

(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2017-167271

(P2017-167271A)

(43) 公開日 平成29年9月21日 (2017.9.21)

(51) Int. Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G 0 2 B 1/111 (2015.01)	G 0 2 B 1/111	2 K 0 0 9
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00	1 0 1

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号 特願2016-51150 (P2016-51150)
 (22) 出願日 平成28年3月15日 (2016.3.15)

(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 横野 憲治
 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
 (72) 発明者 中山 寛晴
 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 AA02 BB02 CC03 CC06 CC09
 CC42 DD02 DD06
 最終頁に続く

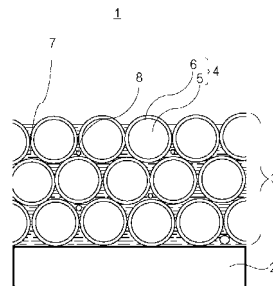
(54) 【発明の名称】 光学部材及び光学部材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明によれば、強度が高く屈折率分布が均一で散乱が少ない反射防止膜を有する光学部材および光学部材の製造方法を提供する。

【解決手段】 基材上に、粒子と分散媒を含有し分散液を塗工する工程と、前記分散液を塗工する工程の後に、バインダーを形成する成分を含有する溶液を塗工して、先に塗工された分散液に含まれる粒子の間に前記溶液を浸透させて前記粒子間にバインダーが充填された単一の層を形成する工程と、前記層を乾燥させて反射防止膜を作製する工程と、を有し、前記溶液は、平均粒子径が8 nm以上60 nm以下のシランアルコキシ縮合物を含有し、前記溶液は、水の溶解度が10重量%以下の溶媒を70質量%以上含むことを特徴とする光学部材の製造方法。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】**【請求項 1】**

基材上に、粒子と分散媒を含有し分散液を塗工する工程と、
前記分散液を塗工する工程の後に、バインダーを形成する成分を含有する溶液を塗工して、先に塗工された分散液に含まれる粒子の間に前記溶液を浸透させて前記粒子間にバインダーが充填された単一の層を形成する工程と、
前記層を乾燥させて反射防止膜を作製する工程と、を有し、
前記溶液は、平均粒子径が 8 nm 以上 60 nm 以下のシランアルコキシ縮合物を含有し、
前記溶液は、水の溶解度が 10 重量%以下の溶媒を 70 質量%以上含むことを特徴とする光学部材の製造方法。

10

【請求項 2】

前記溶媒は、4 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノール、2 - エチル - 1 - ブタノールの群からなるいずれかの溶媒を 1 種又は 2 種以上有していることを特徴とする請求項 1 に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 3】

前記溶媒は、4 - メチル - 2 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 1 - ブタノールの群からなるいずれかの溶媒を 1 種又は 2 種以上有していることを特徴とする請求項 1 に記載の光学部材の製造方法。

20

【請求項 4】

前記分散液および前記溶液は、スピンコート法で塗工され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光学部材の製造方法。

【請求項 5】

前記粒子は、中空粒子であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 6】

前記粒子は、シリカを含む中空粒子であることを特徴とする請求項 5 に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 7】

前記反射防止膜は、前記基材表面の法線を含む断面において、前記反射防止膜の基材と反対側から前記粒子の平均粒子径に相当する深さにおける表面の二次元空隙率が 11% 以上 15% 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の光学部材の製造方法。

30

【請求項 8】

前記分散液を塗工する工程は、前記基材の上の酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化 tantalum、酸化ニオブ、酸化ハフニウム、アルミナ、シリカ、またはフッ化マグネシウムからなる群からなる層を 1 又は複数有する層の上に、前記分散液を塗工することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 9】

基材上に粒子とバインダーを含有する反射防止膜を有する光学部材であって、
前記基材表面の法線を含む断面において、前記反射防止膜の基材と反対側から前記粒子の平均粒子径に相当する深さにおける表面の二次元空隙率が 11% 以上 15% 以下であることを特徴とする光学部材。

40

【請求項 10】

前記粒子は、中空粒子であることを特徴とする請求項 9 に記載の光学部材。

【請求項 11】

前記粒子は、中空シリカ粒子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】

前記中空粒子のシェルの厚みは、前記中空粒子の平均粒径の 10% 以上 50% 以下であ

50

ることを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 13】

前記反射防止膜の厚さは、80 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 9 乃至 12 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 14】

前記粒子の平均粒子径が 15 nm 以上 100 nm 以下であることを特徴とする請求項 9 乃至 13 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 15】

前記基材と前記反射防止膜の間に、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、またはフッ化マグネシウムからなる群からなる層を 1 又は複数有することを特徴とする請求項 9 乃至 14 のいずれか 1 項に記載の光学部材。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒子を含有した反射防止膜を有する光学部材、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を形成することが知られている。これら反射防止膜を形成するためには、蒸着、スパッタリング等の真空成膜法やディップコート、スピコート等の湿式成膜法が用いられる。

20

【0003】

反射防止膜の最表層に用いられる材料には屈折率が低く、透明な材料である、シリカやフッ化マグネシウム、フッ化カルシウムなどの無機材料やシリコン樹脂や非晶質のフッ素樹脂などの有機材料を用いることが知られている。

【0004】

特許文献 1 は、基材上に粒子と分散媒を含む分散液を塗工して粒子だけを密に並べた後に、バインダー成分を含む溶液を粒子間に充填させた反射防止膜の製造方法を開示している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2013 - 41275 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献 1 の製造方法で製造された反射防止膜は、分散液の蒸発速度が遅い基板側では粒子が密に配列されている。しなしながら、分散液の蒸発速度が速い基材と反対側では、分散液の蒸発過程で粒子が自由に動くことができず粒子が密に配列されず散乱が生じてしまうという課題があった。

40

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の光学部材の製造方法は、基材上に、粒子と分散媒を含有し分散液を塗工する工程と、前記分散液を塗工する工程の後に、バインダーを形成する成分を含有する溶液を塗工して、先に塗工された分散液に含まれる粒子の間に前記溶液を浸透させて前記粒子間にバインダーが充填された単一の層を形成する工程と、前記層を乾燥させて反射防止膜を作製する工程と、を有し、前記溶液は、平均粒子径が 8 nm 以上 60 nm 以下のシランアルコキシ縮合物を含有し、前記溶液は、水の溶解度が 10 重量% 以下の溶媒を 70 質量% 以

50

上含むことを特徴とする。

【0008】

本発明の光学部材は、基材上に粒子とバインダーを含有する反射防止膜を有する光学部材であって、前記基材表面の法線を含む断面において、前記反射防止膜の基材と反対側から前記粒子の平均粒子径に相当する深さにおける表面の二次元空隙率が11%以上15%以下であることを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、強度が高く屈折率分布が均一で散乱が少ない反射防止膜を有する光学部材および光学部材の製造方法を提供する。

10

【図面の簡単な説明】

【0010】

【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】表面の二次元空隙率を説明する図である。

【図3】実施例1の光学部材の走査型透過電子顕微鏡写真である。

【図4】比較例1の光学部材の走査型透過電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0012】

20

[光学部材]

本発明の光学部材は、基材上に粒子とバインダーを含有する反射防止膜を有する光学部材に関する。本発明の光学部材は、基材表面の法線を含む断面において、前記反射防止膜の基材と反対側から前記粒子の平均粒子径に相当する深さにおける表面の二次元空隙率が11%以上15%以下であることを特徴とする。

【0013】

本発明の光学部材は、光学フィルム、レンズ、プリズム等に用いることができる。

【0014】

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。図1において、光学部材1は、基材2上に反射防止膜3が形成されている。反射防止膜3は、基材2表面に対して平行方向に整列された粒子4が複数段積み重なって形成された層を有している。粒子4は、中空粒子でも中実粒子でも良い。図1では、粒子4が中空粒子の場合を示している。中空粒子4は、内部に空孔5を有し、空孔5の外側にシェル6を有している。反射防止膜3は、粒子4と粒子4の間にバインダー7が充填されており、粒子4はバインダー7で結合されており、バインダー7には複数の空隙(ポイド)8が形成されている。

30

【0015】

(基材)

基材2としては、プラスチックやガラスや樹脂などを用いることができる。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。

【0016】

40

(反射防止膜)

反射防止膜3は、基材2表面に対して平行方向に整列された粒子4が複数段積み重なって形成された層を有することが好ましく、粒子4と粒子4の間にバインダー7が充填されている。

【0017】

基材表面に対して平行方向に整列された粒子が複数段積み重なって形成された層の厚さは、80nm以上200nm以下が好ましい。層の厚さが80nm未満の場合や200nmを超える場合は、反射率が大きくなる。

【0018】

本発明の反射防止膜3では、従来の反射防止膜と比較して、基材と反対側の粒子4が密

50

に配列されている。反射防止膜 3 の表面の粒子 4 の配列性は、表面の二次元空隙率で表わすことができる。本発明の反射防止膜 3 は、基材 2 表面の法線を含む断面において、基材と反対側から粒子 4 の平均粒子径に相当する深さにおける表面の二次元空隙率が 11% 以上 15% 以下である。

【0019】

一般的には表面の配列性は原子間力顕微鏡 (Atomic Force Microscope; AFM) を用いた表面粗さで評価することも可能である。しかし、探針 (カンチレバー) の入り込めない粒子の裏側部分のポイドまで含めた配列性を評価することはできない。そこで、基材と反対側表面の粒子 4 の配列性は、反射電子顕微鏡によって膜を基材表面の法線を含む平面の断面を観察したものを画像処理によって測定する。画像処理方法としては、image J、image-Pro PLUS (Media Cybernetics 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、粒子測定によって粒子の面積を測定し、所定の画像領域の面積に対する空隙の比率を算出することができる。

10

【0020】

表面の二次元空隙率は、を算出する領域の幅は走査型透過電子顕微鏡の解像度にも依るが、500nm 程度の以上 3 μ m 以下が好ましい。特に 500nm 以下であると反射防止膜 3 の部分的な状態を観察することになり、光学部材としての評価に適さない。幅を 3 μ m 以上とすると表面状態を捉えづらい。

【0021】

表面の二次元空隙率の算出方法の詳細としては、図 2 に示すように、走査型透過電子顕微鏡の断面観察画像の所定の画像領域において、二値化を行い、粒子が中空粒子の場合は中空部分を画像処理によって穴埋めし、粒子が占める部分を抽出する。次に解析する画像領域の面積は反射防止膜の外気側から平均粒子径に相当する深さ d と、500nm 以上 3 μ m 以下の任意の幅の空隙が占める部分の面積を算出することで表面の二次元空隙率を求めることができる。

20

【0022】

粒子が隣り合って並ぶ理想的な配列における表面の二次元空隙率は 10.75% となる。本発明の反射防止膜 3 は、表面の二次元空隙率が 11% 以上 15% 以下と、基材と反対側の粒子 4 も密に配列されている。

30

【0023】

(粒子)

粒子 4 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。中空の粒子 4 を用いた場合に、平均粒子径が 15nm 未満だとコアとなる粒子を安定的に作ることが難しい。また 100nm を超えると、粒子 4 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、また粒子の大きさに伴う散乱が発生するため好ましくない。

【0024】

ここで粒子 4 の平均粒子径とは、平均フェレ径である。この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-Pro 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、粒子測定によって各粒子の平均フェレ径を測定し、平均値を算出し求めることができる。

40

【0025】

粒子 4 は、二酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、フッ素、シリコンなどの金属酸化物または有機樹脂の粒子を用いることができる。また、粒子 4 は、二酸化ケイ素、フッ化マグネシウム MgF_2 、フッ素、シリコンなどの有機樹脂の中実粒子であってもよい。

【0026】

また、粒子 4 は、内部に空孔 5 を有し、空孔 5 の外側の周囲にシェル 6 を有する中空粒

50

子であることが好ましい。空孔 5 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 5 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、 SiO_2 、 MgF_2 、フッ素、シリコンなどの有機樹脂が挙げられるが、粒子の製造が容易である中空シリカ粒子がより好ましい。 SiO_2 の中空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 等に記載されている方法で作製することが可能である。中空粒子により、基材表面に対して平行方向に整列された粒子が複数段積み重なって形成された層の屈折率を下げる事が可能となる。粒子 4 が、中空粒子の場合は、より本発明の効果を発現するため好ましいが、中空粒子のシェル 6 の厚みは、平均粒子径の 10% 以上 50% 以下、好ましくは 20% 以上 35% 以下が好ましい。シェル 6 の厚みが 10% 未満であると粒子の強度が低下する。また 50% を超えると屈折率の低減効果が小さくなる。

10

【0027】

本発明の反射防止膜に対する粒子 4 の含有量は、50 質量% 以上 85 質量% 以下が好ましく、75 質量% 以上 85 質量% 以下がより好ましい。

【0028】

（バインダー）

バインダー 7 は、動的光散乱法で測定した平均粒子径が 8 nm から 60 nm のシランアルコキシ加水分解縮合物であることが好ましい。また、平均粒子径が 8 nm から 45 nm のシランアルコキシ加水分解縮合物であることがより好ましい。

20

【0029】

バインダー 7 の内部には、複数の空隙（ポイド）8 が含有されている。バインダー 7 の内部にポイド 8 が含有されているとは、バインダー 7 自体が空隙を有している状態であり、中空粒子 4 の空孔 5 とは別に、空隙（ポイド）8 を有している状態のことである。このように中空粒子の空孔とは別にバインダー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事が可能となる。

【0030】

基材 2 の表面に対して平行方向に整列された粒子が複数段積み重なって形成された層のバインダー 7 に含有される空隙（ポイド）8 の全体の含有量は、5 体積% 以上 25 体積% 以下が好ましく、10 体積% 以上 20 体積% 以下がより好ましい。ここで体積% とは、層全体の体積に対する空隙（ポイド）全体の体積の割合（体積比）である。

30

【0031】

（他の層）

反射防止膜 3 と基材 2 との間に、反射防止膜 3 より屈折率が高い高屈折率層、及び反射防止膜 3 と高屈折率層との間の屈折率を有する中屈折率層などを 1 層あるいは複数有していてもよい。高屈折率層としては、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ハフニウムを用いることができる。中屈折率層としては、アルミナ、シリカ、フッ化マグネシウムなどを用いることができる。これらの材料を、蒸着法、スパッタリングなどによって、基材上に堆積させて成膜することが可能である。

40

【0032】

また反射防止膜 3 の上に、撥水、撥油などの機能性を有する層を単層、あるいは複数層形成しても良い。例えば、フッ素を含有した塗料や、シリコン塗料などが挙げられる。

【0033】

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できる。

【0034】

〔光学部材の製造方法〕

次に、本発明に係る光学部材の製造方法についてその一例を説明する。

【0035】

本発明の光学部材の製造方法は、基材 2 の上に、粒子 4 と分散媒を含有する分散液を塗

50

工する。その後、動的光散乱法で測定した平均粒子径が8 nm以上60 nm以下のシランアルコキシ加水分解縮合物を含有するバインダーを形成するために必要な成分を含有する溶液を塗工する。これにより、前記粒子4間に前記バインダー7を充填させた単一の層を形成し、前記層を乾燥させること特徴とする。

【0036】

まず粒子4を含有する分散液を塗工することにより、粒子4は基材2の表面から順に配列し、積み上がって段を形成する。基材2の表面に粒子4が配列するときには、粒子4の配列性が高い。この理由は、基材2の表面にある粒子4は、周囲に十分な溶媒があるので粒子4が自由に動くことができるからである。これに対して、基材2と反対の側では、粒子4の配列性が低下する。この理由は、基材2の反対の側にある粒子4は、分散液中の分散媒が揮発していくので、基材2側と比較して粒子4の周囲に溶媒が少なくなるからである。

10

【0037】

本発明の光学部材の製造方法は、バインダー7を形成する成分を有する溶液に、粒子4が溶解し難い溶媒を用いるとともに、平均粒子径が8 nm以上60 nm以下のシランアルコキシ加水分解縮合物を用いる。このような溶液を用いることにより、バインダー7を形成するための溶液が粒子4の間に充填する際に、基材2と反対側の表面にある粒子4を動かして粒子4の配列性を向上させると考えられる。

【0038】

(粒子を含む分散液を塗工する工程)

20

分散液に用いられる粒子4として中空シリカを用いる場合には、中空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ればよい。

【0039】

粒子4と分散媒を含有した分散液に含まれる粒子4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、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望ましい。また、分散液は、粒子4の配列性を高めるため、バインダーを形成する成分を含有していない方が好ましい。

30

【0040】

分散液を塗工する方法は、スピコート法、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できる。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ので、塗料はスピコートで成膜することが好ましい。

【0041】

(バインダー成分を充填して単一の層を形成する工程)

本発明の光学部材の製造方法では、バインダーを形成するために必要な成分を含有する溶液が、動的光散乱法で測定した平均粒子径が8 nm以上60 nm以下のシランアルコキシ(加水分解)縮合物を含有する。このような平均粒子径が8 nm以上60 nm以下のシランアルコキシ縮合物は、粒子4間にバインダー7を充填する溶液が乾燥する過程で、最表面の粒子4を再配列することを本発明者が見出した。また、平均粒子径が8 nmから45 nmのシランアルコキシ加水分解縮合物であることがより好ましい。シランアルコキシ縮合物は、ポリスチレン換算で4000以上40000以下であることが好ましい。重量平均粒径が4000未満だと塗工性が低下する。重量平均分子量が40000を超えると、不均一に反応が進みゲル化が起こったり、粘度が上昇したりするため塗布液として適さない状態になることがある。

40

【0042】

アルコキシシランを加水分解してシランアルコキシ加水分解縮合物を生成するためには

50

アルコキシシランと水を攪拌し反応させる。シランアルコキシ加水分解縮合物の前駆体のアルコキシシランは水に相溶しないため、アルコキシシランと水と触媒を混合した場合に、反応初期は二層分離状態である。反応が進むとアルコキシドはシラノール化し、親水基が増えることで水層にアルコキシシランの加水分解物が溶解し、二層分離状態が解消され、均一に混合する。加水分解を進めるために触媒として酸または塩基を加えてもよい。水層のアルコキシシランの加水分解物の濃度が高くなりすぎると、水との反応が急激に進むことになりゲル化が起こったり、粘度が上昇したりする。そこで、水溶性溶媒を原料のアルコキシシランに対して10重量%以上加えることが好ましい。ここで述べる水溶性溶媒とは23の溶媒に対する水の溶解度が80重量%以上である溶媒を指す。水溶性溶媒としては、セロソルブやグリコールエーテルであることが好ましい。例えば、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-イソプロポキシエタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノールが挙げられる。

10

【0043】

アルコキシシランと水の混合溶液の加熱条件によって、シランアルコキシ加水分解縮合物の粒子径を制御することでできる。加熱温度は40以上100以下、加熱時間は20分以上80分以上の範囲を所望の粒径に合わせて適宜選択する。平均粒子径が60nm以上のシランアルコキシ加水分解縮合物を生成しようとする急激に反応が進むため、ゲル化が起こる。

【0044】

バインダーを形成するために必要な成分の濃度は0.5質量%以上2.0質量%以下が好ましい。0.5質量%未満であると粒子同士を結着するのに不十分であり、膜の強度が弱くなってしまう。一方、2.0質量%より高濃度になると、粒子膜の上にバインダーを形成するために必要な成分が粒子膜より高い屈折率の膜を形成してしまい、反射防止効果が減少してしまう。

20

【0045】

分散液に用いる分散媒としては、粒子4との親和性が良好なものを適宜選択することが可能である。親和性が低い分散媒であると凝集が見られる。またバインダーを形成するために必要な成分を含有する溶液に含まれる溶媒と、バインダーを形成するために必要な成分との親和性が低い場合は、バインダーを形成するために必要な成分が相溶しない。また塗料として分散、相溶していたとしても、成膜中に凝集や分離を起こし、白化現象を生じる。分散媒、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。溶媒は中空粒子表面の親水性、疎水性によって、選択する必要がある。中空粒子をシランカップリング剤で処理することで疎水化した場合は、バインダーを形成するために必要な成分を含有する溶液に含まれる溶媒は親水性溶媒が好ましい。中空粒子の前駆体として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。バインダーを形成するために必要な成分を含有する溶液は、溶媒として親水性溶媒の他に溶媒への水の溶解が10重量%以下の溶媒を含むこと好ましい。バインダーを形成するために必要な成分を含有する溶液は、溶媒への水の溶解が10重量%以下の溶媒を70質量%以上含むことが好ましい。溶媒への水の溶解が10重量%以下の溶媒は、例えば、4-メチル-2-ペンタノール、2-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、2-エチル-1-ブタノールがある。分散液は、これらの溶媒を1種又は2種以上有している。

30

40

【0046】

バインダーを形成するために必要な成分を含有する溶液のバインダーを形成するために必要な成分の濃度としては、成膜された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できる。

【0047】

バインダー7を形成する成分を有する溶液を塗工する方法は、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できる。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ので、塗料はスピンコートで成膜することが

50

好ましい。

【0048】

(反射防止膜を作製する工程)

前記溶液を塗工して単一の層を形成した後に、乾燥を行う。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できる。乾燥条件は、基材に影響を与えず且つ中空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。

【実施例】

【0049】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

10

【0050】

粒子と分散媒による分散液とバインダーを形成するために必要な成分を含有する溶液(以降、バインダー溶液と表記する)と粒子と分散媒による分散液をそれぞれ下記の方法で調製した。

【0051】

(1)バインダー溶液1の調製

1-エトシキ-2-プロパノール(キシダ化学株式会社製)7.7gに、テトラエトキシシラン(TEOS、東京化成工業株式会社製)26.0gと、触媒水として、TEOSに対して10当量の0.01M希塩酸22.5gとを添加し、60分混合攪拌した。さらに60のオイルバス中で40分攪拌することによってバインダー溶液1を調製した。その後、最終的にシリカの固形分濃度が0.8wt%になるように1-エトシキ-2-プロパノールと2-エチルブタノールを加えてバインダー溶液を調整した。バインダー溶液中の1-エトシキ-2-プロパノールと2-エチルブタノールの比率は3/7とした。調製したバインダー液のシランアルコキシ加水分解縮合物の粒子径と、調製に用いた各原料および溶媒への水の溶解度を表1に示した。

20

【0052】

(バインダー溶液2の調製)

1-エトシキ-2-プロパノールとTEOSと0.01M希塩酸の混合溶液を60のオイルバス中で80分攪拌すること以外はバインダー溶液1と同様に調製した。

30

【0053】

(バインダー溶液3の調製)

1-エトシキ-2-プロパノールとTEOSと0.01M希塩酸の混合溶液を85のオイルバス中でリフラックスさせながら35分攪拌すること以外はバインダー溶液1と同様に調製した。

【0054】

(バインダー溶液4の調製)

1-エトシキ-2-プロパノールとTEOSと0.01M希塩酸の混合溶液を85のオイルバス中でリフラックスさせながら45分攪拌すること以外はバインダー溶液1と同様に調製した。

40

【0055】

(バインダー溶液5の調製)

1-エトシキ-2-プロパノール3.4gとTEOSと0.01M希塩酸の混合溶液を85のオイルバス中でリフラックスさせながら30分攪拌すること以外はバインダー溶液1と同様に調製した。

【0056】

(バインダー溶液6の調製)

2-エチルブタノールを4-メチル-2-ペンタノールに変更したこと以外はバインダー溶液1と同様に調製した。

【0057】

50

(バインダー溶液 7 の調製)

2 - エチルブタノールを 2 - プチル - 1 - ブタノールに変更したこと以外はバインダー溶液 1 と同様に調製した。

【0058】

(バインダー溶液 8 の調製)

1 - エトシキ - 2 - プロパノール 3 . 4 g と T E O S と 0 . 0 1 M 希塩酸の混合溶液を 8 5 のオイルバス中でリフラックスさせながら 4 5 分攪拌すること以外はバインダー溶液 1 と同様に調製した。

【0059】

(バインダー溶液 9 の調製)

1 - エトシキ - 2 - プロパノールと T E O S と 0 . 0 1 M 希塩酸の混合溶液を 6 0 のオイルバス中で 2 0 分攪拌すること以外はバインダー溶液 1 と同様に調製した。

【0060】

(バインダー溶液 10 の調製)

2 - エチルブタノールを 1 - エトキシ - 2 - ペタノールに変更したこと以外はバインダー溶液 1 と同様に調製した。

【0061】

(バインダー溶液 11 の調製)

2 - エチルブタノールを乳酸エチルに変更したこと以外はバインダー溶液 1 と同様に調製した。

【0062】

(バインダー溶液 12 の調製)

T E O S をメチルトリエトキシシラン (M T E S 、東京化成工業株式会社製) に変更したこと以外はバインダー溶液 1 と同様に調製した。

【0063】

(バインダー溶液 13 の調製)

シランアルコキシ加水分解縮合物アキュグラス T - 1 1 (1 1 1) (ハネウエル社製 : 固形分濃度 4 . 5 w t %) 6 g を 2 - エチル - 1 - ブタノール 2 7 . 8 g で希釈を行い、固形分濃度 0 . 8 w t % の溶液を調整した。

【0064】

(2) 粒子と分散媒による分散液の調製

中空シリカスラリー I P A 分散液 (日揮触媒化成株式会社製 スルーリア 1 1 1 0 、平均フェレ径 5 0 n m ・固形分濃度 2 0 . 5 w t % 、) 6 . 0 g に 2 - n - ブトキシエタノール (キシダ化学製 特級) で希釈を行なった。それにより固形分濃度 4 . 0 w t % の分散液を調整した。

【0065】

各実施例、比較例で得られた、光学部材について、下記の方法で評価を行った。結果は表 2 に示した。

【0066】

(3) 表面の二次元空隙率

作製した防止膜 3 を基材 2 表面の法線を含む面で切断した。

切断した反射防止膜 3 の断面を厚さ 5 0 n m で切り出してサンプルを作製した。

サンプルの走査型透過電子顕微鏡による倍率 1 0 0 0 0 0 倍の断面を撮影した。

【0067】

次に、撮影した画像を画像ソフト i m a g e J を用いた 2 値化処理をした。中空粒子 4 とバインダー 7 を黒として表し、ポイド 8 と表面の空間を白として表した。次に、反射防止膜 3 の表面から粒子 3 の平均粒子径の深さで幅 5 0 0 n m から切り出して、膜の部分の面積から評価面積に対する白い部分の面積比率を求め、これを表面の二次元空隙率とした。

【0068】

10

20

30

40

50

(4) 反射率測定

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、基材の屈折率と最小反射率となる波長より反射防止膜の屈折率及び膜厚を求めた。

【0069】

反射率は下記の基準で評価した。

A：反射率が0.1%未満

B：反射率が0.1%以上

【0070】

(5) 押し込み強度測定

平板ガラスの基材2（S-BSL7、 $n_d = 1.52$ 、オハラ製）上に反射防止膜を形成した光学素子を作成し、反射防止膜を形成した面に対して垂直に、反射防止膜に対して圧子を押し当てて押し込み強度を測定した。押し込み強度測定ナノインデント（NANO G200；NANO INSTRUMENTS社製）を使用した。押し込み強度の測定条件は、下記の条件で行った。

モード：DCMモード

SURFACE APPROACH DISTANCE：1000nm

SURFACE APPROACH VELOCITY：10nm/s

SURFACE DETECT STIFFNESS CRITELIA：200N/m

DEPTH LIMITを250nm、STAIN RATE TARGET：0.05
1/S

HARMONIC DISPLACEMENT TARGET：1nm

POISSONS RATIO：0.25

【0071】

押し込み強度は下記の基準で評価した。

A：1GPa以上

B：1GPa未満

【0072】

(6) 微小光散乱値測定

光源に150Wのハロゲンファイバー照明装置（PHL-150C）を用い、ハロゲンファイバー照明装置で発せられた光はロッドホモジナイザ（RHO-13S-E2）を通り、虹彩絞りで照度を4000x1にした。その光を光学素子に45°の角度で当て、測定サンプルの正面からカメラレンズ（Compact-Macro Lens EF 50mm）を装着したカメラ（Canon EOS 40D）で撮影した。撮影は、シャッタースピード10秒、絞りF10、ISO400の条件で撮影した。反射防止膜を形成した面を光源側に向けた。

【0073】

得られた画像を汎用画像処理ソフト（Adobe Photoshop）で解析した。700x700ピクセルを定量し、輝度を自然数で表した。

【0074】

微小光散乱は下記の基準で評価した。

A：15未満

B：15以上20未満

C：20以上

【0075】

(実施例1)

表3に示した膜厚と屈折率の膜を積層した平板ガラス（S-BSL7、 $n_d = 1.52$ 、オハラ製）に、粒子と分散媒による分散液を0.2mL滴下し、3000rpmで20秒間スピンコートを行った。その後、バインダー溶液1を0.2mL滴下し、この平板ガラスを200の熱風循環オーブンで2時間焼成することで光学部材を作製した。得られ

10

20

30

40

50

た光学部材の評価は、表2のようになった。

【0076】

図3に実施例1の粒子膜を形成した光学部材の走査型透過電子顕微鏡写真を示す。粒子が3層積み重なった粒子膜を形成しており、基材と反対側の最表面の粒子の配列性が高いのが観察できた。

【0077】

(実施例2)

バインダー溶液1をバインダー溶液2に変更した以外は実施例1と同様に光学部材を作製して評価した。

【0078】

(実施例3)

バインダー溶液1をバインダー溶液3に変更した以外は実施例1と同様に光学部材を作製して評価した。

【0079】

(実施例4)

バインダー溶液1をバインダー溶液4に変更した以外は実施例1と同様に光学部材を作製して評価した。

【0080】

(実施例5)

バインダー溶液1をバインダー溶液5に変更した以外は実施例1と同様に光学部材を作製して評価した。

【0081】

(実施例6)

バインダー溶液1をバインダー溶液6に変更した以外は実施例1と同様に光学部材を作製して評価した。

【0082】

(実施例7)

バインダー溶液1をバインダー溶液7に変更した以外は実施例1と同様に光学部材を作製して評価した。

【0083】

(実施例8)

バインダー溶液1をバインダー溶液8に変更した以外は実施例1と同様に光学部材を作製して評価した。

【0084】

(比較例1)

表3に示した膜厚と屈折率の膜を積層した平板ガラス(S-BSL7、 $n_d = 1.52$ 、オハラ製)に、粒子と分散媒による分散液を0.2mL滴下し、3000rpmで20秒間スピンコートを行った。その後、バインダー溶液を塗布することなく、この平板ガラスを200の熱風循環オーブンで2時間焼成することで光学部材を作製して評価した。

【0085】

(比較例2)

バインダー溶液1をバインダー溶液9に変更した以外は実施例1と同様に光学部材を作製して評価した。

【0086】

図4に比較例1の粒子膜を形成した光学部材の走査型透過電子顕微鏡写真を示す。粒子が3層積み重なった粒子膜を形成しているが、最表面の粒子の配列が乱れているのが観察できた。

【0087】

(比較例3)

バインダー溶液1をバインダー溶液10に変更した以外は実施例1と同様に光学部材を

10

20

30

40

50

作製して評価した。

【 0 0 8 8 】

(比較例 4)

バインダー溶液 1 をバインダー溶液 1 1 に変更した以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製して評価した。

【 0 0 8 9 】

(比較例 5)

バインダー溶液 1 をバインダー溶液 1 2 に変更した以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製して評価した。

【 0 0 9 0 】

(比較例 6)

バインダー溶液 1 をバインダー溶液 1 3 に変更した以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製して評価した。

【 0 0 9 1 】

【 表 1 】

表 1

	バインダー	表面二次元 空隙率(%)	平均反射率		押し込み強度		微小光散乱	
			評価	(%)	評価	(GPa)	評価	散乱値
実施例1	バインダー-1	14	A	0.08	A	1.0	B	18
実施例2	バインダー-2	14	A	0.09	A	1.2	B	17
実施例3	バインダー-3	11	A	0.05	A	1.4	A	13
実施例4	バインダー-4	11	B	0.12	A	1.1	A	11
実施例5	バインダー-5	14	A	0.08	A	1.2	B	16
実施例6	バインダー-6	14	A	0.08	A	1.2	B	18
実施例7	バインダー-7	15	A	0.08	A	1.1	B	19
実施例8	バインダー-8	10	B	0.20	B	0.8	A	11
比較例1	なし	29	B	0.15	B	0.6	C	20
比較例2	バインダー-9	30	B	0.18	B	0.8	C	36
比較例3	バインダー-10	25	B	0.10	A	1.3	C	31
比較例4	バインダー-11	32	B	0.12	A	1.1	C	41
比較例5	バインダー-12	30	B	0.20	B	0.7	C	36
比較例6	バインダー-13	29	B	0.10	B	0.7	C	35

【 0 0 9 2 】

10

20

30

【表 2】

バインダー溶液	シリカ原料	シランアルコキシ加水分解縮合物の粒子径 (nm)	溶媒	溶媒への水の溶解度 (質量%)
バインダー溶液1	TEOS	8	2-エチルブタノール	4.6
バインダー溶液2	TEOS	12	2-エチルブタノール	4.6
バインダー溶液3	TEOS	23	2-エチルブタノール	4.6
バインダー溶液4	TEOS	45	2-エチルブタノール	4.6
バインダー溶液5	TEOS	8	4-メチル-2-ペンタノール	5.8
バインダー溶液6	TEOS	8	2-ブチル-1-ブタノール	7.8
バインダー溶液7	TEOS	8	3-ブチル-1-ブタノール	7.4
バインダー溶液8	TEOS	60	2-エチルブタノール	4.6
バインダー溶液9	TEOS	6	2-エチルブタノール	4.6
バインダー溶液10	TEOS	8	1-エトキシ-2-ペンタノール	∞
バインダー溶液11	TEOS	8	乳酸エチル	∞
バインダー溶液12	MTEs	257	2-エチルブタノール	4.6
バインダー溶液13	アキュグラスT-11	4	2-エチルブタノール	4.6

表 2

【表 3】

表 3

膜構成	屈折率 (=550nm)	膜厚 (nm)
9層目	1.47	20.1
8層目	2.20	22.4
7層目	1.66	79.9
6層目	2.20	270.1
5層目	1.66	31.7
4層目	2.20	20.4
3層目	1.66	10.0
2層目	2.20	14.9
1層目	1.66	118.7
基板	1.52	-

10

【0094】

〔性能評価〕

実施例 1 から 4 の結果から表面の二次元空隙率が 11% から 15% である光学部材は微小光散乱値が低く、かつ平均反射率も低く、強度も高かった。実施例 5 から 7 の結果から溶媒として溶媒への水の溶解が 10 重量% 以下を用いたバインダー溶液と粒子と分散媒による分散液から成る光学部材は微小光散乱値が低く、かつ平均反射率も低く、強度も高かった。

20

【0095】

実施例 8 の結果からバインダーを形成するために必要な成分（シランアルコキシ加水分解縮合物）の粒子径が 45 nm よりも大きい場合は微小光散乱値が低くなるが、反射率と強度が実施例 1 に比べ低下した。表面粒子の再配列のためにはバインダーを形成するために必要な成分（シランアルコキシ加水分解縮合物）の粒子径が 8 nm 以上である必要がある。しかしながら、粒子径が大きすぎると粒子膜に浸透せず表面にバインダーを形成するために必要な成分（シランアルコキシ加水分解縮合物）からなる膜を形成してしまい、粒子間の結着力が不足し、かつ表面の屈折率が高くなるため反射率が悪化すると考えられる。

30

【0096】

比較例 1 のバインダー溶液を塗布しなかった光学部材は表面の二次元空隙率が 15% を超えており、表面の整列性が本件に係る光学部材に比べて劣るため、微小光散乱値が高かった。比較例 2 の結果からバインダー溶液に含まれるバインダーを形成するために必要な成分（シランアルコキシ加水分解縮合物）の粒子径が 8 nm より小さいと表面の二次元空隙率は比較例 1 と変わりなく、微小光散乱値が高かった。

【0097】

比較例 3 と比較例 4 の結果からバインダー溶液の溶媒が、溶媒への水の溶解が 10 重量% 以上である光学部材は比較例 1 より表面の二次元空隙率が大きく、微小光散乱値が高くなった。バインダー溶液の溶媒によっては膜表面または内部の粒子の配列を乱すことがあるためと考えられる。

40

【0098】

比較例 5 と比較例 6 の結果の結果から、バインダー溶液のシリカ原料が異なる場合でもシランアルコキシ加水分解縮合物の平均粒子径が 8 nm から 45 nm の範囲外であると効果が得られないことが確認された。

【産業上の利用可能性】

【0099】

本発明により製造される光学部材は、任意の屈折率を有する透明基材に対応でき、可視光に対して優れた反射防止効果を示すとともに、長期的な耐候性を有する。よって、ワー

50

プロ、コンピュータ、テレビ、プラズマディスプレイパネル等の各種ディスプレイなどの光学部材に利用することができる。また、液晶表示装置に用いる偏光板、各種光学硝材及び透明プラスチック類のサングラスレンズ、度付メガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ、プリズム、フライアイレンズ、トーリックレンズ、各種光学フィルター、センサーなどの光学部材に利用できる。さらにはそれらを用いた撮影光学系、双眼鏡などの観察光学系、液晶プロジェクタなどに用いる投射光学系に用いることができる。また、レーザービームプリンターなどに用いる走査光学系等の各種光学レンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラスなどの光学部材に利用することができる。

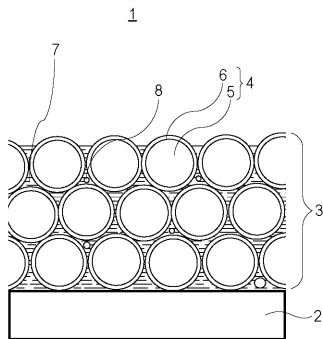
【符号の説明】

【 0 1 0 0 】

- 1 光学部材
- 2 基材
- 3 反射防止膜
- 4 中空粒子
- 5 空孔
- 6 シェル
- 7 バインダー
- 8 ボイド（空隙）

10

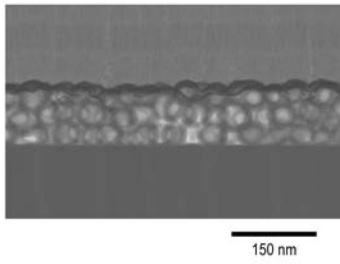
【 図 1 】



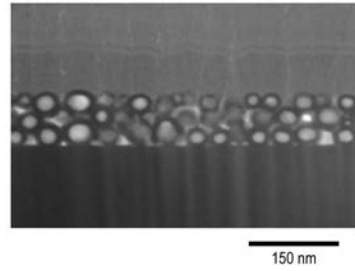
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4F100 AA20B AG00 AK52B AR00B AS00C AT00A BA02 BA03 BA07 DE01B
EH46 JN06B YY00B