(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3967416号
(P3967416)
(45)発行日　平成19年8月29日(2007.8.29)　(24)登録日　平成19年6月8日(2007.6.8)

(51)Int.Cl.　F I
C23C 14/34 (2006.01)　C23C 14/34 U
C23C 14/34 A

請求項の数 7　(全 11 頁)

(21)出願番号　特願平9-46389
(22)出願日　平成9年2月28日(1997.2.28)
(65)公開番号　特開平10-237642
(43)公開日　平成10年9月8日(1998.9.8)
審査請求日　平成16年1月19日(2004.1.19)

(73)特許権者　000000376
オリンパス株式会社
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号
(74)代理人　100069420
弁理士　奈良　武
(72)発明者　三田村　宣明
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号
オリンパス光学工業
株式会社内
(72)発明者　池田　浩
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号
オリンパス光学工業
株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学薄膜の成膜方法および成膜装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

真空槽内に放電ガスを導入し、少なくとも金属フッ化物を含む材料をターゲットとし、制御手段により制御される高周波電力により前記ターゲット上に前記放電ガスのプラズマを発生させ、このプラズマにより前記ターゲットをスパッタリングして基板上に薄膜を形成するのに際し、前記プラズマ中における前記金属フッ化物を構成する分子に由来する第１の発光強度と、前記金属フッ化物を構成する原子又は前記放電ガスに由来する第２の発光強度とを計測し、これらの第１及び第２の発光強度に基づいて前記高周波電力を制御することを特徴とする薄膜の成膜方法。

【請求項２】

前記第１の発光強度と、前記第２の発光強度との比に基づいて前記高周波電力を制御することを特徴とする請求項１記載の薄膜の成膜方法。

【請求項３】

真空槽に放電ガスを導入するガス導入手段と、少なくとも金属フッ化物を含む材料からなるターゲットが載置されるカソードと、このカソードに高周波電力を供給して前記ターゲット上に前記放電ガスのプラズマを発生させる高周波電源と、プラズマ中の金属フッ化物を構成する分子の発光強度と、金属フッ化物を構成する原子及び放電ガスの内のいずれか１つ以上の発光強度とを監視する監視手段と、これらの発光強度を組み合わせて演算する演算手段と、この演算結果に基づいて前記高周波電源を介して前記高周波電力を制御する制御手段と、を備えていることを特徴とする光学薄膜の成膜装置。

【請求項４】
前記第１の発光強度と、前記第２の発光強度との比に基づいて前記記高周波電力を制御することを特徴とする請求項３記載の薄膜の成膜装置。
【請求項５】
真空槽内に放電ガスを導入し、少なくとも金属フッ化物を含む材料をターゲットとし、制御手段により制御される電源により前記ターゲット上に前記放電ガスのプラズマを発生させ、このプラズマにより前記ターゲットをスパッタリングして基板上に薄膜を形成するのに際し、前記プラズマ中における前記金属フッ化物を構成する分子に由来する第１の発光強度と、前記金属フッ化物を構成する原子又は前記放電ガスに由来する第２の発光強度とを監視し、これらの第１及び第２の発光強度に基づく演算結果から膜の成膜速度を監視することを特徴とする薄膜の成膜方法。
【請求項６】
真空槽内に放電ガスを導入し、少なくとも金属フッ化物を含む材料をターゲットとし、制御手段により制御される電源により前記ターゲット上に前記放電ガスのプラズマを発生させ、このプラズマにより前記ターゲットをスパッタリングして基板上に薄膜を形成するのに際し、前記プラズマ中における前記金属フッ化物を構成する分子に由来する第１の発光強度と、前記金属フッ化物を構成する原子又は前記放電ガスに由来する第２の発光強度とを監視し、これらの第１及び第２の発光強度に基づく演算結果から膜の成膜速度を制御することを特徴とする薄膜の成膜方法。
【請求項７】
真空槽内に放電ガスを導入し、少なくとも金属フッ化物を含む材料をターゲットとし、制御手段により制御される電源により前記ターゲット上に前記放電ガスのプラズマを発生させ、このプラズマにより前記ターゲットをスパッタリングして基板上に薄膜を形成するのに際し、前記プラズマ中における前記金属フッ化物を構成する分子に由来する第１の発光強度と、前記金属フッ化物を構成する原子又は前記放電ガスに由来する第２の発光強度とを監視し、これらの第１及び第２の発光強度に基づく演算結果から膜の成膜時間を制御することを特徴とする薄膜の成膜方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は反射防止膜等の光学薄膜をスパッタリング法によって成膜する方法及びこの方法に使用される成膜装置に関する。
【０００２】
【従来の技術】
反射防止膜などの光学薄膜を光学部品等の基板に成膜する場合、材料を加熱し蒸発させて基板に付着させる真空蒸着法が従来、主に使われてきた。この真空蒸着法に対して、スパッタリング法は自動化・省力化・大面積基板への適用性などの点で有利であり、このため近年、スパッタリング法による成膜が多く行われている。
【０００３】
ところで、反射防止膜を構成する物質としては、SiO_2 やZrO_2 などの金属酸化物の他に、屈折率が低いなどの理由により、CaF_2 やMgF_2 などの金属フッ化物がしばしば用いられている。これらのCaF_2 やMgF_2 などの金属フッ化物は３００℃程度の基板加熱を行いながら真空蒸着する場合は、光吸収が少なく、機械的強度の高い良質な薄膜となる。これに対し、これらの金属フッ化物をスパッタリングする場合には、スパッタ粒子のエネルギーが蒸着粒子に比べて１～２桁高いため基板を加熱する必要がない反面、スパッタリングの際にフッ素が金属フッ化物から解離し易く、これにより成膜した膜に可視域の光吸収が生じ易いという問題がある。
【０００４】
このようなことから、スパッタガスとしてフッ素を含有するガスを用いることにより、解離したフッ素を補充することがなされており、特開平４－２８９１６５号公報には、金属

フッ化物をスパッタリングする際に、不活性ガスとフッ素ガスまたはフッ素含有化合物ガスとの混合ガスをスパッタガスとして用いることが記載されている。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら特開平４－２８９１６５号公報等の従来技術によって成膜したMgF_2等の金属フッ化物の薄膜は目視では透明であるが、分光光度計で測定した結果では、可視域での光吸収が充分少ないものではなく、反射防止膜等の光学薄膜としての機能を充分に有してはいない。又、補充するフッ素ガスやフッ素含有化合物ガスなどのフッ素系ガスは、腐食性が極めて高く、この腐食性によって成膜装置に使用されている真空チャンバーやポンプ、真空油などを劣化させる問題を有している。さらに人体にも有害で、特別な排ガス処理装置が必要となるなど、生産性、安全性の点でも問題点がある。

【０００６】

本発明は、このような問題点に鑑みてなされたものであり、MgF_2等の金属フッ化物を用いスパッタリング法によって成膜するのに際して、光吸収が少なく、しかも機械的強度を有し、さらには腐食性で有害なフッ素系等のガスを補充することなく成膜することができる光学薄膜の成膜方法を提供することを目的とする。又、本発明はこの方法を好適に実施できる成膜装置を提供することを目的とする。

【０００７】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成する請求項１の光学薄膜の成膜方法は、真空槽内に放電ガスを導入し、少なくとも金属フッ化物を含む材料をターゲットとし、制御手段により制御される高周波電力により前記ターゲット上に前記放電ガスのプラズマを発生させ、このプラズマにより前記ターゲットをスパッタリングして基板上に薄膜を形成するのに際し、前記プラズマ中における前記金属フッ化物を構成する分子に由来する第１の発光強度と、前記金属フッ化物を構成する原子又は前記放電ガスに由来する第２の発光強度とを計測し、これらの第１及び第２の発光強度に基づいて前記高周波電力を制御することを特徴とする。

【０００８】

又、請求項２の成膜方法は、請求項１記載の薄膜の成膜方法において、前記第１の発光強度と、前記第２の発光強度との比に基づいて前記記高周波電力を制御することを特徴とする。

【０００９】

このような方法に用いる金属フッ化物としては、MgF_2を始めとして、AlF_3、ＬｉＦ、ＮａＦ、CaF_2、SrF_2、BaF_2、CeF_3、NdF_3、LaF_3、SmF_3、Na_3AlF_6、Na_5AlF_{14}、$NaAlF_{14}$、$NaAlF_3$等の内の一種又は２種以上を選択することができる。また、ターゲットは以上の金属フッ化物を主成分とするものであれば良く、金属酸化物等の他の材料が混合されていても良い。

【００１０】

一般に、通常のスパッタリング法では、水冷されたバッキングプレートに結合された板状の金属フッ化物、例えばMgF_2をターゲットとしてＡｒなどの希ガスを含むガス中でスパッタリングするが、この場合のプラズマの発光を分光してスペクトルとすると、図１のように放電ガス（Ａｒ）以外ではＭｇ原子（２８５ｎｍ付近や５１８ｎｍ付近）の発光しか観察できない。これは、プラズマ中に存在して飛散する粒子が主にＭｇ原子であることを示しており、放電ガスのイオンがターゲットに衝突した際に、ターゲットであるMgF_2がＭｇとＦとに解離してスパッタリングされていることを示している。このような状態で成膜された膜はＦが不足し、化学量論比から外れた状態となり、光吸収が生じる。このため、上述した従来方法では、フッ素系ガスを成膜室内に導入して、解離したＦを補充するものである。

【００１１】

これに対し、本発明者らがターゲットの形態や放電ガスの種類、ガス圧力、投入する高周波電力など種々の条件を変えて実験を行い、鋭意研究を重ねた結果、条件によっては図２

のように放電ガス（この場合はO_2ガス）を構成する原子及びＭｇ原子の他にＭｇＦ分子の発光（３９５ｎｍ付近）がプラズマ中で観察できることを見い出した。このようにＭｇＦ分子の発光があるということは、飛散する粒子にMgF_2分子があることを示している。又、本発明者らが、この相関々係を検討した結果、ＭｇＦ分子の発光強度が強くなる、すなわちMgF_2分子の状態で飛散する確率が高くなると、逆に、Ｆが解離することが少なくなり、結果として成膜される膜の光吸収が少なくなることを見い出した。

【００１２】

このＭｇＦ分子の発光が出現する条件は、一義的に規定できないが、例えばMgF_2の顆粒状材料や熱的に断熱されたMgF_2の板状材料などをターゲットとし、O_2やH_2O、あるいはN_2ガスなどを放電ガスに用い、ガス圧力を０．０５～５Ｐａ程度に保ち、２Ｗ／cm^2程度以上の高周波電力を投入したときなどに、良く発現する。

【００１３】

さらに、本発明者らが鋭意研究した結果、放電ガスやＭｇ原子の発光強度に対するＭｇＦ分子の発光強度が低くすぎる場合には、膜の光吸収が充分に少なくならない反面、放電ガスやＭｇ原子の発光強度に対してＭｇＦ分子の発光強度が高くなりすぎる場合には、膜の光吸収は少なくなり、特に、後者においては、基板加熱を行わないとき、膜の機械的強度が低くなり易いことが判明した。

【００１４】

以上のことから光吸収が少なく、且つ機械的強度の高い膜を得るためには、金属フッ化物を構成する分子であるＭｇＦ分子の発光強度と、金属フッ化物を構成する金属原子であるＭｇ原子及び放電ガス（原子、分子を含む）の発光強度との相対的な強度関係を適切な範囲内に保つ必要がある。このためには、具体的にＭｇＦ分子の発光強度と、Ｍｇ原子や放電ガスの発光強度との演算結果を適切な値に制御することにより可能であり、より好ましくはＭｇＦ分子とＭｇ原子の発光強度の比あるいはＭｇＦ分子と放電ガスの発光強度の比を適切な値に制御することにより可能となる。

【００１５】

一方、Ｍｇ原子や放電ガスに対するＭｇＦ分子の発光強度は、既述したようにターゲット材料の形態や状態、放電ガスの種類、ガス圧力、高周波電力などの種々の条件によって変化する。これら全ての条件を完全に一定に保つことは難しく、Ｍｇ原子や放電ガスに対するＭｇＦ分子の発光強度が不安定になったり、再現性に乏しい場合が多い。これらの条件について、検討した結果、高周波電力を変えることにより、図３に示すように、Ｍｇ原子や放電ガスに対するＭｇＦ分子の発光強度を容易に調整することができることが判明した。

【００１６】

以上のことから、本発明は、金属フッ化物を構成する分子（この場合は、ＭｇＦ分子）の発光強度と、金属フッ化物を構成する金属原子（この場合は、Ｍｇ原子）及び放電ガスの発光強度との演算結果を良質な膜が得られるような所望の値となるようにフィードバックして、高周波電力を制御するものである。このように金属フッ化物を構成する分子の発光強度と、金属フッ化物を構成する金属原子及び放電ガスの発光強度との相対的な強度関係を適切な範囲内に安定して保つためのフィードバックの演算としては、ターゲットである金属フッ化物を構成する分子とその金属原子の発光強度の比、あるいはターゲットの金属フッ化物を構成する分子と放電ガスの発光強度の比が所望の値となるように行うことが望ましい。以上のような本発明では、スパッタリング時のフッ素の解離が少ないため、解離した分を補充するために有害なフッ素系ガスを用いる必要がなく、しかも低温で成膜が可能であることから生産性及び安全性も高くなる。

【００１７】

図３から明らかなように高周波電力が変化するに従い、ＭｇＦ分子の発光強度が変化している。これは、プラズマ中のＭｇＦ分子の存在量、すなわち基板に向かって飛散する粒子の量（成膜速度）が変化していることを示唆している。図４はＭｇＦ分子とＭｇ原子との発光強度の比及びＭｇＦ分子と放電ガスのＯ原子との発光強度の比を成膜速度との関係で

プロットした特性図であり、「○」がＭｇＦ分子／Ｍｇ原子の比、「□」がＭｇＦ分子／Ｏ原子の比である。図４から、ＭｇＦ分子／Ｍｇ原子の比と、ＭｇＦ分子／Ｏ原子の比との間に、正の相関々係があることが認められる。

【００１８】

図５は、ＭｇＦ分子とＭｇ原子との発光強度の比及びＭｇＦ分子と放電ガスのＯ原子との比をターゲットへの高周波電力との関係でプロットした特性図であり、これらの比と高周波電力との間に相関々係があることが分かる。図６はターゲットへの高周波電力を変化させたときの成膜速度を示し、これらの間にも相関々係が認められる。従って、図４及び図５から、プラズマ中の金属フッ化物を構成する分子の発光強度と、金属フッ化物を構成する金属原子及び放電ガスの内のいずれか１つ以上の発光強度とを監視し、この２つ以上の発光強度を組み合わせて演算し、その演算結果を監視することにより、膜の成膜速度を監視できる。また、図５および図６から演算結果を所望の値となるようにフィードバックして、高周波電力を制御することにより成膜速度も制御することができる。そして、成膜速度が制御できることにより、成膜時間に基づいた膜厚の制御も可能で、これにより所望の膜厚の光学薄膜を容易に成膜することができる。

【００１９】

請求項３の成膜装置は、真空槽に放電ガスを導入するガス導入手段と、少なくとも金属フッ化物を含む材料からなるターゲットが載置されるカソードと、このカソードに高周波電力を供給して前記ターゲット上に前記放電ガスのプラズマを発生させる高周波電源と、プラズマ中の金属フッ化物を構成する分子の発光強度と、金属フッ化物を構成する原子及び放電ガスの内のいずれか１つ以上の発光強度とを監視する監視手段と、これらの発光強度を組み合わせて演算する演算手段と、この演算結果に基づいて前記高周波電源を介して前記高周波電力を制御する制御手段と、を備えていることを特徴とする。

【００２０】

このような成膜装置は、プラズマ中の金属フッ化物を構成する分子の発光強度と、金属フッ化物を構成する金属原子及び放電ガスの内のいずれか１つ以上の発光強度とを監視手段が監視し、演算手段がこれらの発光強度を組み合わせて演算し、制御手段がこの演算結果に基づいてターゲットへの高周波電力を制御するため、金属フッ化物を構成する分子の発光強度と、金属フッ化物を構成する金属原子及び／又は放電ガスの発光強度との相対的な強度関係を適切な範囲内に保つことができる。従って、この装置では光吸収が少なく、且つ基板加熱を行わなくても機械的強度の高い光学薄膜を生産性良く安全に得ることができると共に、成膜速度を制御しながら成膜することができるため、所望の膜厚の光学薄膜を成膜することが可能となる。

【００２１】

【発明の実施の形態】

（実施の形態１）

図７は成膜装置を示す。同図において、成膜室としての真空槽１の内部にはターゲット３が上面に充填された状態の石英製の皿４が配置されている。この皿４は直径４インチ程度のマグネトロンカソード５に載置されており、カソード５はスパッタリング用高周波電源６に接続されている。ターゲット３としては、粒径０．５～１ｍｍの顆粒状のMgF_2が使用される。

【００２２】

真空槽１の上方には光学薄膜を成膜するための基板２が配置される。この基板２は回転可能に真空槽１内に設けられるものである。この基板２とターゲット３との間にはシャッター１４が設けられている。このシャッター１４はシャッター開閉装置１５によって回転駆動されることにより、ターゲット３及び基板２の間に進退して、これらの間を開閉する。

【００２３】

また、真空槽１の側面には、放電ガスの導入管７が挿入されている。この導入管７からの放電ガスはマスフローコントローラ８によって、その流量が制御され、これにより真空室１内の放電ガスのガス圧が制御される。さらに、真空槽１の側面には、ガイド通路１０が

延びており、このガイド通路１０の終端に石英製の監視窓１１が取り付けられている。この監視窓１１は真空槽１内で発生したプラズマ９からの発光が通過し、監視窓１１を通過した光は、監視窓１１に臨むように配置した分光器１２に取り込まれる。分光器１２はプラズマ９内の分子又は原子の発光強度を検出するものである。

【００２４】

図７において、１３は制御手段としての制御回路である。この制御回路１３は分光器１２が検出したプラズマ９中の分子又は原子の発光強度が入力され、この入力によってスパッタリング用高周波電源６を制御し、これによりターゲット３に投入される高周波電力が制御される。なお、この制御回路１３はシャッター開閉装置１５の制御をも行う。

【００２５】

上記構成において、基板２として屈折率１．５２のＢＫ７からなる光学ガラスを用い、この基板２を真空槽１内にセットすると共に、MgF_2 からなるターゲット３が充填された皿４をマグネトロンカソード５上に載置し、この状態で真空ポンプ（図示省略）により真空槽１内を1×10^{-4}Ｐａの真空度まで排気する。このとき基板１２の加熱を行わなかった。その後、放電ガスとしてのO_2 ガスをマスフローコントローラ８により流量を制御しながら、ガス導入管７から真空室１内に導入し、真空室１内を3×10^{-1}Ｐａの真空度とした。

【００２６】

この状態で高周波電源６から高周波電力をマグネトロンカソード５に投入して、プラズマ９を発生させた。このプラズマ９により、MgF_2 ターゲット３が加熱され、同時にプラズマ９中の放電ガスのイオンにより、スパッタリングされてターゲットが飛散する。

【００２７】

一方、プラズマ９からの発光は波長２００～２０００ｎｍ程度の波長光を透過する監視窓１１を通過し、真空槽１外に設置された分光器１２に取り込まれる。この分光器１２は波長２２０～８００ｎｍの範囲の光を分光し、ラインセンサーにより瞬時にそれぞれの波長の相対強度を測定する。なお、監視窓１１はガイド通路１６によってターゲット３から充分に離れているため、飛散した粒子が監視窓１１に付着して発光強度に影響を与えることを無視することができる。

【００２８】

この実施の形態では、プラズマ９からの発光を分光器１２によって分光して、ＭｇＦ分子の３５９ｎｍ付近の発光強度とＭｇ原子の２８５ｎｍ付近の発光強度の比（ＭｇＦ／Ｍｇ）が１．５になるように、高周波電力を上昇させ、さらにその発光強度比が一定となるように、制御回路１３により高周波電力を制御した。この時、高周波電力は４５０～５５０Ｗ程度であった。

【００２９】

この状態で基板２を回転させ、シャッター開閉装置１５によりシャッター１４を開き、基板２上にMgF_2 膜を成膜した。ＭｇＦ／Ｍｇの発光強度比が１．５のとき、実験から求めたMgF_2 の成膜速度が５０ｎｍ／分程度であることが予め判明しているので、MgF_2 膜の膜厚を物理的膜厚にして１００ｎｍとするために、１２０秒間でシャッターを閉じた。このように本実施の形態では、スペクトル強度から成膜速度を予測し、所望の膜厚になるようにシャッター１４の開放時間を制御した。

【００３０】

以上のようにして成膜されたMgF_2 膜の屈折率は１．３８と真空蒸着法で成膜したものと同程度に低く、しかも光学膜厚も１３８ｎｍ（１００ｎｍの物理的膜厚に相当）程度となっていた。図８はこのMgF_2 膜の分光反射特性を示し、波長４３０ｎｍ～６５０ｎｍの範囲で反射率が２％以下であり、可視域の反射防止膜として極めて有効であった。又、可視域（波長４００～７００ｎｍ）での光吸収も０．５％以下と真空蒸着法で得た膜と同程度に少なく、光学的に何ら問題はなかった。さらには基板２の加熱を行っていないにも関わらず、密着性、擦傷性等の膜の機械的強度も充分に高いものであった。

【００３１】

なお、この実施の形態では、MgF_2 以外の金属フッ化物であるAlF_3、LiF、NaF、CaF_2、SrF_2、BaF_2、CeF_3、NdF_3、LaF_3、SmF_3、Na_3AlF_6、Na_5AlF_{14}、$NaAlF_3$、$NaAlF_{14}$を用いて成膜しても同様な効果を得ることができた。さらに、単層の反射防止膜としたが、TiO_2、Ta_2O_5 等の他の高屈折率の酸化物からなる薄膜と組み合わせた多層膜としても良く、これにより反射防止膜以外のエッジフィルターやビームスプリッター等の光学薄膜を作製することができる。

【００３２】

（実施の形態２）

この実施の形態においても、MgF_2 をターゲットとし、図７の成膜装置を使用して成膜した。まず、1×10^{-4}Paまで排気した真空槽１内に、放電ガスとしてのO_2 ガスを導入し、真空槽１内を3×10^{-1}Paの真空度とした。この状態でＭｇＦ分子の３５９ｎｍ付近の発光強度とＯ原子の７７７ｎｍ付近の発光強度との差（ＭｇＦ－Ｏ）が６００になるように、高周波電力を上昇させ、さらにその発光強度の差が一定となるように、制御回路１３により高周波電力を制御した。この時、高周波電力は４７０～５７０Ｗ程度であった。

【００３３】

この状態で、基板２を回転させ、シャッター開閉装置１５によりシャッター１４を開き、基板２上にMgF_2 膜を成膜した。発光強度の差（ＭｇＦ－Ｏ）の発光強度の差が６００のとき、実験から求めたMgF_2 の成膜速度は６０ｎｍ／分程度であることが予め判明しているので、MgF_2 膜の膜厚を物理的膜厚にして１００ｎｍとするため、１００秒間でシャッターを閉じた。従って、この実施の形態では発光強度の差から成膜速度を予測し、所望の膜厚となるようにシャッター１４の開放時間を制御するものである。

【００３４】

以上のようにして得られたMgF_2 膜は、実施の形態１と同様に、可視域での光吸収も少なく、可視域の反射防止膜として極めて有効であった。また、密着性、擦傷性等の膜の機械的強度も実用上、充分に高いものであった。

【００３５】

（実施の形態３）

この実施の形態においては、AlF_3 をターゲットとし、図７の成膜装置を使用して成膜した。まず、1×10^{-4}Paまで排気した真空槽１内に、放電ガスとしてN_2 ガスを導入し、真空槽１内を１Ｐａの真空度とした。この状態でＡｌＦ分子の２７８ｎｍ付近の発光強度とN_2 分子の６５４ｎｍ付近の発光強度との比（ＡｌＦ／N_2）が１０となるように、高周波電力を上昇させ、さらにその発光強度比が一定となるように、制御回路１３により高周波電力を制御した。この時、高周波電力は４００～５００Ｗ程度であった。

【００３６】

この状態で、基板２を回転させ、シャッター開閉装置１５によりシャッター１４を開き、基板２上にAlF_3 膜を成膜した。ＡｌＦ／N_2 の発光強度の比が１０のとき、実験から求めたAlF_3 の成膜速度は３００ｎｍ／分程度であることが予め判明しているので、MgF_2 膜の膜厚を物理的膜厚にして１００ｎｍとするため、２０秒間でシャッターを閉じた。このような実施の形態の形態では、発光強度の比から成膜速度を予測し、所望の膜厚になるようにシャッター１４の開放時間を制御するものである。

【００３７】

以上のようにして成膜されたAlF_3 の屈折率は１．３８と低く、光学的膜厚も１３８ｎｍ（１００ｎｍの物理的膜厚に相当）程度となっていた。また可視域（波長４００～７００ｎｍ）での膜の光吸収も０．５％以下と真空蒸着法で得たものと同程度に少なく、光学的に何ら問題はなかった。また、基板の加熱を行っていないにも関わらず、密着性、擦傷性等の膜の機械的強度も実用上十分に高いものであった。

【００３８】

（比較例）

この比較例においては、MgF_2 をターゲットとし、図７の成膜装置を使用して成膜した。放電ガスとしてのO_2 ガスの圧力は１．５×１０$^{-1}$Ｐａとし、高周波電力を５００Ｗに固定した。このときスペクトルの発光強度は経時的に不安定であり、膜の成膜速度が７０～３００ｎｍ／分と安定せず、また、膜の光吸収が若干増えたり、膜の機械的強度が若干劣化するなど、再現性に乏しかった。

【００３９】

また、ＭｇＦ／Ｏの発光強度の比を１５となるように制御回路１３により高周波電力を制御した。この場合に得られた膜の機械的強度は実用上十分であったが、波長４００ｎｍでの光吸収が４％以上あり、反射防止膜としての実用上問題であった。さらに、ＭｇＦ／Ｍｇの発光強度の比が３５になるように、制御回路１３で高周波電力を制御した。この場合に得られた膜は可視域での光吸収が０．５％以下と少なかったが、基板２の加熱を行わない限り、膜の機械的強度が不十分であり、実用上問題であった。

【００４０】

以上、説明した本発明は、以下の発明を包含するものである。

（１）　真空槽内に放電ガスを導入し、少なくとも金属フッ化物を含む材料をターゲットとし、制御手段により制御される高周波電力により前記ターゲット上に前記放電ガスのプラズマを発生させ、このプラズマにより前記ターゲットをスパッタリングして基板上に薄膜を形成するのに際し、前記プラズマ中における金属フッ化物を構成する分子の発光強度と、金属フッ化物を構成する金属原子及び放電ガスの内、いずれか１つ以上の発光強度とを監視し、これらの２つ以上の発光強度を組み合わせて演算し、この演算結果が所望の値となるようにフィードバックして前記高周波電力を制御することを特徴とする光学薄膜の成膜方法。

【００４１】

（２）　前記フィードバックするための演算は、ターゲット中の金属フッ化物を構成する分子と金属原子の発光強度との比、或いはターゲット中の金属フッ化物を構成する分子と放電ガスの発光強度の比を演算することを特徴とする上記（１）項記載の光学薄膜の成膜方法。

【００４２】

（３）　真空槽内に放電ガスを導入し、少なくとも金属フッ化物を含む材料をターゲットとし、制御手段により制御される高周波電力により前記ターゲット上に前記放電ガスのプラズマを発生させ、このプラズマにより前記ターゲットをスパッタリングして基板上に薄膜を形成するのに際し、前記プラズマ中における金属フッ化物を構成する分子に由来する第１の発光強度と、金属フッ化物を構成する原子又は放電ガスに由来する第２の発光強度とを計測し、これらの第１の発光強度と第２の発光強度との比が所望の値となるように前記高周波電力を制御することを特徴とする光学薄膜の成膜方法。

【００４３】

【発明の効果】

以上のように、請求項１の発明では、プラズマ中の金属フッ化物の分子の発光強度と、金属フッ化物の原子又は放電ガスの発光強度とを計測し、これらの発光強度の演算の結果に基づいて高周波電力を制御するため、光吸収が少なく、機械的強度が大きな光学薄膜を形成でき、有毒なフッ素ガスが不要となると共に、制御がさらに容易となり、膜厚の制御も簡単となる。

【００４４】

請求項２の発明では、請求項１記載の薄膜の成膜方法において、前記第１の発光強度と、前記第２の発光強度との比に基づいて前記高周波電力を制御することで、請求項１記載の発明と同様な効果を奏する光学薄膜の製造方法を提供できる。

【００４５】

請求項３及び４の発明では、監視手段がプラズマ中の金属フッ化物の分子の発光強度と、金属フッ化物の原子又は放電ガスの発光強度とを監視し、演算手段がこれらの発光強度の演算処理し、制御手段が演算結果に基づいて高周波電力を制御するため、発光強度の相

対的な強度関係を適切な範囲とすることができ、光吸収が少なく、機械的な強度が大きな光学薄膜を作製することができる。また、請求項５，６，７の発明では、プラズマ中における前記金属フッ化物を構成する分子に由来する第１の発光強度と、前記金属フッ化物を構成する原子又は前記放電ガスに由来する第２の発光強度とに基づく演算結果から膜の成膜速度を監視または制御もしくは成膜時間を制御するので、前記所望の膜厚の光学薄膜を容易に成膜することができる。

【図面の簡単な説明】

【図１】スパッタリング時に発生するプラズマのスペクトルの特性図である。

【図２】MgF_2 をターゲットとしたときのプラズマ中のスペクトルの特性図である。

【図３】高周波電力を変化させたときのプラズマの特性図である。

【図４】プラズマの発光強度の比と成膜速度との関係を示す特性図である。

【図５】発光強度の比と高周波電力との関係を示す特性図である。

【図６】成膜速度と高周波電力との関係を示す特性図である。

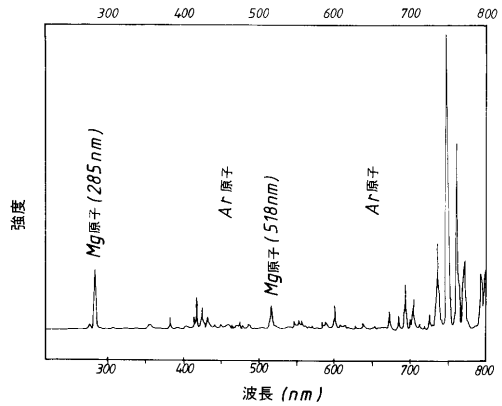
【図７】成膜装置の構成を示す断面図である。

【図８】実施の形態１の反射防止膜の反射率特性図である。

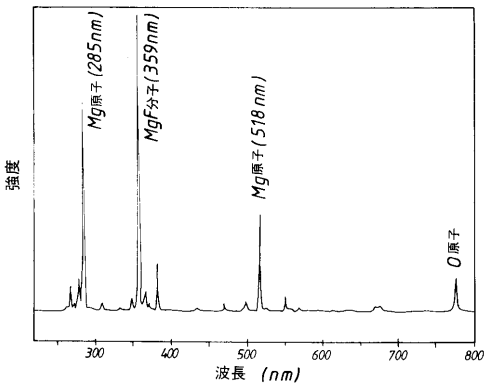
【符号の説明】

１　真空槽
２　基板
３　ターゲット
５　マグネトロンカソード
６　高周波電源
９　プラズマ
１２　分光器
１３　制御回路

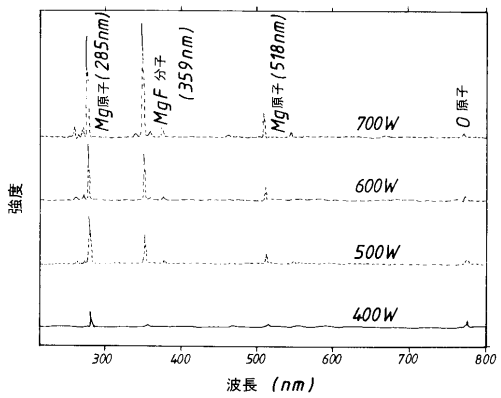
【図１】



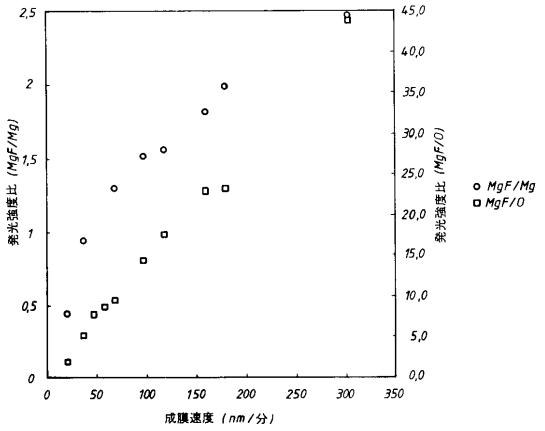
【図２】



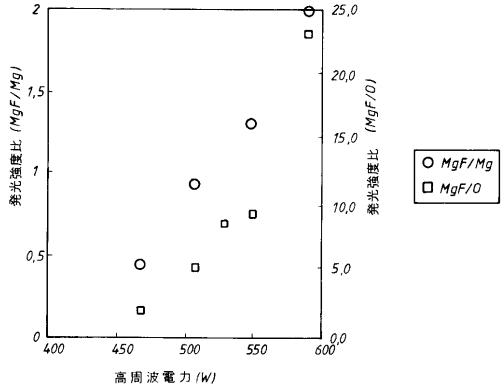
【図３】



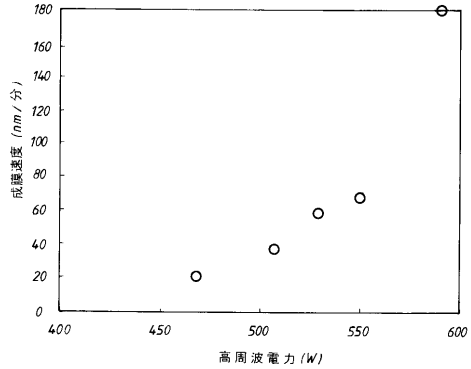
【図４】



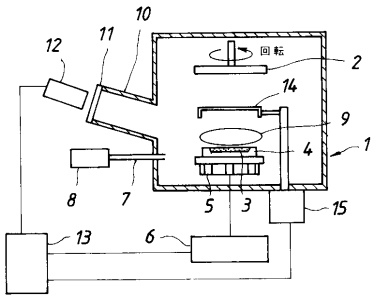
【図５】


発光強度比 (MgF/Mg)
発光強度比 (MgF/O)
MgF/Mg
MgF/O
高周波電力 (W)

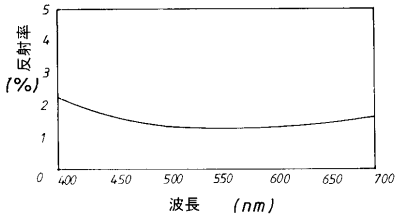
【図６】


成膜速度 (nm/分)
高周波電力 (W)

【図７】


回転

【図８】


反射率 (%)
波長 (nm)

フロントページの続き

(72)発明者　川俣　健
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号　オリンパス光学工業株式会社内
(72)発明者　豊原　延好
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号　オリンパス光学工業株式会社内
(72)発明者　渡邊　正
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号　オリンパス光学工業株式会社内
(72)発明者　生水　利明
東京都渋谷区幡ヶ谷２丁目４３番２号　オリンパス光学工業株式会社内

審査官　新居田　知生

(56)参考文献　特開平０９－０３１６３８（ＪＰ，Ａ）
特開昭５７－１６１０６３（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C23C　14/00～58