

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4410367号

(P4410367)

(45) 発行日 平成22年2月3日(2010.2.3)

(24) 登録日 平成21年11月20日(2009.11.20)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>GO2B</b>	<b>5/08</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B	5/08	A
<b>GO2B</b>	<b>26/12</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B	5/08	B
<b>HO4N</b>	<b>1/113</b>	<b>(2006.01)</b>	GO2B	5/08	C
			GO2B	26/10	1 O 2
			HO4N	1/04	1 O 4 A

請求項の数 7 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2000-20269 (P2000-20269)	(73) 特許権者	000104652 キヤノン電子株式会社 埼玉県秩父市下影森1248番地
(22) 出願日	平成12年1月28日(2000.1.28)	(74) 代理人	913000513 田中 増顕
(65) 公開番号	特開2001-242312 (P2001-242312A)	(74) 代理人	100078846 弁理士 大音 康毅
(43) 公開日	平成13年9月7日(2001.9.7)	(72) 発明者	高岡 智志 埼玉県秩父市大字影森1248番地キヤノン電子株式会社内
審査請求日	平成18年8月29日(2006.8.29)	(72) 発明者	柳 道男 埼玉県秩父市大字影森1248番地キヤノン電子株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平11-368036	審査官	藤岡 善行
(32) 優先日	平成11年12月24日(1999.12.24)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属鏡および金属回転多面鏡およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルミニウムまたはその合金からなる基体上に、 $TiO_2$  からなる中間層と、 $Cu$  からなる金属反射層と、 $Al_2O_3$  からなる保護層とが順次積層され、さらに最表層に  $SiO_2$  からなる保護層を有していることを特徴とする金属鏡。

【請求項2】

前記金属鏡は金属回転多面体であることを特徴とする請求項1記載の金属鏡。

【請求項3】

請求項1記載の金属鏡において、前記中間層の膜厚は  $50\text{nm} \sim 150\text{nm}$  であり、前記反射膜の膜厚は  $80\text{nm} \sim 150\text{nm}$  であることを特徴とする金属鏡。

【請求項4】

請求項1記載の金属鏡において、前記  $Al_2O_3$  からなる保護層の膜厚は  $150\text{nm} \sim 200\text{nm}$  であり、前記  $SiO_2$  からなる保護層の膜厚は  $10\text{nm} \sim 20\text{nm}$  であることを特徴とする金属鏡。

【請求項5】

請求項1記載の金属鏡において、前記  $Al_2O_3$  からなる保護層と  $SiO_2$  からなる保護層との間に、さらに  $TiO_2$  からなる保護層を有することを特徴とする金属鏡。

【請求項6】

請求項5記載の金属鏡において、前記  $Al_2O_3$  からなる保護層の膜厚は  $150\text{nm} \sim 200\text{nm}$  であり、前記  $TiO_2$  からなる保護層の膜厚は  $80\text{nm} \sim 100\text{nm}$  であり、前

10

20

記  $\text{SiO}_2$  からなる保護層の膜厚は  $10\text{ nm} \sim 20\text{ nm}$ であることを特徴とする金属鏡。

【請求項 7】

請求項 1 記載の金属鏡の製造方法であって、

(1) アルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる金属多面鏡体の素材金属の上に真空蒸着によって  $\text{TiO}_2$  からなる中間層を形成する工程と、

(2) 該中間層の上に真空蒸着によって  $\text{Cu}$  からなる高反射率の金属反射膜を形成する工程と、

(3) 該金属反射膜の上に真空蒸着によって  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる保護層を形成する工程と、

(4) 真空蒸着によって最表層に  $\text{SiO}_2$  からなる保護層を形成する工程とを有し、

前記工程 (3) は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる保護層の膜形成し始めの所定の膜厚の  $15 \sim 30\%$ までは、 $\text{O}_2$  ガスを添加しないで  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の層を形成し、その後  $\text{O}_2$  ガスを  $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3}\text{ Pa}$  添加しながら  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の層を形成して該  $\text{Al}_2\text{O}_3$  からなる保護層を形成する工程を含むことを特徴とする金属鏡の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、複写機、ファクシミリ、レーザービームプリンタなどの反射鏡として用いられる回転多面鏡およびその製造方法に関し、特に、環境安定性に優れ、反射率の安定性を持った高反射率の金属鏡および金属多面鏡およびその製造方法に関するものである。

20

【0002】

【従来の技術】

従来、金属回転多面鏡は次に説明する (1)、(2)、(3) 等のものがある。

(1) アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる回転多面鏡の基体の切削鏡面を陽極酸化して透明皮膜を生成し、鏡面保護膜としたもの (特開昭 58 - 184903 号)。

(2) アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる回転多面鏡の基体上に真空蒸着法により形成された  $\text{Cr}$  からなる金属薄膜上に真空蒸着法によりさらに形成された  $\text{Cu}$  からなる高反射率金属薄膜を有するもの (特開昭 60 - 195502 号)。

(3) アルミニウムまたはアルミニウム合金からなる回転多面鏡の基体上に真空蒸着法により順次、中間層、金属反射層、保護層が形成され、中間層は膜厚が  $50\text{ nm}$  以上  $100\text{ nm}$  以下の  $\text{Cr}$  層であり、金属反射層は膜厚が  $100\text{ nm}$  以上  $150\text{ nm}$  以下の  $\text{Cu}$  層であり、保護膜は膜厚が  $150\text{ nm}$  以上  $200\text{ nm}$  以下の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  層としたもの (特開平 6 - 208076 号)。

30

【0003】

【発明が解決しようとする課題】

上記従来技術のうち、(1) は平均反射率は約  $85\%$  であって、複写機やレーザービームプリンタなどの高速化を図るためには十分な反射率とはいえず、さらにアルミニウムやアルミニウム合金からなる基体に陽極酸化膜を形成する場合、 $\text{Si}$  等の不純物が回転多面鏡の基体に存在すると、陽極酸化膜にピット状の欠陥が生じる恐れがあるので、前記アルミニウムやアルミニウム合金は高純度のものにする必要があるため回転多面鏡の基体材料の価格が高くなりコスト高となってしまう。

40

【0004】

また、(2)、(3) は、反射率は高くなるが、耐環境安定性に問題がある。高温環境 ( $45 \sim 95\% 100\text{ H}_2\text{O}_3$   $1\text{ ppm}$ 、 $70 \sim 85\% 100\text{ H}_2\text{O}_3$   $1\text{ ppm}$ ) に、この金属回転多面鏡が置かれると、次の様な現象が起きる。

【0005】

1 図 3 に模式的に示すように、金属の溶解反応と酸素の還元反応が起きて局部電池を形成していることによると考えられる。この反応が起こるきっかけは、膜表面に吸水性のゴミが付着し、そのゴミが吸水性の場合、水分が局所膜表面に吸水性のゴミが付着し  $\text{H}_2\text{O}$  が局所的に侵入する。さらに水に溶けている溶存酸素も加わって最表層から  $\text{SiO}_2$

50

$Al_2O_3$ 、 $Cu$ 、 $Cr$ と通過して下地の $Al$ まで達する。その結果、 $Al$ の酸化物が形成され、 $Al_2O_3$ となり体積膨張を起こして膜を隆起させて不良となってしまふ。この現象は、以下の式に示す様な酸化還元反応で説明できる。

陽極： $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$  ( $Al$ の溶解反応)

陰極： $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$  (酸素の還元反応)

これらの腐食現象の顕微鏡写真、断面写真(FIBによる解析)をそれぞれ図6～図8の写真1～3に示す。

【0006】

即ち、本発明者は、アルミニウム基体上に、中間層として $Cr$ 層、反射層とし $Cu$ 層、保護層として $Al_2O_3$ 層および $SiO_2$ 層を積層した金属回転多面鏡を、高湿度環境(45, 95%RH, 100時間,  $O_3$  1ppm; 70, 85%RH, 100時間,  $O_3$  1ppm)に置いた後、表面を観察したところ、図6および図7(どちらも腐食部の光学顕微鏡写真)、図8(腐食部のFIB(focused ion beam)断面写真)に示すように、腐食が発生していた。

【0007】

2 また図9に表示する写真4および図10～図12に表示する写真6～8に示す様に“膜浮き現象”の発生が起きる事がある。断面写真を見ると中間層の $Cr$ 膜と反射層の $Cu$ 膜間で剥離していることが分かる。

【0008】

中間層 $Cr$ 、反射層 $Cu$ 、誘電体層 $Al_2O_3$ 間の各膜応力を測定すると、 $Cr$ 膜： $+4.15 \times 10^8 Pa$ 、 $Cu$ 膜： $+1.53 \times 10^8 Pa$ 、 $Al_2O_3$ 膜： $-0.63 \times 10^8 Pa$ であり、これらの間の応力差が大きく、 $Cr$ 膜と $Cu$ 膜間で剥離していることが応力に起因するものであると推論できる。

【0009】

したがって、本発明の目的は、従来の技術が有する課題に鑑みてなされたものであって、耐環境性に優れた高反射率を有する金属鏡および金属回転多面鏡およびその製造方法を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明は、アルミニウムまたはその合金からなる基体上に、 $TiO_2$ からなる中間層と、 $Cu$ からなる金属反射層と、 $Al_2O_3$ からなる保護層とが順次積層され、さらに最表層に $SiO_2$ からなる保護層を有していることを特徴とする金属鏡を採用するものである。

【0012】

また、本発明は、

(1) アルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる金属多面鏡体の素材金属の上に真空蒸着によって $TiO_2$ からなる中間層を形成する工程と、

(2) 該中間層の上に真空蒸着によって $Cu$ からなる高反射率の金属反射膜を形成する工程と、

(3) 該金属反射膜の上に真空蒸着によって $Al_2O_3$ からなる保護層を形成する工程と

(4) 真空蒸着によって最表層に $SiO_2$ からなる保護層を形成する工程とを有し、

前記工程(3)は、 $Al_2O_3$ からなる保護層の膜形成し始めの所定の膜厚の15～30%までは、 $O_2$ ガスを添加しないで $Al_2O_3$ の層を形成し、その後 $O_2$ ガスを $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3} Pa$ 添加しながら $Al_2O_3$ の層を形成して該 $Al_2O_3$ からなる保護層を形成する工程を含むことを特徴とする金属鏡の製造方法を採用するものである。

【0013】

【作用】

アルミニウムもしくはアルミニウム合金製の回転多面鏡基体の鏡面と金属反射層である $C$

10

20

30

40

50

u膜との間に、中間層としてTiO<sub>2</sub> 薄膜を設けることにより、高湿度環境における膜最表層からのH<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>の侵入を防止する。その結果、基体であるアルミニウム、アルミニウム合金が酸化してAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に変化して体積膨張を起こし膜を持ち上げる腐食不良を抑えることが可能となる。

【0014】

また、Cr（応力： $+4.15 \times 10^8$  Pa）、Cu（応力： $+1.53 \times 10^8$  Pa）、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（応力： $-0.63 \times 10^8$  Pa）の各種薄膜の応力がCrとCuとの間の差が大きかったのが、これに代えて、薄膜の構成をTiO<sub>2</sub>（応力： $+0.30 \times 10^8$  Pa）、Cu、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にすることにより各種薄膜の応力のバラツキを小さくすることが可能となり、CrとCuとの間で発生していた“膜浮き”現象の抑えることが可能となる。

10

【0015】

ここで、応力の測定は、ガラス基板上に各膜を単膜に成膜してその反りから求めるStoneyの方法により、次の式から算出した。

$$\text{応力} = E_s D^2 / (6(1 - \nu) R)$$

ここで

E<sub>s</sub>：基板のヤング率、

D：基板の厚さ

ν：基板のポアソン比

R：反りの曲率半径

20

であり、+が引っ張り方向、-が圧縮方向である。

【0016】

【発明の実施の形態】

図1に示すようにアルミニウム製またはアルミニウム合金製の回転多面鏡の基体1の周面には切削加工等により鏡面が形成されている。ここでは、8面体の金属回転多面鏡の例を示しているが、8面体以外の多面体であってもよい。

【0017】

このままの状態では、反射率も86%前後で不十分であり、また基体の耐食性も十分とは言えない。そこで、本発明では、この金属多面鏡基体1の上にTiO<sub>2</sub>からなる中間層2と、Cuからなる金属反射層3を設ける。Cu金属反射層3は、基体金属（即ちアルミニウムまたはアルミニウム合金）よりも高反射率であり、それにより金属回転多面鏡としての反射率を高めることができる。本発明では、TiO<sub>2</sub>中間層2を設けることで、基体金属の鏡面の腐食を防止し、基体と高反射率の金属反射層との密着性を向上させる。

30

【0018】

本発明においてTiO<sub>2</sub>からなる中間層の厚さは、薄すぎると耐久性が不十分であり、厚すぎると成膜に時間がかかり生産性が悪くなるので、通常は、20nm~200nm、好ましくは50nm~150nm、最も好ましくは50nm~100nmである。尚、本出願において、膜厚は、特に明示しない限り機械膜厚である。

【0019】

また、Cuからなる金属反射層の厚さは、薄すぎると反射率が不十分になり、また厚すぎると成膜に時間がかかり生産性が悪くなるので、通常は、80nm以上、好ましくは80nm~150nm、最も好ましくは80nm~100nmである。

40

【0020】

TiO<sub>2</sub>中間層およびCu金属反射層の形成方法は、特に制限はないが、蒸着法が好ましく、この蒸着法には、真空蒸着法（狭義）、スパッタリング法およびイオンプレーティング法等が含まれる。尚、Cu膜についてはメッキ等のウェット成膜法も適用できるが、通常は蒸着法の方が好ましい。

【0021】

本発明では、鏡面の保護のために、さらに必要により増反射の目的を兼ねて、金属反射層の表面に1層以上の保護層が設けられていることが好ましい。この保護層は、通常、透明

50

な誘電体材料で形成される。保護機能を高めるため、あるいは増反射の効果を高めるために、さらに複数の層としてもよい。特に、金属反射層側から、低屈折率と高屈折率の誘電体材料が交互に成膜されていると、高反射率が得られやすいので好ましい。

【0022】

低屈折率の誘電体材料としては、 $MgF_2$ 、 $SiO_2$ 、 $Al_2O_3$ 等を挙げることができる。高屈折率の誘電体材料としては、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $CeO_2$ 、 $SiO$ 等が好ましい。また、このときの各保護層の膜厚は所望の波長で反射率が最大で、入射光に対する角度依存性が最小になるように最適化を図ることが好ましい。

【0023】

素材金属の鏡面の腐食を防止し、素材金属と高反射率金属薄膜との密着性を向上する目的で中間層の膜は不可欠なものであり、本発明おける最重要項目である。

【0024】

次に、本発明の実施例を説明する。図1は、本発明の実施例1、2の金属回転多面鏡の約半分を示す模式断面図である。図2は、本発明の実施例3、4の金属回転多面鏡の約半分を示す模式断面図である。

【0025】

(実施例1)

図1に示すように、アルミニウム合金( $Al-Mg$ 系)の金属多面鏡体1に順次、中間層2、金属反射層3、保護層(第1保護層)4、保護層(第2保護層)5を形成した。

【0026】

中間層2は膜厚が50nmから150nmの $TiO_2$ 膜である。50nm未満であると耐久性が不十分であり、150nm以上であると蒸着に時間がかかり生産性が悪い。

【0027】

またこの $TiO_2$ 膜からなる中間層を真空蒸着法により膜形成する際、反応空間の全圧が圧力 $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3} Pa$ の $O_2$ ガスを添加しながら膜形成するのが好ましい。 $O_2$ ガス圧力が $6.65 \times 10^{-3} Pa$ 未満であると下地であるアルミニウム合金と $TiO_2$ 膜との間の親和性がとぼしくなると考えられ、結果的に $TiO_2$ 膜とCu膜との間で膜の剥がれが生じ易くなる。逆に $26.6 \times 10^{-3} Pa$ を越えるとCu膜が酸化されやすくなると考えられ、結果的に、反射率が所望の95%を下回ってしまう。よって所望の反射率95%以上を確保しつつ膜剥がれを防止するために添加する $O_2$ ガス圧力は $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3} Pa$ がよい。

【0028】

金属反射層3は、膜厚が80nm以上150nm以下のCu膜である。Cu膜の膜厚が80nm未満であると反射率が低下し、150nm以上では蒸着に時間がかかり生産性が悪くなる。金属反射層3は蒸発材料加熱方式としてWボード抵抗加熱方式を用いている。

【0029】

$TiO_2$ 膜からなる中間層の上にCuからなる高反射率の金属薄膜を真空蒸着法により形成する際、 $TiO_2$ 膜からなる中間層を真空蒸着法により形成した後真空蒸着機チャンバー内真空度が $2.66 \times 10^{-3} Pa$ 以上になるまで待ってから、 $TiO_2$ 膜からなる中間層の上にCuからなる高反射率の金属薄膜を真空蒸着法により形成するのが好ましい。真空蒸着機チャンバーの真空度が $26.6 \times 10^{-3} Pa$ を越えて低くなると、反射率が所望の95%を下回ってしまう。一方、 $26.6 \times 10^{-3} Pa$ 以上になるまで待ってからCu膜を真空蒸着法により形成すると、所望の95%以上の反射率を確保することが出来る。これはCu膜蒸着前の真空蒸着機チャンバー内を高真空状態にしたチャンバー内の余分な残留ガス成分を少なくすることによって、Cu膜中への残留ガスの侵入(酸化)が防がれるために高品質のCu膜が形成出来、高反射率を確保出来るものと考えられる。

【0030】

保護層(第1保護層)4は $Al_2O_3$ 膜からなり膜厚は150nm以上200nm以下である。 $Al_2O_3$ 膜の膜厚が150nm未満であると耐久性が不十分であり、200nmより大きいと、入射角依存性を含めた反射特性等の光学特性が不十分となる。

10

20

30

40

50

## 【0031】

Cuからなる高反射率の金属薄膜の上に $Al_2O_3$ からなる保護層を真空蒸着法により膜形成する際に、膜形成し始めの所定膜厚の15~30%の膜厚まではCu膜との親和性、言い換えれば、密着性を高めるべく $O_2$ ガスを添加しないで真空蒸着法により膜形成し、さらにその上に15~30%を越えてから所定膜厚までは $O_2$ ガスを添加することでほとんどがAl:Oの比が2:3となる膜、言い換えれば、酸素と十分に結合する $Al_2O_3$ を形成するのが好ましい。所定の膜厚形成し始めから終了まで全て $O_2$ ガスを添加しながら真空蒸着法により膜形成しても、反射率、膜剥がれ共に何ら問題はないが、膜形成し始めの所定膜厚の15~30%の膜厚までは $O_2$ ガスを添加しないで真空蒸着法により膜形成し、さらにその上に15~30%を越えてから所定の膜厚までは $O_2$ ガスを添加しながら膜形成すると、反射率の値が0.3~0.5%ほど高くなる。

10

## 【0032】

これはCuからなる高反射率の金属薄膜を膜形成した後、 $Al_2O_3$ からなる保護層を形成するために $O_2$ ガスを真空蒸着機チャンパー内に導入すると、Cu膜の表層が酸化してしまい所望の反射率95%は確保出来るものの反射率が若干低く出てしまうが、膜形成し始めの所定の膜厚の15~30%の膜厚までは $O_2$ ガスを添加しないことによってCu膜表層の酸化を防ぎ、反射率の値が高くなるものと考えられる。しかし30%を越えて $O_2$ ガスを添加しないと反射率に問題はないが膜剥がれが発生してしまうため、 $O_2$ ガスを添加せずに、 $Al_2O_3$ 膜を形成するのは膜形成し始めの所定膜厚の15~30%の膜厚までの間でよい。また $Al_2O_3$ 膜蒸着時に添加する $O_2$ ガス添加量は、即ちチャンパ内へ供給される $O_2$ ガスによってほとんど決定されてしまう反応空間の全圧は、膜剥がれ発生の有無から $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3} Pa$ の間がよい。なお、 $Al_2O_3$ 膜を形成する場合に、 $O_2$ ガスを添加しなくとも $Al_2O_3$ の膜はできる。というのも、酸素原子は $O_2$ ガスとは別の原料中に含まれており、その原料を $Al_2O_3$ 膜形成に用いるからである。

20

## 【0033】

保護層(第2保護層)5は、膜厚10nm以上20nm以下の $SiO_2$ 膜である。10nm未満であると表面強度が低く、20nm以上であると反射特性等の光学特性が不十分となる。

## 【0034】

各膜の成膜条件を別紙の表1に示す。

30

## 【0035】

(実施例2)

図1に示すように、実施例1と同様に、アルミニウム合金(Al-Mg系)の金属多面鏡体1に順次、中間層2、金属反射層3、保護層(第1保護層)4、保護層(第2保護層)5を形成した。本実施例は金属反射層3を作成するにあたり、実施例1と異なり、電子ビームを用いた蒸着材料加熱方式を採用した。

## 【0036】

中間層2は膜厚が50nmから150nmの $TiO_2$ 膜である。50nm未満であると耐久性が不十分であり、150nm以上であると蒸着に時間がかかり生産性が悪い。

40

## 【0037】

またこの $TiO_2$ 膜からなる中間層を真空蒸着法により膜形成する際、圧力 $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3} Pa$ の $O_2$ ガスを添加しながら膜形成するのが好ましい。 $O_2$ ガス圧力が $6.65 \times 10^{-3} Pa$ 未満であると $TiO_2$ 膜とCu膜との間で膜剥がれが生じ、逆に $26.6 \times 10^{-3} Pa$ を越えると反射率が所望の95%を下回ってしまう。よって所望の反射率95%以上を確保しつつ膜剥がれを防止するために添加する $O_2$ ガス圧は $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3} Pa$ がよい。

## 【0038】

金属反射層3は、膜厚が80nm以上150nm以下のCu膜である。Cu膜の膜厚が80nm未満であると反射率が低下し、150nm以上では蒸着に時間がかかり生産性が悪

50

くなる。金属反射膜 3 は蒸着材料加熱方式として電子ビーム方式を用いる。

【0039】

TiO<sub>2</sub> 膜からなる中間層の上にCuからなる高反射率の金属薄膜を真空蒸着法により形成する際、TiO<sub>2</sub> 膜からなる中間層を真空蒸着法により形成した後真空蒸着機チャンパー内真空度が $26.6 \times 10^{-3}$  Pa以上になるまで待つてから、TiO<sub>2</sub> 膜からなる中間層の上にCuからなる高反射率の金属薄膜を真空蒸着法により形成するのが好ましい。真空蒸着機チャンパーの真空度が $26.6 \times 10^{-3}$  Paを越えて低くなると、反射率が所望の95%を下回ってしまう。一方、 $26.6 \times 10^{-3}$  Pa以上になるまで待つてからCu膜を真空蒸着法により成形すると、所望の95%以上の反射率を確保することが出来る。これはCu膜蒸着前の真空蒸着機チャンパー内を高真空状態にしたチャンパー内の余分な残留ガス成分を少なくすることによって、Cu膜中への残留ガスの侵入(酸化)が防がれるために高反射率を確保出来るものと考えられる。

10

【0040】

保護層(第1保護層)4は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜からなり膜厚は150nm以上200nm以下である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜の膜厚が150nm未満であると耐久性が不十分であり、200nmより大きいと、入射角依存性を含めた反射特性等の光学特性が不十分となる。

【0041】

Cuからなる高反射率の金属薄膜の上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる保護層を真空蒸着法により膜形成する際に、膜形成し始めの所定膜厚の15~30%の膜厚まではO<sub>2</sub> ガスを添加しないで真空蒸着法により膜形成し、さらにその上に15~30%を越えてから所定の膜厚まではO<sub>2</sub> ガスを添加しながら膜形成するのが好ましい。所定の膜厚形成し始めから終了まで全てO<sub>2</sub> ガスを添加しながら真空蒸着法により膜形成しても、反射率、膜剥がれ共に何ら問題はないが、膜形成し始めの所定の膜厚の15~30%の膜厚まではO<sub>2</sub> ガスを添加しないで真空蒸着法により膜形成し、さらにその上に15~30%を越えてから所定の膜厚まではO<sub>2</sub> ガスを添加しながら膜形成すると、反射率の値が0.3~0.5ほど高くなる。

20

【0042】

これはCuからなる高反射率の金属薄膜を膜形成した後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> からなる保護層を形成するためにO<sub>2</sub> ガスを真空蒸着機チャンパー内に導入すると、Cu膜の表層が酸化してしまい所望の反射率95%は確保出来るものの反射率が若干低く出てしまうが、膜形成し始めの所定膜厚の15~30%の膜厚まではO<sub>2</sub> ガスを添加しないことによってCu膜表層の酸化を防ぎ、反射率の値が高くなるものと考えられる。

30

【0043】

しかし30%を越えてO<sub>2</sub> ガスを添加しないと反射率に問題はないが膜剥がれが発生してしまうため、O<sub>2</sub> ガスを添加せずにAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜を形成するのは膜形成し始めの所定の膜厚の15~30%の膜厚までの間がよい。またAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 膜蒸着時に添加するO<sub>2</sub> ガス添加量、言い換えれば、O<sub>2</sub> ガスを添加した場合の反応空間の全圧は膜剥がれ発生の有無から $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3}$  Paの間がよい。

【0044】

保護層(第2保護層)5は、膜厚10nm以上20nm以下のSiO<sub>2</sub> 膜であり、10nm未満であると表面強度が低く、20nm以上であると反射特性等の光学特性が不十分となる。

40

【0045】

各膜の成膜条件を別紙の表2に示す。

【0046】

別紙の表1および表2から明らかなように、実施例1と実施例2では、金属反射層の形成における蒸着材料加熱方式が異なり、実施例1では、Wポート抵抗加熱を用いているが、実施例2では、電子ビームを用いている。

【0047】

(実施例3)

50

図2に示すように、アルミニウム合金（Al-Mg系）の金属多面鏡体1に順次、中間層2、金属反射層3、保護層（第1保護層）4、保護層（第2保護層）5、保護層（第3保護層）6を形成した。実施例3は、実施例1、2と異なり、第2保護層の上に第3保護層を有する。

【0048】

中間層2は膜厚が50nmから150nmのTiO<sub>2</sub>膜である。50nm未満であると耐久性が不十分であり、150nm以上であると蒸着に時間がかかり生産性が悪い。

【0049】

またこのTiO<sub>2</sub>層からなる中間層を真空蒸着法により膜形成する際、圧力6.65~26.6×10<sup>-3</sup>PaのO<sub>2</sub>ガスを添加しながら膜形成するのが好ましい。O<sub>2</sub>ガス圧力が6.65×10<sup>-3</sup>Pa未満であるとTiO<sub>2</sub>膜とCu膜との間で膜剥がれが生じ、逆に26.6×10<sup>-3</sup>Paを越えると反射率が所望の95%を下回ってしまう。よって所望の反射率95%以上を確保しつつ膜剥がれを防止するために添加するO<sub>2</sub>ガス圧は6.65~26.6×10<sup>-3</sup>Paがよい。

【0050】

金属反射層3は、膜厚が80nm以上150nm以下のCu膜である。Cu膜の膜厚が80nm未満であると反射率が低下し、150nm以上では蒸着に時間がかかり生産性が悪くなる。金属反射層3は蒸着材料の熱方式として実施例1と同様Wポート抵抗加熱方式を用いている。

【0051】

TiO<sub>2</sub>膜からなる中間層の上にCuからなる高反射率の金属薄膜を真空蒸着法により形成する際、TiO<sub>2</sub>膜からなる中間層を真空蒸着法により形成した後真空蒸着機チャンバー内真空度が26.6×10<sup>-3</sup>Pa以上になるまで待ってからTiO<sub>2</sub>膜からなる中間層の上にCuからなる高反射率の金属薄膜を真空蒸着法により形成するのが好ましい。真空蒸着機チャンバー内真空度が26.6×10<sup>-3</sup>Paを越えて低くなると、反射率が所望の95%を下回ってしまう。しかし26.6×10<sup>-3</sup>Pa以上になるまで待ってからCu膜を真空蒸着法により形成すると、所望の95%以上の反射率を確保することが出来る。これはCu膜蒸着前の真空蒸着機チャンバー内を高真空状態にしたチャンバー内の余分な残留ガス成分を少なくすることによって、Cu層中への残留ガスの侵入（酸化）が防がれるために高反射率を確保出来るものと考えられる。

【0052】

保護層（第1保護層）4は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜からなり膜厚は150nm以上200nm以下である。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜の膜厚が150nm未満であると耐久性が不十分であり、200nmより大きいと、入射角依存性を含めた反射特性等の光学特性が不十分となる。

【0053】

Cuからなる高反射率薄膜の上にAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる保護膜層を真空蒸着により膜形成する際に、膜形成し始めの所定膜厚の15~30%の膜厚まではO<sub>2</sub>ガスを添加しないで真空蒸着法により膜形成し、さらにその上に15~30%を越えてから所定膜厚まではO<sub>2</sub>ガスを添加しながら膜形成するのが好ましい。所定の膜厚を形成し始めてから終了まで全てO<sub>2</sub>ガスを添加しながら真空蒸着法により膜形成しても、反射率、膜剥がれ共に何ら問題はないが、膜形成し始めの所定膜厚の15~30%の膜厚まではO<sub>2</sub>ガスを添加しないで真空蒸着法により膜形成し、さらにその上に15~30%を越えてから所定膜厚まではO<sub>2</sub>ガスを添加しながら膜形成すると、反射率の値が0.3~0.5ほど高くなる。

【0054】

これはCuからなる高反射率金属薄膜を膜形成した後、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>からなる保護膜層を形成するためにO<sub>2</sub>ガスを真空蒸着機チャンバー内に導入すると、Cu膜の表層が酸化してしまい所望の反射率95%は確保出来るものの反射率が若干低く出てしまうが、膜形成し始めの所定の膜厚の15~30%の膜厚まではO<sub>2</sub>ガスを添加しないことによってCu膜表層の酸化を防ぎ、反射率の値が高くなるのと考えられる。しかし30%を越えてO<sub>2</sub>ガスを添加しないと反射率に問題がないが膜剥がれが発生してしまうため、O<sub>2</sub>ガスを添加

10

20

30

40

50

せずに  $Al_2O_3$  膜を形成するのは膜形成し始めの所定膜厚の 15 ~ 30 % の膜厚までの間がよい。また  $Al_2O_3$  膜蒸着時に添加する  $O_2$  ガス添加量、言い換えれば、 $O_2$  ガスを添加した場合の反応空間の全圧は膜剥がれ発生の有無から  $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3}$  Pa の間がよい。

【0055】

保護層（第2保護層）5は、 $TiO_2$  層からなり膜厚 80 nm 以上 100 nm 以下である。80 nm 以下でも 100 nm より大きくても入射角依存性を含めた反射特性等の光学特性が不十分となる。

【0056】

保護層（第3保護層）6は 10 nm 以上 20 nm 以下の  $SiO_2$  膜である。10 nm 未満であると表面強度が低く、20 nm 以上であると反射特性等の光学特性が不十分となる。

【0057】

各膜の成膜条件を別紙の表3に示す。

【0058】

（実施例4）

図2に示すように、実施例3と同様にアルミニウム合金（Al-Mg系）の金属多面鏡体1に順次、中間層膜2、金属反射層3、保護層（第1保護層）4、保護層（第2保護層）5、保護層（第3保護層）6を形成した。本実施例は、金属反射膜3を形成するにあたり実施例3と異なり、電子ビームを用いた蒸着材料加熱方式を採用した。

【0059】

中間層2は膜厚が 50 nm から 150 nm の  $TiO_2$  膜である。50 nm 未満であると耐久性が不十分であり、150 nm 以上であると蒸着に時間がかかり生産性が悪い。

【0060】

またこの  $TiO_2$  層からなる中間層を真空蒸着法により膜形成する際、圧力  $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3}$  Pa の  $O_2$  ガスを添加しながら膜形成するのが好ましい。 $O_2$  ガス圧力が  $6.65 \times 10^{-3}$  Pa 未満であると  $TiO_2$  膜と Cu 膜との間で膜剥がれが生じ、逆に  $26.6 \times 10^{-3}$  Pa を越えると反射率が所望の 95 % を下回ってしまう。よって所望の反射率 95 % 以上を確保しつつ膜剥がれを防止するために添加する  $O_2$  ガス圧は  $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3}$  Pa がよい。

【0061】

金属反射層3は、膜厚が 80 nm 以上 150 nm 以下の Cu 膜である。Cu 膜の膜厚が 80 nm 未満であると反射率が低下し、150 nm 以上では蒸着に時間がかかり生産性が悪くなる。金属反射層3は蒸着材料加熱方式として電子ビーム方式を用いている。

【0062】

$TiO_2$  膜からなる中間層の上に Cu からなる高反射率金属薄膜を真空蒸着法により形成する際、 $TiO_2$  膜からなる中間層を真空蒸着法により形成した後真空蒸着機チャンパー内真空度が  $26.6 \times 10^{-3}$  Pa 以上になるまで待ってから  $TiO_2$  膜からなる中間層の上に Cu からなる高反射率金属薄膜を真空蒸着法により形成するのが好ましい。真空蒸着機チャンパー内真空度が  $26.6 \times 10^{-3}$  Pa を越えて低くなると、反射率が所望の 95 % を下回ってしまう。しかし  $26.6 \times 10^{-3}$  Pa 以上になるまで待ってから Cu 膜を真空蒸着法により形成すると、所望の 95 % 以上の反射率を確保することが出来る。これは Cu 膜蒸着前の真空蒸着機チャンパー内を高真空状態にしチャンパー内の余分な残留ガス成分を少なくすることによって、Cu 層中への残留ガスの侵入（酸化）が防がれるために高反射率を確保出来るものと考えられる。

【0063】

保護層（第1保護層）4は、 $Al_2O_3$  膜からなり膜厚は 150 nm 以上 200 nm 以下である。 $Al_2O_3$  膜の膜厚が 150 nm 未満であると耐久性が不十分であり、200 nm より大きいと、入射角依存性を含めた反射特性等の光学特性が不十分となる。

【0064】

Cu からなる高反射率薄膜の上に  $Al_2O_3$  からなる保護膜層を真空蒸着法により膜形成

10

20

30

40

50

する際に、膜形成し始めの所定膜厚の15～30%の膜厚までは $O_2$ ガスを添加しないで真空蒸着法により膜形成し、さらにその上に15～30%を越えてから所定膜厚までは $O_2$ ガスを添加しながら膜形成するのが好ましい。所定の膜厚を形成し始めてから終了まで全て $O_2$ ガスを添加しながら真空蒸着法により膜形成しても、反射率、膜剥がれ共に何ら問題はないが、膜形成し始めの所定膜厚の15～30%の膜厚までは $O_2$ ガスを添加しないで真空蒸着法により膜形成し、さらにその上に15～30%を越えてから所定膜厚までは $O_2$ ガスを添加しながら膜形成すると、反射率の値が0.3～0.5ほど高くなる。

【0065】

これはCuからなる高反射率金属薄膜を膜形成した後、 $Al_2O_3$ からなる保護膜層を形成するために $O_2$ ガスを真空蒸着機チャンバー内に導入すると、Cu膜の表層が酸化してしまい所望の反射率95%は確保出来るものの反射率が若干低く出てしまうが、膜形成し始めの所定膜厚の15～30%の膜厚までは $O_2$ ガスを添加しないことによってCu膜表層の酸化を防ぎ、反射率の値が高くなるのと考えられる。しかし30%を越えて $O_2$ ガスを添加しないと反射率に問題がないが膜剥がれが発生してしまうため、 $O_2$ ガスを添加せずに $Al_2O_3$ 膜を形成するのは膜形成し始めの所定膜厚の15～30%の膜厚までの間がよい。また $Al_2O_3$ 膜蒸着時に添加する $O_2$ ガス添加量、言い換えれば $O_2$ ガスを添加した場合の反応空間の全圧は膜剥がれ発生の有無から $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3} Pa$ の間がよい。

10

【0066】

保護層(第2保護層)5は、 $TiO_2$ 層からなり膜厚80nm以上100nm以下である。80nm以下でも100nmより大きくても入射角依存性を含めた反射特性等の光学特性が不十分となる。

20

【0067】

保護層(第3保護層)6は10nm以上20nm以下の $SiO_2$ 膜である。10nm未満であると表面強度が低く、20nm以上であると反射特性等の光学特性が不十分となる。

【0068】

各膜の成膜条件を別紙の表4に示す。

【0069】

別紙の表3および表4から明らかなように、実施例3と実施例4では、金属反射層の形成における蒸着材料加熱方式が異なり、実施例3では、Wポート抵抗加熱を用いているが、実施例4では、電子ビームを用いている。

30

【0070】

上記実施例(1)～(4)の“中間層 $TiO_2$ 膜蒸着時の $O_2$ ガス添加量、言い換えれば $O_2$ ガスを添加した場合の反応空間の全圧と耐久試験前後の反射率、膜剥がれの関係”を別紙の表5に、“金属反射層Cu膜蒸着時の真空度と反耐久試験前後の反射率の関係”を別紙の表6に、“保護層 $Al_2O_3$ 膜蒸着時開始からの $O_2$ ガス添加しない膜厚と耐久試験前後の反射率、膜剥がれの関係”を別紙の表7に、“保護層 $Al_2O_3$ 膜蒸着時の $O_2$ ガス添加量、言い換えれば $O_2$ ガスを添加した場合の反応空間の全圧と膜剥がれの関係”を別紙の表8にまとめた。なお、各表中「膜ハガレ」の評価結果として表した○と×とは、即ち、○は膜はがれしにくくことを示す、×は膜はがれが生じることを示す記号である。また、上記実施例の耐久試験後の腐食発生率、反射率膜浮き発生率、密着度、拭き強度の評価結果について別紙の表9にまとめた。

40

【0071】

表5から明らかなように、中間層 $TiO_2$ 膜蒸着時の $O_2$ ガス添加量、言い換えれば $O_2$ ガスを添加した場合の反応空間の全圧は $6.65 \times 10^{-3} Pa$ 以下では膜はがれが見られた。また、表6から明らかなように、Cu蒸着時の真空度は $3.32 \times 10^{-3} Pa$ 以下の状態では、反射率が波長により95パーセント以下になる場合がある。また、表7から明らかなように、保護層 $Al_2O_3$ 膜蒸着時開始からの $O_2$ ガス添加しない膜厚が所定の膜厚の30%を超えた場合(例えば、38%の場合)膜剥がれが見られた。さらに、表8から明らかなように、保護層 $Al_2O_3$ 膜蒸着時の $O_2$ ガス添加量、言い換えれば反応空間

50

の全圧が  $6.65 \sim 26.6 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  以外では膜はがれが見られた。さらにまた、表 9 から明らかなように、実施例 1 ~ 4 において、密着度、拭き強度とも良好であった。密着テストは、粘着テープ（ニチバン社製）を金属回転多面鏡の表面に密着させ、 $20 \text{ mm/sec}$  の速さで引き剥がし、前記表面の剥離の有無を目視で確認した。

【0072】

また、表面強度テストについては、レンズクリーニングペーパー（ダスパーを使用）に溶剤（エーテル 50 vol %、メタノール 50 vol %）を浸透させ、上記クリーニングペーパーを金属回転多面鏡に、 $2 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で押し当てて 10 往復した後、表面のキズの有無を目視で確認した。

【0073】

（比較例）

別紙の表 10、表 11 に示すように Cr、Ni、Ti、Ni-Cr (Cr 20 wt %)、 $\text{Cr}_3\text{O}_3$  ( $\text{O}_2$  有り)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{O}_2$  無)、 $\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$  ( $\text{O}_2$  有り)、 $\text{ZrO}_2$  ( $\text{O}_2$  有り)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{O}_2$  無)、 $\text{SiO}_2$  ( $\text{O}_2$  有り)、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  ( $\text{O}_2$  無)、 $\text{TiO}_2$  ( $\text{O}_2$  有り) の各種材料を膜厚 80 nm から 120 nm 成膜した。  
( $\text{O}_2$  有りは添加雰囲気での蒸着を行ったものであり、 $\text{O}_2$  分圧  $1.99 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  である。)

【0074】

その上に Cu の薄膜を約 100 nm 積層して、さらに Cu の薄膜の上に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜を 170 nm、最表層に  $\text{SiO}_2$  薄膜を 14 nm 成膜した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  は、 $\text{O}_2$  分圧  $1.99 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  で成膜した。

【0075】

各々の金属回転多面鏡を 70 ~ 85 %  $\text{O}_3$  濃度 1 ppm の雰囲気中 100 H 放置して耐環境特性を調べた。膜構成は Al / 中間層 / Cu /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{SiO}_2$  である。

【0076】

表中の腐食状況については、耐久試験前後の鏡面の外観による変化が少しでも発生していれば、腐食発生ありとしてカウントした。また、密着テストは、粘着テープ（ニチバン社製）を金属回転多面鏡の表面に密着させ、 $20 \text{ mm/sec}$  の速さで引き剥がし、前記表面の剥離の有無を目視で確認した。表面強度については、レンズクリーニングペーパー（ダスパーを使用）に溶剤（エーテル 50 vol %、メタノール 50 vol %）を浸透させ、上記クリーニングペーパーを金属回転多面鏡表面に、 $2 \text{ kg/cm}^2$  の圧力で押し当てて 10 往復した後、表面のキズの有無を目視で確認した。

【0077】

その結果、表 10、表 11 に示すように、

- 1 素材と金属反射層の密着は中間層が無いもの以外は規格を満足した。
- 2 腐食の発生は、耐久試験前後の鏡面の外観による変化が少しでも発生すればカウントする方法で調べたところ、発生率 10 % 以下のものは、Ni-Cr (Cr 20)、 $\text{Cr}_3\text{O}_3$  ( $\text{O}_2$  有り)、 $\text{TiO}_2$  ( $\text{O}_2$  有り) の 3 種類である。
- 3 655 nm、675 nm、780 nm 各波長での S 偏光の入射角  $15^\circ$  での反射率の耐久試験前後で見ると殆ど中間層で規格の 95 % 以上を満たさない。
- 4 膜浮き現象に関しては、中間材料として金属系に比べ酸化物系の方が発生抑制効果がある。

【0078】

上記 2 の腐食発生に関して結果の良好であった  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{O}_2$  有り) については、反射率が初期から十分でない。図 4 に、 $\text{TiO}_2$  ((a) の曲線)、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ((b) の曲線) の反射率の分光特性を示すように、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  は反射率が不十分である。2 の腐食発生に関して結果の良好であった Ni-Cr (Cr 20 wt %) については、膜浮き現象の発生に関して若干問題があり、さらに成膜スピードが遅く生産に適さない問題もある。

【0079】

図5は、中間層としてTiO<sub>2</sub>膜を用いたとき((b)の曲線：保護層2層、(c)の曲線：保護層3層)と従来のCrを用いたとき((a)の曲線)の入射各15°、S偏光の反射率の分光特性を比較した図である。これから、中間層としてTiO<sub>2</sub>膜を用いても、従来と同等以上の反射率が得られることがわかる。

【0080】

中間層としてTiO<sub>2</sub>膜が優れていることを確かめるために、TiO<sub>2</sub>薄膜とCr薄膜の膜表面の状態をFESSEM(電界放出型走査型電子顕微鏡)で観察した。Cr薄膜の膜表面は、図13に示すように柱状組織が見られ外部からH<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>を通しやすいことが予想されるのに対し、図14に示されるようにTiO<sub>2</sub>は緻密な膜構造でありそのためにH<sub>2</sub>O、O<sub>2</sub>の浸入を防ぐことができるものと考えられる。

10

【0081】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、表面反射率が高く、高湿度環境において腐食の発生を抑え、膜浮き現象を殆ど0にすることが可能な金属鏡および金属回転多面鏡およびその製造方法が得られる。また、本発明によると、表面反射率が95%以上の金属鏡および金属回転反射鏡を高い歩留りで提供できる。

【表1】

層	蒸着材料加熱方式	基板温度(°C)	真空度(Torr)	蒸着速度(nm/sec)
中間層2	電子ビーム	150	1.5×10 <sup>-4</sup> O <sub>2</sub> 添加	0.2
金属反射層3	Wポート抵抗加熱	150	1.0×10 <sup>-5</sup>	2.0
保護層4	電子ビーム	150	1.5×10 <sup>-4</sup> O <sub>2</sub> 添加(※)	0.2
保護層5	電子ビーム	150	1.5×10 <sup>-4</sup> O <sub>2</sub> 添加	0.2

20

※保護層4のO<sub>2</sub>添加は膜形成し始めの所定膜厚の15~30%の膜厚までの間のみ

【表2】

層	蒸着材料加熱方式	基板温度(°C)	真空度(Torr)	蒸着速度(nm/sec)
中間層2	電子ビーム	150	1.5×10 <sup>-4</sup> O <sub>2</sub> 添加	0.2
金属反射層3	電子ビーム	150	1.0×10 <sup>-5</sup>	2.0
保護層4	電子ビーム	150	1.5×10 <sup>-4</sup> O <sub>2</sub> 添加(※)	0.2
保護層5	電子ビーム	150	1.5×10 <sup>-4</sup> O <sub>2</sub> 添加	0.2

30

※保護層4のO<sub>2</sub>添加は膜形成し始めの所定膜厚の15~30%の膜厚までの間のみ

40

【表3】

層	蒸着材料加熱方式	基板温度(°C)	真空度(Torr)	蒸着速度(nm/sec)
中間層 2	電子ビーム	150	$1.5 \times 10^{-4}$ O <sub>2</sub> 添加	0.2
金属反射層 3	Wボート抵抗加熱	150	$1.0 \times 10^{-5}$	2.0
保護層 4	電子ビーム	150	$1.5 \times 10^{-4}$ O <sub>2</sub> 添加(※)	0.2
保護層 5	電子ビーム	150	$1.5 \times 10^{-4}$ O <sub>2</sub> 添加	0.2
保護層 6	電子ビーム	150	$1.5 \times 10^{-4}$ O <sub>2</sub> 添加	0.2

※保護層4の O<sub>2</sub> 添加は膜形成し始めの所定膜厚の 15~30%の膜厚までの間のみ

【表 4】

層	蒸着材料加熱方式	基板温度(°C)	真空度(Torr)	蒸着速度(nm/sec)
中間層 2	電子ビーム	150	$1.5 \times 10^{-4}$ O <sub>2</sub> 添加	0.2
金属反射層 3	電子ビーム	150	$1.0 \times 10^{-5}$	2.0
保護層 4	電子ビーム	150	$1.5 \times 10^{-4}$ O <sub>2</sub> 添加(※)	0.2
保護層 5	電子ビーム	150	$1.5 \times 10^{-4}$ O <sub>2</sub> 添加	0.2
保護層 6	電子ビーム	150	$1.5 \times 10^{-4}$ O <sub>2</sub> 添加	0.2

※保護層4の O<sub>2</sub> 添加は膜形成し始めの所定膜厚の 15~30%の膜厚までの間のみ

【表 5】

10

20

中間層TiO <sub>2</sub> 蒸着時 O <sub>2</sub> ガス添加量 (x10 <sup>-4</sup> Torr)		反射率(S偏光)(%)						膜ハガレ
		耐久試験前			耐久試験後			
		655(nm)	675(nm)	780(nm)	655(nm)	675(nm)	780(nm)	
0.0	実施例(1)	96.2	96.3	97.2	96.1	96.3	97.2	×
	実施例(2)	95.3	95.9	96.9	95.2	95.8	96.8	×
	実施例(3)	97.2	97.6	98.0	97.0	97.2	97.6	×
	実施例(4)	97.1	97.7	98.0	96.9	97.4	97.8	×
0.3	実施例(1)	96.3	96.7	97.5	96.1	96.5	97.3	×
	実施例(2)	95.5	96.0	97.0	95.3	96.0	96.9	×
	実施例(3)	97.2	97.5	98.1	97.0	97.4	97.8	×
	実施例(4)	97.4	97.9	98.4	97.1	97.8	98.2	×
0.5	実施例(1)	96.4	96.7	97.5	96.2	96.5	97.4	○
	実施例(2)	95.4	96.0	97.1	95.2	95.8	97.0	○
	実施例(3)	97.3	97.7	98.4	97.1	97.6	98.3	○
	実施例(4)	97.4	98.0	98.5	97.2	97.8	98.3	○
1.0	実施例(1)	96.6	96.7	97.6	96.5	96.7	97.7	○
	実施例(2)	95.6	96.1	97.2	95.4	96.0	97.1	○
	実施例(3)	97.4	97.8	98.5	97.2	97.6	98.3	○
	実施例(4)	97.5	98.0	98.7	97.3	97.8	98.7	○
1.2	実施例(1)	96.3	96.8	97.6	96.1	96.7	97.4	○
	実施例(2)	95.5	96.0	97.0	95.3	96.3	97.7	○
	実施例(3)	97.5	97.9	98.5	97.4	97.8	98.4	○
	実施例(4)	97.6	98.0	98.7	97.4	97.9	98.6	○
1.5	実施例(1)	96.1	96.3	97.2	96.0	96.3	97.2	○
	実施例(2)	95.5	96.1	97.1	95.4	96.3	97.7	○
	実施例(3)	97.5	98.0	98.6	97.3	97.8	98.5	○
	実施例(4)	97.7	98.2	98.8	97.5	98.1	98.7	○
2.0	実施例(1)	95.5	96.0	97.0	95.3	95.7	96.7	○
	実施例(2)	95.4	95.8	96.8	95.2	95.6	96.6	○
	実施例(3)	95.9	97.6	98.4	95.7	97.4	98.2	○
	実施例(4)	96.7	97.9	98.2	96.5	97.7	98.0	○
2.5	実施例(1)	94.4	95.3	96.7	93.9	94.9	95.8	○
	実施例(2)	94.2	95.2	96.4	93.7	94.6	95.9	○
	実施例(3)	95.0	96.8	97.5	94.8	96.1	96.9	○
	実施例(4)	95.0	96.7	97.4	94.7	96.4	96.9	○

※Cu蒸着前真空度1.0x10<sup>-5</sup> Torr、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着中全てO<sub>2</sub>ガス1.5x10<sup>-4</sup> Torr添加  
耐久試験条件:70℃、85%、オゾン1ppm、100H

※表中「○」とは膜がはがれなかったことを示す。

【表6】

10

20

30

Cu蒸着時 真空度 ( $\times 10^{-5}$ Torr)		反射率(S偏光) (%)					
		耐久試験前			耐久試験後		
		655(nm)	675(nm)	780(nm)	655(nm)	675(nm)	780(nm)
0.5	実施例(1)	96.4	96.6	97.5	96.3	96.5	97.4
	実施例(2)	95.9	96.2	97.1	95.8	96.1	97.0
	実施例(3)	97.6	98.2	98.6	97.5	98.1	98.5
	実施例(4)	97.6	98.0	98.8	97.3	97.9	98.5
0.8	実施例(1)	96.3	96.5	97.5	96.2	96.4	97.4
	実施例(2)	95.9	96.3	97.2	95.8	96.2	97.1
	実施例(3)	97.5	98.1	98.7	97.4	98.0	98.6
	実施例(4)	97.7	98.1	98.8	97.5	98.0	98.6
1.0	実施例(1)	96.1	96.3	97.2	96.0	96.3	97.2
	実施例(2)	95.5	96.1	97.1	95.4	96.3	97.7
	実施例(3)	97.5	98.0	98.6	97.3	97.8	98.5
	実施例(4)	97.7	98.2	98.8	97.5	98.1	98.7
1.5	実施例(1)	96.0	96.2	97.0	95.8	96.0	96.9
	実施例(2)	95.5	96.0	97.2	95.4	96.2	97.1
	実施例(3)	97.4	98.0	98.5	97.3	97.9	98.4
	実施例(4)	97.6	98.2	98.7	97.5	98.0	98.5
2.0	実施例(1)	95.8	96.0	96.8	95.7	96.0	96.6
	実施例(2)	95.3	95.9	97.0	95.2	95.7	96.8
	実施例(3)	97.2	97.9	98.3	97.0	97.7	98.1
	実施例(4)	97.3	98.0	98.6	97.0	97.8	98.3
2.5	実施例(1)	95.2	95.9	96.5	94.8	95.6	96.4
	実施例(2)	95.0	95.8	96.8	94.8	95.5	96.6
	実施例(3)	95.7	96.6	97.5	94.9	95.9	97.2
	実施例(4)	95.7	96.7	97.6	94.9	95.8	97.3
3.0	実施例(1)	94.9	95.7	96.0	94.4	95.4	95.7
	実施例(2)	94.7	95.5	96.5	94.2	95.2	95.8
	実施例(3)	95.4	96.5	96.9	94.9	96.2	96.5
	実施例(4)	95.5	96.4	97.5	94.8	95.9	96.8

※TiO<sub>2</sub>蒸着時O<sub>2</sub>ガス $1.5 \times 10^{-4}$  Torr添加、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着中全てO<sub>2</sub>ガス $1.5 \times 10^{-4}$  Torr添加  
耐久試験条件: 70°C、85%、オゾン1ppm、100H

【表7】

10

20

30

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 蒸着し始めの O <sub>2</sub> ガス添加しない 膜厚		反射率(S偏光) (%)						膜ハガレ
		耐久試験前			耐久試験後			
		655(nm)	675(nm)	780(nm)	655(nm)	675(nm)	780(nm)	
全てO <sub>2</sub> ガス添加	実施例(1)	96.1	96.3	97.2	96.0	96.3	97.2	○
	実施例(2)	95.5	96.1	97.1	95.4	96.3	97.7	○
	実施例(3)	97.5	98.0	98.6	97.3	97.8	98.5	○
	実施例(4)	97.7	98.2	98.8	97.5	98.1	98.7	○
所定膜厚の8%	実施例(1)	96.0	96.3	97.2	96.0	96.2	97.1	○
	実施例(2)	95.5	96.1	97.1	95.3	96.0	97.0	○
	実施例(3)	97.5	98.0	98.5	97.4	97.8	98.4	○
	実施例(4)	97.7	98.2	98.8	97.5	98.1	98.7	○
所定膜厚の15%	実施例(1)	96.5	96.7	97.7	96.4	96.7	97.7	○
	実施例(2)	95.8	96.4	97.4	95.7	96.3	97.3	○
	実施例(3)	97.8	98.2	98.6	97.7	98.2	98.5	○
	実施例(4)	97.8	98.4	98.8	97.7	98.3	98.7	○
所定膜厚の23%	実施例(1)	96.6	96.7	97.7	96.4	96.5	97.6	○
	実施例(2)	95.9	96.5	97.5	95.8	96.4	97.4	○
	実施例(3)	97.9	98.2	98.7	97.8	98.1	98.6	○
	実施例(4)	97.8	98.4	98.9	97.7	98.3	98.7	○
所定膜厚の30%	実施例(1)	96.6	96.8	97.8	96.5	96.4	97.7	○
	実施例(2)	95.9	96.4	97.4	95.7	96.3	97.4	○
	実施例(3)	97.8	98.2	98.6	97.7	98.1	98.5	○
	実施例(4)	97.9	98.5	98.9	97.8	98.4	98.8	○
所定膜厚の38%	実施例(1)	96.3	96.6	97.5	96.2	96.4	97.4	×
	実施例(2)	95.6	96.2	97.0	95.4	96.0	96.9	×
	実施例(3)	97.6	98.0	98.4	97.5	97.9	98.3	×
	実施例(4)	97.7	98.1	98.7	97.6	98.0	98.5	×
所定膜厚の46%	実施例(1)	96.3	96.5	97.5	96.2	96.4	97.4	×
	実施例(2)	95.6	96.1	97.0	95.5	96.0	96.9	×
	実施例(3)	97.5	98.0	98.5	97.4	97.9	98.4	×
	実施例(4)	97.6	98.0	98.7	97.5	97.9	98.6	×
所定膜厚の54%	実施例(1)	96.2	96.4	97.2	96.0	96.2	97.0	×
	実施例(2)	95.5	96.0	96.9	95.4	96.0	96.9	×
	実施例(3)	97.4	97.9	98.5	97.3	97.8	98.4	×
	実施例(4)	97.5	97.9	98.6	97.4	97.8	98.5	×
所定膜厚の62%	実施例(1)	96.1	96.3	97.1	96.0	96.2	97.1	×
	実施例(2)	95.4	95.9	96.8	95.2	95.6	96.5	×
	実施例(3)	97.3	97.7	98.4	97.1	97.5	98.2	×
	実施例(4)	97.4	97.8	98.5	97.3	97.7	98.4	×

※TiO<sub>2</sub>蒸着時O<sub>2</sub>ガス1.5x10<sup>-4</sup> Torr添加、Cu蒸着前真空度1.0x10<sup>-5</sup> Torr  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着時O<sub>2</sub>ガス添加圧1.5x10<sup>-4</sup> Torr  
耐久試験条件: 70°C、85%、オゾン1ppm、100H

※表中「○」とは膜がはがれなかったことを示す。

【表 8】

10

20

30

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 蒸着時 O <sub>2</sub> ガス添加量 (x10 <sup>-4</sup> Torr)		膜ハガレ
0.0	実施例(1)	×
	実施例(2)	×
	実施例(3)	×
	実施例(4)	×
0.3	実施例(1)	×
	実施例(2)	×
	実施例(3)	×
	実施例(4)	×
0.5	実施例(1)	○
	実施例(2)	○
	実施例(3)	○
	実施例(4)	○
1.0	実施例(1)	○
	実施例(2)	○
	実施例(3)	○
	実施例(4)	○
1.2	実施例(1)	○
	実施例(2)	○
	実施例(3)	○
	実施例(4)	○
1.5	実施例(1)	○
	実施例(2)	○
	実施例(3)	○
	実施例(4)	○
2.0	実施例(1)	○
	実施例(2)	○
	実施例(3)	○
	実施例(4)	○
2.2	実施例(1)	×
	実施例(2)	×
	実施例(3)	×
	実施例(4)	×
2.5	実施例(1)	×
	実施例(2)	×
	実施例(3)	×
	実施例(4)	×

※TiO<sub>2</sub>蒸着時O<sub>2</sub>ガス1.5x10<sup>-4</sup> Torr添加  
Cu蒸着前真空度1.0x10<sup>-5</sup> Torr  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>蒸着中全てO<sub>2</sub>ガス1.5x10<sup>-4</sup> Torr添加

※表中「○」とは膜がはがれなかったということを示す。

10

20

30

【表 9】

実施例 NO.	腐食発生 率 (%)	膜浮き発 生率 (%)	耐久試験前			耐久試験後			密着	拭き 強度
			655 nm	675 nm	780 nm	655 nm	675 nm	780 nm		
(1)	5.2	0.0	96.1	96.3	97.2	96.0	96.3	97.2	○	○
(2)	3.3	0.0	96.5	96.1	97.1	95.4	96.3	97.7	○	○
(3)	3.7	0.0	97.5	98.0	98.6	97.3	97.8	98.5	○	○
(4)	4.0	0.0	97.7	98.2	98.8	97.5	98.1	98.7	○	○

※耐久試験：70℃、85%RH、O<sub>3</sub> 1ppm、100時間

※「密着」における「○」とは密着性が良いことを示す。

※「拭き強度」における「○」とは拭かれても強度が高いことを示す。

40

【表 10】

中間層材質	反射率(15° S偏光)								
	腐食状況		耐久試験前			耐久試験後			密着
	発生数/検査数	発生率	655nm	675nm	780nm	655nm	675nm	780nm	
Cr	125/100	05.0	98.5	98.5	97.2	97.0	97.1	97.0	○
無し	19/20	95.0	94.7	95.6	96.7	93.0	94.3	96.0	x
Ni	12/20	60.0	98.4	98.9	95.4	94.3	97.3	92.7	○
Ti	10/20	50.0	95.1	95.7	98.7	93.2	94.2	96.5	○
Ni-Cr(20)	2/20	10.0	98.2	98.5	97.2	96.3	98.6	97.1	○
Cr2O3(O2有り)	3/60	5.0	95.8	99.1	94.6	92.2	96.6	93.7	○
Cr2O3(O2無し)	12/60	20.0	94.6	95.9	98.8	94.3	95.4	96.9	○
ZrO2/TiO2(O2有り)	11/60	18.3	91.5	92.9	95.8	91.5	92.9	95.8	○
ZrO2(O2有り)	7/60	11.7	91.1	94.0	98.3	90.4	92.7	96.7	○
Al2O3(O2無し)	4/20	20.0	94.7	95.8	96.6	94.0	94.7	96.8	○
SiO2(O2有り)	7/20	35.0	91.7	93.3	96.0	91.0	93.0	96.4	○
Ta2O5(O2有り)	8/20	40.0	94.1	95.5	97.0	95.3	96.5	97.0	○
Ta2O5(O2無し)	11/60	18.3	94.5	95.7	98.9	95.3	96.1	97.0	○
TiO2(O2有り)	6/180	3.3	95.5	96.1	97.1	95.4	96.3	97.7	○

※「密着」における「○」とは密着性が良いことを示す。

【表 1 1】

中間層材質	膜浮き現象発生率 発生数/検査数	発生率	拭き強度試験
Cr	45/180	25.0	○
無し	9/20	45.0	○
Ni	8/20	40.0	○
Ti	7/20	35.0	○
Ni-Cr(20)	6/20	30.0	○
Cr2O3(O2有り)	0/60	0.0	○
Cr2O3(O2無し)	0/60	0.0	○
ZrO2/TiO2(O2有り)	4/60	6.7	○
ZrO2(O2有り)	3/60	5.0	○
Al2O3(O2無し)	1/20	5.0	○
SiO2(O2有り)	2/20	10.0	○
Ta2O5(O2有り)	0/20	0.0	○
Ta2O5(O2無し)	2/60	3.3	○
TiO2(O2有り)	0/180	0.0	○

※「拭き強度試験」における「○」とは拭かれても強度が高いことを示す。

【図面の簡単な説明】

【図 1】図 1 は、本発明の実施例 1、2 の金属回転多面鏡の約半分を示す模式断面図である。

【図 2】図 2 は、本発明の実施例 3、4 の金属回転多面鏡の約半分を示す模式断面図である。

【図 3】図 3 は、腐食現象を模式的に示す説明図である。

【図 4】図 4 は、中間層の材料として、TiO<sub>2</sub> ((a) の曲線)、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ((b) の曲線) を用いたときの反射率の分光特性を示すグラフである。

【図 5】中間層としてTiO<sub>2</sub> 膜を用いたとき((b) の曲線：保護層 2 層、(c) の曲線：保護層 3 層) と従来のCrを用いたとき((a) の曲線) の入射各 15°、S 偏光の反射率の分光特性を比較した図である。

【図 6】図 6 は、従来例の中間層の腐食の光顕写真である。

【図 7】図 7 は、従来例の中間層の腐食の光顕写真である。

【図 8】図 8 は、腐食部の F I B の断面図写真である。

【図 9】図 9 は、膜浮き現象の F I B 断面写真である。

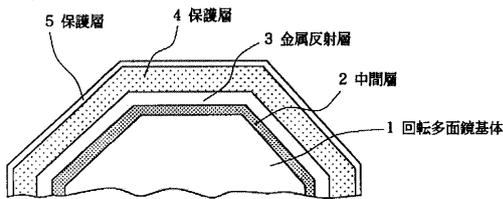
【図 10】図 10 は、膜浮き現象の表面光顕写真である。

- 【図11】図11は、膜浮き現象の表面光顕写真である。
- 【図12】図12は、膜浮き現象の表面光顕写真である。
- 【図13】図13は、Cr膜表面のSEM（走査型電子顕微鏡）写真である。
- 【図14】図14は、TiO<sub>2</sub>膜表面のSEM（走査型電子顕微鏡）写真である。

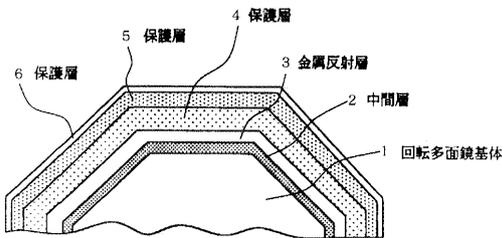
【符号の説明】

- 1 回転多面鏡体
- 2 中間層
- 3 金属反射層
- 4、5、6 保護層

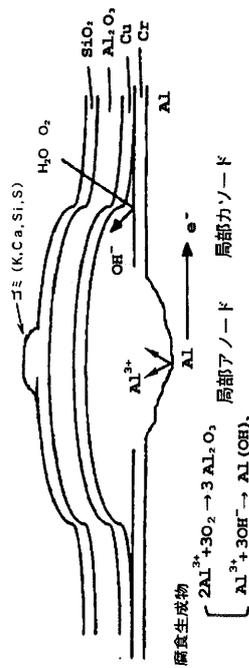
【図1】



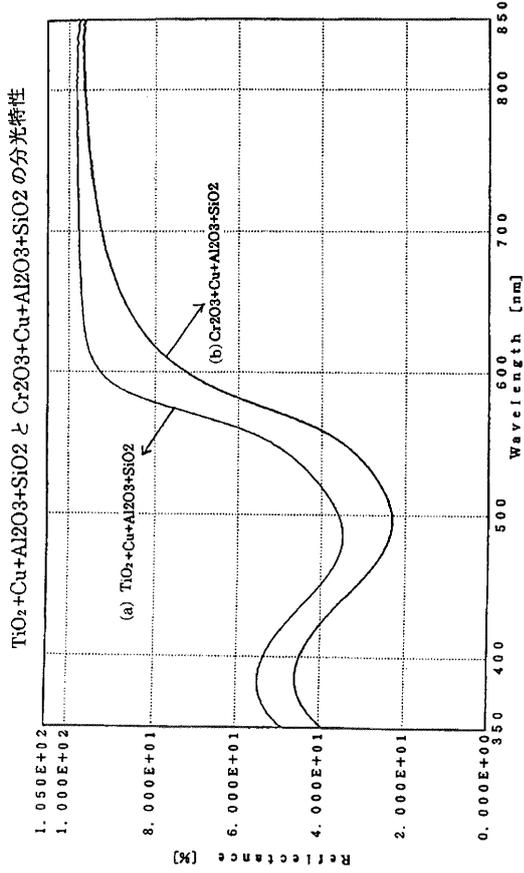
【図2】



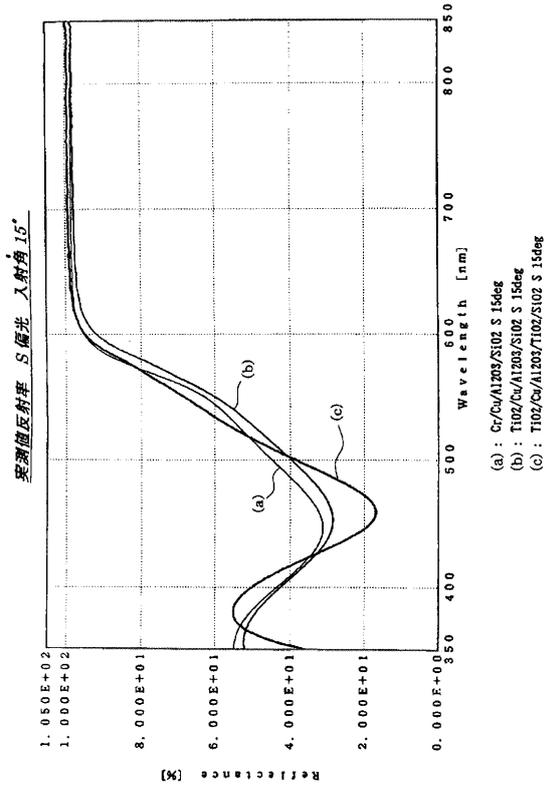
【図3】



【 図 4 】

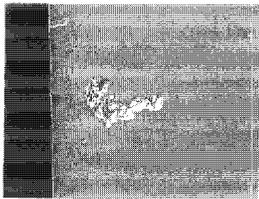


【 図 5 】



【 図 6 】

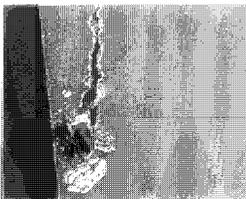
図面代用写真 (カラー) 写真 1



光顕写真 (×100)

【 図 7 】

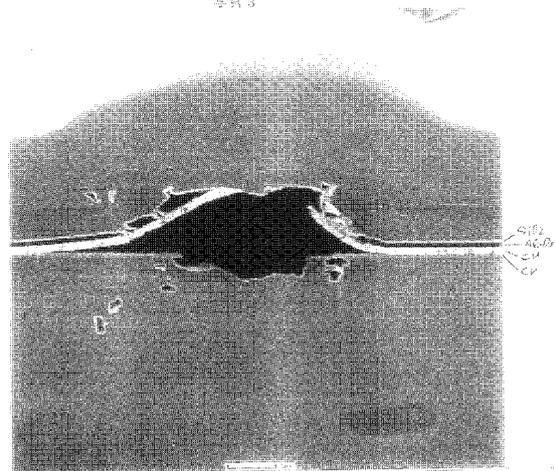
図面代用写真 (カラー) 写真 2



光顕写真 (×100)

【 図 8 】

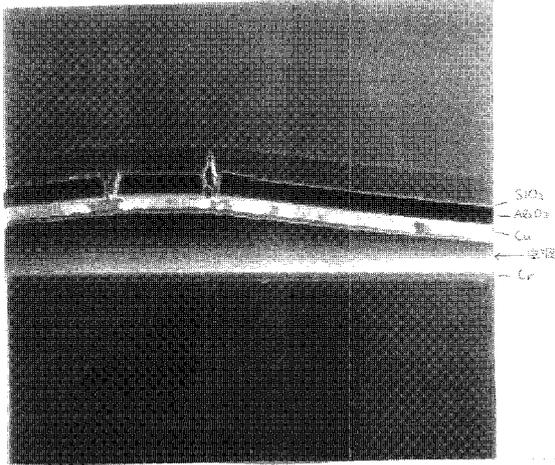
図面代用写真 (カラー) 写真 3



断面部の EDS 写真

【図9】

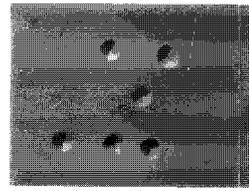
図面代用写真 (カラー) 写真4



剥離を現象のFIB写真

【図11】

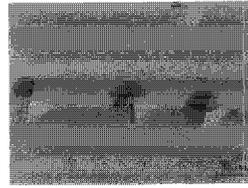
図面代用写真 (カラー) 写真6



異常部×500

【図12】

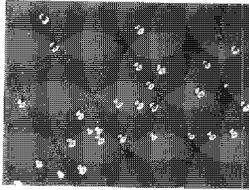
図面代用写真 (カラー) 写真7



異常部×1000

【図10】

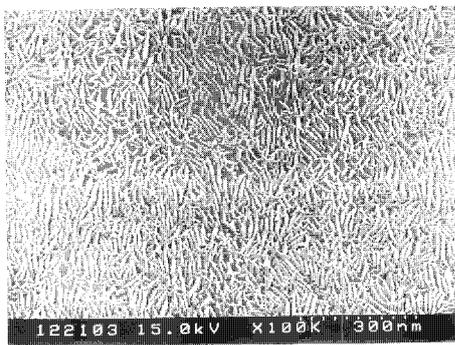
図面代用写真 (カラー) 写真5



試料×200

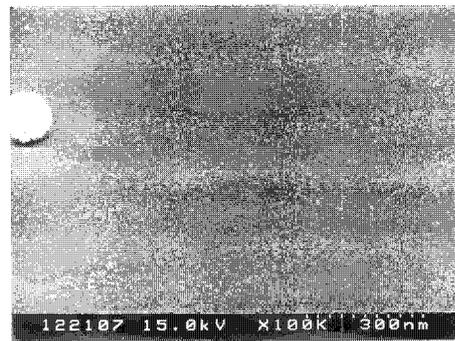
【図13】

図面代用写真 (カラー)  
C: 膜表面のSEM写真 ×100K



【図14】

図面代用写真 (カラー)  
TiO<sub>2</sub>膜の表面SEM写真 ×100K



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開昭60-195502(JP,A)  
特開平03-239201(JP,A)  
特開平01-084215(JP,A)  
特開平08-234004(JP,A)  
特開平05-281405(JP,A)  
特開昭61-026768(JP,A)  
特開平07-027907(JP,A)  
特開平07-216535(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 5/08  
G02B 26/10  
H04N 1/04