の適切な装置を使用することもできる。

【００２９】

本発明に従った方法に加えて、本発明は、また、金属で形成された少なくとも１つの機能層を有する被覆された基板も含み、この場合に、この機能層は少なくとも一度中間層によって中断される。この中間層は金属酸化物から成り、かつ１０ｎｍより少ない厚さのままである。

【００３０】

特に、クロム層である機能層を有する基板では、この機能層が金属酸化物の中間層によって、特にクロム酸化物層によって中断されるのが、表面の平滑度に有利であることが分かった。

【００３１】
このようにクロムで被覆された基板は、例えば、リソグラフィ方法用の基板として使用される。
【００３２】
本発明に従ってさらに被覆された基板は、例えばディジタル投影用の色フィルタのような光学要素として使用される予定である。
【００３３】
この場合の基板の被膜は、金属酸化物の少なくとも１つの機能層、およびこの機能層を中断する金属酸化物の少なくとも１つの中間層を含む。この場合、中間層の厚さは、中間層が光学的に活性である厚さよりも下のままである。
【００３４】
個々の機能層は、好ましくは、低屈折率を有する機能層および高屈折率を有する機能層であり、この機能層は金属酸化物の少なくとも１つの中間層で中断されている。この場合、SiO_2で形成された低屈折率の中間層は、ZrO_2で形成された高屈折率の機能層に挿入される。
【００３５】
このように構成された基板の被膜は、上で言及した優れた光学特性を有するので、数多くの分野で使用される。
【００３６】
このように被覆された基板は、知られているスパッタリング方法に拘束されず、他の方法を使用して、例えばＣＶＤ方法を使用して生成することも考えられる。
【００３７】
ここで開示した方法は、ただ単に、本発明に従って被覆された基板を生成することができる可能な有利な方法を説明するだけである。本発明は、好ましい実施例に基づいて、さらに添付の図を参照して、以下でより詳細に説明する。この添付の図では、同一参照符号は、同一部分または同様な部分を示す。
【００３８】
説明図は一定の拡大比でない。層の厚さの相互の比は、原理的に、特定の用途に望ましいように選ぶことができる。
【発明を実施するための最良の形態】
【００３９】
図１は、高屈折率および低屈折率を有する機能層で基板を被覆するために使用することができる図示されたマグネトロンスパッタリングデバイスを示す。
【００４０】
この型のマグネトロンスパッタリングデバイスの基本構造は、ＥＰ０５１６４３６Ｂ１で知られており、それで以下の本文ではより詳細に説明しない。
【００４１】
真空チャンバ（５）の内部に、ドラム（７）があり、被覆されるべき個々の基板（１）がこのドラムに固定されている。さらに、この例示の実施例で示すマグネトロンスパッタリングデバイスは、ポンプ（９）および２個のマイクロ波発生器（８）だけではなく、その円形の壁（６）の上に配置された４個のスパッタリング電極ユニット（１０ａ、１１ａ）を有する。ＥＰ０５１６４３６Ｂ１に記載された装置は本発明に従って基板を被覆するのに非常に適しているが、本方法は、この特定の装置に限定されることなく、それどころか他のスパッタリング装置で実施することができる。
【００４２】
金属酸化物層の付いた青色フィルタを生成するための好ましい実施例では、複数の基板（１）が真空チャンバ内部のドラム（７）に配置される。
【００４３】
高屈折率を有するZrO_2と低屈折率を有するSiO_2で構成された交互になる層システムを、第１のZrO_2層がほぼ９３．３ｎｍの厚さを有する状態で、基板（１）に被覆

するために、Ｚｒターゲット（１０ｂ）をスパッタリングして真空チャンバ（５）にＺｒ原子が導入され、このＺｒ原子は、マイクロ波発生器（８）によって内部に入れられた反応性酸素ガスと反応して、ZrO_2を形成し、２０５秒後に、１４．１ｎｍ／分のZrO_2被覆速度で機能層の第１の部分層を形成する。この後に、４秒の短い時間わたるＳｉターゲット（１１ｂ）からのＳｉ原子の反応性スパッタリングが続く。形成されるSiO_2は、２５．７ｎｍ／分のSiO_2被覆速度で、付けられた第１のZrO_2機能層上に、中間層として堆積される。

【００４４】

この場合SiO_2の中間層を付けるちょうど４秒の短い被覆時間によって、結果として、計算された厚さの１．７ｎｍの中間層が生じる。

【００４５】

それから、Ｚｒターゲット（１０ｂ）からＺｒが次に再び反応性雰囲気中で１９２秒間スパッタリングされて、第１の機能層の未だ無い第２の半分が生成される。

【００４６】

次のステップで、低屈折率を有するさらに他の機能層が付けられる。この層は酸化珪素からなり、この酸化珪素は、Ｓｉターゲット（１１ｂ）から真空チャンバ（５）中にＳｉ原子として反応性スパッタリングされ、２５．７ｎｍ／分のSiO_2被覆速度である。このSiO_2は、前に付けられた層の上に同様に堆積される。このステップでも、被覆作業の持続時間は、付けるべき層の厚さに依存する。

【００４７】

明らかなことであるが、SiO_2で形成された機能層は、望ましい場合には、ZrO_2で形成された非常に薄い中間層で分割することもできる。

【００４８】

特定の用途に依存して、複数の交互になる層システムを付けて、交互になる層システム、例えば青色フィルタの意図された光学効果を実現することが必要になるかもしれない。また、この種の交互になる層システム中で、複数の層がこのように分割されることは、全く明らかなことである。

【００４９】

図２は、リソグラフィ方法用の基板上に本発明に従ってクロム層を生成するために使用されるマグネトロンスパッタリング装置のさらに他の実施例を示す。その構造の点で、このマグネトロンスパッタリング装置は図１に示すマグネトロンスパッタリング装置に対応するが、この場合、２つのスパッタリング電極ユニット（１２ａ）だけを有する。

【００５０】

基板（１）は、真空チャンバ（５）の内部のドラム（７）に設けられる。クロムの第１の機能層を基板（１）に付けるために、Ｃｒターゲット（１２ｂ）の金属スパッタリングによって、Ｃｒ原子が真空チャンバ（５）に導入される。

【００５１】

この点で、真空チャンバ（５）に酸素が無く、かつ酸素が供給されないことが、非常に重要である。クロム層の所望の厚さ、この場合３０ｎｍが達成されるまで、スパッタリング方法は行なわれる。それから、スパッタリング電極ユニット（１２ａ）がオフにされ、マイクロ波発生器（８）が一時的に活動化され、その結果として真空チャンバ（５）中に酸素プラズマを形成することになり、この酸素プラズマは、新しくスパッタリングされた金属クロムの表面を部分的に酸化する。形成された酸化物層の厚さは、非常に薄いので、ミラー層のスペクトル特性、特に反射特性に影響を及ぼすことはない。

【００５２】

この作業の後で、マイクロ波発生器（８）がオフにされ、スパッタリング電極ユニット（１２ａ）が再び活動化され、その結果、ほぼ３０ｎｍのクロムのさらなる層がＣｒターゲット（１２ｂ）の金属スパッタリングで付けられる。２７０ｎｍの全所望厚さが達成されるまで、この手順が繰り返される。

【００５３】

図３は、上述の方法に従って機能層（２）で被覆された基板を図示する。この場合、機能層（３）の第１の半分が基板（１）に付けられ、これに続いて中間層（４）による中断があり、それから、機能層（３）の第２の半分が中間層（４）に付けられている。特定の用途および要求された光学設計に依存して、このように分割された異なる機能層を含んだ複数の機能層（２）が、互いに他の上に付けられることは明らかである。

【図面の簡単な説明】

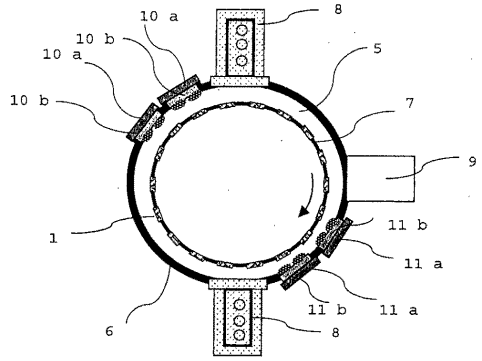
【００５４】

【図１】SiO_2および／またはZrO_2で基板を被覆するためのマグネトロンスパッタリングデバイスを示す図である。

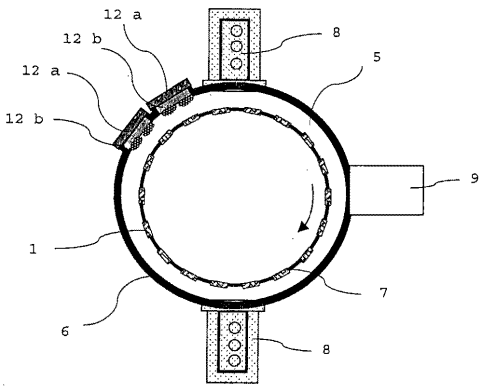
【図２】Ｃｒで基板を被覆するためのマグネトロンスパッタリングデバイスを示す図である。

【図３】本発明の１実施例に従った層システムの断面を示す図である。

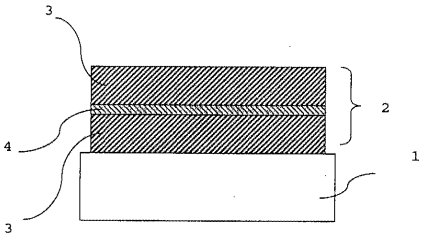
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

(74)代理人 100096943
弁理士 臼井 伸一
(74)代理人 100101498
弁理士 越智 隆夫
(74)代理人 100096688
弁理士 本宮 照久
(74)代理人 100104352
弁理士 朝日 伸光
(74)代理人 100128657
弁理士 三山 勝巳
(72)発明者 メーレ，クリストフ
ドイツ国，３７５８１ バート ガンダースハイム，クルスガッセ ３
(72)発明者 ベヴィク，ラース
ドイツ国，３７５８１ バート ガンダースハイム，アウフ デア カペレ １５
(72)発明者 コッペ，フランク
ドイツ国，３７５８１ バート ガンダースハイム，モリッツシュトラーセ ４２アー
(72)発明者 キュッパー，トマス
ドイツ国，３７５８１ バート ガンダースハイム，ノイエ シュトラーセ ４
(72)発明者 ガイスラー，シュテファン
ドイツ国，３７１５４ ノルトハイム，アン デア ブレケルン ８
(72)発明者 バウアー，シュテファン
ドイツ国，５５２３２ アルゼイ，ゲオルグ－エルザー－シュトラーセ １３

審査官 宮澤 尚之

(56)参考文献 米国特許第０５９４４９６４（ＵＳ，Ａ）
特開昭５８－１４７５５６（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23C 14/00-14/58