【公報種別】特許法第１７条の２の規定による補正の掲載
【部門区分】第３部門第４区分
【発行日】平成21年1月29日(2009.1.29)

【公開番号】特開2007-154274(P2007-154274A)
【公開日】平成19年6月21日(2007.6.21)
【年通号数】公開・登録公報2007-023
【出願番号】特願2005-352670(P2005-352670)
【国際特許分類】
Ｃ２３Ｃ　14/48　(2006.01)
Ｃ２３Ｃ　14/06　(2006.01)
Ｇ０２Ｂ　 1/11　(2006.01)
【ＦＩ】
Ｃ２３Ｃ　14/48　Ｄ
Ｃ２３Ｃ　14/06　Ｇ
Ｇ０２Ｂ　 1/10　Ａ

【手続補正書】
【提出日】平成20年12月5日(2008.12.5)
【手続補正１】
【補正対象書類名】特許請求の範囲
【補正対象項目名】全文
【補正方法】変更
【補正の内容】
【特許請求の範囲】
【請求項１】
クラスタビームを用いた弗化物膜の形成方法であって、
上記クラスタビームを基板に照射しながら、抵抗加熱による真空蒸着法によって弗化物膜材料を真空蒸発させ、前記基板上に弗化物膜を形成する工程を有することを特徴とする弗化物膜の形成方法。
【請求項２】
前記弗化物膜材料が、GdF_3、LaF_3、NdF_3、DyF_3、PdF_3、MgF_2、AlF_3、NaF、ＬｉＦ、CaF_2、BaF_2、SrF_2、ErF_3、SmF_3、CeF_3、Na_3AlF_6、$Na_5Al_3F_{14}$、YbF_3、TbF_3のいずれか、
または、それらいずれかとの混合物であることを特徴とする請求項１に記載の弗化物膜の形成方法。
【請求項３】
前記基板上に弗化物膜を形成するに際して、前記弗化物膜材料としてLaF_3を用い、
前記基板に堆積されるその弗化物分子の数をｘ、前記の基板および弗化物膜に照射されるクラスタビームを構成する原子の個数をそれぞれａとするとき、
つぎの関係式（１）を満たし、前記基板上に前記膜材料による弗化物膜を形成することを特徴とする請求項１または請求項２に記載の弗化物膜の形成方法。

$$\frac{a}{X} \geq 3.4 \quad \cdots\cdots (1)$$

【請求項４】
前記基板上に弗化物膜を形成するに際して、前記弗化物膜材料としてMgF_2、ＬｉＦ、BaF_2、GdF_3、NdF_3、DyF_3、PdF_3、CaF_2、SrF_2、ErF_3

、SmF_3、CeF_3、YbF_3、TbF_3のいずれかを用い、
前記基板に堆積されるそれら弗化物分子の数をｘ、前記の基板および弗化物膜に照射されるクラスタビームを構成する原子の個数をそれぞれａとするとき、
つぎの関係式（２）を満たし、前記基板上に前記膜材料による弗化物膜を形成することを特徴とする請求項１または請求項２に記載の弗化物膜の形成方法。

$$\frac{a}{X} \geq 2.1 \quad \cdots\cdots (2)$$

【請求項５】
前記基板上に弗化物膜を形成するに際して、前記弗化物膜材料としてMgF_2を用い、
前記基板に堆積されるそれら弗化物分子の数をｘ、前記の基板および弗化物膜に照射されるクラスタビームを構成する原子の個数をそれぞれａとするとき、
つぎの関係式（３）を満たし、前記基板上に平均表面粗さが１．０ｎｍ以下の前記膜材料による弗化物膜を形成することを特徴とする請求項１または請求項２に記載の弗化物膜の形成方法。

$$\frac{a}{X} \geq 3.1 \quad \cdots\cdots (3)$$

【請求項６】
前記基板上に弗化物膜を形成するに際して、前記弗化物膜材料としてAlF_3、NaF、Na_3AlF_6、$Na_5Al_3F_{14}$のいずれかを用い、
前記基板に堆積されるそれら弗化物分子の数をｘ、前記の基板および弗化物膜に照射されるクラスタビームを構成する原子の個数をそれぞれａとするとき、
つぎの関係式（４）を満たし、前記基板上に前記膜材料による弗化物膜を形成することを特徴とする請求項１または請求項２に記載の弗化物膜の形成方法。

$$\frac{a}{X} \geq 1.4 \quad \cdots\cdots (4)$$

【請求項７】
前記の基板および弗化物膜に照射されるクラスタビームを構成するそれぞれの原子のエネルギーが、３～５０ｅＶ／ａｔｍであることを特徴とする請求項１～６のいずれか１項に記載の弗化物膜の形成方法。
【請求項８】
前記クラスタビームが、希ガス原子によって構成されることを特徴とする請求項１～７のいずれか１項に記載の弗化物膜の形成方法。
【請求項９】
前記基板上に弗化物膜を形成する工程における弗化物膜の形成中、または弗化物膜の形成後において、これらの弗化物膜にＵＶ光照射を行い光改質によって前記弗化物膜の光学吸収を低下させる工程を有することを特徴とする請求項１～８のいずれか１項に記載の弗化物膜の形成方法。
【請求項１０】
請求項１～９のいずれか１項に記載の弗化物膜の形成方法によって得られた弗化物膜で構成されていることを特徴とする光学素子。
【手続補正２】

【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００５
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００５】
本発明は、上記課題を解決するため、つぎのように構成したクラスタビームを用いた弗化物膜の形成方法、及び該方法により得られた弗化物膜によって構成された光学素子を提供するものである。
本発明のクラスタビームを用いた弗化物膜の形成方法は、つぎの工程を有することを特徴としている。
すなわち、上記クラスタビームを基板に照射しながら、抵抗加熱による真空蒸着法によって弗化物膜材料を真空蒸発させ、前記基板上に弗化物膜を形成する工程を有することを特徴としている。
また、本発明は、前記弗化物膜材料として、GdF_3、LaF_3、NdF_3、DyF_3、PdF_3、MgF_2、AlF_3、NaF、LiF、CaF_2、BaF_2、のいずれかを用いることを特徴としている。
あるいは、SrF_2、ErF_3、SmF_3、CeF_3、Na_3AlF_6、$Na_5Al_3F_{14}$、YbF_3、TbF_3のいずれかを用いることを特徴としている。その際、それらいずれかとの混合物を用いるようにしてもよい。
また、本発明は、前記基板上に弗化物膜を形成するに際して、前記弗化物膜材料としてLaF_3を用い、
前記基板に堆積されるその弗化物分子の数をｘ、前記の基板および弗化物膜に照射されるクラスタビームを構成する原子の個数をそれぞれａとするとき、
つぎの関係式（１）を満たし、前記基板上に前記膜材料による弗化物膜を形成することを特徴としている。

$$\frac{a}{X} \geq 3.4 \quad \cdots\cdots (1)$$

【手続補正３】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】０００６
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００６】
また、本発明は、前記基板上に弗化物膜を形成するに際して、前記弗化物膜材料としてMgF_2、LiF、BaF_2、GdF_3、NdF_3、DyF_3、PdF_3、CaF_2、SrF_2、ErF_3、SmF_3、CeF_3、YbF_3、TbF_3のいずれかを用い、
前記基板に堆積されるそれら弗化物分子の数をｘ、前記の基板および弗化物膜に照射されるクラスタビームを構成する原子の個数をそれぞれａとするとき、
つぎの関係式（２）を満たし、前記基板上に前記膜材料による弗化物膜を形成することを特徴としている。

$$\frac{a}{X} \geq 2.1 \quad \cdots\cdots (2)$$

【手続補正４】
【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】０００８
【補正方法】変更
【補正の内容】
【０００８】
また、本発明は、前記基板上に弗化物膜を形成するに際して、前記弗化物膜材料としてＡｌＦ$_3$、ＮａＦ、Ｎａ$_3$ＡｌＦ$_6$、Ｎａ$_5$Ａｌ$_3$Ｆ$_{14}$のいずれかを用い、
前記基板に堆積されるそれら弗化物分子の数をｘ、前記の基板および弗化物膜に照射されるクラスタビームを構成する原子の個数をそれぞれａとするとき、
つぎの関係式（４）を満たし、前記基板上に前記膜材料による弗化物膜を形成することを特徴としている。

$$\frac{a}{X} \geq 1.4 \quad \cdots\cdots (4)$$

【手続補正５】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１１
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１１】
上記構成により、基板の高温加熱を行わなくても、可視だけでなく紫外領域においても光学吸収が低く、緻密で、環境耐久性が高いクラスタビームによる弗化物膜の形成方法を実現することができる。
それは、本発明者らのつぎのような知見に基づくものである。
本発明者らは、鋭意検討した結果、真空蒸着法による膜形成方法とクラスタビームを用いたつぎのような手法を見出した。
具体的には、抵抗加熱による真空蒸着法を用いることで、弗素欠損などの解離が光学特性に対して無視できる非常に少ない程度で弗化物材料を蒸発させて、膜を基板に堆積していく。そして、その際にクラスタビームを照射する。
例えば、弗化物膜材料がＬａＦ$_3$ならば、基板に堆積される弗化物分子であるＬａＦ$_3$膜分子の数をｘ、その際に基板および膜に照射されるクラスタビームを構成する原子の個数をそれぞれａとすると、
これらの間に、

$$\frac{a}{X} \geq 3.4$$

【手続補正６】
【補正対象書類名】明細書
【補正対象項目名】００１２
【補正方法】変更
【補正の内容】
【００１２】
という関係式を満たすようにして、基板上に弗化物膜材料による弗化物膜を形成する。
また、クラスタビームを構成する原子のエネルギーが３～２０ｅＶ／ａｔｍとする。
また、クラスタビームの構成原子に化学的に安定な希ガスを用いることで、例えこれらが膜中に取り込まれるなどしても膜の光学吸収が増加しないようにする。これらにより、まず、蒸発時の材料における弗素欠損などの解離を防ぐことができる。

そして、膜形成中に起こるイオン、電子によるダメージを抑えることができる。さらに、基板の高温加熱が無いにもかかわらず、可視だけでなく紫外領域においても光学吸収が低く、緻密で、平滑でありそして環境耐久性が有る弗化物膜を得ることが可能となる。
そして、このようにして形成された弗化物膜は、光学素子、半導体素子などに有効に利用することが可能である。
なお、以上の説明では、弗化物膜材料がLaF_3である場合について説明したが、それ以外にもGdF_3、NdF_3、DyF_3、PdF_3、MgF_2、AlF_3、NaF、LiF、CaF_2、BaF_2、SrF_2、ErF_3、SmF_3、CeF_3、Na_3AlF_6、$Na_5Al_3F_{14}$、YbF_3、TbF_3のいずれか、または、それらいずれかとの混合物を用いることができる。