

(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2015-174795

(P2015-174795A)

(43) 公開日 平成27年10月5日(2015.10.5)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>C03C 17/25 (2006.01)</b>	C03C 17/25	A 2K009
<b>G02B 1/11 (2015.01)</b>	G02B 1/10	A 4G059
<b>C03C 17/34 (2006.01)</b>	C03C 17/34	Z

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2014-52323 (P2014-52323)  
 (22) 出願日 平成26年3月14日 (2014.3.14)

(71) 出願人 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100126240  
 弁理士 阿部 琢磨  
 (74) 代理人 100124442  
 弁理士 黒岩 創吾  
 (72) 発明者 大金 政信  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ  
 ノン株式会社内  
 Fターム(参考) 2K009 AA05 AA06 CC03 CC09 CC34  
 DD02 DD06 EE05  
 4G059 AA11 AC04 AC22 EA05 EA18  
 EB05 EB07 GA01 GA02 GA04  
 GA12

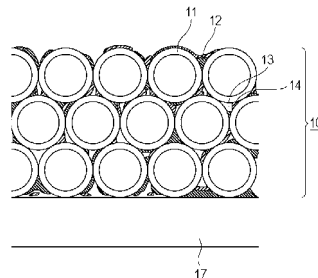
(54) 【発明の名称】 反射防止膜、光学部材及び光学部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低屈折率層内での油成分の拡散抑制効果を有し、低屈折率である層を有する反射防止膜及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 中空微粒子を有する第1の層を有する反射防止膜であり、前記第1の層は、前記中空微粒子と、バインダと、フッ素化合物を有し、前記第1の層は、屈折率が1.22乃至1.30であり、前記第1の層は、前記第1の層の表面とn-ヘキサデカンとの接触角が50°乃至70°であることを特徴とする反射防止膜。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

中空微粒子を有する第 1 の層を有する反射防止膜であり、  
前記第 1 の層は、前記中空微粒子と、バインダと、フッ素化合物を有し、  
前記第 1 の層は、屈折率が 1.22 乃至 1.30 であり、  
前記第 1 の層は、前記第 1 の層の表面と n - ヘキサデカンとの接触角が 50° 乃至 70° である  
ことを特徴とする反射防止膜。

## 【請求項 2】

前記第 1 の層は、前記第 1 の層の表面と水との接触角が 80° 乃至 120° であることを特徴とする請求項 1 に記載の反射防止膜。

10

## 【請求項 3】

前記フッ素化合物は、パーフルオロポリエーテル含有化合物又はテフロン（登録商標）であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の反射防止膜。

## 【請求項 4】

前記反射防止膜は、酸化物を有する第 2 の層を更に有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の反射防止膜。

## 【請求項 5】

前記酸化物は、ケイ素酸化物又は金属酸化物であることを特徴とする請求項 4 に記載の反射防止膜。

20

## 【請求項 6】

前記反射防止膜は、前記第 1 の層と、ケイ素酸化物の層と、金属酸化物の層とを少なくとも有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の反射防止膜。

## 【請求項 7】

基材と、前記基材上に反射防止膜とを有する光学部材であって、  
前記反射防止膜は、中空微粒子を有する第 1 の層を有し、  
前記第 1 の層は、前記中空微粒子と、バインダと、フッ素化合物とを有し、  
前記第 1 の層は、屈折率が 1.22 乃至 1.30 であり、  
前記第 1 の層は、前記第 1 の層の表面と n - ヘキサデカンとの接触角が 50° 乃至 70° である  
ことを特徴とする光学部材。

30

## 【請求項 8】

前記第 1 の層は、前記第 1 の層の表面と水との接触角が 80° 乃至 120° であることを特徴とする請求項 7 に記載の光学部材。

## 【請求項 9】

前記フッ素化合物は、パーフルオロポリエーテル含有化合物又はテフロン（登録商標）であることを特徴とする請求項 7 又は 8 に記載の光学部材。

## 【請求項 10】

前記反射防止膜は、酸化物を有する第 2 の層を更に有することを特徴とする請求項 7 乃至 9 のいずれか一項に記載の光学部材。

40

## 【請求項 11】

前記酸化物は、ケイ素酸化物又は金属酸化物であることを特徴とする請求項 10 に記載の光学部材。

## 【請求項 12】

基材と、前記基材上に反射防止膜を有する光学部材の製造方法であって、  
中空微粒子を分散している第 1 の塗工液を前記基板に塗工する第 1 の塗工工程と、  
前記第 1 の塗工液を乾燥して前記中空微粒子の間に間隙を有する中空微粒子層を形成する第 1 の乾燥工程と、  
バインダ又はバインダを生成するための成分を有する第 2 の塗工液を前記中空微粒子層に塗工する第 2 の塗工工程と、

50

前記第2の塗工液を乾燥して前記中空微粒子の間の前記間隙にバインダが介在している前駆体層を形成する第2の乾燥工程と、

フッ素化合物を有する第3の塗工液を前記前駆体層に塗工する第3の塗工工程と、

前記第3の塗工液を乾燥して前記前駆体層の間隙にフッ素化合物を付与して反射防止膜を形成する形成工程を有する

ことを特徴とする光学部材の製造方法。

【請求項13】

前記第3の塗工液は、前記フッ素化合物の濃度が0.04質量%以上0.1質量%以下であることを特徴とする請求項12記載の光学部材の製造方法。

【請求項14】

前記基材にケイ素酸化物の層又は金属酸化物の層の積層を形成し、前記積層の上に前記第1の層を形成することを特徴とする請求項12又は13に記載の光学部材の製造方法。

【請求項15】

請求項1に記載の反射防止膜が、前記基材の上に形成されることを特徴とする請求項12乃至14のいずれか一項に記載の光学部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、油成分に対する耐汚染性に優れている反射防止膜、光学部材及び光学部材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、光学部材の光入射界面での反射を抑えるために、屈折率の異なる光学膜を数十から数百nmの厚みで単層あるいは複数層を積層した反射防止膜が知られている。これらの反射防止膜を形成するためには、蒸着、スパッタリングの如き真空成膜法やディップコート、スピコート等の如き湿式成膜法が用いられる。

【0003】

反射防止膜の最表層に用いられる材料は、屈折率が低く、透明な材料である。例えば、シリカやフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムの如き無機材料やシリコーン樹脂、非晶質のフッ素樹脂の如き有機材料を用いることが知られている。

【0004】

近年、更に反射率を低く抑えるために、空気の屈折率1.0を利用する低屈折膜を反射防止膜に用いることが知られている。シリカやフッ化マグネシウムの層内に空隙を形成することによって屈折率を下げるのが可能である。例えば、屈折率1.38のフッ化マグネシウムの薄膜内に30%（体積）の空隙を設けることによって屈折率を1.27まで下げることが可能となる。

【0005】

空隙を形成する方法としては、中空シリカ粒子を用い、中空シリカ粒子内に空隙を形成する方法が知られている。このシリカ中空粒子を用いることによって低屈折率の反射防止膜が知られている（特許文献1）。

【0006】

また、微粒子間に空隙を形成した膜を用いる場合には、汚れが微粒子間の空隙に侵入することが知られており、油成分が入り込んだ場合には汚れの除去性が損なわれ反射防止性能が低下してしまうことが知られている（特許文献2）。

【0007】

しかしながら、特許文献2は、反射防止膜は油成分の除去性について考慮されているが、油成分の拡散については考慮されていない。特許文献2では油成分の除去性を上げるためにバインダ塗料に撥油性成分を含有させた塗料を粒子間空隙内に付与している。そのため、最終的な層内にはフッ素成分がバインダ成分内に含まれるため、強い撥油性が発現しないという課題があった。

10

20

30

40

50

## 【0008】

また、特許文献2に記載の反射防止膜は、撥油性を得るためにフッ素の量を多く添加するとバインダ塗料と混合しているため強度が低下するという課題があった。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0009】

【特許文献1】特開2001-233611号公報

【特許文献2】特開2004-258267号公報

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

10

## 【0010】

粒子間隙の間を利用する低屈折率層の場合、油成分が膜内の粒子間の空隙に浸透し、拡散するという課題がある。そのため、汚れ付着時に目視で確認されない汚れ、ゴミの付着から発生する低分子量の油成分が低屈折層内の粒子間を拡散することによって屈折率が低下し、目視で確認できる程度に外観が劣化するという課題を本発明者が見出した。

## 【0011】

本発明の目的は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、低屈折率層内の油成分の拡散を抑制する効果を有する、低屈折率層を有する反射防止膜を提供することにある。

## 【0012】

20

更に、本発明の目的は、上記反射防止膜を有する光学部材を提供することにある。

## 【0013】

更に、本発明の目的は、上記光学部材の製造方法を提供することにある。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0014】

本発明は、中空微粒子を有する第1の層を有する反射防止膜であり、前記第1の層は、前記中空微粒子と、バインダと、フッ素化合物を有し、前記第1の層は、屈折率が1.2乃至1.30であり、前記第1の層は、前記第1の層の表面とn-ヘキサデカンとの接触角が50°乃至70°であることを特徴とする反射防止膜に関する。

## 【0015】

30

また、本発明は、基材と、前記基材上に反射防止膜とを有する光学部材であって、

前記反射防止膜は、中空微粒子を有する第1の層を有し、前記第1の層は、前記中空微粒子と、バインダと、フッ素化合物とを有し、前記第1の層は、屈折率が1.22乃至1.30であり、前記第1の層は、前記第1の層の表面とn-ヘキサデカンとの接触角が50°乃至70°であることを特徴とする光学部材に関する。

## 【0016】

また、本発明は、基材と、前記基材上に反射防止膜を有する光学部材の製造方法であって、中空微粒子を分散している第1の塗工液を前記基板に塗工する第1の塗工工程と、前記第1の塗工液を乾燥して前記中空微粒子の間に間隙を有する中空微粒子層を形成する第1の乾燥工程と、バインダ又はバインダを生成するための成分を有する第2の塗工液を前記中空微粒子層に塗工する第2の塗工工程と、前記第2の塗工液を乾燥して前記中空微粒子の間の前記間隙にバインダが介在している前駆体層を形成する第2の乾燥工程と、フッ素化合物を有する第3の塗工液を前記前駆体層に塗工する第3の塗工工程と、前記第3の塗工液を乾燥して前記前駆体層に前記フッ素化合物を付与して反射防止膜を形成する形成工程とを有することを特徴とする光学部材の製造方法に関する。

40

## 【発明の効果】

## 【0017】

本発明によれば、汚れの拡散を低減できる反射防止膜及び光学部材を提供することが可能である。

## 【図面の簡単な説明】

50

【 0 0 1 8 】

【 図 1 】 本発明の光学部材の一実施形態を示す模式図である。

【 図 2 】 本発明の光学部材の一実施形態を示す模式図である。

【 図 3 】 実施例 1 の反射防止膜の走査型反射電子顕微鏡写真である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 9 】

以下、図面を参照して本発明の実施形態について詳細に説明する。

【 0 0 2 0 】

( 光学部材 )

図 1 は、本発明の光学部材の一実施形態を示す模式図である。

10

本発明の光学部材は、基材 17 と、第 1 の層 10 を有する反射防止膜を有している。反射防止膜の第 1 の層 10 は、中空微粒子 11 と、バインダ 12 と、フッ素化合物 14 とを少なくとも有している。

【 0 0 2 1 】

図 1 において、本発明の光学部材は、基材 17 上に、中空微粒子 11 をバインダ 12 で結合している反射防止膜を有している。反射防止膜の第 1 の層 10 は、中空微粒子 11 と中空微粒子 11 の間にボイド 13 を有している。また、中空微粒子 11 と中空微粒子 11 との間にはフッ素化合物 14 が付与されている。図 2 は、基材 17 と第 1 の層 10 との間に、酸化物層 16 を有している反射防止膜である。酸化物層 16 は、ケイ素酸化物又は金属酸化物を有する層であることが好ましい。また、酸化物層 16 は、高屈折率の層と低屈折率の層が交互に積層していると、低反射になるので好ましい。

20

【 0 0 2 2 】

( 反射防止膜 )

中空微粒子を有する第 1 の層は、中空微粒子が複数積み重なっていても良いが、表面の中空微粒子は、基材の表面に沿って配列していることが好ましい。例えば、基材面に平行に又は並行して、中空微粒子が配列していることが好ましい。基材の表面と平行な面に配列している状態とは、反射防止膜の表面に配列される各中空微粒子の頂点の高さが基材の表面と平行な面に対して中空微粒子の半径以上にずれていない状態である。また、局所的な間隙を除いて基板の表面の方向の中空微粒子と中空微粒子の距離が中空微粒子の半径以下に隣接している状態のことである。

30

【 0 0 2 3 】

基材の表面と平行な面に配列しているかどうかは、基材の表面の法線と平行な方向の反射防止膜の断面を観察することにより判定可能である。例えば、反射電子顕微鏡によって反射防止膜を基材の表面の法線と平行な方向の断面を観察したものを画像処理によって観察する。画像処理方法としては、image PLUS (メディアサイバネティクス社製) などの市販の画像処理を用いることが可能である。

【 0 0 2 4 】

表面の中空微粒子が、基材の表面と平行な面に配列しているということは、基材の表面と平行な面に対して中空微粒子の高さが一定であるということである。そのため、基材の法線方向から反射電子像観察で反射防止膜の表面を観察した場合には中空微粒子の球を確認することができる。表面の中空微粒子が基材の表面と平行な面に配列している状態では、中空微粒子の間の隙間の偏在がないため間隙は小さく均一となり、散乱が抑えられるために好ましい。

40

【 0 0 2 5 】

また、本発明の反射防止膜に配列されている中空微粒子の 2 次元充填度は、0.80 以上 0.88 以下であることが好ましい。ここで、2 次元充填度とは、中空微粒子と面全体の面積比率のことである。この面積比率は反射電子顕微鏡によって反射防止膜を基材の表面の法線と平行な方向の断面を観察したものを画像処理によって測定することができる。画像処理方法としては、image PLUS (メディアサイバネティクス社製) など市販の画像処理を用いることができる。所定の画像領域において、必要であれば適

50

宜コントラスト調整を行い、中空微粒子の測定によって中空微粒子の面積を測定し、所定の画像領域の面積に対する比率を算出し求めることができる。この2次元充填度は中空微粒子の配列状態を示しており、充填度が大きいものほど中空微粒子は配列した状態であり、その結果、中空微粒子間の隙間が小さくなる。中空微粒子が真球であり、最も密に配列した場合の2次元充填度は六方充填配置となり2次元充填度は約0.90となる。

#### 【0026】

このような充填度、すなわち配列性の違いは主に中空微粒子の分散状態によって変化する。中空微粒子が溶媒に均一に分散している場合は、中空微粒子が配列しやすい。配列性が悪化すると中空微粒子間の隙間が大きくなるため、隙間が大きくなる。そのため、2次元充填度0.8未満となると大きな隙間が発生し、可視光において散乱が大きくなるので、0.8以上であることが好ましい。また、中空微粒子は配列性が良いほど好ましいが、2次元充填度が0.88より大きい配列性の反射防止膜を製作するのは困難である。

10

#### 【0027】

中空微粒子11は、内部に空隙(空孔)を有し、空隙(空孔)の外側の周囲にシェル15を有する。空隙(空孔)に含まれる空気(屈折率1.0)によって反射防止膜の屈折率を下げるができる。空孔は単孔、多孔どちらでも良く適宜選択することができる。中空微粒子を構成する材質としては、低屈折率のものが好ましく、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、フッ素の如き無機材料や、シリコンの如き有機樹脂を用いることができる。これらの中で、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ を用いることが好ましく、中空微粒子の製造が容易である $\text{SiO}_2$ を用いることがより好ましい。 $\text{SiO}_2$ の中空微粒子の製造方法としては、例えば、特開2001-233611号公報や、特開2008-139581号公報に記載されている方法で作製することが可能である。中空微粒子により、反射防止膜の屈折率を下げる事が可能となる。

20

#### 【0028】

中空微粒子11の平均粒子径は15nm以上100nm以下、好ましくは15nm以上60nm以下が好ましい。中空微粒子の平均粒子径が15nm未満の場合、コアとなる粒子を安定的に作ることが難しい。また、100nmを超える場合、中空微粒子間の空隙の大きさが大きくなるため、大きなポイドが発生しやすく、また中空微粒子の大きさに伴う散乱が発生するため好ましくない。

#### 【0029】

中空微粒子の平均粒子径とは、平均フェレ径である。平均フェレ径は透過電子顕微鏡像によって観察したものを画像処理によって測定することができる。画像処理方法としては、image PLUS(メディアサイバネティクス社製)など市販の画像処理を用いることができる。所定の画像領域において、必要であれば適宜コントラスト調整を行い、中空微粒子の測定によって各中空微粒子の平均フェレ径を測定し、平均値を算出し求める。

30

#### 【0030】

中空微粒子のシェル15の厚みが平均粒子径の10%以上50%以下、より好ましくは20%以上35%以下が好ましい。シェルの厚みが10%未満であると中空微粒子の強度が不足するため好ましくない。また、50%を超えると中空微粒子の効果が屈折率に顕著には現れないため好ましくない。

40

#### 【0031】

本発明の中空微粒子を有する第1の層に含有される中空微粒子の含有量は、反射防止膜に対して50質量%以上85質量%、より好ましくは75質量%以上85質量%が好ましい。

#### 【0032】

本発明で使用するバインダは、膜の耐摩耗性、密着力、環境信頼性によって適宜選択することが可能であるが、シランアルコキシの加水分解縮合物が好ましい。シランアルコキシの加水分解縮合物の重量平均分子量としては、ポリスチレン換算で1000以上3000以下が好ましい。シランアルコキシの加水分解縮合物の重量平均分子量が1000未満

50

であると硬化後のクラックが入りやすく、また塗料としての安定性が低下する。また、シランアルコキシの加水分解縮合物の重量平均分子量が3000をこえると粘度が上昇するためバインダ内部のポイドが不均一になりやすくなるため大きなポイドが発生しやすくなる。

【0033】

本発明の中空微粒子を有する第1の層のバインダの含有量は、反射防止膜に対して15質量%以上50質量%、より好ましくは15質量%以上25質量%が好ましい。

【0034】

本発明の中空微粒子層のバインダの内部には、複数のポイドが含有されている。バインダの内部にポイドが含有されているとは、バインダ自体が空隙を有している状態であり、中空微粒子11の空孔14とは別に、ポイド13の空隙を有している状態のことである。このように、中空微粒子の空孔とは別にバインダが空隙を有することによって、さらに反射防止膜の屈折率を下げるのが可能となる。

10

【0035】

さらに、本発明においては、ポイド13の空隙を形成する面にフッ素化合物14が形成されていることを特徴とする。中空微粒子の間隙間を利用する中空微粒子を有する第1の層を有する反射防止膜の場合、フッ素化合物を有しない中空微粒子を有する第1の層に油等が付着すると、油等が膜内の中空微粒子間の空隙に毛細管現象と同じように浸透し拡散するという課題がある。そのため、汚れ付着時に目視で確認されない汚れ、ゴミの付着の接触時間が長くなるとゴミに含まれる低分子量の油成分等が低屈折層内の中空微粒子間を拡散することによって屈折率が低下し、目視で確認可能な外観劣化が生じる。ポイド13の空隙を形成する面にフッ素化合物が形成されていると、フッ素化合物の撥油性により低分子量成分の浸透、拡散を抑制することが可能である。

20

【0036】

中空微粒子を有する第1の層は、屈折率が1.22乃至1.30であることが好ましい。

【0037】

中空微粒子を有する第1の層は、中空微粒子を有する第1の層の表面とn-ヘキサデカンとの接触角が50°乃至70°以下であることが好ましく、60°乃至70°以下であることがより好ましい。n-ヘキサデカン接触角とは、n-ヘキサデカン反射防止膜表面に10 $\mu$ l滴下し / 2法で測定した接触角である。n-ヘキサデカン接触角が50°未満の場合は油の拡散抑制効果が低下する。

30

【0038】

中空微粒子を有する第1の層は、第1の層の表面と水との接触角が80°乃至120°であることが好ましく、80°乃至110°であることがより好ましい。

【0039】

また、本発明の反射防止膜の中空微粒子を有する第1の層に含まれるフッ素化合物の中空微粒子を有する第1の層全体に占める屈折率の割合が0.0075以上0.02以下、より好ましくは0.01以上0.02以下であることが好ましい。n-ヘキサデカンとの接触角が50°以上である撥油性を得るためには、空隙を形成する面にフッ素化合物を形成する必要がある。形成されるフッ素化合物の量が少ないと中空微粒子と、バインダの表面との接触角の影響によりn-ヘキサデカンにたいする所定の接触角が得られない。屈折率割合が0.0075未満の場合には接触角が50°未満となるため好ましくない。また、屈折率割合が0.02以上の場合は、n-ヘキサデカンに対する接触角としては十分であるが、屈折率を低下させるため好ましくない。

40

【0040】

本発明において、ポイド13の空隙を形成する面に形成されるフッ素化合物としては、パーフルオロポリエーテル含有化合物、テフロン(登録商標)が好ましい。フッ素化合物はポリマーであるため空隙を形成する面に層として形成されやすく、必要な接触角を得るための膜厚を得やすいため、所望のn-ヘキサデカンに対する接触角を少ない割合で得る

50

ことが可能である。また、フッ素化合物は屈折率が低いため中空微粒子を有する第1の層の全体に対して少ない割合で所望の接触角を得ることができ、屈折率上昇で効果を得ることができるため好ましい。

【0041】

本発明において、バインダには断面面積が $1000\text{ nm}^2$ 未満のボイドおよび断面面積が $1000\text{ nm}^2$ 以上の複数のボイドが含有されていても良い。また、前記バインダに含有されている断面面積が $1000\text{ nm}^2$ 以上のボイドの個数が、バインダの断面面積 $1\text{ }\mu\text{ m}^2$ に対して10個以下であることが好ましい。すなわち、バインダに含有されるボイドの断面面積は、大部分が $1000\text{ nm}^2$ 未満であることが好ましい。

【0042】

バインダの内部のボイドは、中空微粒子を有する第1の層を構成している中空粒子間の隙間の体積より、バインダの体積が少ない状態によって発生する。このようなボイドの発生の有無は、成膜形成するための塗工液に含まれる中空微粒子とバインダの比率によって調整することが可能である。しかしながら、塗工液に含まれるバインダの量が減り、中空微粒子間の隙間の体積が大きくなるにつれて、バインダが局所的に偏在しやすくなるため、ボイドのサイズが不均一になる。一般的な中空微粒子である場合、このような不均一な状態は問題とならないが、中空微粒子で空孔の壁が薄くなってくると、ボイドと中空微粒子の空孔は屈折率の有効媒質近似によってより大きなボイドとして光によって検知されるようになる。そのため、ボイドサイズが不均一になり、断面面積 $1000\text{ nm}^2$ 以上のボイドが発生し、個数が多くなってくると可視光において散乱が大きくなっていくため、10個/ $\mu\text{ m}^2$ 以下であることが好ましい。より好ましくは、断面面積 $1000\text{ nm}^2$ 以上のボイドがないことが好ましい。

【0043】

本発明の中空微粒子を有する第1の層に含有されるボイドの全体の含有量は、中空微粒子を有する第1の層に対して体積%で表すと、5体積%以上25体積%以下、好ましくは10体積%以上20体積%以下が好ましい。

【0044】

本発明の中空微粒子を有する第1の層の膜厚 $d$ は、中空微粒子の平均粒子半径を $a$ とした時、

【0045】

【数1】

$$\frac{2}{5} \cdot 2a + a \cdot n \cdot \sqrt{\frac{8}{3}} \leq d \leq \frac{4}{5} \cdot 2a + a \cdot n \cdot \sqrt{\frac{8}{3}} \quad \dots (式1)$$

( $n$ は正の整数)

【0046】

の範囲であることが好ましい。

【0047】

本発明の中空微粒子を有する第1の層は中空微粒子とバインダを分けて成膜されるが、中空微粒子と溶媒を含んだ第1の塗工液の成膜後は、断面面積 $1000\text{ nm}^2$ 以上のボイドは少ない。しかしながら、バインダと溶媒を含んだ第2の塗工液を中空微粒子が成膜された基材上へ塗工する際に断面面積 $1000\text{ nm}^2$ 以上のボイドが発生する。ボイドが発生するメカニズムは、成膜された中空微粒子が再度バインダを含んだ溶媒中へ移動してボイドが発生したり、バインダの乾燥収縮時等に伴う中空微粒子の凝集によってボイドが発生したりすると考えられる。 $1000\text{ nm}^2$ 以上のボイドが発生することによって散乱が発生する。このボイドの発生は、中空微粒子の充填性を高め、粒子の運動を抑制することによって低減することができることが鋭意検討の結果解った。

【0048】

本発明の中空微粒子を有する第1の層では中空微粒子が六方最密状に配列しており、膜



厚は中空微粒子の充填性と中空微粒子の層数によって制御されると推測される。このとき、六方最密状に充填した場合の1層の厚み、

【0049】

【数2】

$$a \cdot \sqrt{\frac{8}{3}} \dots \text{(式2)}$$

【0050】

の膜厚周期でより充填した状態となる。1層目は中空微粒子が球形であるため光学有効膜厚としては実験的に $3/5a$ 程度となる。そのため、2層目以降の中空微粒子が最も充填した状態の膜厚としては、

【0051】

【数3】

$$\frac{3}{5} \cdot 2a + a \cdot n \cdot \sqrt{\frac{8}{3}} \dots \text{(式3)}$$

(nは正の整数)

【0052】

となり、最も $1000 \text{ nm}^2$ 以上のポイドが発生しにくく、散乱が小さくなる。そのため、(式1)の範囲の膜厚で用いることがより散乱を小さくできるため好ましい。

【0053】

本発明の中空微粒子を有する第1の層の厚さは、 $80 \text{ nm}$ 以上 $200 \text{ nm}$ 以下が好ましい。この範囲で膜厚を設計することによって、単層時、複数層の膜を有した場合においても可視域において反射率を低減できるため好ましい。

【0054】

(光学部材の製造方法)

次に、本発明の光学部材の製造方法について説明する。

【0055】

本発明の光学部材の製造方法は、中空微粒子を分散している第1の塗工液を基材に塗工する第1の塗工工程を有する。次に、基材に塗工された第1の塗工液を乾燥して中空微粒子の間に間隙を有する中空微粒子層を形成する第1の乾燥工程を有する。ここで、基材上に、中空粒子が設けられた層が形成される。次に、バインダ又はバインダを生成するための成分を有する第2の塗工液を中空微粒子層に塗工する第2の塗工工程を有する。塗工された第2の塗工液を乾燥して中空微粒子の間隙にバインダが介在している前駆体層を形成する第2の乾燥工程を有する。さらに、フッ素化合物を有する第3の塗工液を前記前駆体層に塗工する第3の塗工工程と、第3の塗工液を乾燥して前駆体層の間隙にフッ素化合物を付与して中空微粒子を有する第1の層を有する反射防止膜を形成する形成工程を有する。

【0056】

第1の塗工工程では、中空微粒子を分散している第1の塗工液を基材に塗布することにより、中空微粒子のみを成膜することにより、バインダの阻害を受けることなく中空微粒子の配列性を向上させることが可能である。塗工に用いる基材としてはガラス、樹脂などを用いることが可能である。また、その形状は限定されることはなく、平面、曲面、凹面、凸面、フィルム状であっても良い。また、第1の塗工液の塗工方法としては、特に制限はない。

【0057】

10

20

30

40

50

第1の塗工液に用いられる中空微粒子は、表面がメチル基などによって表面修飾されているものがスラリー時に粘度が低くなるため好ましい。そのため、中空シリカ微粒子の場合においては、中空微粒子の壁を形成するための前駆体としてはメチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシランなどのメチル基が修飾された3官能シランを用いることが好ましい。また、前駆体に用いる材料としては上記3官能シランとテトラエトキシシランなどの4官能シランを混合して用いても良く、安定した粒子製造を実現できる組成を選択することが好ましい。

【0058】

第1の塗工液に用いる溶媒としては、中空微粒子と親和性が良好なものを用いることが好ましい。中空微粒子と親和性が低い溶媒を用いた場合には、中空微粒子が凝集してしま 10  
す。第1の塗工液に用いる溶媒として好適なものとしては、沸点が100以上200以下のものを用いることが好ましい。具体的には、1-メトキシ-2-プロパノール、2-エチル-1-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどまたはそれらを用いた混合溶媒を用いることが可能である。

【0059】

第1の塗工液に含まれる中空微粒子の濃度は、所望の膜厚が成膜できる範囲で低いことが望ましい。固形分濃度が高くなると粘度が高くなるため、中空微粒子の配列性が低下し、また分散状態が悪化するため、内部に均一なポイドを形成することが困難となる。そのため、より固形分濃度が低い状態で成膜可能な条件で成膜することが好ましい。

【0060】

中空微粒子層を形成する第1の乾燥工程では、基材に塗工された第1の塗工液を乾燥させる。乾燥は乾燥機、ホットプレート、電気炉などを用いることが可能である。乾燥条件は、基材に影響を与えず且つ中空微粒子内の有機溶媒を蒸発できる程度の温度と時間とする。一般的には300以下の温度を用いることが好ましい。 20

【0061】

第2の塗工工程では、バインダ又はバインダを生成するための成分を有する第2の塗工液を中空微粒子層に塗工する。第2の塗布工程では、中空微粒子の配列性を維持したまま、中空微粒子と中空微粒子の間にバインダを充填することが可能である。このようにして中空微粒子と中空微粒子との間にバインダを介在させて形成された膜は、耐摩耗性を持ち、散乱を抑制することが可能である。第2の塗工液のバインダ濃度としては、成膜された 30  
中空微粒子の膜に対して所望の含有量となる濃度で成膜すれば良く、溶媒、成膜条件によって濃度は適宜選択することが可能である。

【0062】

第2の塗工液に用いる溶媒としては、バインダとの親和性が良好なものを適宜選択することが好ましい。1-メトキシ-2-プロパノール、2-エチル-1-ブタノール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブなどまたはそれらを用いた混合溶媒を用いることが可能である。

【0063】

第2の塗工液の塗工方法は、中空微粒子を成膜した後に再度成膜を行うため、ディップコートのような浸漬式の場合は、基材に付着した中空微粒子の欠落が発生するため好ましく 40  
ない。それ以外は特に限定されることはなく、スピンコート法、スプレーコート法、など液状塗工液の一般的な塗工方法を用いることが可能である。上記した中空微粒子の欠落の観点、またレンズのような曲面を有する基材へ膜厚を均一に成膜できる点から、塗料はスピンコートで成膜することが好ましい。

【0064】

第2の塗工液は、中実の金属酸化物粒子を混合して用いても良い。中実の金属酸化物粒子を用いることによって膜の耐摩耗性を向上することが可能である。その際に用いる粒子としては特に限定されないが、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ などの屈折率の低い粒子を用いることが屈折率の観点から好ましい。金属酸化物粒子の平均粒子径は、10nm以下が好ましい。

。

10

20

30

40

50

## 【0065】

中空微粒子を有する第1の層を形成する第2の乾燥工程では、塗工された第2の塗工液を乾燥して中空微粒子の間隙にバインダが介在している前駆体層を有する第1の層を形成する。乾燥方法は、中空微粒子層を形成する時の乾燥方法と同様の方法で行うことが可能である。

## 【0066】

第3の塗工工程では、フッ素化合物を有する第3の塗工液を前駆体層に塗工する。これにより中空粒子間隙間とバインダにより構成された空隙内にフッ素化合物が侵入し、空隙内面にフッ素化合物を形成することが可能となる。第3の塗工液は、前記フッ素化合物の濃度が0.04質量%以上0.1質量%以下であることが好ましい。

10

## 【0067】

第3の塗工液に用いる溶媒は、フッ素化合物に対する相溶性が低い溶媒を選択した場合、フッ素化合物の持つ本来の撥油性を得られないため、相溶性の高い溶媒を選択することが好ましい。第3の塗工液に用いる溶媒は、ヒドロフロロポリエーテル、ヒドロフルオロエーテル、パーフルオロカーボンなどまたはそれらを用いた混合溶媒を用いることが可能である。

## 【0068】

第3の塗工工程では、バインダとフッ素化合物は混合せずに成膜を行うため、バインダによる膜強度を維持することが可能であり、またフッ素が空隙内の最外面に形成されることから少量のフッ素化合物で所望の撥油性を得ることが可能である。これにより、フッ素化合物による屈折率の上昇を抑制することが可能である、撥油性、低屈折率、膜強度を維持した中空微粒子を有する第1の層を形成することが可能となる。

20

## 【0069】

反射防止膜を形成する工程では、第3の塗工液を乾燥して前駆体層の間隙に介在しているバインダの表面にフッ素化合物を付与して反射防止膜を形成する。

## 【0070】

上記の実施態様では、基材17上に中空微粒子を有する第1の層を設けたが、基材17の上に酸化層を単層又は複数層設ける工程後に、酸化層上に第1の塗工液を塗工しても良い。高屈折率層、中屈折率層としては、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、アルミナ、シリカ、フッ化マグネシウムなど設けることができ、蒸着法、スパッタリングなどによって成膜することが可能である。これらの屈折率層や機能性を有する層は、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法などを用いて形成することが可能である。以下に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例により限定されるものではない。

30

## 【0071】

(実施例1)

実施例1では、以下の方法で本発明の反射防止膜を作製して評価をした。

## 【0072】

(第1の塗工液)

中空シリカ微粒子のスラリーIPA分散液(日揮触媒化成株式会社製 スルーリア1110、平均フェレ径55nm・固形分濃度20.50質量%)6.0gに1-メトキシ-2-プロパノール(関東化学製 鹿特級)28.1gで希釈を行い、中空シリカ微粒子を含有する第1の塗工液(固形分濃度3.60質量%)を調製した。

40

## 【0073】

(第2の塗工液)

シランアルコキシの加水分解縮合物(ハネウエル社製 アキュグラスT-11(111)固形分濃度4.50質量%)6.0gを2-エチル-1-ブタノール(東京化成工業株式会社製 等級EP)39.1g(固形分濃度0.69質量%)で希釈を行い、バインダを含有する第2の塗工液を調製した。

50

## 【0074】

(第3の塗工液)

パーフルオロポリエーテル含有化合物(株式会社ハーベス製 デュラサーフDS-1101S135 固形分濃度0.10質量%) 1.0gをフッ素溶媒(株式会社ハーベス製 DS-S135) 2.0gで希釈を行い、フッ素化合物を含有する第3の塗工液を調製した。

## 【0075】

前記カッコ内の固形分濃度の数値は、調製した塗料溶液の濃度を表す。

## 【0076】

(成膜)

直径( )39mm厚さ2mmのガラス基材LAH55上に、中空シリカ微粒子と分散媒による第1の塗工液を0.2ml滴下し、スピンコーターを用いて3000rpmで30秒間の条件によって成膜を行った。第1の塗工液が成膜された基材に第2の塗工液を0.2ml滴下し、スピンコーターを用いて2000rpmで30秒間の条件によって成膜を行った。さらに、フッ素化合物を形成するために必要な成分を含有する第3の塗工液を0.2ml滴下し、スピンコーターを用いて3000rpmで10秒間の条件によって成膜を行った。その後、成膜を行った基材を温度150 で、2時間焼成を行い、膜を形成し、基材上に反射防止膜を有する光学部材を得た。

## 【0077】

(評価)

実施例1の光学部材をレンズ反射率測定機(オリンパス株式会社製 USPM-RU)を用いて波長400nmから700nmの反射率を測定し、基材LAH-55の屈折率と最小反射率となる波長より屈折率を求めた。初期の屈折率は実施例1では1.25であった。

## 【0078】

次に、コットン布(旭化成ケミカルズ社製 クリント)で300g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、20回往復させた後、同様に屈折率の測定を行った結果、屈折率に変動はなく、傷も観察されなかった。

## 【0079】

n-ヘキサデカンを用いて油接触角を測定した。接触角 / 2法を用いて接触角を求めた。接触角は、61°であった。また、水の接触を同様に測定した結果、106°であった。

## 【0080】

また、拡散性の評価として先端径が0.1mmのプラスチック繊維に人間の皮脂を付着させ反射防止膜表面に付着させた。付着した皮脂の径は157μmであった。皮脂付着後2時間経過後の皮脂の径を測定した結果163μmであった。後述の比較例1と比較して皮脂により変色が抑制されていることが確認された。

## 【0081】

実施例1の光学部材を走査型反射電子顕微鏡写真で観察した結果を図3に示す。走査型反射電子顕微鏡の観察では、反射防止膜の表面にフッ素化合物の層は確認されなかった。

## 【0082】

(実施例2)

実施例2では、フッ素化合物を含有する第3の塗工液の濃度を変更する以外は、実施例1と同様に行った。

## 【0083】

(第3の塗工液)

パーフルオロポリエーテル含有化合物(株式会社ハーベス製 デュラサーフDS-1101S135 固形分濃度0.10質量%) 1.0gをフッ素溶媒2.5gで希釈して、フッ素化合物を有する第3の塗工液を調製した。前記カッコ内の固形分濃度の数値は、調製した各塗料溶液の濃度を表す。

10

20

30

40

50

## 【0084】

(評価)

実施例1と同様に評価したところ、初期の屈折率は実施例2の光学部材では1.247であった。

## 【0085】

次に、コットン布(旭化成ケミカルズ社製 クリント)で300g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、20回往復させた後、同様に屈折率の測定を行った結果、屈折率に変動はなく、また傷も観察されなかった。

## 【0086】

n-ヘキサデカンを用いて油接触角を測定した。接触角 / 2法を用いて接触角を求めた。接触角は52.5°であった。また、水の接触を同様に測定した結果、103°であった。

10

## 【0087】

また、拡散性の評価として先端径が0.1mmのプラスチック繊維に人間の皮脂を付着させ反射防止膜表面に付着させた。実施例2で付着した皮脂の径は209μmであった。皮脂付着後2時間経過後の皮脂の径を測定した結果263μmであった。

## 【0088】

(実施例3)

実施例3では、フッ素化合物を含有する第3の塗工液の濃度を変更する以外は、実施例1と同様に光学部材を作製して評価を行った。

20

## 【0089】

(第3の塗工液)

パーフルオロポリエーテル含有化合物(株式会社ハーベス製 デュラサーフDS-1101S135固形分濃度0.1質量%)1.0gをフッ素溶媒で希釈せずに、フッ素化合物を含有する第3の塗工液として用いた。前記カッコ内の固形分濃度の数値は、調製した各塗料溶液の濃度を表す。

## 【0090】

(評価)

実施例1と同様に評価したところ、実施例3の光学部材の初期の屈折率は、1.259であった。

30

## 【0091】

コットン布(旭化成ケミカルズ社製 クリント)で300g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、20回往復させた後、同様に屈折率の測定を行った結果、屈折率に変動はなく、傷も観察されなかった。

## 【0092】

n-ヘキサデカンを用いて油接触角を測定した。接触角は、68.7°であった。また、水の接触を同様に測定した結果、108°であった。

## 【0093】

また、拡散性の評価として先端径が0.1mmのプラスチック繊維に人間の皮脂を付着させ反射防止膜表面に付着させた。実施例3で付着した皮脂の径は173μmであった。皮脂付着後2時間経過後の皮脂の径を測定した結果181μmであった。

40

## 【0094】

(実施例4)

実施例4は、フッ素化合物の溶媒を変更して変えた第3の塗工液を用いた以外は、実施例1と同様に光学部材を作製して評価を行った。

## 【0095】

(第3の塗工液)

パーフルオロポリエーテル含有化合物(株式会社ハーベス製 デュラサーフDS-1101TH固形分濃度0.04質量%)1.0gをフッ素溶媒(株式会社ハーベス製 DS-TH)2.5gで希釈を行い、フッ素塗料を調製した。

50

## 【0096】

(評価)

実施例1と同様に評価したところ、実施例4の光学部材の初期の屈折率は、1.25であった。

## 【0097】

次に、コットン布(旭化成ケミカルズ社製 クリント)で300g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、20回往復させた後、同様に屈折率の測定を行った結果、屈折率に変動はなく、傷も観察されなかった。

## 【0098】

n-ヘキサデカンを用いて油接触角を測定した。接触角 / 2法を用いて接触角を求めた。接触角は、53.9°であった。また、水の接触を同様に測定した結果、83.3°であった。

10

## 【0099】

また、拡散性の評価として先端径が0.1mmのプラスチック繊維に人間の皮脂を付着させ反射防止膜表面に付着させた。付着した皮脂の径は206μmであった。皮脂付着後2時間経過後の皮脂の径を測定した結果327μmであった。

## 【0100】

(比較例1)

比較例1では、フッ素化合物を含有する第3の塗工液を塗工しない以外は実施例1と同様に光学部材を作製して評価した。

20

## 【0101】

(評価)

実施例1と同様に評価したところ、比較例1の光学部材の初期の屈折率は、1.25であった。

## 【0102】

次に、コットン布(旭化成ケミカルズ社製 クリント)で300g/cm<sup>2</sup>の荷重をかけ、20回往復させた後、同様に屈折率の測定を行った結果、屈折率に変動はなく、傷も観察されなかった。

## 【0103】

n-ヘキサデカンを用いて油接触角を測定した。接触角は、12°であった。また、水の接触を同様に測定した結果、93°であった。

30

## 【0104】

また、拡散性の評価として先端径が0.1mmのプラスチック繊維に人間の皮脂を付着させ反射防止膜表面に付着させた。付着した皮脂の径は187μmであった。皮脂付着後2時間経過後の皮脂により変色した径を測定した結果832μmであった。この際、皮脂の変色部は膜面に皮脂は見られず、膜自体が変色していることが確認された。

## 【0105】

(比較例2)

比較例2では、フッ素化合物を含有する第3の塗工液の濃度を変更する以外は、実施例1と同様に光学部材を作製して評価を行った。

40

## 【0106】

(第3の塗工液)

パーフルオロポリエーテル含有化合物(株式会社ハーベス製 デュラサーフDS-1101S135固形分濃度0.1質量%)1.0gをフッ素溶媒(株式会社ハーベス製 DS-S135)5.0gで希釈を行い、第3の塗工液を調製した。前記カッコ内の固形分濃度の数値は、調製した各塗料溶液の濃度を表す。

## 【0107】

(評価)

実施例1と同様に評価したところ、比較例2の光学部材の初期の屈折率は1.243であった。

50

## 【0108】

次に、コットン布（旭化成ケミカルズ社製 クリント）で $300\text{ g/cm}^2$ の荷重をかけ、20回往復させた後、同様に屈折率の測定を行った結果、どの実験例においても屈折率に変動はなく、傷も観察されなかった。

## 【0109】

n - ヘキサデカンを用いて油接触角を測定した。接触角は $31.8^\circ$ であった。また、水の接触を同様に測定した結果、 $101^\circ$ であった。

## 【0110】

また、拡散性の評価として先端径が $0.1\text{ mm}$ のプラスチック繊維に人間の皮脂を付着させ反射防止膜表面に付着させた。付着した皮脂の径は $179\text{ }\mu\text{m}$ であった。皮脂付着後2時間経過後の皮脂の径を測定した結果 $1199\text{ }\mu\text{m}$ であった。

10

## 【0111】

（実施例及び比較例の評価）

実施例1乃至4と比較例1とを対比すると、中空微粒子層に後からフッ素化合物を含有する第3の塗工液を塗工することにより、皮脂による変色が抑制されていることが確認された。

## 【0112】

また、実施例1乃至4と比較例2とを対比すると、フッ素化合物を有する第3の塗工液のフッ素化合物の濃度が低い比較例2では、皮脂による変色が抑制されていないことが確認された。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0113】

本発明の反射防止膜は、光の入出射面での界面反射光量を抑制する機能を有する光学素子、例えばカメラやビデオカメラをはじめとする撮像機器、もしくは液晶プロジェクターや電子写真機器の光走査装置をはじめとする投影機器に利用することが可能である。

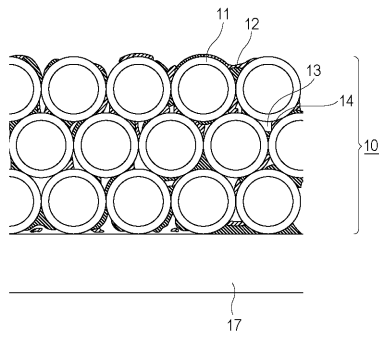
## 【符号の説明】

## 【0114】

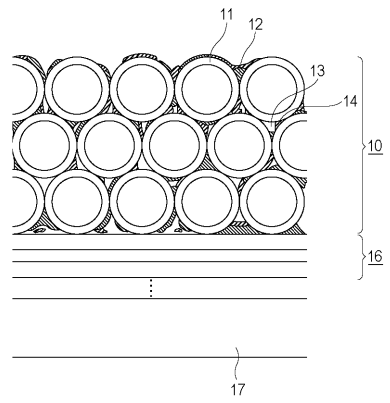
- 11 中空微粒子
- 12 バインダ
- 13 ボイド
- 14 フッ素化合物
- 16 酸化物層
- 17 基材

30

【 図 1 】



【 図 2 】





【 図 3 】

