

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3624082号
(P3624082)

(45) 発行日 平成17年2月23日(2005.2.23)

(24) 登録日 平成16年12月3日(2004.12.3)

(51) Int.C1.⁷

F 1

G02B 1/11

G02B 1/10

A

C23C 14/08

C23C 14/08

N

請求項の数 6 (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平9-312277

(22) 出願日

平成9年11月13日(1997.11.13)

(65) 公開番号

特開平11-142606

(43) 公開日

平成11年5月28日(1999.5.28)

審査請求日

平成14年12月19日(2002.12.19)

(73) 特許権者 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(74) 代理人 100123788

弁理士 宮崎 昭夫

(72) 発明者 大谷 実

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 安藤 謙二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

(72) 発明者 鈴木 康之

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ
ヤノン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】反射防止膜及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

波長 190 nm から 250 nm の範囲に設計中心波長 λ_0 をもち、基板側から空気側へ順に A₁O₃ を主成分とし屈折率 n_h の高屈折率層と MgF₂ または A₁F₃ を主成分とする屈折率 n_l の低屈折率層の交互多層膜であって、4層構造を有し、基板の屈折率を n とした時、屈折率が、

$$1.35 \quad n_l \quad 1.45$$

$$1.60 \quad n_h \quad 1.85$$

$$n_l < n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚（屈折率 × 幾何学的膜厚）を基板側から数えて第1層から第4層まで順に d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 と表すとき、第1層と第3層が高屈折率層であり、第2層と第4層が低屈折率層であって、

$$0.38 \quad d_1 \quad 0.43 \quad 0$$

$$0.38 \quad d_2 \quad 0.43 \quad 0$$

$$0.20 \quad d_3 \quad 0.25 \quad 0$$

$$0.20 \quad d_4 \quad 0.25 \quad 0$$

を満たし、反射率が 0.2% 以下の波長帯域幅が 40 nm 以上、もしくは反射率が 0.5% 以下の波長帯域幅が 70 nm 以上であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 2】

波長 190 nm から 250 nm の範囲に設計中心波長 λ_0 をもち、基板側から空気側へ順

10

20

に Al_2O_3 を主成分とし屈折率 n_h の高屈折率層と、 MgF_2 または AlF_3 を主成分とする屈折率 n_l の低屈折率層の交互多層膜であって、5層構造を有し、基板の屈折率を n とした時、屈折率が、

$$1.35 \quad n_l \quad 1.45$$

$$1.60 \quad n_h \quad 1.85$$

$$n_l \quad n \quad n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚（屈折率 \times 幾何学的膜厚）を基板側から数えて第1層から第5層まで順に d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、 d_5 と表すとき、第1層と第3層と第5層が低屈折率層であり、第2層と第4層が高屈折率層であって、

$$0.42 \quad 0 \quad d_1 \quad 0.47 \quad 0$$

$$0.37 \quad 0 \quad d_2 \quad 0.42 \quad 0$$

$$0.37 \quad 0 \quad d_3 \quad 0.42 \quad 0$$

$$0.20 \quad 0 \quad d_4 \quad 0.25 \quad 0$$

$$0.20 \quad 0 \quad d_5 \quad 0.25 \quad 0$$

を満たし、反射率が 0.2% 以下の波長帯域幅が 40 nm 以上、もしくは反射率が 0.5% 以下の波長帯域幅が 70 nm 以上であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 3】

波長 190 nm から 250 nm の範囲に設計中心波長 λ_0 をもち、基板側から空気側へ順に Al_2O_3 を主成分とし屈折率 n_h の高屈折率層と、 MgF_2 または AlF_3 を主成分とする屈折率 n_l の低屈折率層の交互多層膜であって、6層構造を有し、基板の屈折率を n とした時、屈折率が、

$$1.35 \quad n_l \quad 1.45$$

$$1.60 \quad n_h \quad 1.85$$

$$n_l \quad n \quad n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚（屈折率 \times 幾何学的膜厚）を基板側から数えて第1層から第6層まで順に d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 、 d_5 、 d_6 と表すとき、第1層と第3層と第5層が高屈折率層であり、第2層と第4層と第6層が低屈折率層であって、

$$0.40 \quad 0 \quad d_1 \quad 0.45 \quad 0$$

$$0.37 \quad 0 \quad d_2 \quad 0.42 \quad 0$$

$$0.45 \quad 0 \quad d_3 \quad 0.50 \quad 0$$

$$0.04 \quad 0 \quad d_4 \quad 0.09 \quad 0$$

$$0.28 \quad 0 \quad d_5 \quad 0.33 \quad 0$$

$$0.20 \quad 0 \quad d_6 \quad 0.25 \quad 0$$

を満たし、反射率が 0.2% 以下の波長帯域幅が 40 nm 以上、もしくは反射率が 0.5% 以下の波長帯域幅が 70 nm 以上であることを特徴とする反射防止膜。

【請求項 4】

前記 Al_2O_3 を主成分とする層と、前記 MgF_2 または AlF_3 を主成分とする層を真空蒸着法で成膜することにより請求項 1ないし 3 のいずれか 1 項に記載の構成の反射防止膜を得ることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項 5】

アルミニウムタ - ゲットを用い、ガス種として Al_2O_3 を主成分とする層を成膜するときは酸素ガスを主成分とするガスを、 AlF_3 を主成分とする層を成膜するときは Ar、He、Xe 等の不活性ガスと NF_3 、 CF_4 、 F_2 等のフッ素系ガスとの混合ガスを切り替えて用い、スパッタリング法で前記 Al_2O_3 を主成分とする層と AlF_3 を主成分とする層を成膜することにより請求項 1ないし 3 のいずれか 1 項に記載の反射防止膜を得ることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項 6】

前記 Al_2O_3 を主成分とする層と、前記 MgF_2 または AlF_3 を主成分とする層を CVD 法で成膜することにより請求項 1ないし 3 のいずれか 1 項に記載の構成の反射防止膜を得ることを特徴とする反射防止膜の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、光学素子の表面にコーティングされる反射防止膜に関し、特に波長250nm以下の紫外光に有効な反射防止膜に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来技術の紫外光用の反射防止膜としては、フッ化物膜を用いたものが特開昭61-77001号公報、特開平7-244205号公報および特開平7-244217号公報に記載されている。

10

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

特開平7-244205号公報、特開平7-244217号公報には、フッ化物膜としてフッ化物の高屈折率膜(NdF_3 、 LaF_3 等)が開示されているが、これらが酸化物膜(Al_2O_3 膜)に比べると耐環境性(高温度、高湿度環境の特性安定性能)が劣るという問題があり、そのため、ステッパーの屈折型投影光学系のように多数枚のレンズを用いる光学系の場合、経時変化により1面の反射防止特性が微小変化しても投影系全体では大きな特性シフトになってしまふという問題があった。

【0004】

本発明の目的は、紫外波長域で、耐環境性能(経時の光学特性安定性能)に優れ広帯域幅の反射防止膜及びその製造方法を提供することである。

20

【0005】**【課題を解決するための手段】**

本発明者らは、紫外波長域で利用可能な高屈折率膜材料の中で最も緻密な膜が製造可能であり、反射防止膜の耐環境性能(光学特性の経時の安定性)を向上させるためには高屈折率膜として Al_2O_3 膜を用いることにより特性の安定化が著しく向上することを見出した。

【0006】

また、 Al_2O_3 と交互積層する低屈折率膜としては同一Al金属を含む AlF_3 膜が好ましく界面のロスが小さいことが明らかとなった。また、 AlF_3 の代わりとして MgF_2 でも可能である。

30

【0007】

膜形成方法は、真空蒸着法でもよい結果が得られたが、スパッタ法により緻密な膜形成が可能となり耐環境性能は向上した。また、CVD法によってレンズ等の曲面上に均一に膜製造することも可能である。

【0008】

反射防止帯域幅を広げ、かつ製造誤差による膜厚誤差を考慮すると、前記目的を達成するための本発明の反射防止膜の膜構成は、波長190nmから250nmの範囲に設計中心波長 λ_0 をもち、基板側から空気側へ順に Al_2O_3 を主成分とし屈折率 n_h の高屈折率層と MgF_2 または AlF_3 を主成分とする屈折率 n_l の低屈折率層の交互多層膜であって、4層構造を有し、基板の屈折率を n とした時、屈折率が、

40

$$1.35 \quad n_l \quad 1.45$$

$$1.60 \quad n_h \quad 1.85$$

$$n_l \quad n \quad n_h$$

を満たし、各層の光学的膜厚(屈折率×幾何学的膜厚)を基板側から数えて第1層から第4層まで順に d_1 、 d_2 、 d_3 、 d_4 と表すとき、第1層と第3層が高屈折率層であり、第2層と第4層が低屈折率層であって、

$$0.38_0 \quad d_1 \quad 0.43_0$$

$$0.38_0 \quad d_2 \quad 0.43_0$$

$$0.20_0 \quad d_3 \quad 0.25_0$$

50

0 . 2 0 0 d₄ 0 . 2 5 0

を満たし、反射率が0.2%以下の波長帯域幅が40nm以上、もしくは反射率が0.5%以下の波長帯域幅が70nm以上である膜構成であるか；

波長190nmから250nmの範囲に設計中心波長₀をもち、基板側から空気側へ順にAl₂O₃を主成分とし屈折率n_hの高屈折率層と、MgF₂またはAlF₃を主成分とする屈折率n_lの低屈折率層の交互多層膜であって、5層構造を有し、基板の屈折率をnとした時、屈折率が、

1 . 3 5 n_l 1 . 4 5

1 . 6 0 n_h 1 . 8 5

n_l n n_h

10

を満たし、各層の光学的膜厚（屈折率×幾何学的膜厚）を基板側から数えて第1層から第5層まで順にd₁、d₂、d₃、d₄、d₅と表すとき、第1層と第3層と第5層が低屈折率層であり、第2層と第4層が高屈折率層であって、

0 . 4 2 0 d₁ 0 . 4 7 0

0 . 3 7 0 d₂ 0 . 4 2 0

0 . 3 7 0 d₃ 0 . 4 2 0

0 . 2 0 0 d₄ 0 . 2 5 0

0 . 2 0 0 d₅ 0 . 2 5 0

を満たし、反射率が0.2%以下の波長帯域幅が40nm以上、もしくは反射率が0.5%以下の波長帯域幅が70nm以上である膜構成であるか；あるいは

20

波長190nmから250nmの範囲に設計中心波長₀をもち、基板側から空気側へ順にAl₂O₃を主成分とし屈折率n_hの高屈折率層と、MgF₂またはAlF₃を主成分とする屈折率n_lの低屈折率層の交互多層膜であって、6層構造を有し、基板の屈折率をnとした時、屈折率が、

1 . 3 5 n_l 1 . 4 5

1 . 6 0 n_h 1 . 8 5

n_l n n_h

を満たし、各層の光学的膜厚（屈折率×幾何学的膜厚）を基板側から数えて第1層から第6層まで順にd₁、d₂、d₃、d₄、d₅、d₆と表すとき、第1層と第3層と第5層が高屈折率層であり、第2層と第4層と第6層が低屈折率層であって、

30

0 . 4 0 0 d₁ 0 . 4 5 0

0 . 3 7 0 d₂ 0 . 4 2 0

0 . 4 5 0 d₃ 0 . 5 0 0

0 . 0 4 0 d₄ 0 . 0 9 0

0 . 2 8 0 d₅ 0 . 3 3 0

0 . 2 0 0 d₆ 0 . 2 5 0

を満たし、反射率が0.2%以下の波長帯域幅が40nm以上、もしくは反射率が0.5%以下の波長帯域幅が70nm以上である膜構成だとよい。

【0009】

本発明により以下の作用が得られる。

40

(1) 高屈折率膜としてAl₂O₃、低屈折率膜としてAlF₃またはMgF₂を用い、上記の膜構成にすることにより、紫外光域での広帯域幅の反射防止膜を提供することができた。

(2) 高屈折率膜としてAl₂O₃を用いることにより、耐環境性の優れた紫外波長域の反射防止膜を提供することができた。

【0010】

【発明の実施の形態及び実施例】

以下、本発明の実施の形態を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、適宜本発明の範囲内で変更できるものである。

【0011】

50

実施例 1

高屈折率膜 Al_2O_3 と低屈折率膜 AlF_3 または MgF_2 を用い、設計中心波長 $\lambda_0 = 193 \text{ nm}$ の紫外光に対する 4 層反射防止膜構成を表 1 に示した。合成石英基板を用い、表 1 の膜厚で反射防止膜を製作した。製作した反射特性を測定した結果を、図 1 に示す。反射率 0.2% 以下の波長帯域幅が約 40 nm と広いことが確認された。

【0012】

【表 1】

表 1

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第4層	AlF_3 または MgF_2	$0.22922\lambda_0$
第3層	Al_2O_3	$0.22353\lambda_0$
第2層	AlF_3 または MgF_2	$0.41996\lambda_0$
第1層	Al_2O_3	$0.41223\lambda_0$
出射媒質	合成石英	

10

20

30

【0013】

実施例 2

設計中心波長 $\lambda_0 = 193 \text{ nm}$ の紫外光に対する 5 層構成の反射防止膜構成を、表 2 に示した。蛍石基板を用い、表 2 の膜厚で反射防止膜を製作した。製作した反射防止膜の反射特性を測定した結果を、図 2 に示す。波長 200 nm 以下の真空紫外波長域でも、反射率 0.2% 以下の波長帯域幅が 44 nm と広い膜構成が可能であることが確認された。

【0014】

【表 2】

表2

	材料	光学的膜厚	
入射媒質	空気		
第5層	AlF_3 または MgF_2	$0.22515\lambda_0$	10
第4層	Al_2O_3	$0.22707\lambda_0$	
第3層	AlF_3 または MgF_2	$0.39863\lambda_0$	
第2層	Al_2O_3	$0.39159\lambda_0$	20
第1層	AlF_3 または MgF_2	$0.44195\lambda_0$	
出射媒質	螢石		

【0015】

実施例3

設計中心波長 $\lambda_0 = 193\text{ nm}$ の紫外光に対する6層構成の反射防止膜構成を、表3に示した。螢石基板を用い、表3の膜厚で反射防止膜を作成し、その反射特性を測定した。図3に反射率光学特性測定結果を示す。波長 200 nm 以下の真空紫外波長域でも、反射率 0.2% 以下の波長帯域幅が 46 nm と広い膜構成が可能であることが確認された。

【0016】

【表3】

表3

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第6層	AlF_3 または MgF_2	$0.23101\lambda_0$
第5層	Al_2O_3	$0.30711\lambda_0$
第4層	AlF_3 または MgF_2	$0.06564\lambda_0$
第3層	Al_2O_3	$0.49072\lambda_0$
第2層	AlF_3 または MgF_2	$0.39775\lambda_0$
第1層	Al_2O_3	$0.42817\lambda_0$
出射媒質	萤石	

【0017】

30

実施例4

高屈折率膜 Al_2O_3 と低屈折率膜 AlF_3 または MgF_2 を用い、設計中心波長 $\lambda_0 = 248 \text{ nm}$ の紫外光に対する4層反射防止膜構成を表4に示した。合成石英基板を用い、表4の膜厚で反射防止膜を製作し、その反射特性を測定した。図4に反射率光学特性測定結果を示す。反射率 0.5%以下の波長帯域幅が約 70 nm と広いことが確認された。

【0018】

【表4】

表4

	材料	光学的膜厚
入射媒質	空気	
第4層	AlF_3 または MgF_2	$0.22449\lambda_0$
第3層	Al_2O_3	$0.22232\lambda_0$
第2層	AlF_3 または MgF_2	$0.41101\lambda_0$
第1層	Al_2O_3	$0.41048\lambda_0$
出射媒質	合成石英	

10

20

30

【0019】

実施例5

設計中心波長 $\lambda_0 = 248 \text{ nm}$ の紫外光に対する5層構成の反射防止膜構成を、表5に示した。合成石英基板を用い、表5の膜厚で反射防止膜を作成し、その反射特性を測定した。図5に反射率光学特性測定結果を示す。波長 200 nm から 300 nm の紫外波長域でも、反射率 0.5% 以下の波長帯域幅が 80 nm と広い膜構成が可能であることが確認された。

【0020】

【表5】

表5

	材料	光学的膜厚	
入射媒質	空気		
第5層	AlF_3 または MgF_2	$0.22401\lambda_0$	10
第4層	Al_2O_3	$0.22444\lambda_0$	
第3層	AlF_3 または MgF_2	$0.38959\lambda_0$	
第2層	Al_2O_3	$0.39518\lambda_0$	20
第1層	AlF_3 または MgF_2	$0.45239\lambda_0$	
出射媒質	合成石英		

【0021】

実施例6

設計中心波長 $\lambda_0 = 248 \text{ nm}$ の紫外光に対する 6 層構成の反射防止膜構成を、表 6 に示した。合成石英基板を用い、表 6 の膜厚で反射防止膜を製作し、その反射特性を測定した。図 6 に反射率光学特性測定結果を示す。波長 200 nm から 300 nm の紫外波長域でも、反射率 0.2% 以下の波長帯域幅が 80 nm と広い膜構成が可能であることが確認された。

【0022】

【表6】

表6

	材料	光学的膜厚	
入射媒質	空気		
第6層	AlF_3 または MgF_2	$0.23036\lambda_0$	10
第5層	Al_2O_3	$0.30467\lambda_0$	
第4層	AlF_3 または MgF_2	$0.06419\lambda_0$	
第3層	Al_2O_3	$0.47623\lambda_0$	20
第2層	AlF_3 または MgF_2	$0.40485\lambda_0$	
第1層	Al_2O_3	$0.43151\lambda_0$	
出射媒質	合成石英		

【0023】

30

実施例7

実施例1から6の反射防止膜は、真空蒸着法およびスパッタリング法で製作した。

【0024】

真空蒸着は、真空中度を 10^{-5} Pa 以下まで排気後、 Al_2O_3 は酸素ガスを約 20 SCCM 導入し電子銃で蒸着し、 AlF_3 と MgF_2 は高真空中で抵抗加熱で蒸着した。基板温度は 200 以上加熱した。

【0025】

スパッタリングは 99.999% のアルミニウムターゲットを用い、 Al_2O_3 を成膜する時は酸素ガスを主成分とするプロセスガスを用い、 AlF_3 を成膜する時は Xe ガスおよび NF_3 混合ガスを用いた。 AlF_3 成膜時は Ar、He 等の他の不活性ガスおよび不活性ガス希釈の F_2 ガスや CF_4 等のフッ素系ガスでも可能である。

40

【0026】

したがって、1種類のターゲットでガスのみを切り替え反射防止膜製作が可能である。

【0027】

比較実験例

表1-6の反射防止膜（A群）と Al_2O_3 の代わりに LaF_3 や NdF_3 を用いたフッ化物膜のみを用いた反射防止膜（B群）の耐環境性を比較するため、60 - 相対湿度 90 % の環境下に 1000 時間放置し、外観、密着性の比較を行った。

【0028】

60 - 相対湿度 90 % の環境下に 1000 時間放置した結果は、B群反射防止膜はすべ

50

て、外観に曇りや剥がれが見られ、テープ試験の密着性にもA群に比べ劣っていることが確認された。

【0029】

【発明の効果】

フッ化物膜のみで構成される紫外用反射防止膜より耐環境性の優れたAl₂O₃膜を用いた紫外用反射防止膜を提供することができた。また、膜構成を最適化することにより4、5、6層構造で広帯域幅の紫外用反射防止膜およびその製造方法を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の反射防止膜の反射率特性図である。

10

【図2】実施例2の反射防止膜の反射率特性図である。

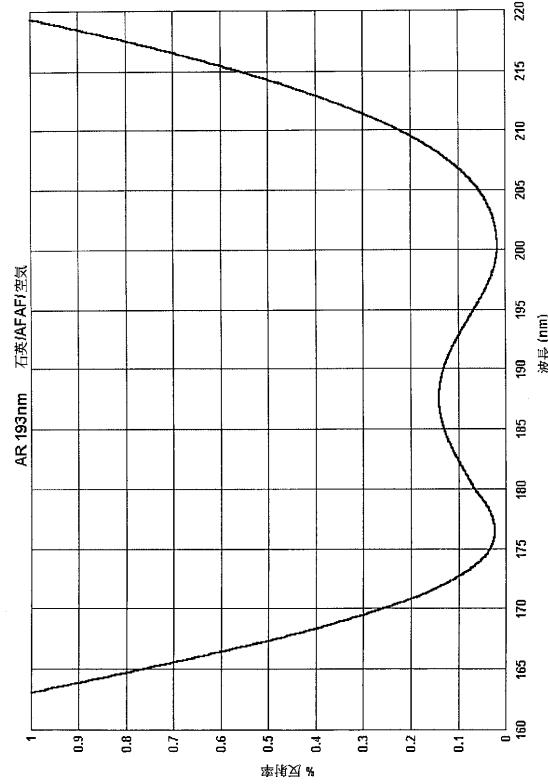
【図3】実施例3の反射防止膜の反射率特性図である。

【図4】実施例4の反射防止膜の反射率特性図である。

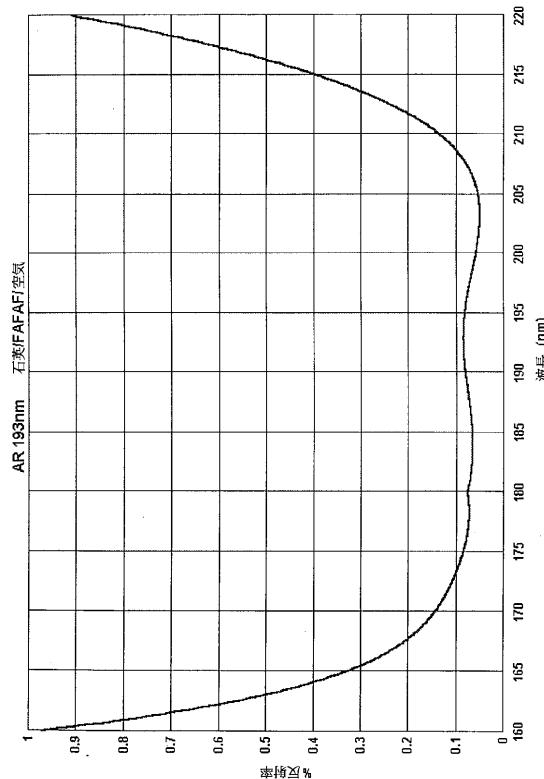
【図5】実施例5の反射防止膜の反射率特性図である。

【図6】実施例6の反射防止膜の反射率特性図である。

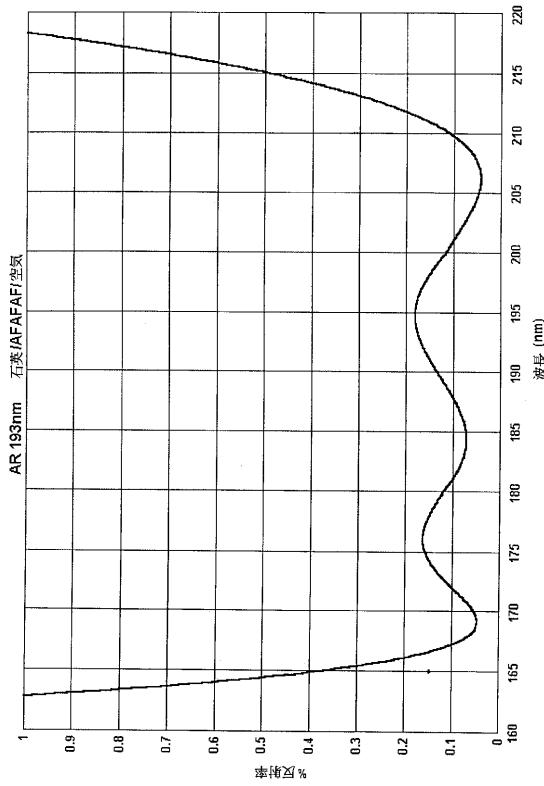
【図1】



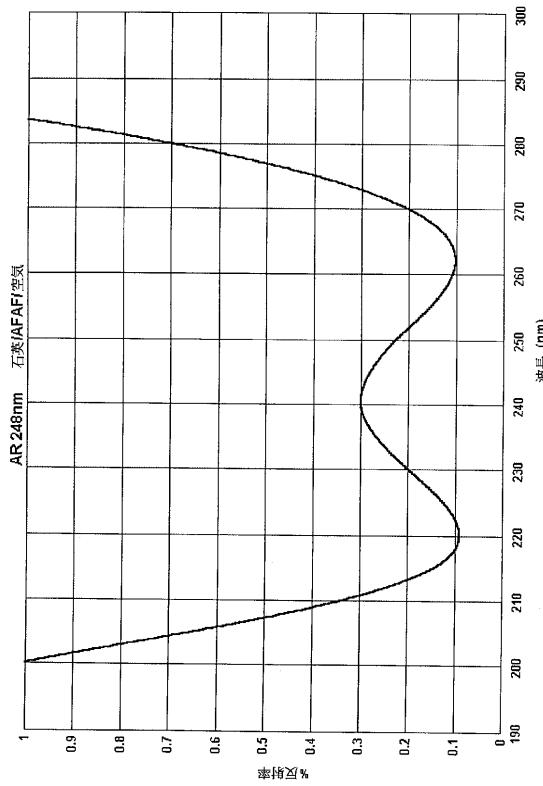
【図2】



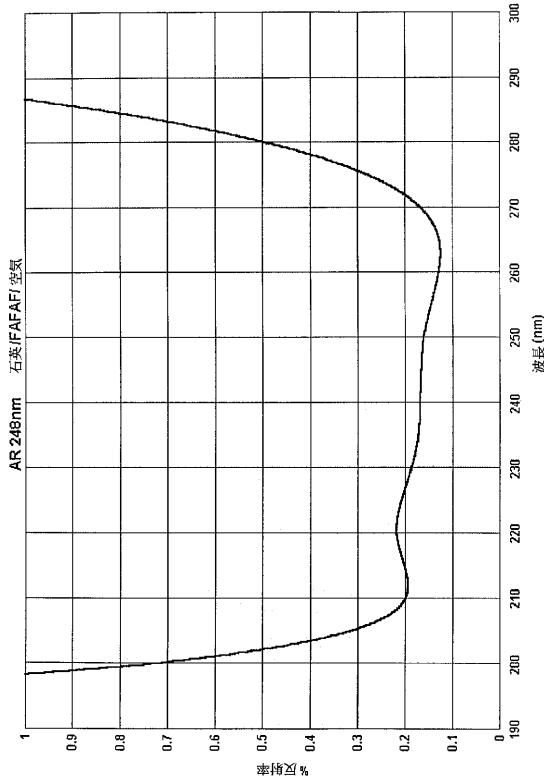
【図3】



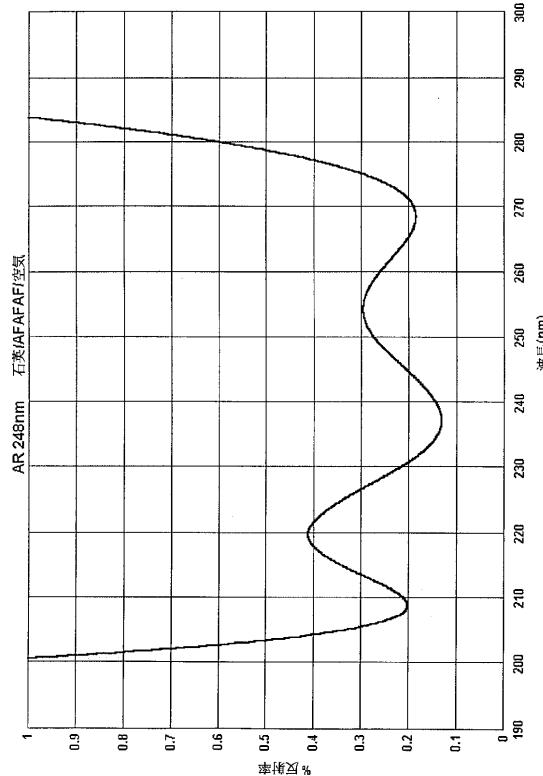
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 枇榔 竜二

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 金沢 秀宏

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

審査官 吉野 公夫

(56)参考文献 特開平07-244217(JP,A)

特開平07-218701(JP,A)

特開平01-138501(JP,A)

特開昭63-113502(JP,A)

特開昭63-285501(JP,A)

特開昭64-061702(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

G02B 1/11