

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C23C 14/32 (2006.01)

C23C 14/06 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02151451.8

[45] 授权公告日 2006 年 11 月 15 日

[11] 授权公告号 CN 1284879C

[22] 申请日 2002.9.20 [21] 申请号 02151451.8

[30] 优先权

[32] 2001. 9. 20 [33] JP [31] 287114/01

[32] 2002. 3. 22 [33] JP [31] 080873/02

[71] 专利权人 新明和工业株式会社

地址 日本兵库县

共同专利权人 株式会社日立制作所

[72] 发明人 堀崇展 梶山博司 加藤明

审查员 史卫良

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 马 莹 邵亚丽

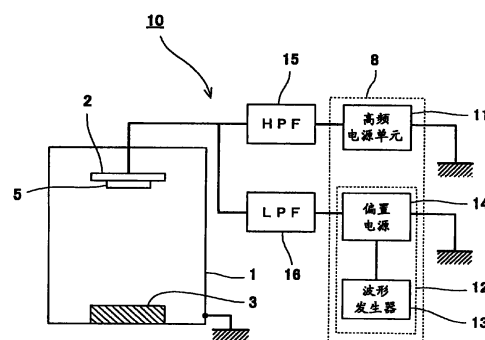
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 18 页

[54] 发明名称

通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法及成膜装置

[57] 摘要

本发明提供一种即使卤素元素从膜形成材料中分离也能一边抑制由卤素元素的缺乏所引起的弊端一边进行成膜的卤素化合物的成膜方法及成膜装置。具体地说,使卤素化合物构成的膜的材料从蒸发源(3)蒸发,同时通过从高频电源单元(11)输出并经过衬底支架(2)而供给的高频功率使之离子化,使离子化的膜的材料被析出到衬底(5)上进行成膜。而且,通过从偏置电源单元(12)输出并施加到衬底支架(2)上的偏置电压,将从卤素化合物的离子中分离的卤素元素的离子吸入衬底(5)。



1. 一种通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法，其特征在于，具有以下步骤：

在设于真空室内的偏置供给电极的前面配置基材；

使由通过等离子而被离子化的氟化合物构成的膜的材料蒸发；

将所述偏置供给电极作为一个电极来供给高频电压，使所述真空室内产生等离子；

向所述偏置供给电极施加具有负的平均值并且以最大值超过基于所述高频电压的自偏置的波形而变化的偏置电压，

由此，将所述蒸发的膜的材料离子化而被析出在所述基材上，在该基材上形成所述氟化合物构成的膜。

2. 根据权利要求 1 所述的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法，其特征在于，所述偏置电压的最大值为正电压。

3. 根据权利要求 1 所述的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法，其特征在于，所述偏置电压通过电源来施加。

4. 根据权利要求 1 所述的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法，其特征在于，所述偏置电压根据匹配所述高频电压的电源侧与所述真空室侧的阻抗的匹配电路中发生的电压来施加。

5. 根据权利要求 1 所述的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法，其特征在于，

设置使所述膜的材料被蒸发的蒸发源，同时在该蒸发源与所述基材之间配置供给高频功率的线圈状离子化电极，

使所述蒸发源蒸发的膜的材料通过线圈状离子化电极来进行离子化。

6. 根据权利要求 1 所述的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法，其特征在于，通过大团离子发生装置来将包含所述氟化合物的膜的材料蒸发成团状，同时进行离子化，由此来使所述膜的材料离子化。

7. 根据权利要求 1 所述的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法，其特征在于，在所述真空室内用导电性的材料来形成从背面侧保持所述基材的基材支架，同时将该基材支架兼用做所述偏置供给电极。

8. 根据权利要求 1 所述的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方

法，其特征在于，

还设有电子束式蒸发源，该电子束式蒸发源包括：保持与所述所蒸发的氟化合物相同材料的坩埚；通过电子束加热该坩埚内的氟化合物使之蒸发的电子束；从所述坩埚沿所述基材的方向隔开而设置的挡板，

用电子束加热所述坩埚内的氟化合物使之蒸发，同时用所述挡板来遮挡该蒸发的氟化合物直接入射到所述基材中，由此，将所述蒸发的氟化合物引导到与所述挡板及坩埚相对侧。

9. 根据权利要求 1 所述的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法，其特征在于，所述氟化合物是氟化镁。

10. 根据权利要求 1 所述的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法，其特征在于，所述偏置电压的频率为 100kHz 以上 2.45GHz 以下。

11. 一种通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜装置，包括：

真空室；

设置在所述真空室内并且在其前面配置基材的偏置供给电极；

用于使所述基材上所形成的膜的材料蒸发的蒸发源；

用于将所述偏置供给电极作为一个电极来供给高频电压以使所述真空室内产生等离子的高频电源；以及

偏置电源，用于向所述偏置供给电极施加以具有负的平均值和正的最大值的波形变化的具有 100kHz 以上 2.45GHz 以下的频率的偏置电压。

12. 一种氟化镁膜的成膜方法，通过以下步骤将氟化镁膜形成在所述基材上：将基材配置在被配置于真空室内的偏置供给电极的前面；使氟化镁蒸发；将所述偏置供给电极作为一个电极来供给高频电压，以在所述真空室内发生等离子；以及，给所述偏置供给电极施加以具有负的平均值和正的最大值的波形变化的具有 100kHz 以上 2.45GHz 以下的频率的偏置电压。

13. 根据权利要求 12 所述的氟化镁膜的成膜方法，其中结晶粒径为 3 纳米以上 10 纳米以下。

通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法及成膜装置

技术领域

本发明涉及一种通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法及成膜装置。

背景技术

在光学透镜、显示器、光通信部件等光学部件的表面上，为了抑制由反射所产生的光量损失等，而形成防反射膜。在形成防反射膜的基材是玻璃的情况下，在该防反射膜的表面层中通常使用氟化镁（ MgF_2 ）。这是因为：氟化镁的折射率低到 1.38，防反射效果高，能够用真空镀敷法容易地形成，当在加热到 300°C 的基材的表面上形成时具有足够的耐久性等。

但是，当基材是塑料时，无法将基材加热到那样高的温度，因此，不能使用上述成膜法。

因此，例如在日本专利公开公报特开平 9-243802 号公报中记载了使用溅射法来对氟化镁进行成膜的方法。在溅射法中，由于从靶飞出的膜形成材料的能量高于真空镀敷时的能量，因此，即使不加热基材，也能在其表面上致密地形成坚硬的膜。

不过，在溅射法中，当希望使氟化镁成膜时，在膜形成材料从靶飞出时，通过离子的冲击，氟从膜形成材料（氟化镁）中分离出来，而在基材表面上形成缺氟的膜，膜的光吸收增大。因此，在上述成膜方法中，将靶加热控制在预定的高温下，膜形成材料在保持分子状态下从靶飞出。由此，来防止氟从膜形成材料中分离出来，其结果，抑制了光吸收的增大。

但是，在使用该溅射法的成膜方法中，需要对靶进行温度控制，以便于膜形成材料保持分子状态地飞出。

这样的课题不仅对于氟化镁，而且是在作为防反射膜和半透明反射镜等各种光学薄膜使用的卤素化合物的成膜中使用溅射法时共同遇到的课题。

发明内容

为了解决上述课题，本发明的目的是提供一种氟元素的成膜方法和成膜装置，即使氟元素从膜形成材料中分离出来，也能抑制由于氟元素缺少造成的危害并进行成膜。

为了解决上述课题，本发明的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜方法的特征在于具有以下步骤：将基材配置在配置于真空室内的偏置供给电极的前面；使由通过等离子而被离子化的氟化合物构成的膜的材料蒸发；将上述偏置供给电极作为一个电极来供给高频电压，在上述真空室内使等离子发生；和将具有负的平均值并且以最大值超过基于上述高频电压的自偏置的波形而变化偏置电压施加到上述偏置供给电极上；由此，将上述蒸发的膜的材料离子化，使其在上述基材上析出，在该基材上形成由氟化合物构成的膜。

根据本发明，能够使通过等离子而被离子化的氟化合物离子化，使该离子化的膜的材料物质在基材上被析出而成膜。而且，即使氟元素的离子从上述氟化合物的离子中被分离，通过将具有负的平均值并且以最大值超过基于上述高频电压的自偏置的波形而变化的偏置电压施加在上述偏置供给电极上，从而将上述氟元素的离子导入基材，并吸入到基材上所形成的膜中。

由此，在使通过等离子而被离子化的氟化合物离子化而成膜的过程中，能够吸入作为负离子而容易分离的氟元素，能够防止所得到的膜中缺乏氟元素。而且，由于通过离子镀来成膜，所以能够成膜为致密的膜。

而且，能够使上述偏置电压的最大值为正电压。由此，能够进一步抑制氟元素的缺乏。

而且，能够通过电源来施加上述偏置电压。

而且，能够根据将上述高频电压的电源侧和上述真空室侧的阻抗进行匹配的匹配电路中产生的电压来施加上述偏置电压。由此，能够省略专用的偏置电源。

而且，在通过高频功率来使膜的材料离子化，来进行由使等离子生成的离子镀所完成的成膜过程中，设置使上述膜的材料被蒸发的蒸发源，同时在该蒸发源与上述基材之间配置供给高频功率的线圈状离子化电极，能够使从上述蒸发源蒸发的膜的材料通过线圈状离子化电极来进行离子化。对于根据本发明而成膜的情况，由于通过离子镀来成膜，能够成膜为致密的膜。

而且，在根据本发明来进行成膜的过程中，当使上述膜的材料离子化时，能够通过大团离子发生装置来使由上述氟化合物组成的膜的材料蒸发成大团

状，同时进行离子化。由此，能够使大团离子射入基材中而成膜。而且，通过给偏置供给电极施加取得上述正电压的偏置电压，能够将氟化合物的大团离子所分离的氟元素的离子吸入基材中。

而且，在上述真空室内，用导电性的材料来形成从背面侧保持上述基材的基材支架，同时，将该基材支架兼用做上述偏置供给电极。由此，能够给从背面侧保持所成膜的基材的基材支架施加上述偏置电压，因此，能够简易并且有效地施加用于将离子吸入基材的偏置电压。

而且，在以上的成膜方法中，进一步设置电子束式蒸发源，该电子束式蒸发源包括：保持与上述所蒸发的氟化合物相同材料的坩埚；通过电子束加热该坩埚内的氟化合物使之蒸发的电子束；从上述坩埚沿上述基材的方向隔开而设置的挡板；用电子束加热上述坩埚内的氟化合物使之蒸发，同时用上述挡板来遮挡该蒸发的氟化合物直接入射到上述基材中，由此，能够将上述蒸发的氟化合物引导到面向上述挡板及坩埚一侧。

由此，通过电子束式蒸发源所蒸发的氟化合物被上述挡板所遮挡，因此，不能直接射入基材中。而且，从通过挡板遮挡而引导到面向上述挡板及坩埚一侧的氟化合物所分离的氟元素的离子，通过取得正电压的偏置电压而导入基材中。

由此，对于蒸发的氟化合物，使供给基材的氟元素的离子相对地增加，能够防止形成在基材上的膜中的氟相对降低。

而且，通过电子束式蒸发源，用电子束来使氟化合物蒸发，因此，能够使氟化合物更细致地分解后蒸发，更易于使氟元素的离子分离。由此，能够更容易向基材供给氟元素的离子。

而且，能够选择氟化镁 (MgF_2) 作为上述卤素化合物。能够通过氟化镁来形成光学薄膜，但是，根据本发明，在使氟化镁成膜的过程中，能够防止膜中缺乏作为氟元素的氟。由此，能够不损害透明性等光学性能来得到由氟化镁组成的膜。

而且，上述偏置电压的频率可以为 100kHz 以上 2.45GHz 以下。由此，能够适当地防止对氟元素的膜的吸入及氟元素从膜中脱离。

而且，本发明的通过等离子而被离子化的氟化合物的成膜装置包括：真空室；设置在上述真空室内并且在其前面配置基材的偏置供给电极；用于使上述基材上所形成的膜的材料蒸发的蒸发源；用于将上述偏置供给电极作为

一个电极来供给高频电压以使上述真空室内发生等离子的高频电源；以及偏置电源，用于给上述偏置供给电极施加以具有负的平均值和正的最大值的波形变化的具有 100kHz 以上 2.45GHz 以下的频率的偏置电压。由此，能够适当地防止向氟元素向膜的吸入以及氟元素从膜中脱离。

而且，本发明的氟化镁膜成膜方法通过以下步骤将氟化镁膜形成在上述基材上：将基材配置在被配置于真空室内的偏置供给电极的前面；使氟化镁蒸发；将所述偏置供给电极作为一个电极来供给高频电压，以在所述真空室内发生等离子；以及，给所述偏置供给电极施加以具有负的平均值和正的最大值的波形变化的具有 100kHz 以上 2.45GHz 以下的频率的偏置电压。由此，能够抑制可见光区域中的吸收并且得到致密的坚硬的氟化镁膜。

而且，本发明所涉及的氟化镁膜，结晶粒径为 3 纳米以上 10 纳米以下。

本发明的上述和进一步的目的及特征通过下面参考附图的详细说明中将变得更明显。

附图说明

图 1A 是表示能够实施本发明的真空成膜装置结构的概要模式图；

图 1B 是表示本发明的偏置电压例的图；

图 2 是表示本发明所涉及的偏置电压的另一个例子的图；

图 3A ~ C 是表示本发明所涉及的偏置电压单元的另一个结构例的图；

图 4 是表示能够实施本发明的真空成膜装置的结构概要的图；

图 5 是表示能够实施本发明的真空成膜装置的结构概要的图；

图 6 是表示能够实施本发明的真空成膜装置的结构概要的图；

图 7 是表示高频功率对氟化镁薄膜的吸收系数的影响的曲线图；

图 8 是表示衬底温度对氟化镁薄膜的吸收系数的影响的曲线图；

图 9A 是表示氟离子向衬底表面的入射阻碍的模式图；

图 9B 是表示氟离子从衬底表面脱离的模式图；

图 10A 是表示本发明的作用的图，表示吸入分离的氟离子的图；

图 10B 是表示本发明的作用的图，表示防止氟的脱离的图；

图 11 是表示氟化镁薄膜的吸收率与偏置电压的脉冲频率的依赖性的曲线图；

图 12 是表示在石英衬底上形成氟化镁的薄膜时的可见光区域中的光的

吸收率的曲线图；

图 13A 是用于说明耐磨性试验的图，是模式地表示耐磨耗试验装置的概要的透视图；

图 13B 是用于说明耐磨性试验的图，是表示耐磨性评价基准的图；

图 14 是表示氟化镁薄膜的结晶粒径的表；

图 15A 是用于说明本发明的实施形态中的对实施例的多层膜的应用例示图，表示多层膜结构的图；

图 15B 是用于说明本发明的实施形态中的对实施例的多层膜的应用例示图，表示在衬底上所形成的多层膜的可见光区域中的反射率的图；

图 16 是表示适合于偏置电压的脉冲频率的高频化的真空成膜装置的结构例的模式图；

图 17 是表示图 1 的衬底支架的电位变化的曲线图；以及

图 18 是表示图 1 的衬底支架的电位变化的曲线图。

具体实施方式

下面根据图 1 至图 18 来对本发明的实施例进行说明。

图 1A 是表示作为能够实施本发明的真空成膜装置的一例的成膜装置 10 的构成的概要的模式图。成膜装置 10 构成为能够根据作为成膜方式的离子镀来成膜。

成膜装置 10 设有真空室 1 和电能供给单元 8，电能供给单元 8 包括高频电源单元 11 和偏置电源单元 12。

在真空室 1 内的上部设置从与衬底（基材）5 的成膜表面相对的背面侧保持该成膜的衬底 5 的衬底支架 2。衬底支架 2，在图 1A 所示的例子中，由导电性的材料所形成，以便于在真空室 1 内供给电力。而且，衬底支架 2，如后述的那样，能够起到偏置供给电极的作用，同时供给高频功率。

而且，衬底支架 2 通过未图示的电动机而被旋转驱动，通过使衬底支架 2 旋转，来使衬底 5 一边旋转一边进行成膜。

在真空室 1 内的下部配置用于保持由卤素化合物构成的膜的材料物质并且使之蒸发到真空室 1 内的空间中的蒸发源 3。在该蒸发源 3 中，除了通过加热用电源来对膜的材料进行电阻加热而使之蒸发，或用电子枪进行加热而使之蒸发之外，还可以使用通过溅射使材料物质蒸发以及通过电弧放电使之

蒸发等能够使膜的材料被蒸发到真空室 1 内的空间中的各种蒸发源。

而且，真空室 1 可以通过未图示的真空泵等排气装置和气体供给装置来使真空室 1 内成为所需要的真空气氛。即，能够将真空室 1 内自如地调整为满足成膜条件的所需要的真空环境。

而且，真空室 1 由导电性的材料所形成，该室壁被接地。

高频电源单元 11 供给电力，用于在真空室 1 内使等离子生成，使从蒸发源 3 蒸发的膜的材料被离子化（激发）。高频电源单元 11 的输出端子的一端经过高通滤波器 15 而连接到衬底支架 2 侧上，其输出端子的另一端接地。而且，从高频电源单元 11 所输出的高频功率被施加到衬底支架 2 上。

高通滤波器 15 设在高频电源单元 11 与衬底支架 2 之间，使来自高频电源单元 11 的输出向衬底支架 2 传输，同时阻止来自偏置电源单元 12 的输出被输入到高频电源单元 11。

对于高频电源单元 11 的输出，其具体的功率值和频率是根据将要成膜的膜的材料种类及成膜条件来选择必要的功率值和频率。

而且，在高频电源单元 11 与高通滤波器 15 之间专门设置未图示的匹配盒。该匹配盒由包括电容器和线圈的公知的匹配电路所构成，通过调整该匹配盒，能够使高频电源单元 11 与真空室 1 侧的阻抗匹配。

偏置电源单元 12 包括波形生成器 13 和偏置电源 14。波形生成器 13 生成从偏置电源单元 12 所输出的偏置电压的波形。

该波形生成器 13 能够将恒定地取一定值的直流分量和各个频率的交流分量、方波和三角波等各种波形作为基本分量来产生，而且，能够根据多个基本分量来合成为基本波形。而且，根据由波形生成器 13 生成的基本波形，通过偏置电源 14 放大为预定大小的偏置电压来输出。

偏置电源 14 的输出端子的一端经过第一低通滤波器 16 而连接衬底支架 2 侧，其输出端子的另一端被接地。而且，从偏置电源 14 所输出偏置电压被施加到衬底支架 2 上。

第一低通滤波器 16 设在偏置电源 14 与衬底支架 2 之间，使来自偏置电源 14 的输出通到衬底支架 2 侧，同时阻止将来自高频电源单元 11 的输出到输入偏置电源单元 12。

下面，对从偏置电源单元 12 所输出的偏置电压进行说明。图 1B 表示偏置电压的波形的一例。在图 1B 中，横轴对应于时间（sec.），纵轴对应于电压

值 (V) 的大小。而且, 横轴的上侧表示正电压, 横轴的下侧表示负电压。

偏置电压, 如图 1B 所示的那样, 由取一定的正电压值 (V_{Pl}) 的正偏置的部分和取一定的负电压值 ($-V_{Bl}$) 的负偏置的部分所形成。

而且, 作为偏置电压, 如图 1B 所示的那样, 在一个周期 ($T_{w1} + T_l$) 中的期间 T_{w1} 中, 输出方波脉冲状的正电压。而且, 作为偏置电压, 如图 1B 所示的那样, 在一个周期 ($T_{w1} + T_l$) 中的期间 T_{w1} 之外的其他期间 T_l 中, 输出负电压。

能够使用以上说明的成膜装置 10 来按以下那样进行成膜。在蒸发源 3 中装填由卤素化合物组成的膜的材料, 同时, 在衬底支架 2 上设置衬底 5。当将衬底 5 设置在衬底支架 2 上时, 将将要成膜的衬底 5 的表面设置成与蒸发源 3 相对。

而且, 通过蒸发源 3 使卤素化合物蒸发, 同时使电能供给单元 8 动作, 将高频功率经由衬底支架 2 供给到真空室 1 内, 同时将偏置电压施加到衬底支架 2 上。

由此, 能够在真空室 1 内生成等离子, 同时通过等离子使从蒸发源 3 蒸发的卤素化合物离子化 (激发), 将卤素化合物的离子射入衬底 5, 使之附着而成膜。

在通过成膜装置 10 而在衬底 5 上成膜的步骤中, 当在真空室 1 内存在等离子的状态下供给高频功率时, 在衬底 5 的表面附近形成伴随着所谓自偏置的负电位。

而且, 通过伴随着相应的自偏置的负电位以及偏置电压的负偏置, 能够使带正电荷的卤素化合物的离子向衬底 5 加速。这样, 能够通过偏置电压的负偏置来进一步加速卤素化合物的离子, 能够使形成在衬底 5 上的膜成为更致密的构造。

而且, 当通过成膜装置 10 来执行成膜步骤时, 结合弱的卤素元素容易从离子化的卤素化合物中分离, 能够将暂时分离的卤素元素吸入衬底 5。即, 通过偏置电压中的正偏置, 能够将带负电荷的卤素元素的离子吸入衬底 5。

由此, 能够防止形成在衬底 5 上的膜中缺乏卤素元素, 能够防止伴随着卤素元素的缺乏而产生的膜的功能的降低。

这里, 简单地说明自偏置。高通滤波器 15 具有与高频电源单元 11 串联连接的隔直电容器 (未图示)。该隔直电容器能够使电路的高频分量通过并隔

断直流分量。这样，当高频功率被供给真空室 1 内时，从根据该高频功率而发生的等离子流入衬底支架 2 的电荷被蓄积在隔直电容器中。当比较等离子中存在的电子和离子时，由于电子一方以快的速度向衬底支架侧移动，因此，在隔直电容器的两端产生由隔直电容器的电容量和电荷量决定的偏置电压，该偏置电压被施加到衬底支架 2 上。在这样的设计中，将与等离子相接触的电极（在此为衬底支架 2）上发生的电压称为自偏置。该自偏置是大致恒定的（大致直流），并设法使衬底支架 2 成为负电位。

下面，对该自偏置与从偏置电源单元 12 所输出的偏置电压的关系进行说明。隔直电容器和偏置电源单元 12 相对于衬底支架 2 相互并联地连接。在这样的情况下，在自偏置和由偏置电源单元 12 所产生的偏置电压中，优势一方的电压支配性地施加到衬底支架 2 上。在本实施例中，由偏置电源单元 12 所产生的偏置电压是优势的，该偏置电压支配性地施加到衬底支架 2 上。因此，如图 17 所示的那样，衬底支架 2 的电位 V_H 大致对应于偏置电源单元 12 产生的偏置电压（参照图 1B），与其相同地变化。

该偏置电源单元 12 所产生的偏置电压的最大值 V_{PI} 被设定为高于偏置电源单元 12 不存在时的自偏置的电压值（负）的电压。由此，能够抑制由与带负电荷的卤素元素离子相对应的自偏置所产生电气反作用力，容易将卤素元素的离子吸入衬底 5 中。当偏置电源单元 12 不存在时的自偏置的绝对值为 V_{dc} 时，该偏置电压的最大值 V_{PI} 最好为 $+0.5V_{dc}$ 至 $-0.5V_{dc}$ 。该自偏置的绝对值 V_{dc} 在通常的成膜条件下为 $200V \sim 300V$ 程度。在此，应当注意：上述偏置电压的最大值 V_{PI} 并不一定按图 1B 所示的那样取正值，也可以是负值。当然，该偏置电压的最大值 V_{PI} 在上述范围内最好尽可能高。这是因为能够通过衬底 5 吸入卤素元素的离子。但是，当超过上述范围的上限时，真空室 1 内的放电变得不稳定，最好是不出现这种情况。而且，上述偏置电压的正向脉冲的宽度 Δt 最好为 $10\mu s$ 以下。这是因为在为 $10\mu s$ 以上时，真空室 1 内的放电变得不稳定。而且，上述偏置电压的正向脉冲的频率，在图 1A 所示的成膜装置 10 中，最好为 $100kHz \sim 4 \times 13.56MHz$ 。如后述的那样，在 $100kHz$ 以上时，正向脉冲重叠的效果变得显著，当为 $4 \times 13.56MHz$ 以上时，在按图 1A 所示的那样使用偏置电源单元 12 的成膜装置 10 中，真空室 1 内的放电变得不稳定。

下面，参照图 2 来对偏置电压的另一个例子进行说明。图 2 表示偏置电

压的另一个波形的例子。图 2 所示的偏置电压作为全体具有平滑的曲线状的波形，由取负电压值（ $-V_{B2}$ ）的正弦波的负偏置的部分和取正电压值（ V_{P2} ）的正弦波的正偏置的部分所形成。

而且，如图 2 所示的那样，作为偏置电压，在一个周期（ $T_{W2} + T_2$ ）中的期间 T_{W2} 中，输出正电压，在其他期间 T_2 中，输出负电压。该图 2 所示波形的偏置电压能够通过交流电压上增加取负的一定电压值的直流电压而得到。

对于该图 2 所示波形的偏置电压，将正偏置部分的电压值设为至少平均值成为由衬底 5 上的上述正偏置所产生的负电位的绝对值以上。由此，能够抑制带由上述自偏置所产生的负电荷的卤素元素的离子相对应的电气反作用力，而能够容易将卤素元素的离子吸入衬底 5 中。

而且，对于正偏置的电压的大小，希望将平均值设为大于由上述自偏置所产生的负电位的电压绝对值。由此，能够使衬底 5 上的电位成为正电位，因此，能够更容易将卤素元素的离子吸入衬底 5。

下面根据图 3A~C 对能够在上述成膜装置 10 中使用的功率供给单元的另一例进行说明。在图 3A 所示的偏置电源单元 22 中，包括能够输出用于形成负偏置的一定的负直流电压的直流电源 24 和能够输出用于形成正偏置的一定的正电压的脉冲电压的脉冲电源 23。

而且，通过来自直流电源 24 的输出和来自脉冲电源 23 的输出来形成偏置电压。该偏置电压经过第一低通滤波器 21 而输出到衬底支架 2 侧。

第一低通滤波器 21 使从直流电源 24 和脉冲电源 23 所输出的偏置电压通到衬底支架 2 侧，同时阻止来自高频电源单元 11 的输出被输入到偏置电源单元 22 侧。

如图 3A 所示的那样，当构成偏置电源单元时，独立地设置用于形成负偏置的直流电源 24 和用于形成正偏置的脉冲电源 23，因此，容易单独地调整负偏置和正偏置。

图 3B 表示偏置电源单元的另一不同的例子。在图 3B 所示的偏置电源单元 26 中，包括能够输出用于形成负偏置的一定的负直流电压的直流电源 27 和用于形成正偏置的脉冲串电源 28。而且，来自直流电源 27 的输出经过第二低通滤波器 29 而输出到衬底支架 2 侧，来自脉冲串电源 28 的输出经过带通滤波器 30 输出到衬底支架 2 侧，将通过这些输出形成的偏置电压施加到

衬底支架 2 上。

第二低通滤波器 29 设在直流电源 27 与衬底支架 2 之间，使直流电源 27 的输出通到衬底支架 2 侧，同时，阻止来自高频电源单元 11 的输出和来自脉冲串电源 28 的输出输入到直流电源 27 侧。

带通滤波器 30 设在脉冲串电源 28 与衬底支架 2 之间，使来自脉冲串电源 28 的脉冲输出通到衬底支架 2 侧，同时，防止来自高频电源单元 11 和直流电源 27 的输出输入到脉冲串电源 28 侧。

根据该图 3B 所示的偏置电源单元 26，用于形成负偏置的直流电源 27 和用于形成正偏置的脉冲串电源 28 是独立的，而且，与这些电源向衬底支架 2 侧的输出相关的滤波器 29、30 是独立的，因此，偏置电压的调整更容易。

图 3C 表示功率供给单元的另一个不同的例子。在图 3C 所示的例子中，功率供给单元由线性放大器 31 和函数发生器 32 所构成。而且，通过函数发生器 32 来生成将与高频功率相关的高频波形、与上述偏置电压的负偏置部分相关的波形、与偏置电压的正偏置部分相关的波形进行合成的波形，用线性放大器 31 放大该合成的波形，作为所需要的输出而输出到衬底支架 2 侧。

当按该图 3C 所示的那样构成功率供给单元时，不需要设置滤波器，因此，可以不需要进行滤波器的调整。而且，可以一元化地管理高频输出和偏置电压中的负偏置及正偏置的输出，输出均衡的调整变得容易。

而且，如图 3A、B 所示的偏置电源单元 22、26 那样，在使负偏置的部分和正偏置的部分被分别单独输出时，相互调整直流电源 24、27 和脉冲电源 23、脉冲串电源 28 的输出，以便于将这些输出合成而形成的偏置电压变为预定电压值的负偏置和预定电压值的正偏置。

在以上说明的偏置电压的例子中，列举了将正偏置和负偏置输出的例子，但是，并不一定使负偏置被输出，即使不输出负偏置，也能使电引力影响卤素化合物的离子，而使其向衬底 5 加速。即，通过在等离子中供给高频功率而产生的上述自偏置取负电位，因此，能够通过该自偏置来使电引力影响卤素化合物的离子。

而且，在使用以上说明的成膜装置 10 来实施本发明时，可以是由未图示的控制器对成膜装置 10 进行控制的结构。

而且，通过该由控制器所进行的控制，使上述高频电源单元 11 动作，以便于输出由预定的功率和频率组成的高频功率，而且，使上述偏置电源单元

12、22、26 动作，以便于输出预定的负偏置和正偏置，而且，使上述函数发生器 32 和线性放大器 31 进行所需要的动作。

而且，通过上述控制器，使真空泵等排气装置和气体供给装置动作，能够使真空室 1 内成为所需要的真空气氛。

实施例

作为能够通过本发明来成膜的膜的材料，以各种卤素化合物为对象，但是，作为本发明的最佳实施例，在本实施例中，表示了在氟化镁中使用本发明的例子。

首先，说明离子镀中的氟离子的状况。

图 7 是表示高频功率对氟化镁薄膜的吸收系数影响的曲线图。在图 7 中，横轴和纵轴分别表示波长和吸收系数。而且，作为参数，使高频功率以 50W、300W、500W 三级变化。如从图 7 所看到的那样，在衬底上形成的氟化镁薄膜的可见光区域中的吸收系数随着供给真空室的高频功率变大而增大。

而且，图 8 是表示衬底温度对氟化镁薄膜的吸收系数影响的曲线图。在图 8 中，横轴和纵轴分别表示波长和吸收系数。而且，作为参数，使衬底温度以无加热、50℃、100℃、150℃、200℃、250℃、300℃的七级变化。高频功率为 300W。如从图 8 所看到的那样，随着衬底温度变高，在衬底上形成的氟化镁薄膜的可见光区域中的吸收系数也随之增大。

图 9A, B 是表示氟离子向衬底表面的入射阻碍以及从衬底表面脱离的模式图，图 9A 是表示入射阻碍的图，图 9B 是表示脱离的图。

氟化镁薄膜的吸收系数随着高频功率的增大而增大的原因如下：如图 9A 所示的那样，通过由高频功率所产生的自偏置，衬底 5 的表面带负电。另一方面，从蒸发源蒸发而通过等离子 100 的氟化镁 101 带正电，但是，此时，从一部分氟化镁 101 分离出氟离子 103。由于该氟离子 103 带负电，妨碍入射到衬底 5 中。其结果，形成在衬底 5 上的氟化镁薄膜成为缺乏氟的状态，可见光区域中的吸收系数增大。然后，从氟化镁 101 分离的氟离子 103 的量与高频功率成正比。因此，随着高频功率的增大，氟化镁薄膜的吸收系数也随之增大。

而且，随着衬底温度的上升，氟化镁薄膜的吸收系数也增大的原因是：如图 9B 所示，由于衬底表面通过由高频电压所产生的自偏置而带负电，附着在衬底 5 表面上的氟化镁 101 的氟暂时受到电反作用力。这样，由于氟化镁

101 中的氟的结合力较弱，氟离子 103 从一部分氟化镁中脱离。而且，该脱离的氟离子 103 的数量与衬底 5 的温度成正比。因此，随着衬底温度的上升，氟化镁薄膜的吸收系数也增大。

下面详细说明本发明的作用效果。

图 10A, B 是表示本发明的作用的图，图 10A 是表示分离的氟离子的取得的图，图 10B 是表示防止氟的脱离的图。

在本发明中，由于在偏置电压中存在成为正偏置的期间，如图 10A 所示的那样，通过等离子而从氟化镁 101 分离的氟离子 103 通过正偏置而吸入衬底 5 的表面。而且，由于在偏置电压中存在周期性成为正偏置的期间，因此，如图 10B 所示的那样，防止了氟离子 103 从附着在衬底表面上的氟化镁 101 脱离。其结果，防止了形成在衬底 5 上的氟化镁薄膜的可见光区域中年的吸收系数的增大。

下面说明本发明的效果。

图 11 是表示氟化镁薄膜的吸收率与偏置电压的脉冲频率的依赖性的曲线图。在图 11 中，横轴和纵轴分别表示波长和光的吸收率。而且，使用图 1B 所示波形的偏置电压，将其脉冲频率作为参数，并使其以 65kHz 和 100kHz 的两级变化。其结果，如图 11 所示的那样，在脉冲频率为 100kHz 的情况下，与 65kHz 的情况相比，吸收率显著降低，得到良好的吸收率。而且，虽然在本实施例中未表示，但脉冲频率为 65kHz 的情况与未施加正偏置时大致相同。而且，在后述的图 12 中表示了脉冲频率为 350kHz 并使用石英衬底的情况。而且，虽然对脉冲频率为 350kHz 以上的情况没有表示，但是，理论上，最好在尽可能短的周期中，经过短时间而存在正偏置期间。因此，脉冲频率越高越好。但是，当脉冲频率过高时，真空室中的等离子放电变得不稳定，因此，在实用上，最好为 2.45GHz 以下。但是，当该脉冲频率为 2.45GHz 时，最好使用 ECR (electron cyclotron resonance; 电子回旋共振) 装置。对于使用该 ECR 装置的成膜装置在后面描述。

图 12 是表示在石英衬底上形成氟化镁的薄膜时的可见光区域中的光的吸收率的曲线图。在此情况下，将偏置电压的脉冲频率设定为 350kHz 来与使用石英衬底相结合，与图 11 所示的在玻璃衬底上形成氟化镁薄膜的情况相比，可得到较低的吸收率。而且，作为参考，表示了石英的吸收率。

图 13A, B 是用于说明耐磨性试验的图，图 13A 是模式地表示耐磨耗试

验装置的概要的透视图，图 13B 是表示耐磨性评价基准的图。

如图 13A 所示的那样，在该试验中使用的耐磨性试验装置 201 的结构如下：在往复运动的可动台 202 上放置试料（形成薄膜的衬底）203，将在下表面上配置了钢丝绒 204 的压紧件 205 以预定的负荷（在此为 700g）压到试料 203 上。标号 206 表示保持压紧件 205 的杆。而且，钢丝绒 204 在此使用 #0000 的。耐磨性，如图 13B 所示的那样，通过分为 A ~ D 四级来进行。在此，A 级为「无伤」，B 级为「少量伤」，C 级为「有伤和剥离」，D 级为「几乎剥离」。

用这样的耐磨性试验装置 201 和耐磨性评价基准进行评价的结果是：在施加正偏置的情况下，与未施加正偏置的情况相比，耐磨性提高了一级。而且，在优化成膜的真空度的情况下，与通常的情况相比，耐磨性提高了 1 ~ 2 级。

图 14 是表示氟化镁薄膜的结晶粒径的表。在图 14 中，如图所示的那样，在 300℃ 下镀敷的氟化镁薄膜的结晶粒径为 12 ~ 20 纳米。而且，在常温（衬底不加热）下镀敷的氟化镁薄膜没有结晶化，不能计算结晶粒径。与此相对，本实施例的成膜装置所形成的氟化镁薄膜的结晶粒径为 3 ~ 10 纳米。这样，本实施例中的氟化镁薄膜具有现有技术没有的结晶粒径。这主要是因为本实施例的氟化镁薄膜通过离子镀而以比较低的温度（大致 100℃ 以下）所形成的。

下面对优选的气体的种类进行说明。在本实施例中，在真空室 1 内导入氩气。而且，当使用包含 CF_4 、 SF_6 等氟的气体时，能够对形成在衬底上的薄膜补充氟，因此，更好。

下面说明对多层膜的使用例子。

图 15A, B 是用于说明本发明的实施例中的使用多层膜的应用例的图，图 15A 是表示多层膜的结构图，图 15B 是表示在衬底上所形成的多层膜的可见光区域中的反射率的图。如图 15A 所示的那样，本实施例的多层膜这样构成：在衬底上，依次形成 Al_2O_3 （折射率 $n=1.63$ ）、 ZrO_2 （折射率 $n=2.00$ ）以及 MgF_2 （折射率 $n=1.38$ ）各个膜。该多层膜的反射率如图 15B 所示是良好的。

下面对本发明的另一个实施例进行说明。图 4 是表示能够实施本发明的另一个实施例的成膜装置 35 的概要模式图。成膜装置 35 具有根据作为成膜方式的离子镀来进行成膜的结构。

成膜装置 35 包括真空室 36、高频电源 (RF) 37 和偏置电源单元 (DC) 38。

在真空室 36 内的上部设置从与衬底 5 的成膜表面相对的背面侧保持该成膜的衬底 5 的衬底支架 39。在图 4 所示的例子中, 衬底支架 39 还具有作为用于向真空室 36 内供给偏置电压的偏置供给电极的功能。衬底支架 39 由导电性的材料所形成, 以便于施加来自偏置电源单元 38 的偏置电压。

偏置电源单元 38 能够输出一定的正电压值的直流电压 (DC) 作为偏置电压。从该偏置电源单元 38 所输出的偏置电压被施加到衬底支架 39 上, 由此, 能够象后述那样将带负电荷的卤素元素的离子吸入衬底 5。

在真空室 36 内的下部配置保持由卤素化合物构成的膜的材料物质并且使之蒸发到真空室 36 内的空间中的蒸发源 3。该蒸发源 3 与上述成膜装置 10 中的蒸发源 3 同样构成。

而且, 在真空室 36 内的蒸发源 3 与衬底 5 之间配置线圈状离子化电极 40。线圈状离子化电极 40 连接在高频电源 37 上, 能够经过离子化电极 40 来向真空室 36 内供给高频功率。

高频电源 37 供给电力, 用于生成使从蒸发源 3 蒸发并通过离子化电极 40 内侧的膜的材料离子化的等离子。高频电源 37 的输出端子的一端经过匹配盒 41 而与离子化电极 40 相连接, 其输出端子的另一端接地。

匹配盒 41 由以电容器和线圈组成的公知的匹配电路构成, 通过调整该匹配盒 41, 能够使高频电源 37 与真空室 36 侧的阻抗匹配。

而且, 真空室 36 能够通过未图示的真空泵等排气装置和气体供给装置使真空室 36 内成为所需要的气氛, 能够将真空室 36 内自如地调整为与成膜条件相适应的所需要的真空气氛。

能够使用以上说明的成膜装置 35 来象以下这样进行成膜: 在蒸发源 3 中装填由卤素化合物组成的膜的材料, 同时, 在衬底支架 39 上设置衬底 5。

而且, 通过蒸发源 3 使卤素化合物蒸发, 并且使高频电源 37 动作, 经过离子化电极 40 来供给高频功率, 同时, 使偏置电源单元 38 动作, 给衬底支架 39 施加正电压的直流电压。

由此, 使通过线圈状离子化电极 40 的蒸发的卤素化合物离子化, 生成等离子, 同时, 将卤素化合物的离子射入衬底 5, 使之附着而成膜。

而且, 当通过成膜装置 35 来执行成膜步骤时, 结合弱的卤素元素容易从

离子化的卤素化合物中分离，但能够将暂时分离的卤素元素吸入衬底 5。即，通过将从偏置电源单元 38 所输出的直流电压施加到衬底支架 39 上，能够将带负电荷的卤素元素的离子吸入衬底 5。

下面对本发明的另一个不同的实施例进行说明。图 5 是表示能够实施本发明的另一个实施例的成膜装置 45 的概要的模式图。成膜装置 45 构成能够使用大团离子束进行成膜。

成膜装置 45 包括真空室 46 和偏置电源单元 (DC) 48。在真空室 46 内的上部设置从与衬底 5 的成膜表面相对的背面侧保持该成膜的衬底 5 的衬底支架 49。在图 5 所示的例子中，衬底支架 49 具有作为用于向真空室 46 内供给偏置电压的偏置供给电极的功能。衬底支架 49 由导电性的材料所形成，以便于施加来自偏置电源单元 48 的偏置电压。

偏置电源单元 48 能够输出一定的正电压值的直流电压 (DC) 作为偏置电压。从该偏置电源单元 48 所输出的偏置电压被施加到衬底支架 49 上，由此，能够象后述那样将带负电荷的卤素元素的离子吸入衬底 5。

在真空室 46 内与衬底 5 相对地设置大团离子发生装置。如下述那样，该大团离子发生装置由形成原子或分子发块状集团的大团的公知装置和使大团离子化的公知装置所构成。

大团离子发生装置具有真空室 46 内下部的大团蒸发源 50 和线圈状的离子化电极 53。大团蒸发源 50 具有将由卤素化合物组成的膜的材料物质保持在内部的坩埚，用于加热坩埚内的膜的材料线圈状的轰击灯丝被设置成围绕在坩埚的外周。

而且，当通过轰击灯丝加热坩埚时，从坩埚上端的喷嘴向上方喷出的膜的材料物质被大团化，大团向衬底 5 喷出。该大团在膜的材料物质从坩埚的喷嘴向真空气氛中喷出的过程中，通过隔热膨胀而被冷却来形成，膜的材料物质的几百至几千的原子或者分子是以分子间的力等弱结合的集团。

而且，从大团蒸发源 50 喷出的大团在通过离子化电极 53 内侧时，由离子化电极 53 所供给的高频功率将其离子化，生成大团离子。

而且，真空室 46 能够通过未图示的真空泵等排气装置和气体供给装置使真空室 46 内成为所需要的气氛，能够将真空室 46 内自如地调整为与成膜条件相适应的所需要的真空气氛。

能够使用以上说明的成膜装置 45 来进行以下这样的成膜：在大团蒸发源

50 中装填由卤素化合物组成的膜的材料,同时,在衬底支架 49 上设置衬底 5。

由大团蒸发源 50 向上方喷射大团,并且使其通过离子化电极 53 的内侧,由此,生成大团离子,同时通过将大团离子射入附着到衬底 5 上,来进行成膜。

而且,当通过成膜装置 45 来执行成膜步骤时,结合弱的卤素元素容易从大团离子化的卤素化合物分离,但是,能够将暂时分离的卤素元素吸入衬底 5。即,通过将偏置电源单元 48 所输出的直流电压施加到衬底支架 49 上,能够将带负电荷的卤素元素的离子吸入衬底 5。

而且,对于从上述成膜装置 35 的偏置电源单元 38 和成膜装置 45 的偏置电源单元 48 所输出的偏置电压,可以通过取正电压的正偏置和取负电压的负偏置来形成。

即,作为在成膜装置 35 和成膜装置 45 中使用的偏置电压,可以使用由作为在成膜装置 10 中使用的偏置电压的例子而说明的脉冲状态下取正电压值的正偏置和取一定的负电压的负偏置所构成的偏置电压。

由此,对于成膜装置 35 和成膜装置 45,通过在施加到衬底支架 39 和 49 上的偏置电压中包含负电压的部分,能够使带正电荷的卤素化合物的离子向衬底 5 加速,因此,能够在衬底 5 上形成更致密的构造的膜。

下面对本发明的另一个不同的实施例进行说明。图 6 是表示能够实施本发明的另一个实施例的成膜装置 60 的概要的模式图。成膜装置 60 构成为能够根据离子镀来成膜。

对于图 6 所示的成膜装置 60,除了在真空室 1 内设置电子束式蒸发源 55 之外,其他部件与图 1A 所示的设在成膜装置 10 中的部件相同。即,在成膜装置 60 中,1 是真空室,5 是衬底,3 是蒸发源,2 是兼用做偏置电压供给电极的衬底支架。

而且,8 是电能供给单元,包括高频电源单元 11 和偏置电源单元 12。偏置电源单元 12 包括波形生成器 13 和偏置电源 14。而且,15 是高通滤波器,16 是第一低通滤波器。

设在成膜装置 60 中的各部件与设在成膜装置 10 中的相同,而且,同样地动作。

电子束式蒸发源 55 是能够用电子束来加热膜的材料使之蒸发的公知的电子束方式的蒸发源。电子束式蒸发源 55 设有保持作为膜的材料卤素化合

物的坩埚 56, 在坩埚 56 中装填与蓄积在蒸发源 3 中的卤素化合物相同的材料物质。

而且, 坩埚 56 内的卤素化合物通过从未图示的电子枪所发射的电子束 59 来加热, 从坩埚 56 的上端开口向上方的空间蒸发。

而且, 在电子束式蒸发源 55 中附设挡板 57 以便于在距坩埚 56 的上端一定间隔的上方覆盖坩埚 56。挡板 57 通过绕支轴 55a 相对于坩埚 56 公转地移动, 来切换盖住坩埚 56 的上方的关闭位置和从坩埚 56 的上方避让的打开位置。

而且, 当挡板 57 成为关闭位置时, 从坩埚 56 蒸发的卤素化合物被挡板 57 遮挡, 不能直接向衬底 5 射入。

在通过该成膜装置 60 在衬底 5 上成膜时, 在使电子束式蒸发源 55 的挡板 57 处于上述关闭位置的状态下, 加热坩埚 56 内的卤素化合物。

由此, 能够使在坩埚 56 内所蓄积的卤素化合物从坩埚 56 蒸发。而且, 蒸发的卤素化合物被挡板 57 遮挡, 因此, 不能向着衬底 5 的方向直接向上方蒸发, 而被导入能够面临真空室 1 内的衬底 5 的开放空间 1a, 以便于迂回到与坩埚 56 和挡板 57 之间的空间 58 相对应的侧方。

而且, 由于卤素元素的离子容易从蒸发的卤素化合物分离出来, 则能够通过从偏置电源单元 12 所输出的偏置电压中包含的正电压部分将分离的卤素元素的离子引导到衬底 5。

这样, 通过成膜装置 60, 使用挡板 57, 来通过电子束式蒸发源 55 使卤素化合物被蒸发, 同时, 防止从蒸发源 55 所蒸发的卤素化合物直接向衬底 5 入射, 由此, 能够将从所蒸发的卤素化合物分离的卤素元素的离子优先地供给衬底 5。

由此, 对于在真空室 1 内所蒸发的卤素化合物, 使供给衬底 5 的卤素元素的离子相对地增加, 能够防止在衬底 5 上形成的膜中的卤素相对降低。

而且, 通过蒸发源 55, 通过电子束使卤素化合物蒸发, 因此, 能够使卤素化合物被更细致地分解蒸发, 使卤素元素的离子更易于分离。由此, 更容易地向衬底 5 供给卤素元素的离子。

而且, 对于使用电子束式蒸发源 55 来向衬底 5 供给卤素元素的离子的方法, 在以上的说明中, 列举出了通过在根据图 1A 说明的成膜装置 10 中附加电子束式蒸发源 55 来构成的成膜装置 60 来进行的例子, 但是, 对于真空成

膜的方式，可以使用能够使膜的材料物质离子化来成膜的其他方式。

即，可以在根据图 4 说明的成膜装置 35 和根据图 5 说明的成膜装置 45 中设置上述电子束式蒸发源 55，在相应的情况下，与从蒸发源 55 所蒸发的卤素化合物相比，优先地向衬底 5 供给卤素元素的离子。

下面说明本发明的另一个实施例。

图 16 是表示适合于偏置电压的脉冲频率的高频化的真空成膜装置的构成例的模式图。

如图 16 所示的那样，本构成例的真空成膜装置设有 ECR 装置 613，以取代图 1A 的高频电源单元和高通滤波器。ECR 装置 613 具有设置成向着真空室 1 的壁部开口的 ECR 空洞 607 和 ECR 电源 608，由 ECR 电源 608 所发生的 2.45GHz 的微波被导入 ECR 空洞 607 内，在由未图示的磁场下激起电子回旋加速器的共振，而产生高密度的等离子。该等离子 611 被供给到真空室 1 内。其他方面与图 1A 的成膜装置 10 构造相同。而且，在该真空成膜装置中，采用电阻加热方式作为蒸发源 603，通过电阻加热来使放置在船形器皿 603a 上的薄膜材料（氟化镁）606 被蒸发。而且，在衬底支架 2 的背后配置用于从背后加热衬底 5 的加热器 605。标号 604 表示膜厚传感器。标号 609 表示气体的流出口。而且，标号 610 表示蒸发的膜的材料物质。

在这样构成的真空成膜装置中，将等离子 611 通过 ECR 装置 613 供给真空室 1 内，因此，即使偏置电压的脉冲频率比较高，放电也不会变得不稳定。最大能够提高到与从 ECR 电源 608 所供给的微波相同的 2.45GHz。

下面说明本发明的另一个实施例。本构成例是：在图 1A 的真空成膜装置中，除了偏置电源单元 12 和低通滤波器 16 之外，未图示的匹配盒中的电阻和电容器的值取预定值。该匹配盒由固定电容器、固定电阻以及可变电容器等构成，但是，本发明人发现当固定电容器和固定电阻是预定值时，发生以下这样的现象。

图 18 是表示图 1 的衬底支架 2 的电位变化的曲线图。在本构成例的真空成膜装置中，当使高频电源单元动作来向真空室 1 内供给高频功率时，如图 18 所示的那样，衬底支架 2 的电位按大致一定的负电压 V_{dc} 为中心在振幅 V_a 下振动的振动波形来变化。该振动波的频率与从高频电源单元所输出的高频功率的频率（通常为 13.56MHz）相同或者是其整数倍。负电压 V_{ac} 是相当于通常情况下的自偏置的电压。但是，目前尚不清楚产生这样的现象的机制。

而且,在本构成例中,由于该振动波的振幅 V_a 比上述负电压 V_{dc} 稍大,则衬底支架2的电位,在高频功率的频率下,经过 Δt 的期间,周期性地成为正电位。这样,与图1A的情况相同,能够形成抑制缺乏卤素元素的卤素化合物薄膜。而且,在图18中,将上述振动波的波形描绘成正负交替的脉冲串形,但是,实际上为正弦波。而且,正电位期间的 Δt 最好为 $10\mu s$ 以下。另一方面,频率最好为 $13.56MHz \sim 4 \times 13.56MHz$ 。

如上所述,根据本发明,在使作为膜的材料卤素化合物被离子化而成膜时,能够从卤素化合物的离子中将所分离的卤素元素的离子吸入膜中,能够防止膜中缺乏卤素元素。

由此,根据本发明,在使卤素化合物离子化来成膜的同时,能够防止膜中缺乏卤素元素。由此,对于卤素化合物的膜,在能够致密地成膜为坚固的膜的同时,能够成膜为不损害预期的功能的膜。

而且,根据本发明,能够防止在反应气体形态下不容易弥补供给到真空室内的卤素元素的缺乏。例如,如果在形成氧化膜的情况下,能够一边向真空室内供给氧气一边成膜,来弥补膜中氧的缺乏,但是,根据本发明,不需要在反应气体的形态下补充卤素元素。

如上所述,根据本发明,对于卤素化合物的膜,能够防止卤素元素缺乏,能够成膜为不会损害预定的功能的膜。

由于本发明在不背离其实质特征的精神的情况下可以各种形式体现,因此这些实施例是示意性的并非限制性的,因而本发明的范围由所附权利要求限定,而不由前面的描述来确定,权利要求还包含属于权利要求的边界和界限内的各种变化或这些边界和界限的等价物。

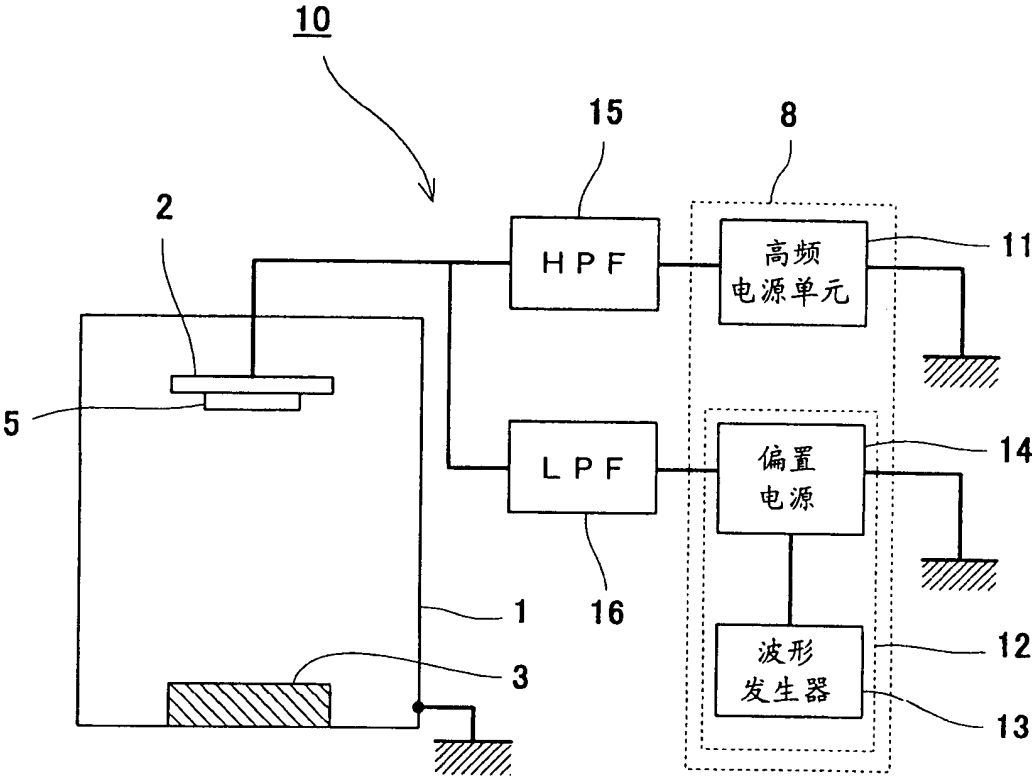


图 1A

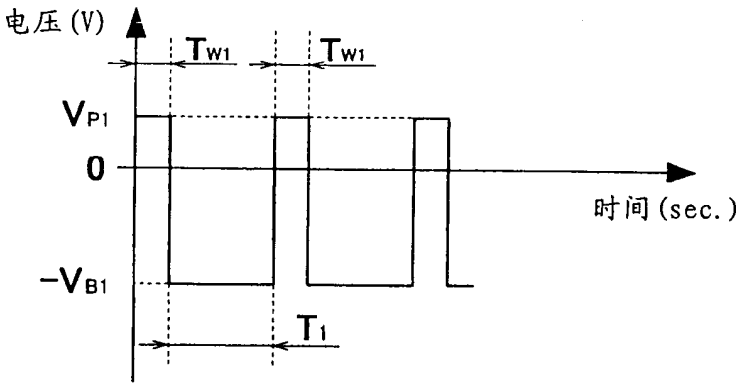


图 1B

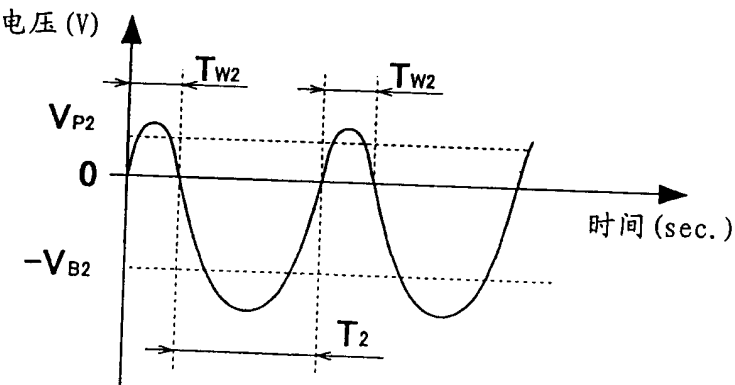
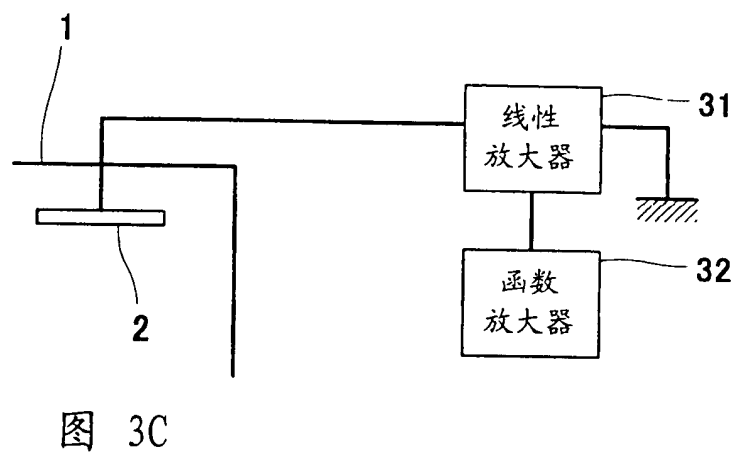
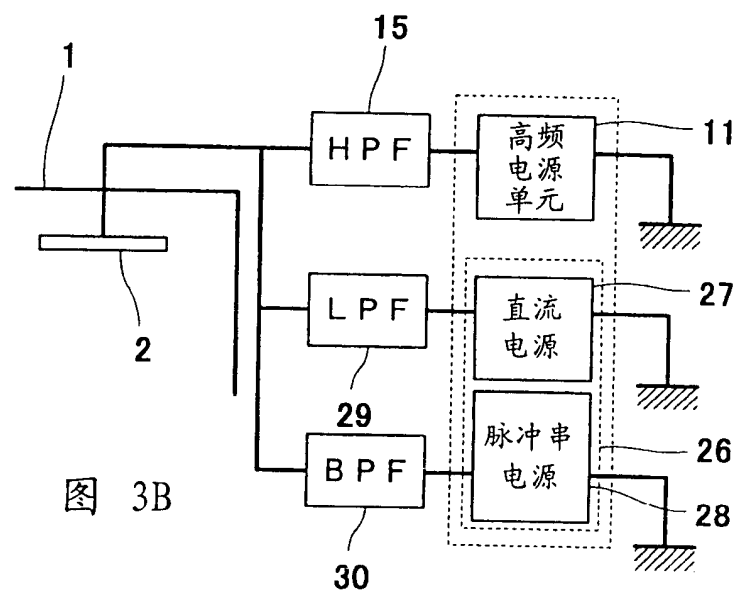
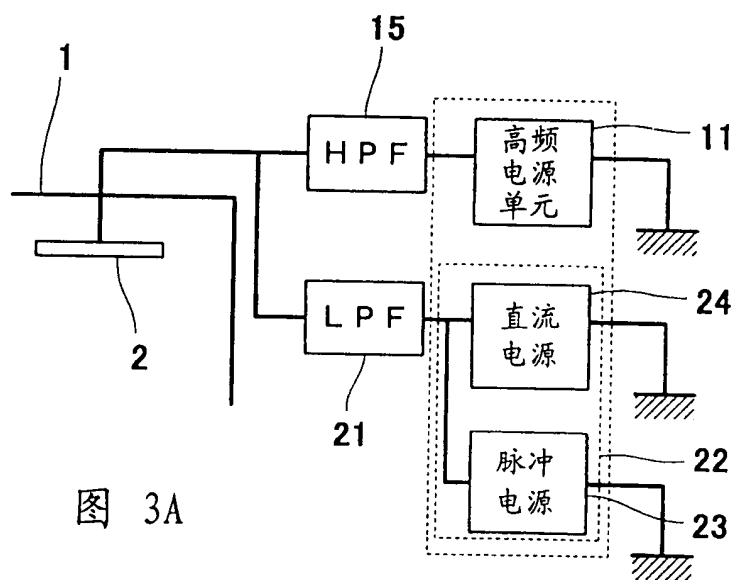


图 2



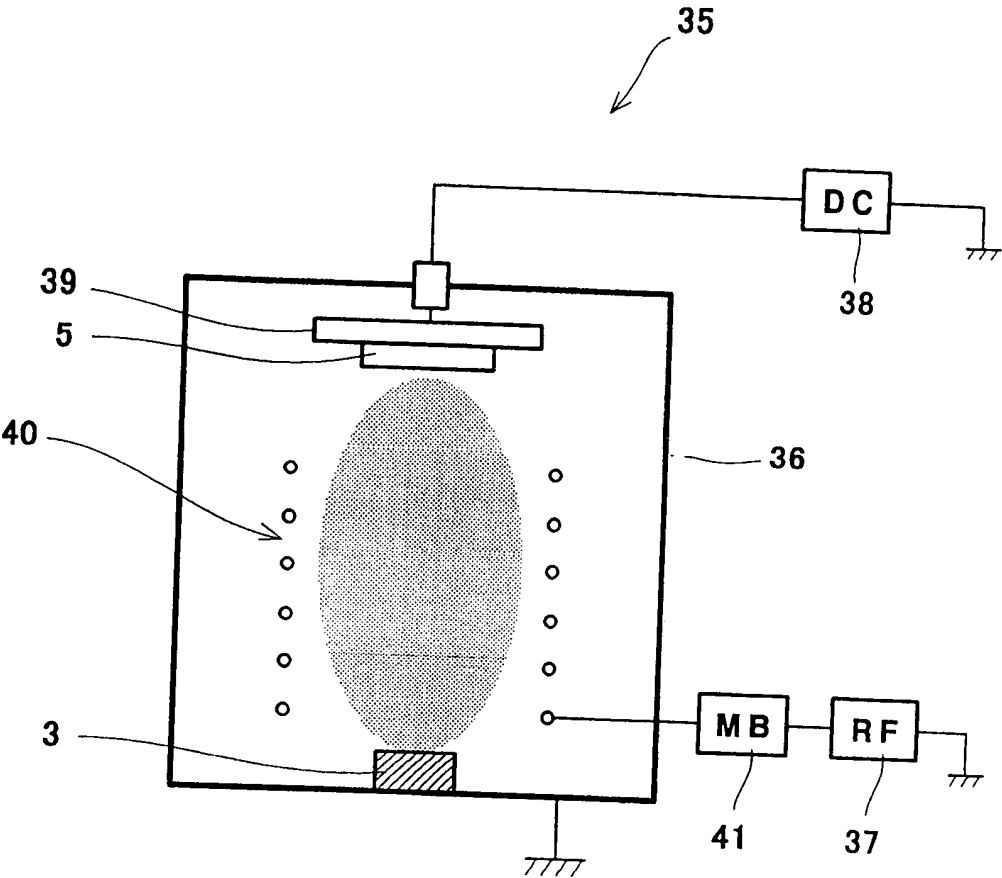


图 4

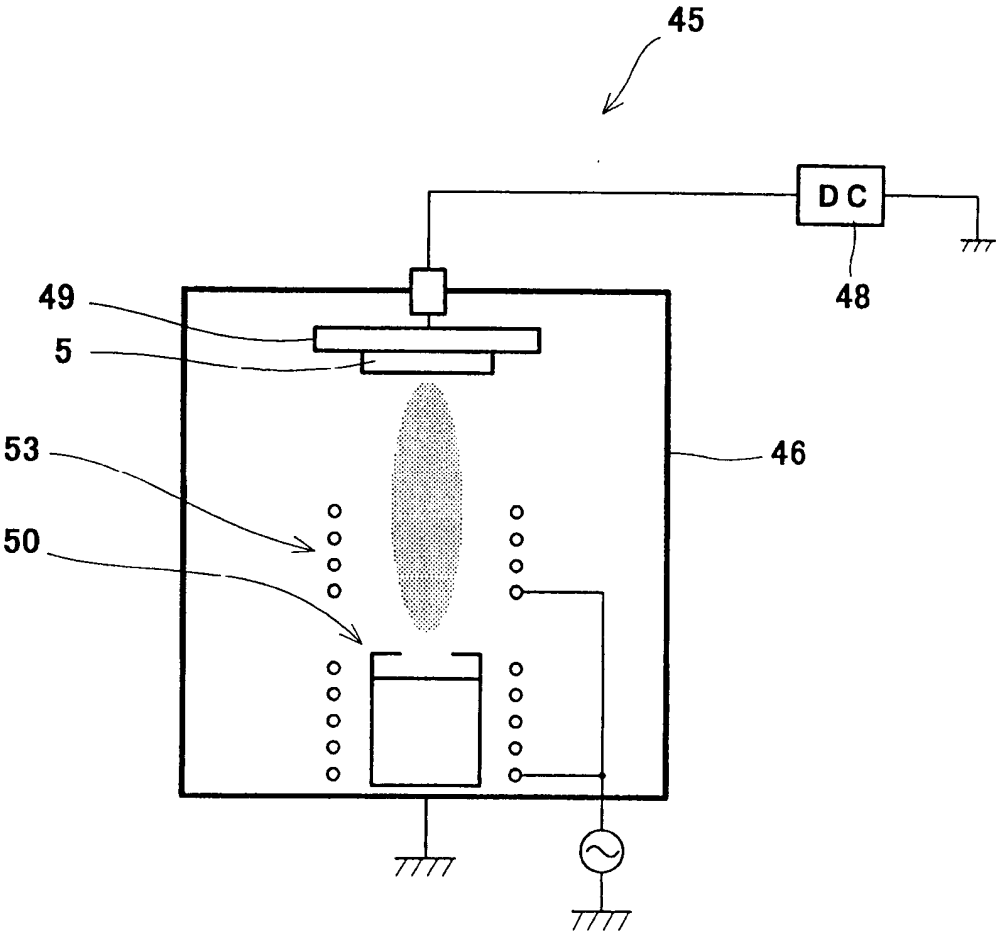


图 5

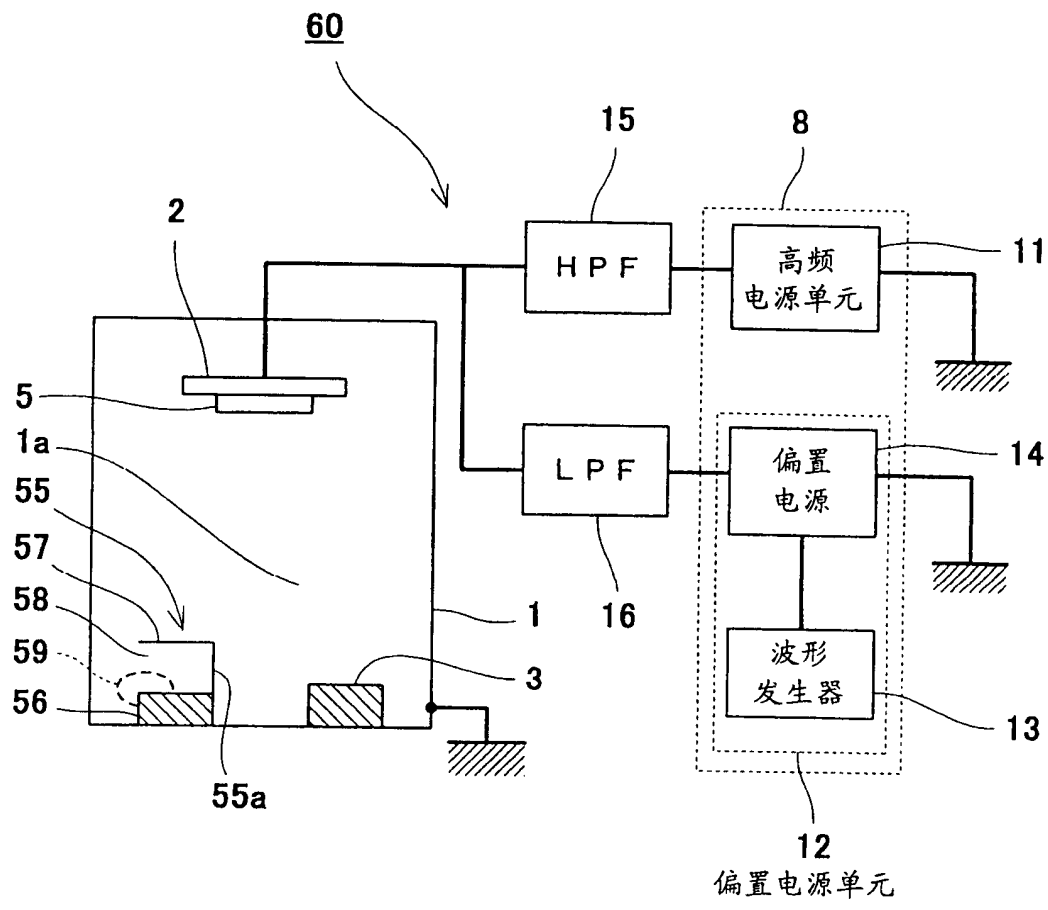


图 6

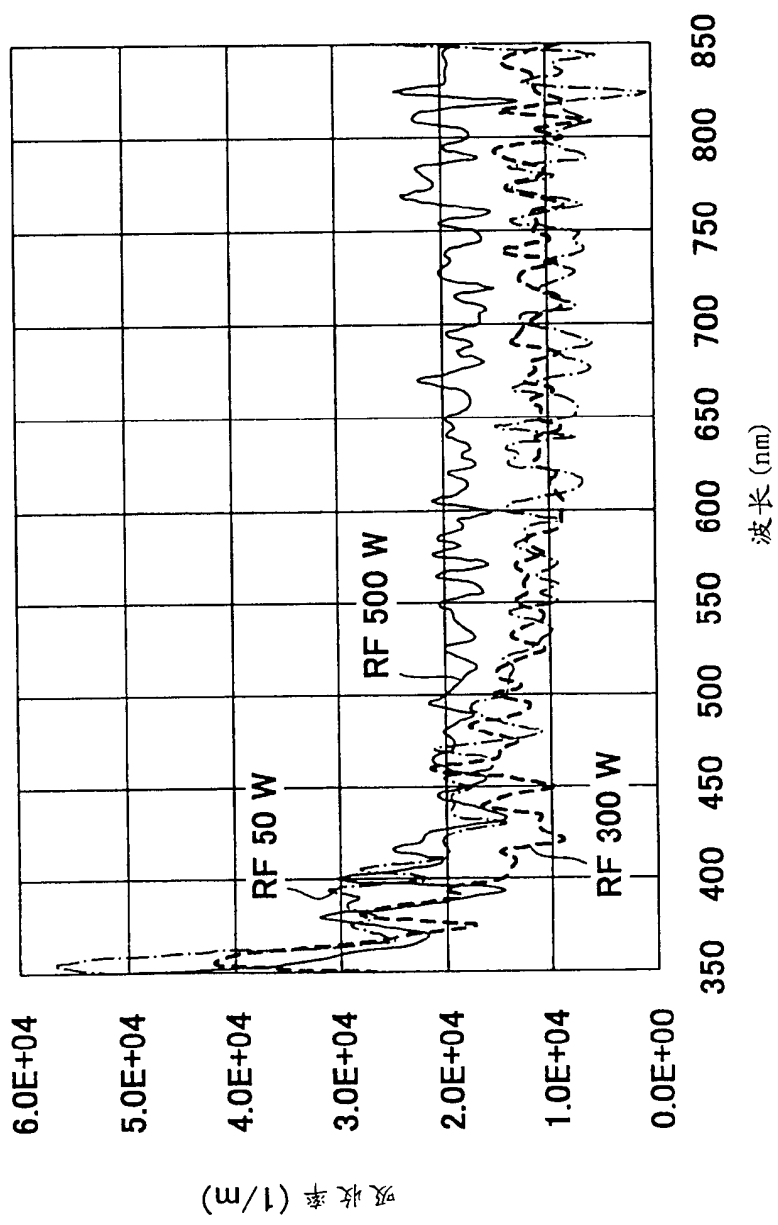


图 7

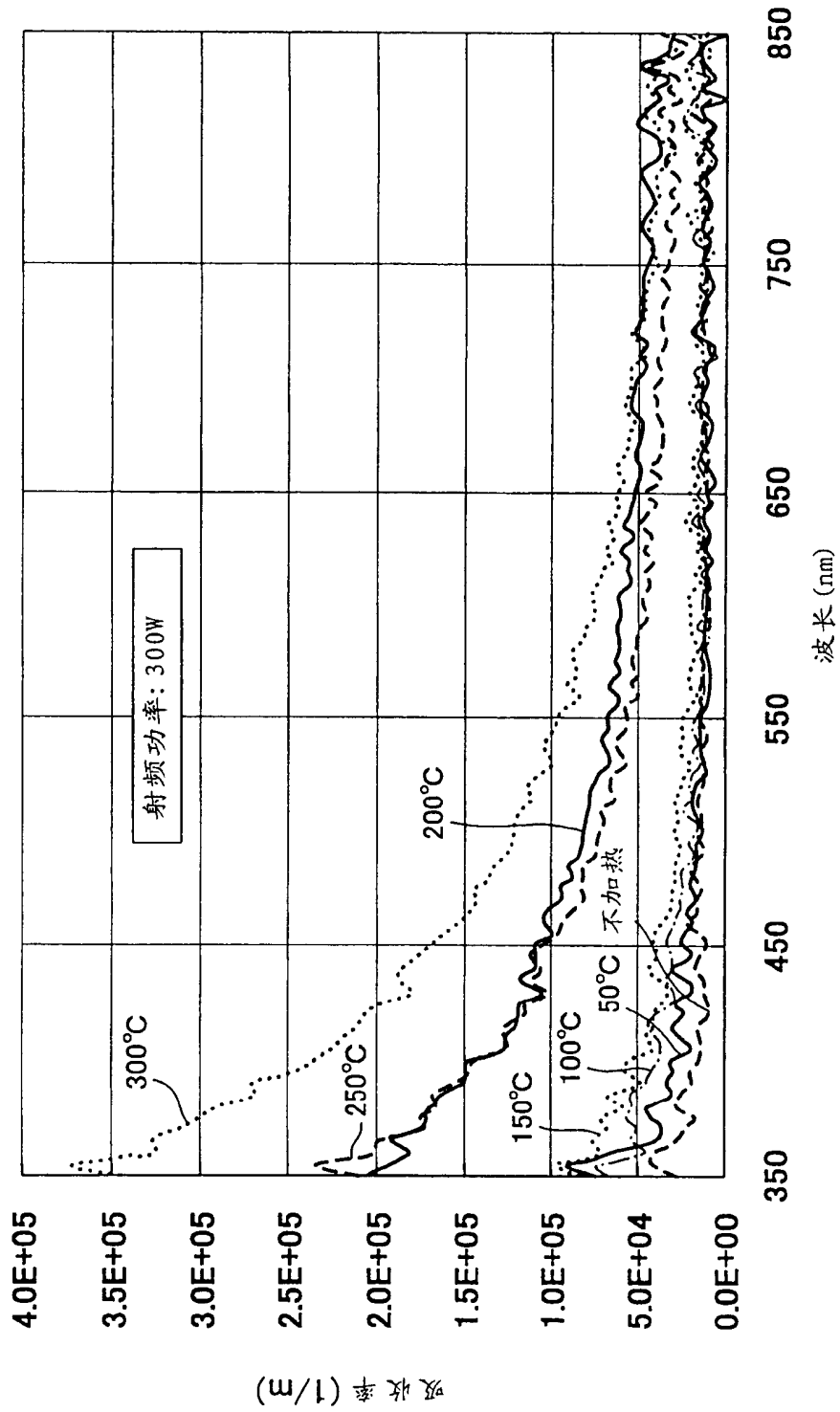


图 8

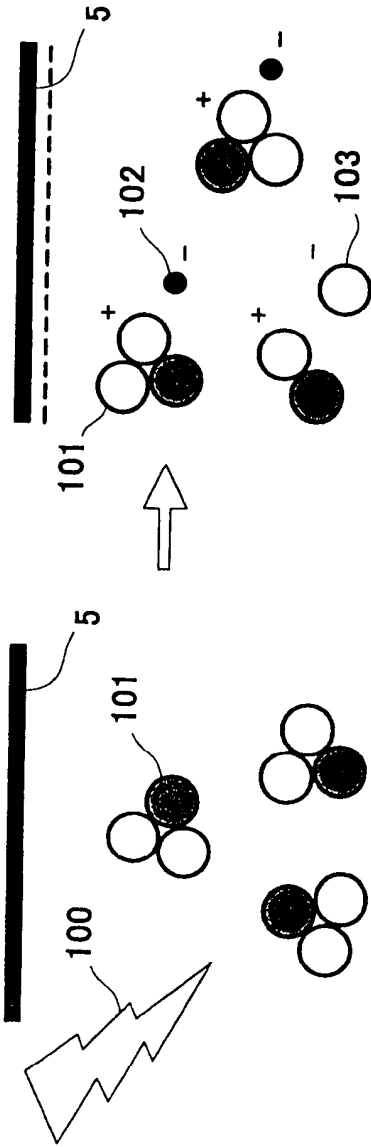


图 9A

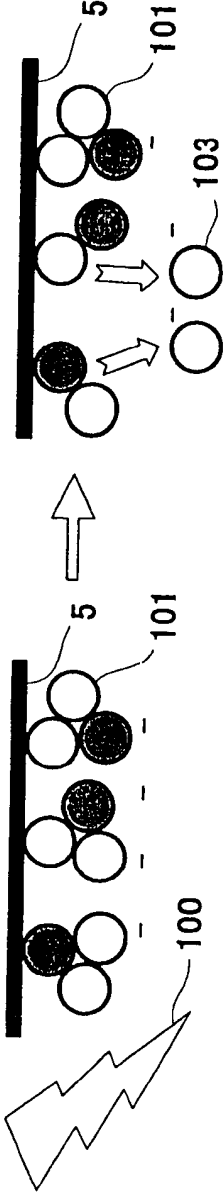


图 9B

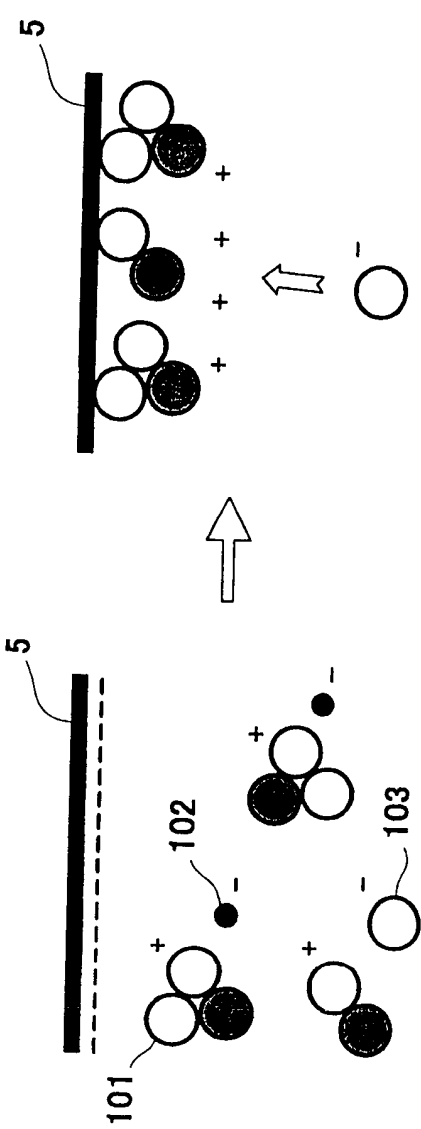


图 10A

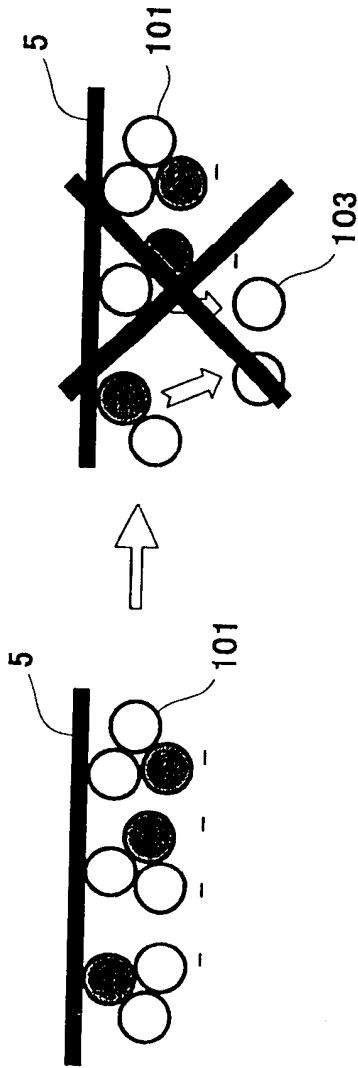


图 10B

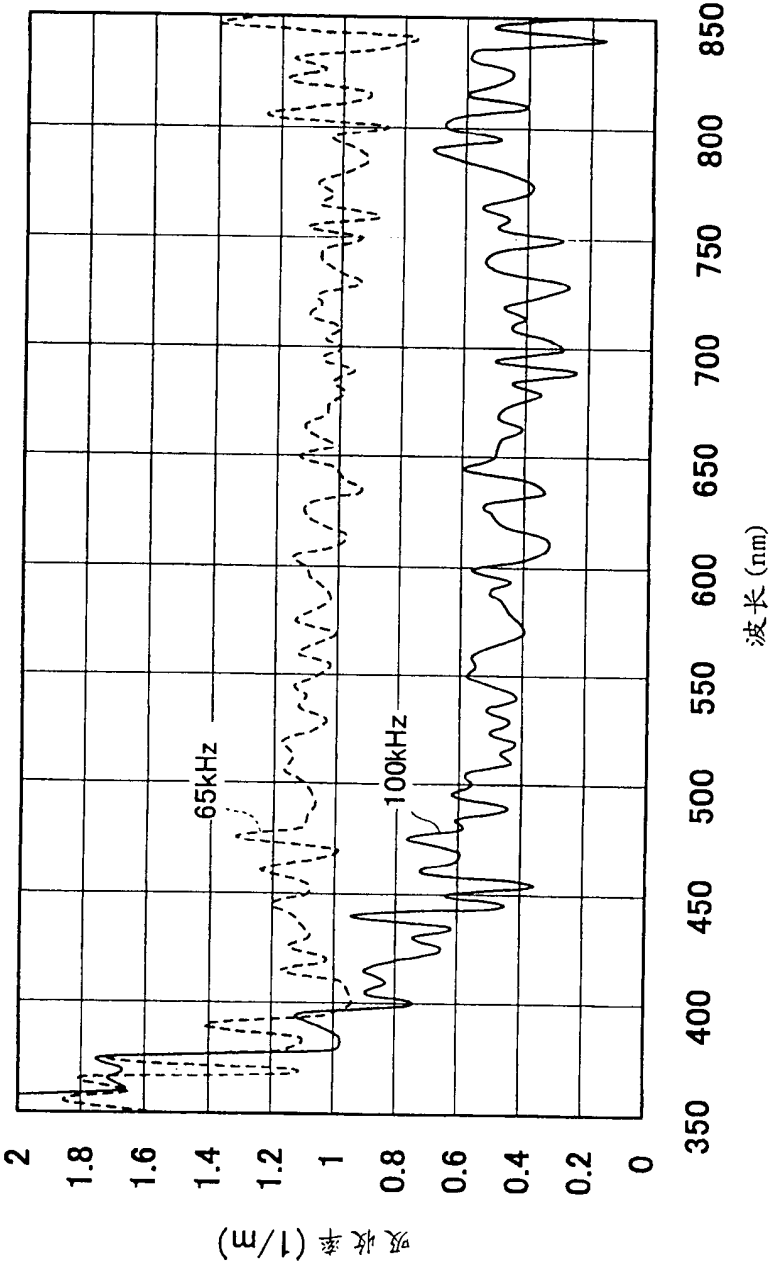


图 11

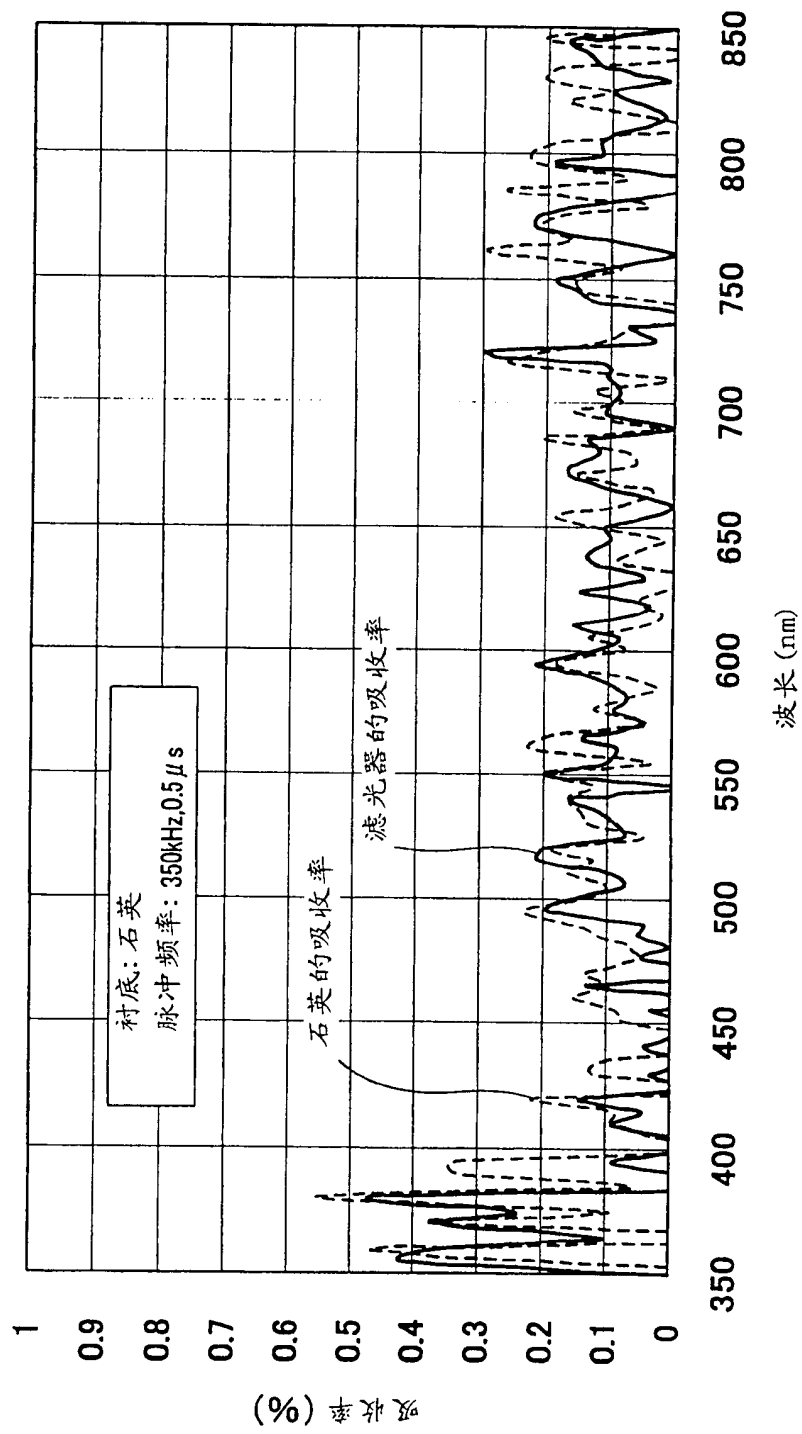


图 12

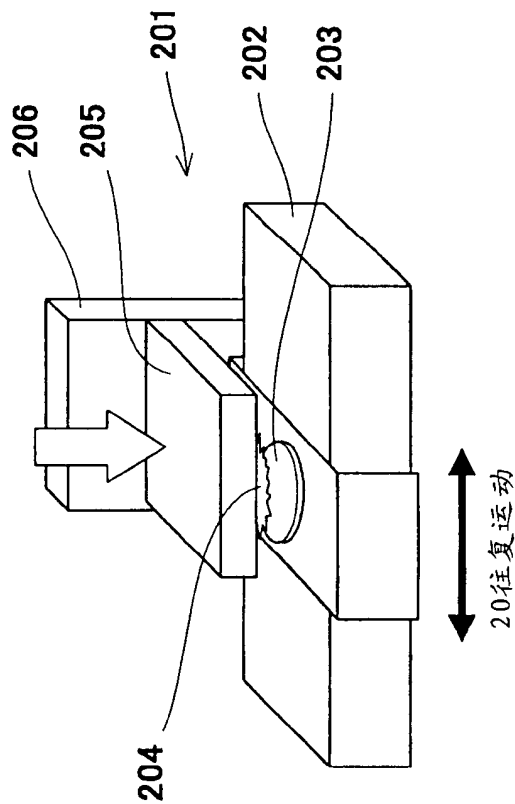


图 13A

等级	耐磨耗性评价基准
A	无伤
B	少量伤
C	有伤和剥离
D	几乎剥离

图 13B

	结晶粒径
薄膜在300℃下镀膜	12~20 (纳米)
衬底未加热	结晶粒径未被确定
施加正偏置	3~10 (纳米)

图 14

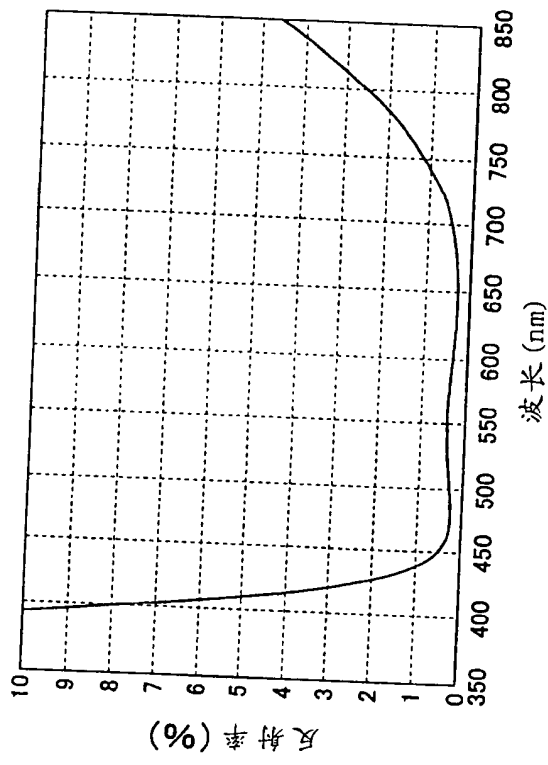


图 15B

MgF ₂ n=1.38
ZrO ₂ n=2.00
Al ₂ O ₃ n=1.63
SUBSTRATE

图 15A

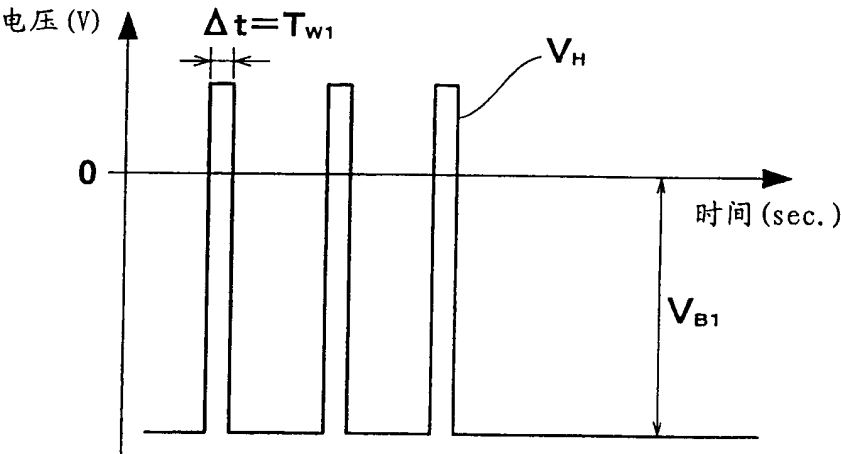


图 17

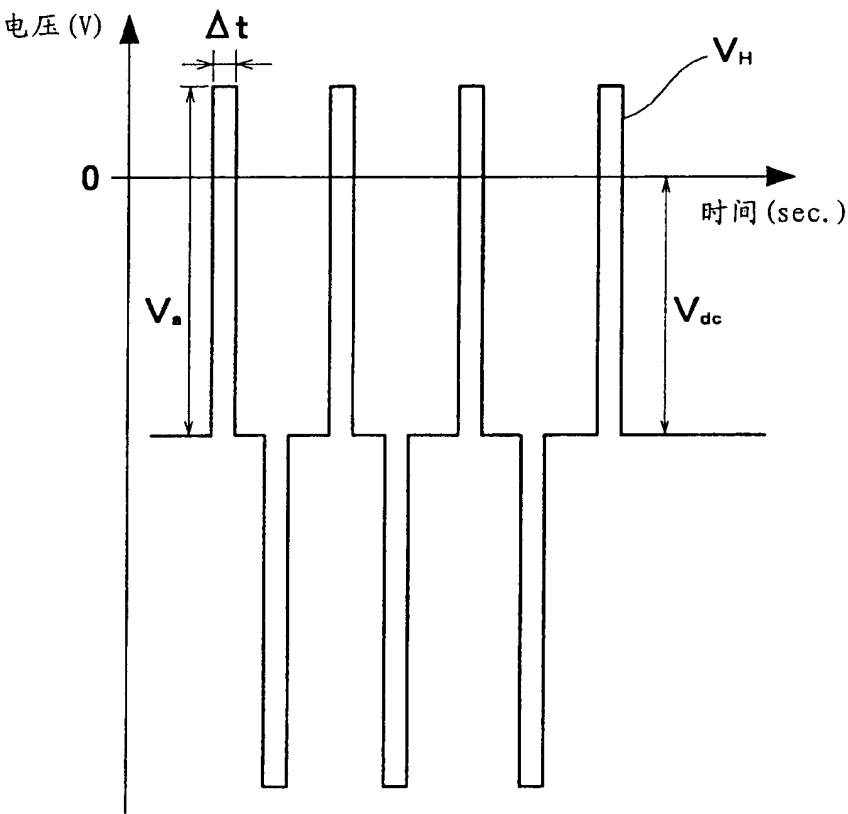


图 18