

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-298833

(P2005-298833A)

(43) 公開日 平成17年10月27日(2005.10.27)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C23C 14/08

C23C 14/34

F I

C23C 14/08

C23C 14/34

N

N

テーマコード (参考)

4K029

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2002-306705 (P2002-306705)

(22) 出願日 平成14年10月22日 (2002.10.22)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(71) 出願人 391040711

旭硝子セラミックス株式会社

東京都港区芝4丁目1番23号

(74) 代理人 100080159

弁理士 渡辺 望穂

(74) 代理人 100090217

弁理士 三和 晴子

(72) 発明者 山田 朋広

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番

地 旭硝子株式会社内

最終頁に続く

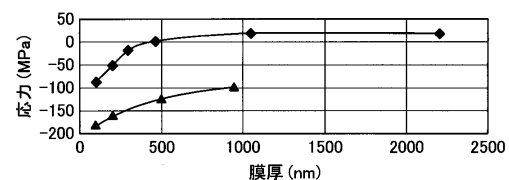
(54) 【発明の名称】 多層膜付き基板とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】膜の応力が緩和された金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜との多層膜付き基板と、その製造方法の提供。

【解決手段】基板上に、少なくとも金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜とを1回以上繰返して積層してなる多層膜付き基板であって、該金属酸化物膜の少なくとも1層が化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物 $MO_x$  (ただし、MはTi、Nb、Ta、Mo、W、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を示す)をターゲット材に用いてスパッタリングを行うことにより成膜されてなる酸素不足が解消された金属酸化物膜であり、かつ前記多層膜の応力が $-100\text{MPa} \sim +100\text{MPa}$ であることを特徴とする多層膜付き基板とその製造方法。

【選択図】図1

◆ NbO<sub>x</sub> ターゲット 材により成膜された Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単層膜  
(酸素含有量 10 体積%)▲ Nb ターゲット 材により成膜された Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 単層膜  
(酸素含有量 30 体積%)

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

基板上に、少なくとも金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜とを 1 回以上繰返し積層してなる多層膜付き基板であって、該金属酸化物膜の少なくとも 1 層が化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物  $MO_x$ （ただし、M は Ti、Nb、Ta、Mo、W、Zr および Hf からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を示す）をターゲット材に用いてスパッタリングを行うことにより成膜されてなる酸素不足が解消された金属酸化物膜であり、かつ該多層膜の応力が  $-100 \text{ MPa} \sim +100 \text{ MPa}$  であることを特徴とする多層膜付き基板。

## 【請求項 2】

10

前記金属酸化物  $MO_x$  の金属 M が、Nb および / または Ta の場合には、X が  $2 < X < 2.5$  である請求項 1 に記載の多層膜付き基板。

## 【請求項 3】

前記金属酸化物  $MO_x$  の金属 M が Ti、Zr および Hf からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属の場合には、X が  $1 < X < 2$  である請求項 1 に記載の多層膜付き基板。

## 【請求項 4】

前記金属酸化物  $MO_x$  の金属 M が Mo および / または W の場合には、X が  $2 < X < 3$  である請求項 1 に記載の多層膜付き基板。

## 【請求項 5】

前記多層膜の応力が  $-60 \text{ MPa} \sim +60 \text{ MPa}$  である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の多層膜付き基板。 20

## 【請求項 6】

前記金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜とを 10 回以上繰返し積層してなる請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の多層膜付き基板。

## 【請求項 7】

基板上に、少なくとも金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜とが交互に積層してなる多層膜付き基板の製造方法であって、該金属酸化物膜の少なくとも一層が化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物  $MO_x$ （ただし、M は Ti、Nb、Ta、Mo、W、Zr および Hf からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の金属を示す）をターゲット材に用いてスパッタリングを行うことにより成膜され、かつ該多層膜の応力が  $-100 \text{ MPa} \sim +100 \text{ MPa}$  であることを特徴とする多層膜付き基板の製造方法。 30

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、スパッタリングにより膜の応力が緩和された金属酸化物膜の単層膜、金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜との多層膜付き基板、およびそれらの膜付き基板の製造方法に関するものである。

## 【0002】

## 【従来の技術】

金属酸化物薄膜の光学的応用は、単層の熱線反射ガラスや反射防止膜から始まり、さらに特定の波長の光が選択的に反射または透過するように設計した多層膜系の反射防止コート、反射増加コート、干渉フィルタ、偏光膜など多分野にわたっている。多層膜の分光特性は、各層の屈折率  $n$  と膜厚をパラメータとして光学的設計され、一般的に高屈折率膜と低屈折率膜とを組合わせて調整される。優れた光学特性を実現するには、高屈折率膜と低屈折率膜との屈折率  $n$  の差が大きい方がよく、例えば、 $n = 2.4$  の二酸化チタン、 $n = 2.3$  の五酸化ニオブ、 $n = 2.1$  の五酸化タンタル、または  $n = 2.0$  の三酸化タンゲステンと、 $n = 1.38$  のフッ化マグネシウムまたは  $n = 1.46$  の二酸化ケイ素との組合わせが好適である。これら単層膜や多層膜は、真空蒸着法、塗布法等で成膜できる。 40

## 【0003】

一方、建築用ガラスや自動車用ガラス、CRT やフラットディスプレイ等の大面積基板に 50

、単層膜または多層膜を成膜する場合には、スパッタリング法、特に直流（DC）スパッタリング法が用いられることが多い。

ところで、高屈折率膜をDCスパッタリング法で成膜する場合は、導電性を有する金属質ターゲットを用い、酸素を含む雰囲気中でスパッタリングする、いわゆる反応性スパッタリングによるのが現状である。しかし、この方法で得られる薄膜の成膜速度は極めて遅く、生産性が悪く、コストが高くなるという問題があった。

#### 【0004】

これを回避するために、高いスパッタリング電力を投入することが考えられるが、ターゲット材の冷却が追いつかない場合には、割れ、剥離等のトラブルが起きる可能性が高くなるため、投入できる電力には限界があった。加えて、得られた金属酸化物膜の応力が高いため、膜付き基板の反りの原因となることがあった。特に金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜とが交互に何層も積層してなる多層膜を板厚の薄い基板に設けた場合には、合計膜厚の増加に伴って反りが大きくなる傾向があったので、最終的に必要な板厚以上の厚い基板に成膜して反りを防ぎ、所望の大きさに切断した後、基板を研磨して必要な厚みとするなどの対策をとっていた。

10

#### 【0005】

また、化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物 $MO_x$ （ただし、MはTi、Nb、Ta、Mo、W、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を示す）をターゲット材に用いて、DCスパッタリングを行い高屈折率を有する透明金属酸化物膜を透明基板上に成膜する方法も提案されている（例えば、特許文献1参照。）。しかし、この公報には、膜の反りや応力について一切記載されていない。

20

#### 【0006】

##### 【特許文献1】

国際公開番号（再公表特許）97/08359号公報

#### 【0007】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、導電性スパッタリング材を用いて、スパッタリング法により、金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜との多層膜を基板の上に高速成膜して、膜の応力が緩和された、すなわち低応力の多層膜付き基板とそのような低応力の多層膜付き基板を製造する方法を提供することが目的である。基板の反りが少ない膜付き基板を得るためには、金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜とが積層された多層膜付き基板の応力は、 $-100\text{ MPa} \sim +100\text{ MPa}$ であることが必要であり、好ましくは $-60\text{ MPa} \sim +60\text{ MPa}$ であり、特に好ましくは $-30\text{ MPa} \sim +30\text{ MPa}$ である。なお、応力がプラス（+）側にあるときは引張応力であり、マイナス（-）側にあるときは圧縮応力である。

30

#### 【0008】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明は、基板上に、少なくとも金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜とを1回以上繰返し積層して成膜されてなる多層膜付き基板であって、該金属酸化物膜の少なくとも1層が化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物 $MO_x$ （ただし、MはTi、Nb、Ta、Mo、W、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を示す）をターゲット材に用いてスパッタリングを行うことにより成膜されてなる酸素不足が解消された金属酸化物膜であり、かつ該多層膜の応力が $-100\text{ MPa} \sim +100\text{ MPa}$ であることを特徴とする多層膜付き基板である。

40

#### 【0009】

本発明の多層膜付き基板は、金属酸化物 $MO_x$ の金属Mが、Nbおよび/またはTaの場合には、Xが $2 < X < 2.5$ であることが好ましい。

#### 【0010】

また、本発明の多層膜付き基板は、金属酸化物 $MO_x$ の金属MがTi、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の場合には、Xが $1 < X < 2$ であることが好ましい。

50

## 【0011】

また、本発明の多層膜付き基板は、金属酸化物 $MO_x$ の金属MがMoおよび/またはWの場合には、Xが $2 < X < 3$ であることが好ましい。

## 【0012】

また、本発明の多層膜付き基板は、該多層膜の応力が $-60\text{ MPa} \sim +60\text{ MPa}$ であることが好ましい。

## 【0013】

また、本発明の多層膜付き基板は、前記金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜を10回以上繰返し積層してなることが好ましい。

## 【0014】

本発明は、少なくとも金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜とが交互に積層されてなる多層膜付き基板の製造方法であって、該金属酸化物膜の少なくとも一層が化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物 $MO_x$ （ただし、MはTi、Nb、Ta、Mo、W、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を示す）をターゲット材に用いてスパッタリングを行うことにより成膜され、かつ該多層膜の応力が $-100\text{ MPa} \sim +100\text{ MPa}$ であることを特徴とする多層膜付き基板の製造方法である。

## 【0015】

## 【発明の実施の形態】

本発明の多層膜付き基板は、化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物 $MO_x$ をターゲット材に用いて、スパッタリングを行い、基板上に酸素不足が解消された金属酸化物膜を成膜する方法により製造される。

本発明で金属酸化物膜を得るために使用されるターゲット材は金属酸化物であって、化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物 $MO_x$ （ただし、MはTi、Nb、Ta、Mo、W、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属を示す）であり、2種以上の金属Mを含んでいてもよい。

## 【0016】

MがNbおよび/またはTaの場合には、Xが $2 < X < 2.5$ であるのが好ましい。これは、Xが2.5の場合は、Nbおよび/またはTaが完全に酸化している状態なので、ターゲット材は電気絶縁性であり、DCスパッタリングができないためである。また、Xが2以下では、 $NbO_x$ および/または $TaO_x$ が化学的に不安定であり、ターゲット材としては好ましくない。 $NbO_x$ を用いた場合には、高い成膜速度を実現でき、 $TaO_x$ を用いた場合には、高い耐食性と高い耐擦傷性を有する膜を成膜できる。

## 【0017】

前記と同様な理由から、本発明のターゲット材の $MO_x$ のMがMoおよび/またはWである場合には、Xが $2 < X < 3$ であるのが好ましい。

## 【0018】

また本発明のターゲット材の $MO_x$ のMがTi、ZrおよびHfからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属である場合には、Xが $1 < X < 2$ であるのが好ましい。

## 【0019】

本発明で金属酸化物膜を得るために使用されるターゲット材には、金属酸化物 $MO_x$ による膜の応力を緩和することを含む特性を損なわない限り、金属酸化物 $MO_x$ を構成する金属M以外の金属の酸化物を添加して、屈折率や機械的、化学的特性などの膜の性能を向上させることができる。このような金属酸化物としては、Cr、Ce、Y、Si、AlおよびBからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物が挙げられる。これらは酸素欠損型である必要はない。例えば、Crの酸化物の場合は、膜の耐食性が改善され、Ceの酸化物の場合は、金属酸化物膜に紫外線カット性を付与することができる。

## 【0020】

本発明で金属酸化物膜を得るために使用されるターゲット材は、例えば $NbO_x$ （ただし、 $2 < X < 2.5$ ）の場合には、次のようにして製造される。他の金属酸化物の場合も本質的に変わるところはない。

10

20

30

40

50

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末を非酸化雰囲気でホットプレス（高温高圧プレス）して焼結することにより、化学量論的組成より酸素が不足している（酸素が欠損した） $\text{NbO}_x$ （ただし、 $2 < x < 2.5$ ）を製造する。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末の粒径は  $0.05 \sim 40 \mu\text{m}$  が適当である。ホットプレスの雰囲気は非酸化性雰囲気とすることが重要であり、ターゲット材の酸素含有量の調整が容易なことから、アルゴンや窒素が好ましい。また、水素を添加することもできる。ホットプレスの条件は、特に制限されないが、温度は  $800 \sim 1400$  が好ましく、圧力は  $4.90 \times 10^6 \sim 9.80 \times 10^6 \text{ Pa}$  が好ましい。

$\text{NbO}_x$  焼結体の密度は  $4.0 \sim 4.4 \text{ g/cm}^3$  程度、比抵抗は  $0.1 \sim 0.3 \text{ cm}$  程度である。

また、 $\text{TiO}_x$  焼結体の密度は  $3.8 \sim 4.2 \text{ g/cm}^3$  程度、比抵抗は  $0.1 \sim 0.4 \text{ cm}$  程度である。 10

#### 【0021】

また、基板上に、金属または合金からなるアンダーコートを施し、アンダーコート上に、金属酸化物を還元雰囲気下の高温プラズマガス中で、半熔融状態にしつつ、このガスにより半熔融物をアンダーコート上に輸送して付着させるプラズマ溶射により、金属酸化物を形成することによっても、化学量論的組成より酸素が不足している金属酸化物からなる本発明に使用されるターゲット材を得ることができる。

#### 【0022】

本発明において、金属酸化物膜が成膜される基板は、ガラス、樹脂フィルム、シリコンなどであり、特に限定されない。 20

#### 【0023】

本発明の膜の応力が緩和された金属酸化物膜を含む多層膜付き基板は、例えば下記の方法により製造されるが、これに限定されるものではない。

#### 【0024】

本発明で金属酸化物膜を得るために使用されるターゲット材は、金属酸化物で構成されており、かつ、化学量論的組成より少しだけ酸素不足状態になっている。したがって、金属酸化物膜の成膜を行う場合には、スパッタリングの雰囲気から、化学量論的組成より少しだけ不足している酸素を補えば、酸素不足が解消された金属酸化物膜が得られる。

#### 【0025】

例えば、化学量論的組成より少しだけ酸素不足状態になっている金属酸化物をターゲット材に用いて、アルゴン雰囲気中またはアルゴンと少量の酸素との混合雰囲気中で、圧力を  $0.15 \sim 1.5 \text{ Pa}$  程度としてDCスパッタリングすると、基板上に均一な透明膜、すなわち酸素不足が解消された金属酸化物膜を高速で成膜することができる。金属ターゲットを用いる場合には、酸素分圧の変化によって、成膜速度や放電電流・電圧の不連続な変化であるヒステリシス現象が生じるが、該金属酸化物をターゲット材に用いた場合には、このようなヒステリシス現象は生じず、成膜時の成膜速度の制御が比較的容易であり、しかも、供給する酸素ガスを必要最低限、あるいはそれに近い量まで少なくすることができる。 30

#### 【0026】

酸素の割合が小さくなると、金属酸化物膜が金属膜に近くなり吸収膜になる傾向がある。逆に、酸素の割合が大きくなると成膜速度が低下し、金属酸化物膜の応力が大きな圧縮応力になる傾向が現れる。よって、酸素の分圧の調整が重要であり、スパッタリングガス中に酸素が  $0 \sim 30$  体積%含まれていることが好ましい。ただし、 $\text{NbO}_x$  を用いたターゲット材においては、スパッタリングガス中に酸素が  $1 \sim 30$  体積%含まれていることが好ましい。また金属ターゲット材を用いた場合は、投入電力にも左右されるが、スパッタリングガス中に酸素が  $30$  体積%以上含まれていることが吸収膜とならないようにする点で好ましい。 40

#### 【0027】

成膜される金属酸化物膜の膜厚はスパッタリング時間、投入電力などにより調整されるが、金属酸化物膜の1層の膜厚は  $10 \sim 1000 \text{ nm}$ 、特に  $10 \sim 300 \text{ nm}$  であるのが好まし 50

い。

酸素が不足している金属酸化物ターゲットから成膜される金属酸化物膜は、通常の金属ターゲットから成膜される金属酸化物膜と比較して屈折率などの光学特性は同等にもかかわらず、応力が緩和された膜となっている。この理由は明らかではないが、成膜中の膜の成長過程が異なるためと推測される。

#### 【0028】

次に、前記金属酸化物膜が成膜された、膜付き基板の上に、さらにケイ素をターゲット材に用い、前記金属酸化物をターゲット材に用いた場合と同様にスパッタリングを行い、透明な二酸化ケイ素膜を成膜する。最外層は、金属酸化物膜であっても、二酸化ケイ素膜であってもよい。また、最内層も、金属酸化物膜であっても、二酸化ケイ素膜であってもよい。さらに、前記多層膜が様々な特性に対応できるように、金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜以外に両者と異なる第三の膜を介在させることができる。例えば、光学的条件を満足させるために、中程度の屈折率の酸化アルミニウム膜を介在させてもよい。

10

#### 【0029】

金属酸化物膜と二酸化ケイ素膜とを1回以上5回、10回または50回等の複数回繰返し積層して、100層を超えるような多層膜を成膜することもできる。したがって、多層膜の膜厚は、層の数だけ厚くなるが、金属酸化物膜の応力が二酸化ケイ素膜の応力のある程度打ち消すため、多層膜になっても、反りは極めて小さい。これは、多層膜を製造するに際し、反りを抑制するために、基板の板厚を格別厚くする必要がないことを意味し、成膜後の多層膜付き基板の研磨工程の省略または軽減、多層膜の層数の増加、コストダウンに大きく寄与する。多層膜付き基板の金属酸化物膜の1層の膜厚は10～1000nm、特に10～300nmであるのが好ましく、二酸化ケイ素膜の1層の膜厚は10～1000nm、特に10～300nmであるのが好ましい。

20

#### 【0030】

以上は、基板に、初めに金属酸化物膜を成膜し、ついで二酸化ケイ素膜を成膜し、二酸化ケイ素膜が最外層になるような層構成とする場合について説明したが、基板に、初めに二酸化ケイ素膜を成膜し、ついで金属酸化物膜を成膜する場合も、各層の成膜に変わるところがないので、説明を省略する。なお例えば、金属酸化物膜、二酸化ケイ素膜および金属酸化物膜からなる3層膜や、該3層膜にさらに二酸化ケイ素膜と金属酸化物膜を積層してなる5層膜も、便宜的に1回以上繰返し積層してなる本願発明の多層膜付き基板に含める

30

#### 【0031】

かくして得られた金属酸化物膜の多層膜付き基板は、各種用途に使用される。以上DCスパッタリングによる多層膜付き基板の成膜について説明したが、交流(AC)スパッタリングによる多層膜付き基板の成膜の場合も同様に実施される。

#### 【0032】

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、もちろん本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

#### 【0033】

##### (製造例1)

##### (NbO<sub>x</sub>焼結体)

市販の高純度Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末を、カーボン製のホットプレス用金型に充填し、アルゴン雰囲気中で、1100℃に1時間保持した後、圧力4.903×10<sup>6</sup>Paでホットプレスを行い、焼結体を得た。焼結体の密度および比抵抗を測定した。

次に、焼結体をメノウ乳鉢で粉碎し、空気中で1100℃に加熱し、加熱前後の焼結体の質量を測定した。この加熱により、先の焼結により酸素が不足した状態のNbO<sub>x</sub>から完全に酸化された焼結体Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>に変化したものと推定して、その質量増加分から、焼結体の酸素含有量を計算し、酸素不足を確認した。

焼結体の密度は4.00g/cm<sup>3</sup>、比抵抗は0.30Ωcmおよび酸素含有量はNbO<sub>x</sub>のX

40

50

として 2.498 であった。

【0034】

(製造例 2)

( $\text{TiO}_x$  焼結体)

製造例 1 の高純度  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  粉末の代わりに、市販の高純度  $\text{TiO}_2$  粉末を用いる以外は、製造例 1 と同様の方法・条件で焼結体を得て、焼結体の密度、比抵抗を測定した。

次に、製造例 1 と同様の方法・条件で加熱し、加熱前後の焼結体の質量を測定し、その質量増加分から、焼結体の酸素含有量を計算し、酸素不足を確認した。焼結体の密度は  $3.90 \text{ g/cm}^3$ 、比抵抗は  $0.35 \text{ cm}$  および酸素含有量は  $\text{TiO}_x$  の  $x$  として 1.980 であった。

10

【0035】

(参考例 1 ~ 6)

製造例 1 により製造された  $\text{NbO}_x$  焼結体を、 $200 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 、厚さ  $5 \text{ mm}$  の直方体に研削加工し、ターゲット材を製造した。このターゲット材を、銅製のパッキングプレートにメタルボンドで接着し、マグネトロン DC スパッタリング装置に取り付けた。 $1.1 \text{ mm}$  厚のガラス基板および  $0.525 \text{ mm}$  厚で直径  $10 \text{ cm}$  のシリコン基板のそれぞれに、投入電力を DC  $0.75 \text{ kW}$ 、背圧を  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、スパッタリング圧力を  $0.6 \text{ Pa}$  とし、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 1 に示すように調整してスパッタリングを行い、表 1 に示す膜厚の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜の成膜を行った。スパッタリング中の放電は極めて安定しており、DC スパッタリングでも安定して成膜することができた。

20

【0036】

成膜後、膜厚を触針式の膜厚測定装置を用いて測定した。

膜の応力は、Tencor Instruments 社の FLX THIN FILMS STRESS MEASUREMENT SYSTEM である Flexus F2320 を使用して、成膜前および成膜後の直径  $10 \text{ cm}$  のシリコン基板の反り (曲率半径) を測定することにより求めた。

ガラス基板上の膜の屈折率を、J.A. Woollam Co., Inc. の分光エリプソメータ WVASE32 で測定した。なお、膜は透明で膜の光吸収はなかった。

表 1 に、膜厚、成膜速度、膜の応力、波長  $550 \text{ nm}$  における膜の屈折率を示した。

【0037】

(参考例 7 ~ 11)

参考例 1 の  $\text{NbO}_x$  ターゲット材の代わりに、市販の  $\text{Nb}$  金属をターゲット材に用い、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 1 に示すように調整する以外は参考例 1 と同様に、スパッタリングを行い、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜の成膜を行った。スパッタリング中の放電は極めて安定しており、DC スパッタリングでも安定して成膜することができた。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜の特性を参考例 1 と同様に測定し、その結果を表 1 に示した。

30

【0038】

(参考例 12 ~ 14)

製造例 2 により製造された  $\text{TiO}_x$  焼結体を、 $200 \text{ mm} \times 70 \text{ mm}$ 、厚さ  $5 \text{ mm}$  の直方体に研削加工し、ターゲット材を製造した。このターゲット材を、銅製のパッキングプレートにメタルボンドで接着し、マグネトロン DC スパッタリング装置に取り付けた。 $1.1 \text{ mm}$  厚のガラス基板および  $0.525 \text{ mm}$  厚で直径  $10 \text{ cm}$  のシリコン基板のそれぞれに、投入電力を DC  $0.75 \text{ kW}$ 、背圧を  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 、スパッタリング圧力を  $0.6 \text{ Pa}$  とし、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 1 に示すように調整してスパッタリングを行い、表 1 に示す膜厚の  $\text{TiO}_2$  膜の成膜を行った。スパッタリング中の放電は極めて安定しており、DC スパッタリングでも安定して成膜することができた。

40

【0039】

(参考例 15 ~ 16)

参考例 12 の  $\text{TiO}_x$  ターゲット材の代わりに、市販の  $\text{Ti}$  金属をターゲット材に用い、

50

雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 1 に示すように調整する以外は参考例 1 2 と同様に、スパッタリングを行い、 $TiO_2$  膜の成膜を行った。スパッタリング中の放電は極めて安定しており、DC スパッタリングでも安定して成膜することができた。 $TiO_2$  膜の特性を参考例 1 と同様に測定し、その結果を表 1 に示した。

【0040】

(参考例 17 ~ 18)

参考例 1 の  $NbO_x$  ターゲット材の代わりに、市販の  $Si$  (B ドープ) をターゲット材に用い、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 1 に示すように調整する以外は参考例 1 と同様に、スパッタリングを行い、 $SiO_2$  膜の成膜を行

10

【0041】

【表 1】

表 1

例	ターゲット材	スパッタリング雰囲気中の酸素含有量 (体積%)	単 層 膜			
			膜厚 (nm)	成膜速度(nm・ m/min)	応力 (MPa)	波長550 nmの屈 折率
参考例 1	NbO <sub>x</sub>	1 0	100	11.7	-87.8	2.3
参考例 2	NbO <sub>x</sub>	1 0	200	11.7	-50.7	2.3
参考例 3	NbO <sub>x</sub>	1 0	300	11.7	-16.4	2.3
参考例 4	NbO <sub>x</sub>	1 0	470	11.7	+4.1	2.3
参考例 5	NbO <sub>x</sub>	1 0	1050	11.7	+22.1	2.3
参考例 6	NbO <sub>x</sub>	1 0	2200	11.7	+21.8	2.3
参考例 7	Nb	3 0	100	4.5	-182.6	2.3
参考例 8	Nb	3 0	200	4.5	-160.4	2.3
参考例 9	Nb	3 0	490	4.5	-123.6	2.3
参考例10	Nb	3 0	940	4.5	-97.6	2.3
参考例11	Nb	1 0 0	1300	2.0	-266.1	2.3
参考例12	TiO <sub>x</sub>	1 0	60	3.3	+36.3	2.4
参考例13	TiO <sub>x</sub>	1 0	200	3.3	+131.5	2.4
参考例14	TiO <sub>x</sub>	1 0	940	3.3	+141.1	2.4
参考例15	Ti	4 0	200	1.1	-221.2	2.4
参考例16	Ti	1 0 0	260	1.1	-321.7	2.4
参考例17	Si	5 0	240	7.1	-116.1	1.46
参考例18	Si	5 0	1200	7.1	-109.2	1.46

表中、応力がプラス(+)側にあるときは引張応力であり、マイナス(-)側にあるときは圧縮応力である。

## 【0042】

表1から、DCスパッタリングにおいて、酸素が不足しているNbO<sub>x</sub>をターゲット材に用いる場合は、Nb金属をターゲット材に用いる場合に比べ、応力が緩和された(応力が低い)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜が成膜できる。このことは、膜厚の変化に対する、NbO<sub>x</sub>をターゲット材に用いた場合のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>単層膜と、Nb金属をターゲット材に用いた場合のNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>単層膜の応力を比較した図1からも明らかである。なお、図1において、応力がプラス(+)側にあるときは引張応力であり、マイナス(-)側にあるときは圧縮応力である。また表1から、酸素ガスが不足しているNbO<sub>x</sub>をターゲット材に用いる場合は、Nb金属ターゲット材に用いる場合に比べ、成膜速度が高速度であることが明らかである。またTiO<sub>x</sub>ターゲット材を用いた場合には、Ti金属をターゲット材に用いた場合に比べ、応力が緩和されたTiO<sub>2</sub>膜が高速度で成膜できることが明らかである。

## 【0043】

10

20

30

40

50

(実施例 1)

参考例 1 に用いた  $\text{NbO}_x$  ターゲット材を、参考例 1 と同様に、マグネトロン DC スパッタリング装置に取り付けた。1.1 mm 厚のガラス基板および 0.525 mm 厚で直径 10 cm のシリコン基板のそれぞれに、投入電力を DC 0.75 kW、背圧を  $1 \times 10^{-3}$  Pa、スパッタリング圧力を 0.6 Pa とし、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 2 に示すように調整してスパッタリングを行い、膜厚 200 nm の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜の成膜を行った。

【0044】

次に、同じマグネトロン DC スパッタリング装置を用い、市販の Si (B ドープ) をターゲット材に用い、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 2 に示すように調整する以外は  $\text{NbO}_x$  ターゲット材のスパッタリング条件と同じ条件でスパッタリングを行い、基板上的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜の上に膜厚 240 nm の  $\text{SiO}_2$  膜を成膜して多層膜 (2 層) 付きの基板を得た。多層膜の特性を参考例 1 と同様に測定し、その結果を表 2 に示した。

【0045】

(実施例 2 ~ 3)

実施例 1 において、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜および  $\text{SiO}_2$  膜の成膜のためのスパッタリングを 5 回または 10 回繰返して  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜と  $\text{SiO}_2$  膜を積層する以外は、実施例 1 と同様にスパッタリングを行い、多層膜 (10 層または 20 層) 付き基板を得た。多層膜の特性を参考例 1 と同様に測定し、その結果を表 2 に示した。

【0046】

(実施例 4)

参考例 1 2 に用いた  $\text{TiO}_x$  ターゲット材を、実施例 1 と同様に、マグネトロン DC スパッタリング装置に取り付けた。1.1 mm 厚のガラス基板および 0.525 mm 厚で直径 10 cm のシリコン基板のそれぞれに、投入電力を DC 0.75 kW、背圧を  $1 \times 10^{-3}$  Pa、スパッタリング圧力を 0.6 Pa とし、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 2 に示すように調整してスパッタリングを行い、膜厚 200 nm の  $\text{TiO}_2$  膜の成膜を行った。

【0047】

次に、同じマグネトロン DC スパッタリング装置を用い、市販の Si (B ドープ) をターゲット材に用い、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 2 に示すように調整する以外は  $\text{TiO}_x$  ターゲット材のスパッタリング条件と同じ条件でスパッタリングを行い、基板上的  $\text{TiO}_2$  膜の上に膜厚 240 nm の  $\text{SiO}_2$  膜を成膜して多層膜 (2 層) 付きの基板を得た。多層膜の特性を参考例 1 と同様に測定し、その結果を表 2 に示した。

【0048】

(実施例 5)

実施例 4 において、 $\text{TiO}_2$  膜と  $\text{SiO}_2$  膜との成膜のためのスパッタリングを 5 回繰返す以外は、実施例 4 と同様にスパッタリングを行い、多層膜 (10 層) 付き基板を得た。多層膜の特性を参考例 1 と同様に測定し、その結果を表 2 に示した。

【0049】

(比較例 1)

実施例 1 の  $\text{NbO}_x$  ターゲット材の代わりに、市販の Nb 金属をターゲット材に用い、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 2 に示すように調整する以外は実施例 1 と同様に、スパッタリングを行い、膜厚 200 nm の  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜の成膜を行った。

次に、同じマグネトロン DC スパッタリング装置を用い、市販の Si (B ドープ) をターゲット材に用い、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表 2 に示すように調整する以外は Nb 金属ターゲット材のスパッタリング条件と同じ条件でスパッタリングを行い、基板上的  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜の上に膜厚 240 nm の  $\text{SiO}_2$  膜を成膜

10

20

30

40

50

して多層膜（２層）付きの基板を得た。多層膜の特性を参考例１と同様に測定し、その結果を表２に示した。

【００５０】

（比較例２）

比較例１において、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  膜と  $\text{SiO}_2$  膜との成膜のためのスパッタリングを５回繰返して積層する以外は、比較例１と同様にスパッタリングを行い、多層膜（１０層）付き基板を得た。多層膜の特性を参考例１と同様に測定し、その結果を表２に示した。

【００５１】

（比較例３）

実施例４の  $\text{TiO}_x$  ターゲット材の代わりに、市販の  $\text{Ti}$  金属をターゲット材に用い、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表２に示すように調整する以外は実施例４と同様に、スパッタリングを行い、膜厚 ２００ nm の  $\text{TiO}_2$  膜の成膜を行った。

10

次に、同じマグネトロン DC スパッタリング装置を用い、市販の  $\text{Si}$ （Ｂドープ）をターゲット材に用い、雰囲気中の酸素ガスとアルゴンガスとの総量に対する酸素ガスの割合を表２に示すように調整する以外は  $\text{Ti}$  金属ターゲット材のスパッタリング条件と同じ条件でスパッタリングを行い、基板上的  $\text{TiO}_2$  膜の上に膜厚 ２４０ nm の  $\text{SiO}_2$  膜を成膜して多層膜（２層）付きの基板を得た。多層膜の特性を参考例１と同様に測定し、その結果を表２に示した。

【００５２】

20

（比較例４）

比較例３において、 $\text{TiO}_2$  膜と  $\text{SiO}_2$  膜との成膜のためのスパッタリングを５回繰返して積層する以外は、比較例３と同様にスパッタリングを行い、多層膜（１０層）付き基板を得た。多層膜の特性を参考例１と同様に測定し、その結果を表２に示した。

【００５３】

【表２】

表 2

例	ターゲット材	スパッタリング雰囲気中の酸素含有量 (体積%)		多層膜付き基板の構成	多層膜	
		金属 酸化 物膜	二酸 化ケ イ素 膜		膜厚 (nm)	応力 (MPa)
実施例1	NbO <sub>x</sub> /Si	10	50	基板/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	440	-70.1
実施例2	NbO <sub>x</sub> /Si	10	50	基板/(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> )×5	2200	-51.5
実施例3	NbO <sub>x</sub> /Si	10	50	基板/(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> )×10	4400	-53.6
比較例1	Nb/Si	30	50	基板/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub>	440	-163.7
比較例2	Nb/Si	30	50	基板/(Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /SiO <sub>2</sub> )×5	2200	-127.1
実施例4	TiO <sub>x</sub> /Si	10	50	基板/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	440	+2.1
実施例5	TiO <sub>x</sub> /Si	10	50	基板/(TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> )×5	2200	+8.2
比較例3	Ti/Si	40	50	基板/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>	440	-166.0
比較例4	Ti/Si	40	50	基板/(TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> )×5	2200	-116.0

表中、応力がプラス(+)側にあるときは引張応力であり、マイナス(-)側にあるときは圧縮応力である。

## 【0054】

表2から、DCスパッタリングにおいて、酸素が不足しているNbO<sub>x</sub>をターゲット材に用いる場合は、Nb金属をターゲット材に用いる場合に比べ、応力が緩和された(応力が低い)Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>膜とSiO<sub>2</sub>膜との多層膜が成膜できることが明らかである。

またTiO<sub>x</sub>ターゲット材を用いた場合にも、Ti金属をターゲット材に用いた場合に比べ、応力が緩和されたTiO<sub>2</sub>膜とSiO<sub>2</sub>膜との多層膜が成膜できることが明らかである。

## 【0055】

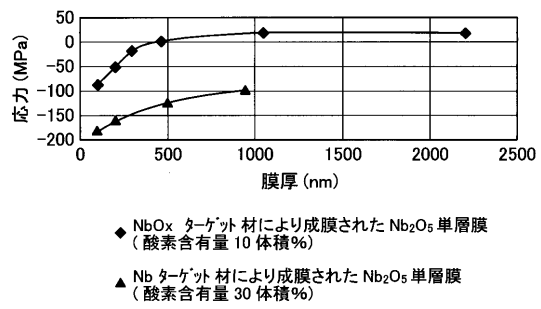
## 【発明の効果】

本発明に使用されるターゲット材は、導電性を有しているため、スパッタリング法、特にDCスパッタリング法を採用することができるので、生産性がよく、加えて、従来スパッタリング法では得られなかった応力が緩和された大面積の透明金属氧化物膜と二酸化ケイ素膜との多層膜を成膜することができる。したがって、本発明の応力が緩和された透明金属氧化物膜の多層膜は、厚いにもかかわらず反りが少ないので、反射防止膜、反射増加膜、干渉フィルタ、偏光膜などに好適に使用される。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 DCスパッタリング法によるNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>単層膜の膜厚と膜の応力との関係を示すグラフ。

【 図 1 】



---

フロントページの続き

- (72)発明者 志堂寺 栄治  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 光井 彰  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 尾山 卓司  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町 1 1 5 0 番地 旭硝子株式会社内
- (72)発明者 神山 敏久  
兵庫県高砂市梅井 5 丁目 6 番 1 号 旭硝子セラミックス株式会社内
- F ターム(参考) 4K029 BA43 BA46 BA48 BB02 BC00 BC07 BD00 CA05 DB03 DB05