



## 薄 膜 材 料

菅 原 登・青 木 智 則

(株)オプトロン研究開発部 〒302 取手市白山 7-5-16

(1994年10月11日受理)

### Thin Film Materials

Noboru SUGAHARA and Tomonori AOKI

Research and Development Department, OPTRON Inc.,  
7-5-16, Hakusan, Toride 302

#### 1. はじめに

光学薄膜は、1940年代以降主として真空蒸着法の発展とともに普及が始まり、1960年代に入り電子銃の進歩によってその応用分野はさらに広がった。それら装置類のあゆみにあわせて光学薄膜に利用される材料も低融点の金属やフッ化物、硫化物などから高融点の酸化物へ中心が移った。1970年代に入り、光学薄膜も他の分野と同様、高機能化・多機能化が進み、光学特性だけでなく他の機能、たとえば導電性やエレクトロクロミックなどの特性が付加されるようになり、あわせて薄膜材料やプロセス研究が盛んになった。また生産性を向上させるための材料の改良も行われた。

最近の光学薄膜は従来に比べ耐久性、強度およびフィルターにおける波長シフトを極力抑えるといった厳しい要求が多くなっているため、材料そのものの改良よりむしろプロセス研究が中心になってきている面がある。しかし、基本的に要求される光学性能、特に屈折率は材料の特性に依存しており、いぜん材料が大きなウェイトを占めている。本稿では、最近の光学薄膜材料の動向をテーマごとに述べるとともに、新しい成膜法、新しいデバイスとそれに関連する材料について解説する。なお、筆者らの専門が主として真空蒸着による光学薄膜であるため、その分野中心になることをお許しいただきたい。

#### 2. プラスチック基板用薄膜材料

PMMA (ポリメチルメタクリレート)、ジェチレングリコールビスアリルカーボネート、PC (ポリカーボ) 等

に代表されるプラスチック上の反射防止膜は基板加熱ができないため基板との付着力が弱く、また成膜もプラスチックから放出される水分、蒸発源からの輻射熱による基板変形などの問題があり、難しい分野の一つであった。実際にはプラスチックの種類により基板と材料の相性があるので使用される材料はいくつかに分かれている。

PMMA での最大の問題は真空排気および輻射熱をうけることによる PMMA からの水分放出であり、次に電子銃からの反射電子による基板の損傷である。そのため、蒸発させる材料を加熱する場合に蒸発源からの輻射熱が少ない材料が選ばれ、低屈折率材料として  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、高屈折率材料として  $\text{CeO}_2$  が用いられる。最近では輻射熱や反射電子の影響を装置上の工夫によって最小限に抑え、蒸着時に大きなパワーが必要である  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  が高屈折率材料として用いられ始めている。

一方、ジェチレングリコールビスアリルカーボネート、PC を主とする基板は、おもに眼鏡レンズに用いられており、前記の PMMA とは一部異なった薄膜材料が用いられている。これらの眼鏡レンズは耐久性、特にキズや割れに対する要求が厳しいため、反射防止膜の下地層として、有機ケイ素薄膜のスピンコートあるいはディップコート (ハードコート層とも呼ばれる) を設けることが普通となっている<sup>1)</sup>。この有機ケイ素の下地層は、その生成条件、材料組成、取扱いが複雑で、各社のノウハウとなっている。しかし、基本的なコート液は大手メーカーの材料を用いて各社で改良しているようである。これらの反射防止膜用材料はジェチレングリコールビスアリ

ルカーボネートの場合、基板屈折率が 1.50 程度と低くまた製品価格も低いため SiO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> を用いて構成されている。しかし、ここ数年の傾向として、ウレタン系などの高屈折率基板材料 (1.56~1.66) の利用が増加しており、また反射防止膜の要求も、最大反射率 0.5% 以下 ( $\lambda=520\text{ nm}$ ) となっているため、SiO<sub>2</sub> と ZrO<sub>2</sub> のみではその要求を満たせなくなりつつある。これらの基板は耐熱性が良いため、高屈折率層として Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>+ZrO<sub>2</sub> 膜が用いられ始めており、それらを使用した製品も市場でいくつかみられる。TiO<sub>2</sub> 膜は無加熱基板上では硬度が低く、用いることは難しいとされていたが、下地層の改良により十分実用的なレベルにまでなっている。

プラスチック上の薄膜の性質を改良するために、イオンアシストを利用する研究が報告されている。図 1 は PMMA 基板上的 MgF<sub>2</sub> 薄膜に対する Ar<sup>+</sup> および O<sub>2</sub><sup>+</sup> アシストの結果である<sup>2)</sup>。この薄膜はクラックも発生せず非常に良好であると報告されている。ジエチレングリコールビスアリルカーボネートについても図 2 のようにイオンアシストによって耐熱性の向上した SiO<sub>2</sub> 薄膜ができることが知られている<sup>3)</sup>。

プラスチック眼鏡の分野では、その耐水性 (水ヤケやしみ) の改良のため、表面に水をはじく膜 (撥水性薄膜) を設けることが行われている。これは含フッ素有機ケイ素化合物のディップコートによって作成されていたが、生産性の問題から真空中でそれを行う各種の方法、例えば、それら含フッ素有機ケイ素化合物を直接に加熱気化する方法や CVD を利用する方法などが提案されてお

り、いずれが最良の方法であるか模索されている。

### 3. 紫外域用光学薄膜材料

紫外域レーザーの利用が盛んになるに従って、高エネルギーの紫外光を効率よく利用するための反射防止膜やミラーが必要になってきている。しかし、紫外光はエネルギーが高いため光学薄膜にレーザー照射による損傷を起ししやすい。損傷防止のために、前処理として基板表面の超音波洗浄をはじめ、イオンビームエッチングなどが重要であり<sup>4)</sup>、また光学薄膜材料を使用波長に合わせることで選ぶことがより損傷を少なくするポイントである。

#### 3.1 400~300 nm 用材料

表 1 に主な物質の吸収端を示す<sup>5)</sup>。この波長域での使用可能な物質は低屈折率層として SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, 高屈折率層は ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等である。最近の研究例として上記波長でのミラーについて高屈折率物質として、ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>+Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用した例が報告されている<sup>6)</sup>。

#### 3.2 300~190 nm 用材料

KrF (248 nm), ArF (193 nm) などのレーザーに対する反射防止膜研究が中心であり、これらの波長における損傷の原因はその損傷の観察<sup>7)</sup> から不純物による吸収および多光子吸収<sup>8)</sup> が重要な役割を演じていることが判明している。したがって、高純度化された材料を用いることはもちろんであるが、バンドギャップの大きい材料を用いて反射防止膜やミラーを構成することが重要となってくる。主として用いられる材料は低屈折率層として SiO<sub>2</sub>, MgF<sub>2</sub>, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, 高屈折率層としては LaF<sub>3</sub>, GdF<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> などである。

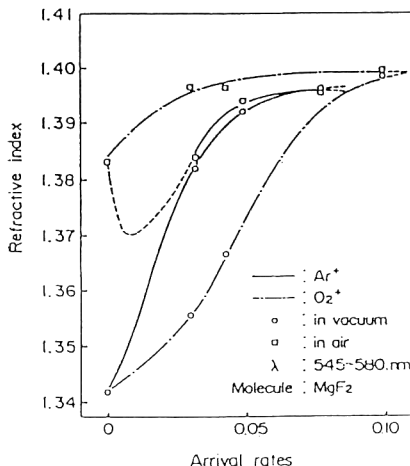


図 1 O<sub>2</sub><sup>+</sup> および Ar<sup>+</sup> アシストした MgF<sub>2</sub> 薄膜の PMMA 基板上的屈折率変化

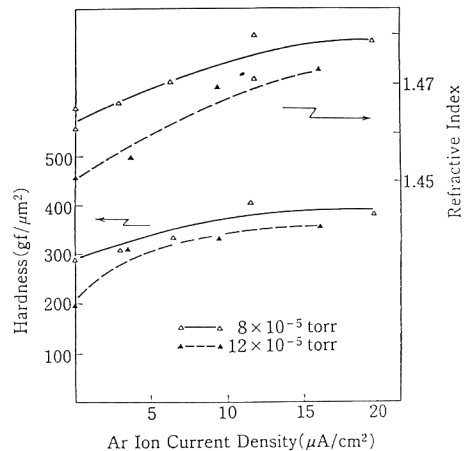


図 2 Ar<sup>+</sup> アシストした薄膜のクラック発生温度

表1 エキシマレーザー用膜材の物理的性質

	膜材	屈折率	吸収端 (nm)	熱伝導率 (J/cm <sup>2</sup> ・s・K)	融点 (°C)	比熱 (cal/K・mol)	ヤング率 (Pa)×10 <sup>10</sup>	熱膨張率 (K <sup>-1</sup> )×10 <sup>-6</sup>
高屈折率材	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.70	190	0.00004	2050	22.96	35.1	5.9
	ZrO <sub>2</sub>	2.21	230	0.016	2700	15.26	21.9	4.2
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.06	210	0.16	2410	27.09	11.0	7.3
	HfO <sub>2</sub>	2.20	215	0.016	2838	14.73	—	3.8
	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.07	205	—	—	—	—	6.6
	ThO <sub>2</sub>	1.85	200	0.17	3350	16.10	23.1	7.24
	MgO	1.82	190	0.30	2800	10.17	23.9	10.5
低屈折率材	SiO <sub>2</sub>	1.42	190	0.012	1710	12.98	7.0	0.5
	MgF <sub>2</sub>	1.41	190	0.15	1266	16.39	16.2	16.0
	LiF	1.39	180	0.14	870	11.12	7.28	37.0
	LaF <sub>3</sub>	1.60	190	0.061	1750	—	—	4.6
	NdF <sub>3</sub>	1.61	—	—	1410	—	—	—
	NaF	1.37	190	0.25	988	11.85	5.78	36.0
	ThF <sub>4</sub>	1.60	180	—	900	26.45	—	-2.5

表2 赤外域薄膜特性のまとめ

物質名 (膜厚 nm)	透明感	H <sub>2</sub> Oによる 吸収	IR領域の吸収	n: 8, 10 μm k: 8, 10 μm	耐湿性 テスト	ケシゴムテスト	テープ テスト
AlF <sub>3</sub> (1480)	非常に明瞭	なし	1% at 8 μm 2% at 9 μm 4% at 10 μm 8% at 11 μm	1.31, 1.30 0.001, 0.04	優秀	Ge, ZnS 優秀	優秀
DyF <sub>3</sub> (2000)	散乱あり	2~12 μmで 非常に強い	4.5~5.5 μmで のみ使用可		良	Ge, ZnS 剥がれ ガラス傷	剥がれ
HfF <sub>4</sub> (1960)	優秀	なし	1% at 10.6 μm 1.5% at 11 μm 3% at 12 μm	1.36, 1.35 0.001, 0.002	優秀	Ge, ZnS 優秀	優秀
IRX (1500)	明瞭	2.8~3.2, 5.6~7.3で 2%~3%	1% at 10.6 μm 2% at 11 μm 3% at 12 μm	1.44, 1.43 0.001, 0.006	硝子優秀 ZnS 優秀	Ge, ガラス傷	優秀
LaF <sub>3</sub> (1600)	Ge: 明瞭	2.8~3.2, 5.6~7.3で 5%~10%	2% at 10.6 μm 3% at 11 μm 4% at 12 μm	1.35, 1.35 0.001, 0.004	優秀	Ge, ガラス傷	優秀
NdF <sub>3</sub> (2000)	優秀	2.8~3.2, 5.6~7.3で 5%~10%	2% at 9 μm 4% at 10 μm 5% at 11 μm		Ge 良	Ge, ZnS 剥がれ ガラス傷	剥がれ
YF <sub>3</sub> (2000)	良好	LaF <sub>3</sub> の1/2	1% at 10 μm 3% at 11 μm 5% at 12 μm	1.37, 1.28 0.001, 0.002	良	傷	良
ZrF <sub>4</sub> (1940)	優秀	なし	1% at 10.6 μm 2% at 11 μm 4% at 12 μm	1.40, 1.37 0.002, 0.010	優秀	ZnS 傷	優秀

#### 4. 赤外域用光学薄膜材料

赤外域での光学薄膜の応用としてはコールドミラーなどの可視・赤外分光を役割とするもの、赤外フィルター

類、Nd:YAGを始めとする各種レーザー用ミラーなどがあり、使用される材料は本質的に類似している。しかし、各層の厚さが大きくなり、膜応力によるクラックや膜はがれを起こしやすくなるので使用環境や薄膜にかか

表 3 各種の成膜法で得た薄膜の屈折率

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>
反応性蒸着 (基板 300°C)	1.46	1.62	1.96	2.10	2.35~2.45
反応性イオンプレーティング (基板 50~100°C)	1.485	1.66	2.18	2.24	2.48~2.55
バルク物質	1.458 熔融石英 1.544 結晶石英	1.755~1.772	2.17~2.20	—	2.605~2.901 ルチル 2.488~2.561 アナターゼ

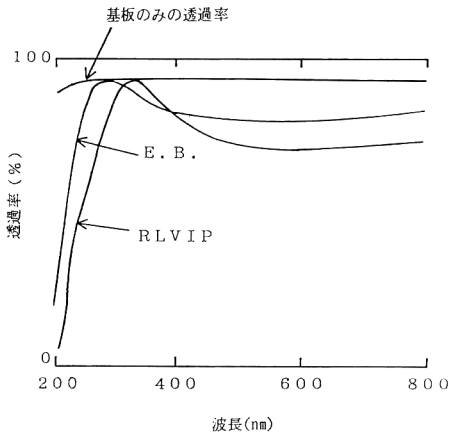


図 3 E. B. および RLVIP 蒸着した ZrO<sub>2</sub> 薄膜の透過率

る熱エネルギーの大小などによって材料は分かれる。

4.1 コールドミラー

基本的にはランプの内壁や反射ミラーに用いられているものであり、厳密な特性は要求されていない。TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> の組合せが主であるが、特に耐熱性を要求されるものは Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> の組合せが利用される<sup>9)</sup>。また、古くから用いられている ZnS/MgF<sub>2</sub> の構成も数多くみられるが、ZnS に TiO<sub>2</sub> や ZrO<sub>2</sub> を添加して膜の耐久性を図った特許<sup>10)</sup>もみられる。

4.2 赤外レーザーミラー

Nd: YAG (λ=1.06 μm) レーザーミラーの場合、上述のコールドミラーと異なり、レーザー損傷への考慮が必要となってくる。出力が小さい場合、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> の構成も用いられるが、TiO<sub>2</sub> 膜は膜自身の結晶粒界による散乱が大きくレーザー損傷の原因となりやすいので、ZrO<sub>2</sub>, HfO<sub>2</sub><sup>11)</sup>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が用いられる。

4.3 赤外フィルター

赤外フィルターを設計・作成する場合、O-H 結合による吸収 (2800~3200 nm, 6000~7400 nm) に注意しなければならない。材料によりこの吸収量は異なる。表 2 の

表 4 電子銃および RLVIP を使用した場合のレーザー損傷しきい値

金属酸化物	蒸着方法	511~578nm 損傷しきい値		
		非損傷 (kW/cm <sup>2</sup> )	損傷 (kW/cm <sup>2</sup> )	EB/RLVIP
TiO <sub>2</sub>	E. B.	1.7	1.9	0.94
	RLVIP	1.8	2.7	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	E. B.	7.3	8.5	2.1
	RLVIP	3.4	4.3	
ZrO <sub>2</sub>	E. B.	14.4	15.0	2.8
	RLVIP	5.2	6.0	
HfO <sub>2</sub>	E. B.	28.3	30.5	4.0
	RLVIP	7.0	9.1	
SiO <sub>2</sub>	E. B.	>46		
	RLVIP	>46		

各種のフッ化物の赤外域の特性から材料面で特に注目されるのが、遠赤外域での低屈折率物質として用いられていた ThF<sub>4</sub> や ThO<sub>2</sub> に代わるものとして YF<sub>3</sub> や HfF<sub>4</sub>, ZrF<sub>4</sub> などが報告されている点である<sup>12)</sup>。従来 Th は放射性元素であるため国内ではほとんど用いられていなかった。

5. 新しい成膜方法と材料

5.1 プラズマを利用した成膜

真空蒸着以外に成膜方法としてあげられるものは各種あるが、この中で特に注目されているのはプラズマを用いた技術である。Reactive low voltage ion plating (RLVIP と略される) と呼ばれる方法はプラズマガンから引出した低電圧大電流のプラズマを蒸着物質に当て、そのエネルギー (場合によっては電子銃を併用する) によって物質を蒸発させ、プラズマ中のイオンと反応させて基板上に薄膜を形成するものであり、すでに数多くの文献が発表されている<sup>13-16)</sup>。この蒸発源の性質上、蒸着物質には導電性があることが要求され、例えば TiO<sub>2</sub> 膜の成膜には Ti, TiO や Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub><sup>17)</sup>, ZrO<sub>2</sub> 膜には Zr や ZrO が蒸発物質として使用される。それらは緻密な膜と表 3 のような高い屈折率、また H<sub>2</sub>O の膜への浸透が

表5 イオンビームスパッタ MgF<sub>2</sub> 薄膜と CaF<sub>2</sub> 薄膜

膜種	導入ガス種	ビーム電圧 V	蒸着レート A/min	物理的膜厚 nm	屈折率 633 nm	不均質 633 nm	吸収係数 × 10 <sup>-4</sup>	圧縮応力 kpsi	表面粗さ A rms
MgF <sub>2</sub>	—	600	21	469	1.40	—	1	36	4
	—	800	28	321	1.42	—	6	33	3
	—	1000	23	383	1.41	0.01	21	45	3
	—	1000	20	3360	1.43	—	35	70	15
	O <sub>2</sub>	600	18	414	1.41	—	1	51	2
	O <sub>2</sub>	800	28	407	1.41	0.01	1	56	4
	O <sub>2</sub>	1000	22	434	1.42	0.01	1	72	2
	O <sub>2</sub>	1000	19	3330	1.43	—	1	60	10
	CF <sub>4</sub>	1000	21	327	1.40	0.01	52	67	4
	CF <sub>4</sub>	1000	27	2550	1.40	-0.02	22	55	15
	N <sub>2</sub>	1000	26	467	1.42	—	6	58	3
—	0	708	262	1.38	—	1	-23	2	
CaF <sub>2</sub>	—	600	22	490	1.46	-0.01	3	126	2
	—	1000	29	430	1.46	—	4	136	4
	O <sub>2</sub>	600	17	274	1.47	-0.01	4	126	15
	O <sub>2</sub>	1000	24	470	1.47	-0.01	2	155	13
	—	0	890	266	1.21	-0.07	2	0	4

なく、波長シフトがみられないなどの特徴をもつ一方、蒸着物質が安定な酸化物ではないため蒸発条件を十分把握しないと図3や表4のような紫外・短波長側の透過率の低下およびレーザー損傷しきい値の低下が生じることも報告されている<sup>18)</sup>。

### 5.2 スパッタリング法

スパッタリング法は真空蒸着と並んで古くから存在する。その膜は緻密で、特に ITO などの透明導電膜では良好な特性が得られており、ITO 成膜の中心をなしている。材料面からは金属ターゲット、酸化物焼結体ターゲットが用いられており、特に焼結体においてはターゲット密度と膜特性（導電率）に相関があり、より高密度のターゲット（バルクの95%）が要求されている。一方、光学薄膜におけるスパッタリング法は、酸化物に対する良好な光学特性と膜質の良さから一部で生産に用いられており、フッ化物についてもイオンビームスパッタを利用した研究が発表されている<sup>19)</sup>。MgF<sub>2</sub> や CaF<sub>2</sub> に対して表5のようなデータが得られているが、一般には成膜レートが低く量産向きではないことなどから光学多層膜にはあまり用いられていない。

### 5.3 イオンアシスト法

イオンアシスト法 (IAD) は 1970 年代から提唱されている方法で、いろいろな改良が加えられている。材料に関する研究は少ないが、図4に示すように CeO<sub>2</sub> 薄膜に対してイオンエネルギーが変化した場合の研究<sup>20)</sup>や、

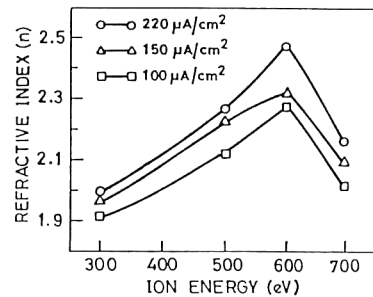


図4 IAD のイオンエネルギーと CeO<sub>2</sub> 薄膜の屈折率

ZrO<sub>2</sub> 薄膜の比較研究<sup>21)</sup>、先にプラスチック用の材料の項で述べたような研究も行われている。

### 5.4 その他の技術

スパッタリングと同様に高品質な膜を得る方法として、レーザーアブレーション法<sup>22,23)</sup>がある。これは装置の外から数 ns 程度のパルスレーザーをターゲットに照射し、気化・蒸発させるもので、ターゲットの組成が膜にそのまま反映されるという特徴をもつ。一般に光学薄膜は任意の屈折率を得ることはできず、必要な場合は共蒸着などの特殊な方法しかないことから、将来性が期待される。

これらの方法のほかに、ゾルゲル法による SiO<sub>2</sub> 膜の例<sup>24)</sup>やプラズマ CVD による反射防止膜成膜例<sup>25)</sup>などがあるが、それらは他の文献にゆずる。

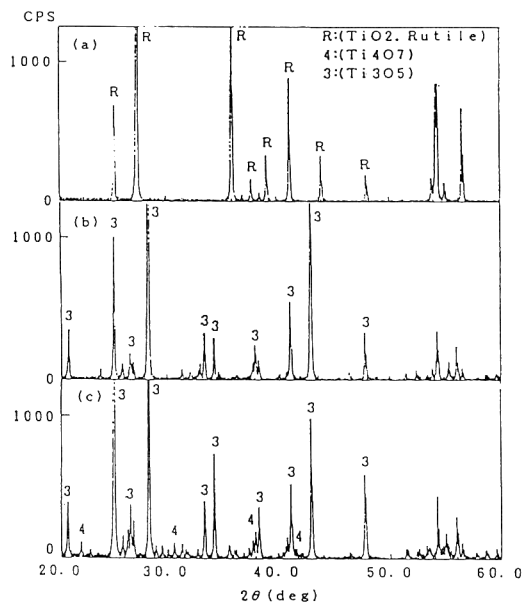


図 5 TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> および蒸着残渣の X線回折パターン

### 6. 従来材料の新たな展開

従来、高屈折材料として用いられてきた蒸着用物質は TiO<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> であった. このうち TiO<sub>2</sub> は蒸着するため真空槽内で溶融させると分解反応を生じて O<sub>2</sub> を発生, 図 5 のように酸素の少ない Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> に変わってゆく<sup>26)</sup>. 酸素の少ない Ti 化合物は融点が低く導電性が増すので, 抵抗加熱や RLVIP でも使用可能である. これらの低級酸化物は蒸着時の光学特性を安定化させることが報告されていて<sup>27)</sup>, さらに TiO<sub>2</sub> を溶融するプロセスタイムを大幅に短縮できるので広く用いられる. しかしあまり酸素の少ない組成, 例えば TiO などを使用すると通常の反応性蒸着では吸収が起きやすい<sup>28)</sup>ので Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の組成のものが利用されており, 特に 80 年代末からは Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub> の溶融品を利用した材料が蒸着用の主流となっている.

Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は真空中で溶融を行うと分解するが, Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 以外の酸化物にはならず, 金属 Ta となって 10<sup>-3</sup>~10<sup>-4</sup> Pa 程度の真空中で平衡となる. そのため, 蒸着用材料としては, あらかじめ平衡となる組成の Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と Ta の混合物の利用が有効である.

このほか, 中間屈折率材料として数種の希土類複合酸化物が提案されているが, 希土類元素の水分に対する安定性について意見が分かれており, 実用化の結論はでない.

### 7. 新しいデバイスと蒸着用材料

最近, 注目され, また生産も飛躍的に伸びている薄膜デバイスに ITO 膜利用の液晶ディスプレイがある. 生産の主力はスパッタリングであり, 先に述べたようなターゲット密度アップが主なテーマとなっている. 一方, 蒸着法は特性ではスパッタリングに劣るものの, 生産のしやすさや, コスト面で一部利用されている.

スパッタリング用のターゲットと蒸着用ペレットにはいくつかの違いがある. 蒸着用の ITO ペレットは一般に SnO<sub>2</sub> 含有量 5 wt% の物が使用されておりスパッタリングターゲットの 10 wt% よりも少ない. また昇華性のため蒸着面に結晶粒の不均一があるとその部分の昇華速度が遅くなり, 針状の突起ができることがある. したがって原材料の粒子をなるべく均一にし, 焼結時も異常な粒成長を起こさないようなバインダーや雰囲気を選択しなければならない. スパッタリング同様, 蒸着中にペレットが割れないようにすることは当然である.

このほか, 最近の ITO 蒸着材料のトピックスとして材料の回収による再利用があげられる. もともと In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は非常に高価なため再処理の必要性がさげられていたが, 最近のリサイクル, 省資源の流れによってその動きは加速されている.

### 8. ま と め

以上, 最近利用されている光学薄膜用材料について真空蒸着法を中心に述べた. 薄膜の材料そのものについて公表データは少ない. このことは必ずしもデータがないことを意味しないが, 各社の生産技術上のノウハウとなっている部分が多い. 今回のこの報告は目新しいことは少ないが, 参考となる文献はなるべくたくさん取り入れたつもりである. 関連となる分野の方々の参考となれば幸いである.

### 文 献

- 1) 公開特許公報: 特開昭 60-29702.
- 2) T. Higaki, S. Kaho and K. Nomura: "Ion assisted deposition of dielectric thin film on plastic substrate," Proc. 12th Symp. on ISIAAT 89 Tokyo (1989) pp. 421-424.
- 3) 相川勝明: "イオンアシスト蒸着法によるシリカ膜の諸特性", 旭硝子研究報告, **39** (1989) 227-234.
- 4) 新技術事業団: "「紫外レーザー用高耐力光学薄膜の製造技術」の開発に成功", 新技術事業団報, No. 584 (1992) 1-5.
- 5) M.L. Scott: "A review of UV coating material properties," NBS Spec. Publ., **688** (1985) 329.
- 6) P. Gu and J. Tang: "Excimer laser reflectors,"

- Proc. SPIE, **1166**, Pola. Consider. for Opt. Syts. II (1989) 533-541.
- 7) 植田憲一: "紫外レーザー用光学素子", 光学, **17** (1988) 628-634.
  - 8) 西岡 一, 河角孝行, 植田憲一, 宅間 宏: "紫外光学薄膜の損傷機構", 電気学会・量子デバイス研究会資料, **OQD-92** (1992) 61-70.
  - 9) 弓削洋二: "光源用新素材の研究動向", 電気・情報関連学会連合大会講演論文集 (1992) pp. 2. 93-2. 96.
  - 10) 公開特許公報: 特開昭 64-8032.
  - 11) I. Y. Milev, S. S. Dimov, D. V. Terziev, J. I. Iordanova, L. B. Todorova and A. B. Gelkova: "Laser-induced damage threshold measurements of optical dielectric coatings at  $\lambda=1.06 \mu\text{m}$ ," J. Appl. Phys., **70** (1991) 4057-4060.
  - 12) S. F. Pellicori and E. Colton: "Fluoride compounds for IR coatings," Thin Solid Films, **209** (1992) 109-115.
  - 13) H. K. Pulker, M. Buhler and R. Hora: "Optical films deposited by a reactive ion plating process," Proc. SPIE, **678**, Opt. Thin Films II: New Developments (1986) 110-114.
  - 14) K. H. Guenther: "Recent advances in reactive low voltage ion plating deposition," Proc. SPIE, **1323**, Opt. Thin Films III: New Developments (1990) 29-38.
  - 15) K. Bange, C. R. Ottermann, O. Anderson, U. Jeschkowski, M. Laube and R. Feile: "Investigations of  $\text{TiO}_2$  films deposited by different techniques," Thin Solid Films, **197** (1991) 279-285.
  - 16) 浦本上進: "最新の直流放電プラズマ技術とその応用", 電気学会プラズマ研究会資料, EP-89., No. 84, 86-88 (1989) 35-43.
  - 17) K. Balasubramanian, X. F. Han and K. H. Guenther: "Comparative study of titanium dioxide thin films produced by electron-beam evaporation and by reactive low-voltage ion plating," Appl. Opt., **32** (1993) 5594-5600.
  - 18) R. Chow, C. J. Stolz, F. Rainer and G. E. Loomis: "Laser-induced damage threshold comparison of reactive low voltage ion plating and e-beam coatings," US. DOE. Rep. UCRL-JC-108716 (1991) p. 14.
  - 19) M. F. Dafoe, B. J. Pond, C. K. Carniglia and T. Raj: "Ion-beam sputtered  $\text{MgF}_2$  and  $\text{CaF}_2$  thin films," Am. Soc. Test Mater., **1099** (1989) 366-376.
  - 20) M. S. Al-Robaee, K. N. Rao and S. Mohan: "Influence of substrate temperature on the properties of oxygen-ion-assisted deposited  $\text{CeO}_2$  films," J. Appl. Phys., **71** (1992) 2380-2386.
  - 21) G. Yang and Z. Pengfei: "Comparison between classical and ion-assisted deposition on  $\text{ZrO}_2$  layer for optical coating," Proc. SPIE, **1168**, Current Dev. in Opt. Eng. and Comput. Opt. (1989) 402-407.
  - 22) 小野守章, 仲田清和, 小菅茂義: " $\text{CO}_2$  レーザー蒸着法によるアルミナ薄膜の作成", 溶接学会論文集, **10** (1992) 525-532.
  - 23) E. Fogarassy, A. Slaoui, C. Fuchs and J. P. Stoquert: "Deposition of  $\text{SiO}_2$  by reactive excimer laser ablation from a  $\text{SiO}$  target," Appl. Surface. Sci., **46** (1990) 195-199.
  - 24) Y. Katayama, E. Ando and T. Kawaguchi: "Characterization of  $\text{SiO}_2$  films on glass substrate by sol-gel and vacuum deposition methods," J. Non-Cryst. Solids, **147** and **148** (1992) 437-441.
  - 25) 松生秀正, 木村和幸, 盛田耕作: "プラズマ CVD による反射防止膜の作成と評価", 愛知県工業技術センター報告, No. 28 (1992) 79-82.
  - 26) S. Ogura and T. Aoki: "Stable starting materials of tantalum pentoxide and titanium dioxide," Proc. SPIE, **1782**, Thin Films for Opt. Syst. (1992) 335-341.
  - 27) H. K. Pulker, G. Paesold and E. Ritter: "Refractive indices of  $\text{TiO}_2$  films produced by reactive evaporation of various titanium-oxygen phases," Appl. Opt., **15** (1976) 2986-2991.
  - 28) K. N. Rao, S. Mohan, M. S. Hegde and T. V. Balasubramanian: "Chemical composition of electron-beam evaporated  $\text{TiO}_2$  films," J. Vac. Sci. Technol. A, **11** (1993) 394-397.