

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7118614号
(P7118614)

(45)発行日 令和4年8月16日(2022.8.16)

(24)登録日 令和4年8月5日(2022.8.5)

(51)国際特許分類	F I
G 0 2 B 1/111(2015.01)	G 0 2 B 1/111
B 3 2 B 7/023(2019.01)	B 3 2 B 7/023
B 3 2 B 27/00 (2006.01)	B 3 2 B 27/00 1 0 1

請求項の数 26 (全23頁)

(21)出願番号	特願2017-192061(P2017-192061)	(73)特許権者	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
(22)出願日	平成29年9月29日(2017.9.29)	(74)代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65)公開番号	特開2018-151614(P2018-151614 A)	(74)代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43)公開日	平成30年9月27日(2018.9.27)	(72)発明者	榎野 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
審査請求日	令和2年9月25日(2020.9.25)	(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
(31)優先権主張番号	特願2017-46633(P2017-46633)	(72)発明者	亀野 優 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キ 最終頁に続く
(32)優先日	平成29年3月10日(2017.3.10)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

(54)【発明の名称】 光学部材、撮像装置、及び光学部材の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材の上に、互いに結合された鎖状粒子を複数含み、550nmの波長における屈折率が1.21以上1.27以下の層を有する部材であって、

前記層が、エーテル結合またはエステル結合を有し炭素数が4から7の分岐構造を有するアルコールを、1.0mg/cm³以上2.8mg/cm³以下の範囲で含むことを特徴とする部材。

【請求項2】

前記アルコールが、1-プロポキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、2-イソプロポキシエタノール、3-メトキシ-1-ブタノールからなる群より選択される1種または2種以上の混合物であることを特徴とする請求項1に記載の部材。

【請求項3】

前記鎖状粒子が、二酸化ケイ素からなる粒子であることを特徴とする請求項1または2に記載の部材。

【請求項4】

前記層は、前記鎖状粒子の間に空隙を有することを特徴とする請求項1から3のいずれか1項に記載の部材。

【請求項5】

前記鎖状粒子が、バインダーで結合されていることを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載の部材。

【請求項 6】

前記バインダーが、シロキサン結合を含むことを特徴とする請求項 5 に記載の部材。

【請求項 7】

前記層の厚さが、80 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 項に記載の部材。

【請求項 8】

前記層の膜厚の半分よりも基板側に空隙率の最大ピークが存在し、前記空隙率は前記最大ピークから基板とは反対側に向かって減少し、かつ、前記層を所定の間隔で基材と平行な複数の領域に分割した場合に、前記空隙率の最大ピークと空隙個数の最大ピークとが同じ領域に存在することを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 項に記載の部材。

10

【請求項 9】

前記基材と前記層との間に、互いに屈折率の異なる種類の材料を積層した積層体を有することを特徴とする請求項 1 から 8 のいずれか 1 項に記載の部材。

【請求項 10】

前記積層体を構成する材料が、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化ハフニウムからなる群より選択される材料と、アルミナ、酸化ケイ素、フッ化マグネシウムからなる群より選択される材料の組み合わせであることを特徴とする請求項 9 に記載の部材。

【請求項 11】

互いに結合された複数の鎖状粒子とエーテル結合またはエステル結合を有し炭素数が 4 から 7 の分岐構造を有するアルコールを 1.0 mg/cm^3 以上 2.8 mg/cm^3 以下の範囲で含み、550 nm の波長における屈折率が 1.21 以上 1.27 以下の層を基材の上に有する部材を、撮影光学系に備えることを特徴とする撮像装置。

20

【請求項 12】

前記アルコールが、1 - プロポキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、2 - イソプロポキシエタノール、3 - メトキシ - 1 - ブタノールからなる群より選択される 1 種または 2 種以上の混合物であることを特徴とする請求項 11 に記載の撮像装置。

【請求項 13】

前記鎖状粒子が、二酸化ケイ素からなる粒子であることを特徴とする請求項 11 または 12 に記載の撮像装置。

30

【請求項 14】

前記層は、前記鎖状粒子の間に空隙を有することを特徴とする請求項 11 から 13 のいずれか 1 項に記載の撮像装置。

【請求項 15】

前記鎖状粒子が、バインダーで結合されていることを特徴とする請求項 11 から 14 のいずれか 1 項に記載の撮像装置。

【請求項 16】

前記バインダーが、シロキサン結合を含むことを特徴とする請求項 15 に記載の撮像装置。

40

【請求項 17】

前記層の厚さが、80 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 11 から 16 のいずれか 1 項に記載の撮像装置。

【請求項 18】

基材の少なくとも一方の面の上に、鎖状粒子とアルコールとシランアルコキシ加水分解物とを含む液を塗布する工程と、

前記基材上に塗布した前記液を乾燥および/または焼成して層を形成する工程と、
を含む部材の製造方法であって、

前記アルコールがエーテル結合またはエステル結合を有し炭素数が 4 から 7 の分岐構造を有するアルコールであり、

50

前記層を形成する工程において、前記層に含まれる前記アルコールの量が 1.0 mg/cm^3 以上 2.8 mg/cm^3 以下となるよう加熱することを特徴とする部材の製造方法。

【請求項 19】

前記鎖状粒子は、二酸化ケイ素からなる粒子であることを特徴とする請求項 18 に記載の部材の製造方法。

【請求項 20】

前記鎖状粒子は、短軸が 10 nm 以上 50 nm 以下、長軸が 60 nm 以上 200 nm 以下であることを特徴とする請求項 18 または 19 に記載の部材の製造方法。

【請求項 21】

前記液は、アルコキシシランと触媒と水とを混合して反応させた溶液と、エーテル結合またはエステル結合を有し炭素数が 4 から 7 の分岐構造をもつアルコールに鎖状粒子を分散させた溶液とを混合して形成されることを特徴とする請求項 18 から 20 のいずれか 1 項に記載の部材の製造方法。

10

【請求項 22】

前記アルコキシシランが、ケイ酸エチルであることを特徴とする請求項 21 に記載の部材の製造方法。

【請求項 23】

前記液は、前記触媒として、リン酸、ホスフィン酸、ホスホン酸からなる群より選択される酸を 1 種又は 2 種以上含むことを特徴とする請求項 21 または 22 に記載の部材の製造方法。

20

【請求項 24】

前記液は、スピコート法によって前記基材の少なくとも一方の面の上に塗布されることを特徴とする請求項 18 から 23 のいずれか 1 項に記載の部材の製造方法。

【請求項 25】

前記液が、シロキサン結合を含むバインダーを含むことを特徴とする請求項 18 から 24 のいずれか 1 項に記載の部材の製造方法。

【請求項 26】

前記液が、 $0.2 \text{ wt}\%$ 以上 $1.5 \text{ wt}\%$ 未満のバインダーを含むことを特徴とする請求項 25 に記載の部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

30

【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。これら反射防止膜の形成には、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。

40

【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、シリコー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、基材上に鎖状シリカ、加水分解基含有シラン、及び、水、を含むシリカ混合物を加水分解及び脱水縮合させて得られる、シリカ反応物を含有する反射防止膜を有する光学部品を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【 0 0 0 5 】

【文献】特開 2 0 0 7 - 6 5 5 2 2 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 6 】

特許文献 1 の製造方法で製造された反射防止膜は、熱硬化の間に塗膜内部で生じる溶媒の気化によって形成される空隙によって、低い屈折が実現されている。

【 0 0 0 7 】

特許文献 1 では、反射防止膜を形成するための塗料中での粒子の分散性を高めるために、分散剤を添加している。しかしながら、反射防止膜を形成するための塗料に分散剤を加えると、膜内の空隙が添加した分散剤によって塞がれてしまい、屈折率が低くならない。屈折率を下げるために空隙のサイズを大きくすると、空隙に由来する散乱が大きくなってしまい、低散乱と低屈折率の両立が困難になるという課題があった。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記課題を解決するため、本発明は、分散剤を添加することなく粒子の凝集を抑制して、膜中に小さなサイズの空隙を膜中に形成することにより、屈折率が低く、かつ散乱の小さい反射防止膜を実現するものである。

【 0 0 0 9 】

本発明の光学部材は、基材の上に、互いに結合された鎖状粒子を複数含み、550 nm の波長における屈折率が 1.21 以上 1.27 以下の層を有する部材であって、前記層が、エーテル結合またはエステル結合を有し炭素数が 4 から 7 の分岐構造を有するアルコールを、1.0 mg / cm³ 以上 2.8 mg / cm³ 以下の範囲で含むことを特徴とする。

【 0 0 1 0 】

さらに、本発明にかかる光学部材の製造方法は、基材の少なくとも一方の面の上に、鎖状粒子とアルコールとシランアルコキシ加水分解物とを含む液を塗布する工程と、前記基材上に塗布した前記液を乾燥および/または焼成して層を形成する工程と、を含む部材の製造方法であって、前記アルコールがエーテル結合またはエステル結合を有し炭素数が 4 から 7 の分岐構造を有するアルコールであり、前記層を形成する工程において、前記層に含まれる前記アルコールの量が 1.0 mg / cm³ 以上 2.8 mg / cm³ 以下となるよう加熱することを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、反射が小さく散乱の少ない光学部材および光学部材の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【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】本発明に係る光学部材の光の波長に対する相対反射率の関係を示す図である。

【図 3】本発明の光学部材の別の実施形態を示す模式図である。

【図 4】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 5】(a) は実施例 1 の反射防止膜断面の電子顕微鏡写真、(b) は (a) を二値化した図、(c) は (b) を基板に平行に分割した領域それぞれについての空隙個数と空隙率の算出結果である。

【図 6】(a) は比較例 9 の反射防止膜断面の電子顕微鏡写真、(b) は (a) を二値化した図、(c) は (b) を基板に平行に分割した領域それぞれについての空隙個数と空隙率の算出結果である。

【図 7】実施例 1 と比較例 9 の反射防止膜の膜厚方向と空隙率および空隙個数との関係を示す図である。

【図 8】実施例 1 と比較例 9 に相当する光学部材の光の波長と相対反射率との関係を示す

10

20

30

40

50

図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】

[光学部材]

図1は、本発明にかかる光学部材の一実施形態を示す模式図である。光学部材1は、基材2の上に、中実粒子が鎖状につながった粒子(以下、鎖状粒子と呼ぶ)4が複数含む反射防止膜3を有している。反射防止膜3は、鎖状粒子4と鎖状粒子4の間に空隙5を有しており、鎖状粒子4同士は複数点でバインダー6で結合されている。

10

【0015】

図3は、本発明の光学部材1の他の一実施形態を示す模式図である。図3の光学部材には、基材2と中実粒子が鎖状につながった粒子4を含む反射防止膜3との間に、積層体8を有している。積層体8は、互いに屈折率の異なる膜を複数積層した膜である。図3の構成を用いると、図1よりもさらに反射を低減することができる。

【0016】

空隙5には空気(屈折率1.0)が含まれるため、空隙5のない状態の膜よりも屈折率を小さくすることができる。反射防止膜3の屈折率を下げるためには、膜中の空隙5の割合を増やすことが望ましいが、空隙5のサイズが大きくなりすぎると、光の散乱が生じてしまい、光学部材としての使用には適さなくなってしまう。空隙5の断面積は、 1000 nm^2 以下が好ましく、 500 nm^2 以下がより好ましい。

20

【0017】

低屈折率かつ低散乱の光学部材を実現するためには、基材2の上に、散乱の原因とならない小さな空隙5が膜中に数多く分布した反射防止膜3を設ける必要がある。鎖状粒子4を含む反射防止膜3の散乱を小さくするためには、鎖状粒子4の間に形成される空隙5のサイズを小さくする必要がある。

【0018】

本発明者らは、鋭意検討の結果、エーテル結合またはエステル結合を有し炭素数が4から7の分岐構造をもつアルコール7を鎖状粒子4に配位させることにより、鎖状粒子4を含む膜の空隙サイズを制御できることを見出した。鎖状粒子4の表面に、エーテル結合またはエステル結合を有し炭素数が4から7の分岐構造をもつアルコールを配位させると、鎖状粒子4からなる反射防止膜3の粒子間の空隙5を適度に広げ、低屈折と低散乱を両立した光学部材を実現することができる。図2は、図3に示した構成の本発明に係る光学部材における、光の波長(nm)と相対反射率(%)との関係を示す図で、広い波長域にわたって極めて優れた反防止効果を示すことがわかる。

30

【0019】

以下、このような効果が得られる理由について考察する。なお、「エーテル結合またはエステル結合を有し炭素数が4から7の分岐構造をもつアルコール7」を、簡略化のために以下「C4-7分岐構造アルコール7」と記述する場合がある。

【0020】

鎖状粒子4を含む反射防止膜3は、バインダー6を形成するために必要な成分と鎖状粒子と溶媒とを含有する分散液を基材2に塗布し、乾燥および/または焼成させることによって形成される。表面に水酸基が多く存在する鎖状粒子4を用いると、分散液中において、鎖状粒子表面の水酸基に溶媒が配位した状態となり、鎖状粒子の分散性を高めることができ、分散剤の添加が不要となる。そして、粒子表面に配位した溶媒は、基材上に塗布後の乾燥および/または焼成を行っても、形成される反射防止膜中の鎖状粒子に配位した状態で残存させることができるため、空隙のサイズを維持することができる。

40

【0021】

反射防止膜の強度を高めるためには、膜中の鎖状粒子が互いに近接する箇所をバインダーで結合させておくことが好ましい。バインダーとしてはシロキサン結合を利用するのが

50

好ましく、表面に水酸基が多く存在する鎖状粒子、中でもシリカの鎖状粒子を用いる場合には、特に好適である。表面に水酸基が多く存在する鎖状粒子4の表面のすべての水酸基に溶媒が配位してしまうと、シロキサン結合を形成することができなくなるため好ましくない。その観点からも、溶媒として、エーテル結合またはエステル結合をもち炭素数が4から7の分岐構造をもつアルコールを用いることが好ましいことが分かっている。これは、C4-7分岐構造アルコールの分岐構造による立体障害が、粒子表面に水酸基への溶媒の配位を抑えることによって、粒子表面の水酸基の一部を残すことができるためと考えられる。

【0022】

前述したように、鎖状粒子に配位したC4-7分岐構造アルコールは、鎖状粒子間の空隙を広げるスペーサーの働きをする。特に、鎖状粒子は、不規則に折れ曲がった構造をしているため、粒子同士の結合箇所の近くにC4-7分岐構造アルコールを存在させれば、空隙を広げる効果が高いと考えられる。

10

【0023】

屈折率を下げるため、すなわち、膜中に存在する空隙の割合を増やすには、スペーサーとなるC4-7分岐構造アルコールの鎖長を長くする方が良いと考えられる。ところが、鎖長が長くなると、溶媒の沸点が高くなり、粒子と配位していない溶媒を気化させるために、高い乾燥および/または焼成温度が必要となる。膜を作製する基材の材質によっては高温によってダメージを受け、変形や変色などを起こしてしまう。そのため、沸点の低い溶媒が好ましいが、沸点が90より低いと、溶媒の乾燥および/または焼成時に、溶媒が急激に気化して1000nm²以上の空隙が発生してしまい、散乱が大きくなる。

20

【0024】

基材の耐熱温度に応じて、エーテル結合またはエステル結合を有し分岐構造をもつアルコールの炭素数を適宜選択することも可能であるが、光学部材に広く用いられる基材の耐熱温度を考慮すると、沸点が100以上の溶媒を用いるのが好ましい。従って、C4-7分岐構造アルコールの炭素数は、4から7が好ましい。また、反射防止膜に膜むらがあると、干渉縞として観察されるなどの外観不良となる。アルコールに含まれる炭素数が大きいほど、沸点が高くなり、分散液の塗布中の乾燥を遅くすることができるため、膜むらが生じにくい。従って、溶媒の沸点はある程度高い方が好ましく、C4-7分岐構造アルコールの炭素数は、5から6がより好ましい。

30

【0025】

さらに、エーテル結合またはエステル結合の構造によっても、空隙を広げる効果が変化する。メカニズムの詳細は明らかではないが、エーテル結合またはエステル結合を構造に含むアルコールを用いると散乱の少ない光学素子を得ることができる。エーテル結合またはエステル結合に含まれる酸素の非共有電子対と粒子表面の水酸基との水素結合によってスペーサーの効果が高まるためと考えられる。

【0026】

エーテル結合またはエステル結合をもち炭素数が4から7の分岐構造をもつアルコールの例としては、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール、1-プロポキシ-2-プロパノール、1-ブトキシ-2-プロパノール、2-イソプロポキシエタノール、3-メトキシ-1-ブタノール、乳酸メチル、乳酸エチルなどがあげられる。また、前記エーテル結合またはエステル結合をもち炭素数が4から7の分岐構造をもつアルコールを、1種又は2種以上含んでもよい。

40

【0027】

膜に含まれるC4-7分岐構造アルコールの量は、1.0mg/cm³以上2.8mg/cm³以下であることが好ましい。1.0mg/cm³より少ないと、膜中に存在する空隙の密度が低くなり、屈折率が高くなる。一方、2.8mg/cm³より多いと、溶媒自体の屈折率で膜の屈折率が下がらなかつたり、溶媒と膜に含まれる空隙との屈折率差による散乱が生じたりする。

【0028】

50

以上説明したように、本発明によれば、散乱が小さく、かつ、550 nmの波長における屈折率が1.21以上1.27以下の反射防止膜を有する光学部材を実現することができる。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。

【0029】

以下、光学部材1の各構成要素について詳細に説明する。

【0030】

(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。

【0031】

(反射防止膜)

反射防止膜3は、基材2表面に鎖状粒子4が複数積み重なっており、粒子4と粒子4の間はバインダー6で結合されている。空隙5に含まれる空気(屈折率1.0)によって反射防止膜3の屈折率は中実粒子が鎖状につながった粒子4自体の屈折率よりの低い屈折率になる。空隙5は単独の孔であったり、連通孔であったりしてもよい。

【0032】

鎖状粒子4を含む反射防止膜3の厚さは、80 nm以上200 nm以下が好ましい。この範囲で層の厚さを設計することによって、鎖状粒子4を含む単層、あるいは鎖状粒子4を含む層と他の層とを組み合わせた複数層のいずれの反射防止膜の場合においても、可視域において反射率を低減することができる。

【0033】

(粒子)

中実粒子が鎖状につながった粒子(鎖状粒子)4の平均粒子径は、短軸が10 nm以上50 nm以下、長軸が60 nm以上200 nm以下が好ましい。短軸は、おおよそ中実粒子の径に相当する。短軸が10 nmより小さい場合は、鎖状粒子4間の空隙が小さくなるため、十分に屈折率が下がらない。また、長軸が60 nmより小さい場合は、鎖状粒子の表面に配位したエーテル結合またはエステル結合をもち炭素数が4から7の分岐構造をもつアルコールの粒子間の空隙を広げる働きが十分に発揮されない。

【0034】

また、短軸が50 nmを超える場合は、粒子の大きさに伴う散乱が発生しやすく、長軸が100 nmを超えると、鎖状粒子間の空隙の大きさが大きくなるため、大きなボイドが発生しやすくなるため、好ましくない。

【0035】

ここで中実粒子が鎖状につながった粒子の平均粒子径とは、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 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。

【0036】

前記中実粒子が鎖状につながった粒子が溶媒に分散した溶液であれば、動的光散乱法で測定することで、短軸と長軸の平均粒子径を求めることができる。

【0037】

鎖状粒子には、二酸化ケイ素、フッ化マグネシウム、フッ素樹脂、シリコンなど、金属酸化物または有機樹脂の中実粒子がつながったものを用いることができる。中でも、製造が容易な、二酸化ケイ素の中実粒子からなる鎖状粒子が特に好ましい。

【0038】

反射防止膜に対する鎖状粒子の含有量は、40体積%以上60体積%以下が望ましい。

【0039】

(バインダー)

10

20

30

40

50

バインダー 6 には、鎖状粒子間でシロキサン結合を形成して、粒子同士を結合する材料が好ましい。バインダー 6 は、シランアルコキシ加水分解縮合物から成るバインダーを形成するために必要な成分を含む溶液を、鎖状粒子が溶媒に分散した溶液に混合して用いるとよい。あるいは、中実粒子が鎖状につながった粒子が溶媒に分散した溶液を塗布し、粒子を整列させた後に、バインダーを形成するために必要な成分を含む溶液を塗布してもよい。

【0040】

バインダーを形成するために必要な成分を含む溶液として、シランアルコキシ加水分解縮合物を含む溶液を用いることができる。シランアルコキシ加水分解縮合物を含む溶液は、アルコキシシランと水を攪拌し反応させ、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ことによって作製することができる。

10

【0041】

シランアルコキシ加水分解縮合物の前駆体である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、アルコキシシランはシラノール化し、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。アルコキシシランと混合する水の量はアルコキシシランに対して5から20当量が好ましい。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。触媒としては硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、アンモニア、ホスフィン酸、ホスホン酸からなる群より選択される1種または2種以上の酸または塩基を含む触媒を1wt%以下の濃度で用いることが好ましい。鎖状粒子と混合して用いるバインダーとしては、アルコキシシランを加水分解させて生成したシランアルコキシ加水分解縮合物と水が均一に混合した溶液の液温は、5より高く30以下にすることが好ましい。シランアルコキシ加水分解縮合物は、5以下であると加水分解に時間がかかりすぎて生産性が悪くなる。また、30以上になると縮合反応が進み、シランアルコキシ加水分解縮合物が成長しすぎて、シランアルコキシ加水分解縮合物による散乱や、鎖状粒子間に形成される空隙サイズが増大することによる散乱が増えてしまうため好ましくない。

20

【0042】

シランアルコキシ加水分解縮合物の加水分解と縮合反応の進行度は、平均粒子で評価することができる。バインダーを形成するために必要な成分を含む溶液を動的光散乱法で測定した平均粒子径が8nmから30nm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8nmから15nm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。

30

【0043】

アルコキシシランとしては、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官能シランや、テトラエトキシシランなどの4官能シラン、また、上記3官能シランと4官能シラン混合して用いてもよい。シラノール基を増やすことで粒子の接点でシロキサン結合を形成する確率が高まり、反射防止膜の強度が高くなるため、特に4官能シランを用いることが好ましい。

【0044】

(他の層)

光学部材1の反射防止効果をより高めるため、図3に示すように、反射防止膜3と基材2との間に、高屈折率層と中屈折率層との組み合わせなど、互いに屈折率の異なる材料からなる層を積層した積層体8を設けるのも好ましい。積層体8における干渉を利用して、より反射を低減することができる。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、酸化ハフニウムを含有する層を用いることができる。また、中屈折率層としては、アルミナ、酸化ケイ素、フッ化マグネシウムを含有する層を用いることができる。

40

【0045】

また反射防止膜3の表面に、撥水、撥油などの機能性を付与してもよい。例えば、フッ

50

素を含有した塗料や、シリコン塗料などが挙げられる。

【0046】

これらの積層体8を構成する層の形成や、反射防止膜3の表面に機能性を付与には、真空蒸着法、スパッタ法、CVD法、ディッピングコート法、スピコート法、スプレーコート法など公知の手法を用いることができる。

【0047】

[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。

【0048】

本発明の光学部材の製造方法は、基材2の上に、バインダー6を形成するために必要な成分を含む溶液と鎖状粒子と溶媒とを含有する分散液を塗布する。その後、分散液を塗布した前記基材を乾燥させる。これにより、鎖状粒子4間をバインダー6で結合させた単一の層を形成することを特徴とする。

10

【0049】

本発明に係るエーテル結合またはエステル結合をもち炭素数が4から7の分岐構造をもつアルコール(C4-7分岐構造アルコール)の他に、分散液の粘度を下げて塗布性を向上させるなどの目的で、他の溶媒を混合して用いてもよい。例えば、エチルセロソルブ、メルチセロソルブ、2-エチルブタノール、シクロペンタノンなどを、分散液の5wt%以上30wt%以下の範囲で混合しても良い。

【0050】

(粒子を含む分散液を塗布する工程)

前述したように、粒子を含む分散液に用いられる鎖状粒子4としては、鎖状粒子の平均粒子径は、短軸が10nm以上50nm以下、長軸が60nm以上200nm以下が好ましい。例えば日産化学工業株式会社製のスノーテックス-OUP、スノーテックス-UP(登録商標)、IPA-ST-UP(登録商標)、MEK-ST-UP(登録商標)などが挙げられる。これらのシリカゾルは、不規則に折れ曲がった形状を有する。これらのシリカゾルは、溶媒をC4-7分岐構造アルコールに置換して用いるか、C4-7分岐構造アルコールに希釈して用いる。シリカゾルの溶媒の沸点が90以下である場合は、溶媒が急激に気化しないよう、C4-7分岐構造アルコールに置換して用いる。

20

【0051】

粒子を含む分散液に含まれる鎖状粒子の濃度は、反射防止膜として必要な膜厚に応じ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が、酸化物換算で3wt%以上20wt%以下が好ましい。3wt%以下であると、必要な膜厚を得るために重ね塗りが必要になり、20wt%以上であると粒子の凝集が起こりやすい。

30

【0052】

鎖状粒子を含む分散液には、反射防止膜に強度をもたせるため、バインダーの形成に必要な成分を添加してもよい。バインダーの形成に必要な成分の濃度は、鎖状粒子の濃度によって適宜選択することができるが、0.2wt%以上1.5wt%未満であると、反射防止膜として好適な強度が得られるため、好ましい。さらに、0.2wt%以上1.0%以下が望ましい。0.2wt%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、1.5wt%以上の高濃度になると、粒子膜中のバインダーを形成するために必要な成分が過剰になり、空隙が埋まり、屈折率が高くなることで反射防止効果が減少してしまう。さらには、バインダーの形成に必要な成分によって粒子間の空隙が広がり、散乱が大きくなる。

40

【0053】

鎖状粒子を含む分散液は、ディップコート法、スピコート法、スプレーコート法、スリットコート法、印刷法など、公知の手法を用いて基材の表面に塗布することができる。

【0054】

(反射防止膜を作製する工程)

50

前記溶液を塗布して単一の塗膜を形成した後に、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粒子膜内の鎖状粒子に配位していない溶媒を気化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】

【0055】

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。

【0056】

鎖状粒子と溶媒を含む分散液と、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）をそれぞれ下記の方法で調製した。

（a）粒子を含む分散液の調製

（分散液1）

シリカの中実粒子が繋がった鎖状粒子のIPA分散液をエバポレーターで溶媒の2-プロパノールを1-プロポキシ-2-プロパノール（シグマ製）に置換し、鎖状粒子の1-プロポキシ-2-プロパノール分散液（固形分濃度17wt%）を作製した。鎖状粒子のIPA分散液には、動的光散乱法による粒子径が40~100nm、固形分濃度15wt%の日産化学工業株式会社製のIPA-ST-UP（登録商標）を用いた。溶媒の比率は2-プロパノール（エーテル結合またはエステル結合なし、炭素数3）：1-プロポキシ-2-プロパノール（エーテル結合またはエステル結合あり、炭素数6）=7.5：92.5であった。

【0057】

テトラエトキシシラン18.5gと、触媒水として、TEOSに対して10当量の0.1wt%ホスフィン酸16.0gとを添加し、20の水浴中で60分混合攪拌してバインダー溶液1を作製した。テトラエトキシシランはTEOSあるいはケイ酸エチルとも言われ、東京化成工業株式会社製のものを用いた。

【0058】

鎖状粒子の1-プロポキシ-2-プロパノール分散液251.3gにバインダーを形成するために必要な成分が酸化物換算で0.5wt%に相当するバインダー溶液1を32.8g添加した。その後、鎖状粒子の固形分濃度を酸化物換算で4.3wt%にするために1-プロポキシ-2-プロパノールを174.5g、乳酸エチル546.5gを添加し、60分攪拌した。重量比が1-プロポキシ-2-プロパノール：乳酸エチル（エーテル結合またはエステル結合あり、炭素数5）=40：60の分散液1が得られた。

【0059】

（分散液2）

鎖状粒子の1-プロポキシ-2-プロパノール分散液251.3gにバインダーを形成するために必要な成分が酸化物換算で0.2wt%に相当するバインダー溶液1を13.1g添加すること以外は分散液1と同様に調製した。

【0060】

（分散液3）

鎖状粒子の1-プロポキシ-2-プロパノール分散液251.3gにバインダーを形成するために必要な成分が酸化物換算で0.7wt%に相当するバインダー溶液1を45.6g添加すること以外は分散液1と同様に調製した。

【0061】

（分散液4）

鎖状粒子の固形分濃度を酸化物換算で4.3wt%にするために1-プロポキシ-2-プロパノールを669.2g、乳酸エチル19.7gを添加し、60分攪拌した。重量比を1-プロポキシ-2-プロパノール：乳酸エチル=95：5とすること以外は分散液1と同様に調製した。

【0062】

10

20

30

40

50

(分散液 5)

鎖状粒子の固形分濃度を酸化物換算で 4.3 wt % にするために 1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを 29.3 g、乳酸エチル 689.5 g を添加し、60 分攪拌した。重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : 乳酸エチル = 25 : 75 とすること以外は分散液 1 と同様に調製した。

【0063】

(分散液 6)

鎖状粒子の 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール分散液 (固形分濃度 2.5 wt %) を 172.0 g 用いた。中実粒子が鎖状につながった粒子の固形分濃度を酸化物換算で 4.3 wt % にするために 1 - プロポキシ - 2 - プロパノールを 62.4 g、乳酸メチル 737.4 g を添加し、60 分攪拌した。重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : 乳酸メチル (炭素数 4) = 20 : 80 とすること以外は分散液 1 と同様に調製した。

10

【0064】

(分散液 7)

乳酸メチルを 1 - エトキシ - 2 - プロパノールにし、重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : 1 - エトキシ - 2 - プロパノール (エーテル結合またはエステル結合あり、炭素数 5) = 20 : 80 とすること以外は分散液 6 と同様に調製した。

【0065】

(分散液 8)

乳酸メチルを 2 - イソプロポキシエタノールに替え、重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : 2 - イソプロポキシエタノール (エーテル結合またはエステル結合あり、炭素数 5) = 20 : 80 とすること以外は分散液 6 と同様に調製した。

20

【0066】

(分散液 9)

乳酸メチルを 3 - メトキシ - 1 - ブタノールにし、重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : 3 - メトキシ - 1 - ブタノール (エーテル結合またはエステル結合あり、炭素数 5) = 20 : 80 とすること以外は分散液 7 と同様に調製した。

【0067】

(分散液 10)

鎖状粒子の 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール分散液 251.3 g に、バインダーを形成するために必要な成分を添加しないこと以外は分散液 1 と同様に調製した。

30

【0068】

(分散液 11)

鎖状粒子の 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール分散液 251.3 g にバインダーを形成するために必要な成分が酸化物換算で 1.5 wt % に相当するバインダー溶液 1 を 98.7 g 添加すること以外は分散液 1 と同様に調製した。

【0069】

(分散液 12)

乳酸メチルを 2 - メトキシエタノールにし、重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : 2 - メトキシエタノール (エーテル結合またはエステル結合なし、炭素数 3) = 20 : 80 とすること以外は分散液 7 と同様に調製した。

40

【0070】

(分散液 13)

乳酸メチルを 2 - エトキシエタノールにし、重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : 2 - エトキシエタノール (エーテル結合またはエステル結合なし、炭素数 4) = 20 : 80 とすること以外は分散液 7 と同様に調製した。

【0071】

(分散液 14)

乳酸メチルを 1 - ペンタノールにし、重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : 1 - ペンタノール (エーテル結合またはエステル結合なし、炭素数 5) = 20 : 80 とする

50

こと以外は分散液 7 と同様に調製した。

【 0 0 7 2 】

(分散液 1 5)

乳酸メチルを 2 - ヘプタノンにし、重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : 2 - ヘプタノン (エーテル結合またはエステル結合なし、炭素数 7) = 2 0 : 8 0 とすること以外は分散液 7 と同様に調製した。

【 0 0 7 3 】

(分散液 1 6)

乳酸メチルをシクロヘキサノンにし、重量比を 1 - プロポキシ - 2 - プロパノール : シクロヘキサノン = 2 0 : 8 0 とすること以外は分散液 7 と同様に調製した。

10

【 0 0 7 4 】

(分散液 1 7)

中空シリカスラリー I P A 分散液を用い、エバポレーターで溶媒置換することなく、溶媒比率を 2 - プロパノール = 1 0 0 とすること以外は分散液 1 と同様に調製した。中空シリカスラリー I P A 分散液には、平均フェレ径 5 0 n m、固形分濃度 2 0 . 5 w t % の日揮触媒化成株式会社製のスルーリア 1 1 1 0 を用いた。

【 0 0 7 5 】

(分散液 1 8)

シリカの中実粒子が繋がった鎖状粒子の I P A 分散液を、エバポレーターで溶媒置換することなく、重量比を 2 - プロパノール = 1 0 0 とすること以外は分散液 1 と同様に調製した。

20

【 0 0 7 6 】

(b) バインダー溶液 2 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 . 7 g に、テトラエトキシシラン (T E O S、東京化成工業株式会社製) 2 6 . 0 g と、触媒水として、T E O S に対して 1 0 当量の 0 . 1 w t % ホスフィン酸 2 2 . 5 g とを添加した。6 0 分混合攪拌した後、さらに 6 0 のオイルバス中で 4 0 分攪拌することによってバインダー溶液 2 を調製した。その後、最終的にシリカの固形分濃度が 0 . 8 w t % 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。

30

【 0 0 7 7 】

上述した分散液およびバインダー溶液を用いて、以下の実施例および比較例にかかる光学部材を作製した。

【 0 0 7 8 】

(実施例 1)

4 c m × 4 c m のシリコン基板に、粒子と分散媒による分散液 1 を 0 . 2 m L 滴下し、4 0 0 0 r p m で 2 0 秒間スピンコートを行った。このシリコン基板を 2 5 の熱風循環オーブンで 1 2 時間焼成することで、膜厚 9 8 n m の光学部材を作製した

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。中実粒子が鎖状につながった粒子が積み重なった粒子膜を形成しており、膜全体に空隙 (図 3 で白く見える部分) が分布している様子が観察できた。

40

【 0 0 7 9 】

(実施例 2)

分散液 1 を塗布したシリコン基板を 2 5 の熱風循環オーブンで 1 0 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【 0 0 8 0 】

(実施例 3)

分散液 1 を塗布したシリコン基板を 1 4 0 の熱風循環オーブンで 3 0 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【 0 0 8 1 】

50

(実施例 4)

分散液 1 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 60 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0082】

(実施例 5)

分散液 1 を塗布したシリコン基板を 200 の熱風循環オーブンで 60 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0083】

(実施例 6)

分散液 1 を分散液 10 に変更し、分散液 10 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0084】

(実施例 7)

分散液 1 を分散液 2 に変更し、分散液 2 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0085】

(実施例 8)

分散液 1 を分散液 3 に変更し、分散液 3 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0086】

(実施例 9)

分散液 1 を分散液 4 に変更し、分散液 4 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0087】

(実施例 10)

分散液 1 を分散液 5 に変更し、分散液 5 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0088】

(実施例 11)

分散液 1 を分散液 6 に変更し、分散液 6 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0089】

(実施例 12)

分散液 1 を分散液 7 に変更し、分散液 7 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0090】

(実施例 13)

分散液 1 を分散液 8 に変更し、分散液 8 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0091】

(実施例 14)

分散液 1 を分散液 9 に変更し、分散液 9 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0092】

(実施例 15)

実施例 1 と同様の 4 cm × 4 cm のシリコン基板に、粒子と分散媒による分散液 10 を 0.2 mL 滴下し、4000 rpm で 20 秒間スピンコートを行った。その後、バインダー溶液 2 を 0.2 mL 滴下し、4000 rpm で 20 秒間スピンコートを行った。このシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成することで光学部材を作製した。

【0093】

10

20

30

40

50

(比較例 1)

分散液 1 を塗布したシリコン基板を 300 の熱風循環オーブンで 60 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0094】

(比較例 2)

分散液 1 を塗布したシリコン基板を 200 の熱風循環オーブンで 180 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0095】

(比較例 3)

分散液 1 を分散液 1 1 に変更し、分散液 1 1 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0096】

(比較例 4)

分散液 1 を分散液 1 2 に変更し、分散液 1 2 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0097】

(比較例 5)

分散液 1 を分散液 1 3 に変更し、分散液 1 3 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0098】

(比較例 6)

分散液 1 を分散液 1 4 に変更し、分散液 1 4 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0099】

(比較例 7)

分散液 1 を分散液 1 5 に変更し、分散液 1 5 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0100】

(比較例 8)

分散液 1 を分散液 1 6 に変更し、分散液 1 6 を塗布したシリコン基板を 140 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0101】

(比較例 9)

分散液 1 を分散液 1 7 に変更し、分散液 1 7 を塗布したシリコン基板を 120 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製して評価した。

【0102】

(比較例 10)

分散液 1 を分散液 1 8 に変更し、分散液 1 8 を塗布したシリコン基板を 120 の熱風循環オーブンで 30 分焼成すること以外は実施例 1 と同様に光学部材を作製した。

【0103】

[光学部材の評価]

上記実施例および比較例で得られた光学部材については、下記の方法に従って評価を行った。

【0104】

(1) 溶媒残存量

4 cm × 4 cm のシリコン基板上に反射防止膜を形成した光学素子を作成し、形成した膜に含まれる溶媒量を測定した。測定には、サーモサイエンティフィック社製ヘッドスペース T R I P L U S 3 0 0、マススペクトログラフィー L S Q L T、ガスクロマトグラフィー T R A C G C U L T R A、カラムはフロンティアラボ社製 U l t r a A l l o y シリーズ (型式: U A + - 5) を用いた。

10

20

30

40

50

【0105】

測定条件は以下の通りである。

【0106】

ヘッドスペースのオープン加熱温度：160

平衡時間：30分

パージタイム：3分

マススペクトログラフィーのイオン源の温度：220

ガスクロマトグラフィーの注入口の加熱温度：200

オープンの加熱条件：

初期40 で1分保持

5.0 /minで200 まで昇温し200 で10分保持

20.0 /minで320 まで昇温し、320 で5分保持

10mLのサンプル管に実施例で作製した基板と内部標準としてナフタレンを0.15 wt%添加したクロロホルム溶液とともに封入し、測定した。反射防止膜を形成した光学素子の膜厚とシリコン基板の面積から1cm³あたりの膜中の溶媒残存量を計算した。また、基板はシリコン基板に限らず、形状や硝材の種類を問うことなく測定することができる。

10

【0107】

溶媒残存量は、溶媒の検量線に基づいて算出した。検量線は、ナフタレンを0.15 wt%添加したクロロホルム溶液に、検出する溶媒ごとにナフタレンを0.15 wt%添加したクロロホルム溶液に対して0.13 wt%、0.23 wt%、0.35 wt%、0.62 wt%となるように添加して作成した。

20

【0108】

(2) 膜厚、屈折率測定

膜厚、屈折率測定は分光エリプソメトリー(J. A. Wooliam EC-400)を用いて、シリコン基板上に反射防止膜を形成した光学素子を測定した。

【0109】

(3) 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4000×1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を装着したカメラで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。カメラレンズには、Compact-Macro Lens EF 50mm、カメラにはCanon EOS 40Dを用いた。

30

【0110】

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

【0111】

(4) 押し込み強度測定

30mmの平板ガラス基板(S-BSL7、nd=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以下の通りである。

40

【0112】

測定モード：DCMモード

SURFACE APPROACH DISTANCE: 1000nm

SURFACE APPROACH VELOCITY: 10nm/s

SURFACE DETECT STIFFUESS CRITELIA: 200N/m

50

DEPTH LIMIT : 250 nm
 STAIN RATE TARGET : 0.05 1/S
 HARMONIC DISPLACEMENT TARGET : 1 nm
 POISSONS RATIO : 0.25

【0113】

(5) 空隙個数、空隙率測定

実施例1、3、比較例9、10については、空隙個数と空隙率の測定も行った。まず、基板に形成した反射防止膜にカーボン膜及びPt-Pd膜をコート後、電子ビーム加工装置(FIB-SEM; FEI製Nova600)装置内で薄片化し、走査型透過電子顕微鏡(STEM; 日立製S-5500)観察を実施した。

10

【0114】

断面の暗視野画像をimage PLUS(メディアサイバネティクス社製)を用いて画像処理を行った。粒子膜を10nmごとに基板と平行な領域に分割し、基板側から領域1とした。各領域について適宜コントラスト調整を行い空隙と粒子の二値化を行った。そして、各領域から長さ2.5µmの任意の領域を抽出し、抽出した各領域から5µmあたりの空隙の個数と空隙率を算出し、基板と平行に10nmごとに分割した各領域に含まれる空隙の個数と空隙率とした。なお、ここでは、各領域から長さ2.5µmの領域を抽出して算出しているが、少なくとも2µm以上の領域について算出すればよい。例えば、1µmの領域を2か所抽出し、その平均を出す方法でも構わない。

【0115】

1つの空隙が複数の領域にまたがる場合は、空隙の全体の面積に対する、空隙個数を算出する領域に含まれる空隙の面積の割合を個数とした。具体的には、空隙Pの断面積がM、そのうち空隙個数を算出する領域Sに含まれる空隙Pの面積がNである場合、領域Sに含まれる空隙Pの分の個数をN/Mとする。このような方法で算出した個数を、分割した領域ごとに合計し、その領域に含まれる空隙の個数とする。

20

【0116】

空隙率は、算出する領域全体の面積に対する、領域に含まれる空隙部の合算面積を算出し、その領域の空隙率とする。

【0117】

なお、基板の表面は、カーボン膜及びPt-Pd膜でコートしているため、空隙が埋められてしまい、本来の空隙率が測定できない。そこで、基板の表面から15nmの領域は測定から外した。

30

【0118】

以上、作製した実施例1~15、比較例1~10について行った(1)~(4)の評価を行った結果を表1に示す。

【0119】

表に記載した数値および評価基準は以下の通りである。

【0120】

溶媒残存量・・・GC-MSによる膜中の溶媒の残存量

バインダー量・・・バインダーの形成に必要な成分の分散液中の質量パーセント濃度

押し込み強度評価・・・A~C評価は光学部材として好適

40

A : 0.70 GPa 以上、

B : 0.65 GPa 以上 0.70 GPa 未満

C : 0.60 GPa 以上 0.65 GPa 未満

D : 0.60 GPa 未満

微小光散乱値評・・・A~C評価は光学部材として好適

A : 26 未満

B : 26 以上 28 未満

C : 28 以上 30 未満

D : 30 以上

50

【 0 1 2 1 】
【 表 1 】

実施例	分散液	溶媒	焼成条件	屈折率	溶媒残存量 (m g/cm ³)	バインダー量 w %	押し込み 強度 (G Pa)	微小 散乱値	押し込み 強度評価	微小 散乱乱値
実施例 1	分散液 1	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	25℃、12時間	1.2378	2.4	0.5	0.68	22	B	A
実施例 2	分散液 1	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	25℃、10分	1.2376	2.8	0.5	0.64	28	D	C
実施例 3	分散液 1	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	140℃、30分	1.2371	2.2	0.5	0.69	28	B	C
実施例 4	分散液 1	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	140℃、60分	1.2364	1.3	0.5	0.72	26	A	B
実施例 5	分散液 1	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	200℃、60分	1.2368	1.0	0.5	0.63	27	C	B
実施例 6	分散液 1 0	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	140℃、30分	1.2048	1.7	0	0.42	17	D	A
実施例 7	分散液 2	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	140℃、30分	1.2200	1.9	0.2	0.67	20	B	A
実施例 8	分散液 3	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	140℃、30分	1.2413	1.8	0.7	0.74	28	A	C
実施例 9	分散液 4	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=95:5	140℃、30分	1.2239	2.0	0.5	0.72	28	A	C
実施例 10	分散液 5	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=25:75	140℃、30分	1.2365	2.1	0.5	0.80	25	A	A
実施例 11	分散液 6	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=20:80	140℃、30分	1.2417	1.8	0.5	0.65	23	B	A
実施例 12	分散液 7	1-プロポキシ-2-プロパノール/1-エトキシ-2-プロパノール=20:80	140℃、30分	1.2288	1.2	0.5	0.60	24	C	A
実施例 13	分散液 8	1-プロポキシ-2-プロパノール/2-イソプロポキシエタノール=20:80	140℃、30分	1.2239	1.3	0.5	0.62	25	C	B
実施例 14	分散液 9	1-プロポキシ-2-プロパノール/3-メトキシ-1-ブタノール=20:80	140℃、30分	1.2405	1.0	0.5	0.83	27	A	B
実施例 15	分散液 10+バインダー 2	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	140℃、30分	1.2679	2.3	-	0.82	22	A	A
比較例 1	分散液 1	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	300℃、60分	1.2343	0	0.5	0.82	32	A	D
比較例 2	分散液 1 1	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	200℃、180分	1.2374	0.8	0.5	0.80	30	A	D
比較例 3	分散液 1 1	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル=40:60	140℃、30分	1.2735	1.5	1.5	0.82	56	A	D
比較例 4	分散液 1 2	1-プロポキシ-2-プロパノール/2-エトキシエタノール=20:80	140℃、30分	1.2101	0	0.5	0.60	63	C	D
比較例 5	分散液 1 3	1-プロポキシ-2-プロパノール/2-エトキシエタノール=20:80	140℃、30分	1.2353	0	0.5	0.61	30	C	D
比較例 6	分散液 1 4	1-プロポキシ-2-プロパノール/1-ペンタノール=20:80	140℃、30分	1.2124	0	0.5	0.67	48	B	D
比較例 7	分散液 1 5	1-プロポキシ-2-プロパノール/2-ヘプタノール=20:80	140℃、30分	1.2141	0	0.5	0.62	32	C	D
比較例 8	分散液 1 6	1-プロポキシ-2-プロパノール/2-ヘプタノール=20:80	140℃、30分	1.2110	0	0.5	0.67	46	B	D
比較例 9	分散液 1 7	PA	120℃、30分	1.2423	0	0.5	0.62	36	C	D
比較例 10	分散液 1 8	PA	120℃、30分	1.2450	0	0.5	0.64	33	C	D

表 1

【 0 1 2 2 】

表 1 に示す結果から、次のことが確認できた。

【 0 1 2 3 】

焼成条件によって膜中に残存する溶媒の量が異なり、焼成温度が高い、または焼成時間が長いほど溶媒残存量は少なくなる。また、膜中の単位体積あたりのエーテル結合またはエステル結合をもつ C 4 - 7 分岐構造アルコールの含有量が 1 . 0 m g / c m³ 以上 2 . 8 m g / c m³ 以下であることによって、屈折率が小さく、かつ、微小散乱値の小さい膜が得られる。比較例 4 ~ 1 0 のように、成膜時の溶媒に C 4 - 7 分岐構造アルコールを

んでいても、形成後の膜内に残存しなければ、微小光散乱は抑制できない。ここで、膜中の単位体積あたりのエーテル結合またはエステル結合をもつC4 - 7分岐構造アルコールの含有量は、表1の「溶媒残存量」と同義である。

【0124】

比較例1、2からわかるように高温あるいは熱処理時間が長時間になると、押し込み強度は高くなるが、微小散乱値が高くなる。これは、バインダーを形成するために必要な成分と粒子の結合が進んで強固な結合が形成される一方で、溶媒の蒸発によって粒子間の空隙が大きくなるためと考えられる。実施例6~8、比較例3の結果から、バインダー量が増えるに従って、屈折率と押し込み強度が増大することがわかる。しかし、比較例3のように、分散液中のバインダー量が多いと、得られる膜の押し込み強度が高くなるものの、屈折率および微小光散乱値が高くなり、光学部材として好適な性能が得られなくなる。これは、分散液中のバインダーを形成するために必要な成分の凝集体が生成され、鎖状粒子間

10

【0125】

実施例9、10の結果から、溶媒の混合比を変更しても、エーテル結合またはエステル結合をもち炭素数が4から7の分岐構造をもつアルコールの含有量が 1.0 mg/cm^3 以上 2.8 mg/cm^3 以下であれば、優れた光学特性が得られることがわかる。

【0126】

また、実施例15の結果から、分散液にはバインダーを添加せずに鎖状粒子を含む膜を形成し、後からバインダーを形成する成分を含有する溶液を塗布する製法であっても、光学部材として十分な性能が得られることがわかった。ただし、バインダーを添加した分散液を用いて形成する膜も屈折率は高くなった。これは塗布時に空隙の一部にバインダーを形成する成分が浸透したためと考えられる。

20

【0127】

実施例1、3、比較例9、10について行った空隙個数と空隙率の測定結果を表2に示す。反射率と微小光散乱のデータも合わせて記載しておく。

【0128】

また、図5(a)は空隙個数と空隙率の測定に用いた反射防止膜の断面の5万倍の電子顕微鏡写真、図5(b)は図5(a)を二値化した図、図5(c)は図5(b)を基板に平行に分割した領域それぞれについての算出結果を示している。図6(a)~(c)のそれぞれは、比較例9についての図5(a)~(c)に相当するものである。さらに、実施例1および比較例9に関する膜厚方向と空隙個数および空隙率の関係を図7に示しておく。

30

【0129】

40

50

【表 2】

分散液	溶媒	構成条件	粗子膜の平均膜厚 (nm)	領域1 空隙個数(個) 空隙率(%)	領域2 空隙個数(個) 空隙率(%)	領域3 空隙個数(個) 空隙率(%)	領域4 空隙個数(個) 空隙率(%)	領域5 空隙個数(個) 空隙率(%)	領域6 空隙個数(個) 空隙率(%)	領域7 空隙個数(個) 空隙率(%)	領域8 空隙個数(個) 空隙率(%)	領域9 空隙個数(個) 空隙率(%)	領域10 空隙個数(個) 空隙率(%)	反射率変化 (%)	微小光散乱値
分散液1 実施例1	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル =40:60	25℃、12時間	98	1.5 15.0	6.2 18.3	8.2 21.7	7.7 16.4	6.2 15.2	6.8 12.8	5.5 10.1	4.4 12.4	4.3 4.6	-	0.07	A
分散液1 実施例3	1-プロポキシ-2-プロパノール/乳酸エチル =40:60	140℃、30分	105	2.5 3.2	2.8 8.2	3.0 19	2.6 7.0	2.3 5.2	2.0 3.0	1.5 2.2	1.4 1.8	1.3 1.5	0.5 1.0	0.09	C
分散液17 比較例9	IPA=100	120℃、30分	85	5.3 27.1	3.2 20.4	1.3 9.6	1.2 7.5	3.6 17.9	4.3 21.3	2.0 11.2	0.5 3.2	-	-	0.33	D
分散液18 比較例10	IPA=100	120℃、30分	107	0 0	0.4 0.1	1.2 10.2	2.8 23.4	1.6 11.8	1.6 8.1	0.4 1.6	2.4 7.1	12.8 22.3	14.1 14.2	0.20	D

表 2

【0130】

図7から、どちらのサンプルにも膜厚方向に空隙の分布が観察された。図7(a)の実施例1は、膜厚方向におけるほとんどの領域で1μmあたり5個以上の空隙を有していた。また、空隙個数と空隙率はいずれも、膜厚の半分よりも基板側にある、基板から30nmの領域に最大ピークを有しており、かつ、最大ピークがある領域が一致していた。さらに、前記最大ピークから、基板とは反対側に向かって空隙率が減少している。表2のデータから、実施例2も、実施例1と同様の空隙個数および空隙率の分布を有していることがわかる。ここでいう最大ピークとは、前後の測定値より大きな測定値を示す位置のなかで、測定値が最大となる位置を指す。

10

20

30

40

50

【 0 1 3 1 】

一方、図 7 (b) の比較例 9 は、膜厚全体にわたって、1 μm あたりに存在する空隙個数が 5 個よりも少ない。さらに、空隙個数の最大ピーク位置と空隙率の最大ピーク位置とが一致しておらず、空隙率の高い領域には比較的大きな空隙が存在していることがわかる。表 2 の微小光散乱の評価が D となっていることから、このような大きな空隙存在により散乱が大きくなっていると考えられる。大きな空隙は、沸点の低い溶媒が急激に気化することで形成されたと予想される。

【 0 1 3 2 】

本発明にかかる膜は、空隙個数と空隙率のデータからわかる通り、基板の表面近くの空隙の個数が少なく、空隙のサイズも小さい。このような構成は、表面に油膜などが付着しても膜の内部まで浸入しづらく、防汚効果に優れると期待される。そこで、実施例 1、2 および比較例 9、10 と同様に作成したサンプルについて、初期状態と油汚れ付着後の反射率の変化について測定を行った。

【 0 1 3 3 】

まず、初期状態の反射率として、レンズ反射率測定機 (オリンパス株式会社製 U S P M - R U) を用いて波長 4 0 0 n m から 7 0 0 n m の範囲で反射率を測定し、波長 4 5 0 n m から 6 5 0 n m の反射率の平均値 (平均反射率) を求めた。続いて、膜の上に油汚れとの状況を再現するためにヘキサデカン (Hexadecane) を 5 μL 塗布し、初期状態の反射率測定と同様に測定し、ヘキサデカン付着前後の反射率の差から反射率変化を求めた。それぞれの結果を表 2 の対応する実施例あるいは比較例の行に示す。図 8 (a) に、実施例 1 に相当するサンプルの光の波長と相対反射率との関係の変化、図 8 (b) に、比較例 9 に相当するサンプルの光の波長と相対反射率との関係の変化を示すグラフも示しておく。これらのグラフおよび表 2 から、比較例 9 および比較例 10 に相当するサンプルは、いずれも油付着後の平均反射率変化 0 . 1 % を超えることが分かった。それに対し、実施例 1 および実施例 2 に相当するサンプルは、いずれも油付着後の平均反射率変化が 0 . 1 % 以下に抑えられており、優れた防汚性能を示すことが確認できた。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 3 4 】

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からなるサングラスレンズ、度付メガネレンズに利用することができる。さらに、撮像装置に用いる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することができる。さらに、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や、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、各種計器のカバーにも利用することができる。さらに、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 3 5 】

- 1 光学部材
- 2 基材
- 3 反射防止膜
- 4 中実粒子が鎖状につながった粒子 (鎖状粒子)
- 5 空隙
- 6 バインダー
- 7 エーテル結合またはエステル結合をもち炭素数が 4 から 7 の分岐構造をもつアルコール

10

20

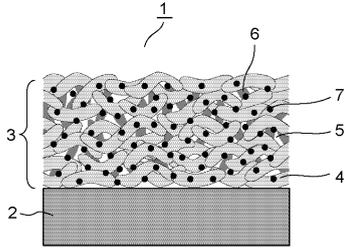
30

40

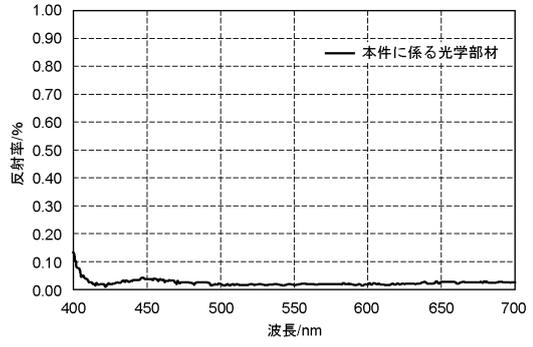
50

【図面】

【図 1】



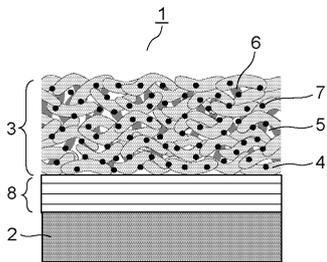
【図 2】



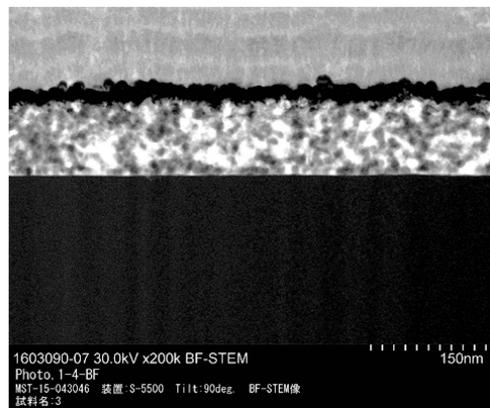
10

20

【図 3】



【図 4】

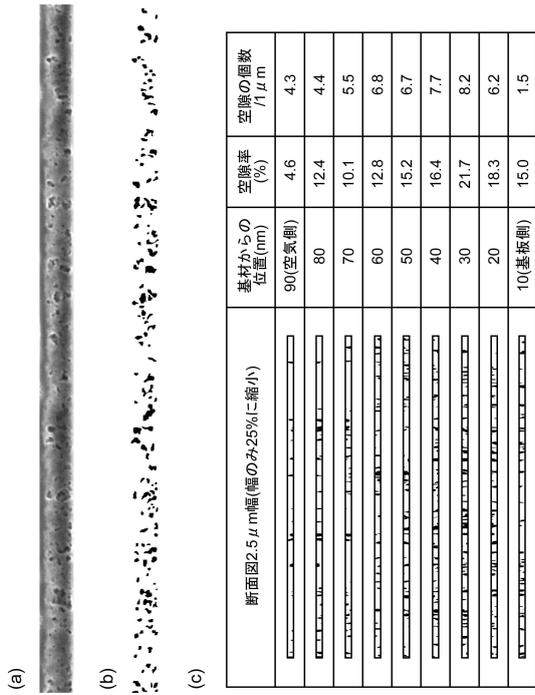


30

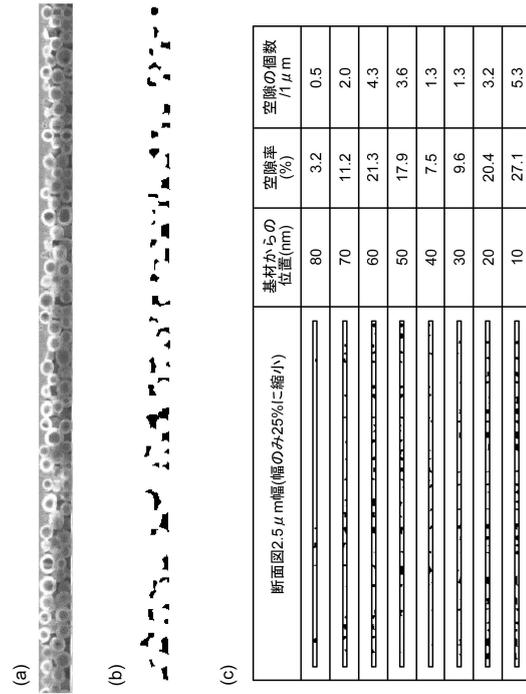
40

50

【図5】



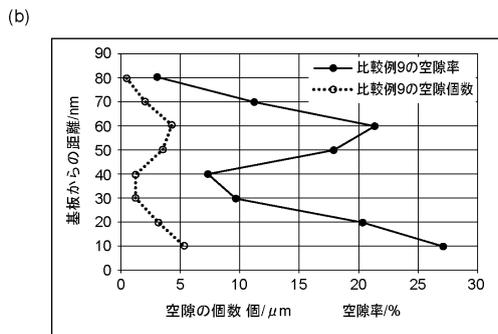
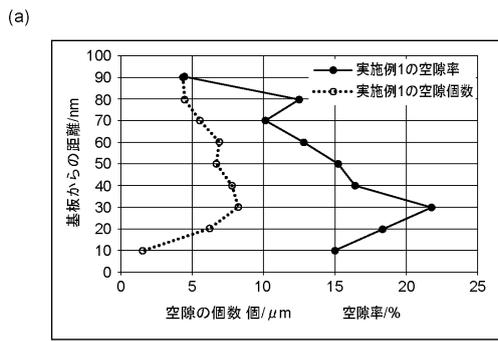
【図6】



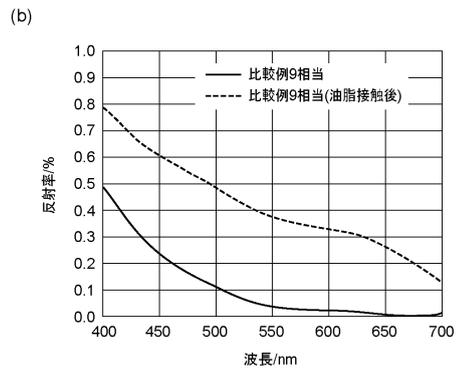
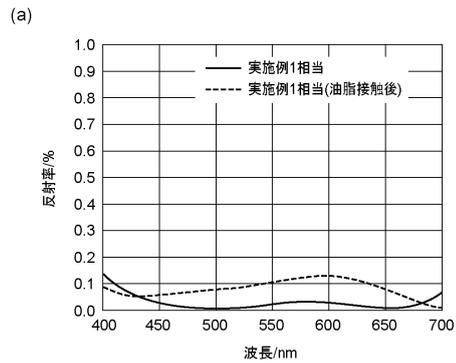
10

20

【図7】



【図8】



30

40

50

フロントページの続き

ヤノン株式会社内

審査官 沖村 美由

- (56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 2 2 8 7 2 8 (J P , A)
特開 2 0 1 6 - 1 0 9 9 9 9 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 4 6 2 7 2 (J P , A)
特開 2 0 1 1 - 0 3 3 9 4 8 (J P , A)
特開 2 0 1 0 - 2 1 7 6 9 9 (J P , A)
特開 2 0 1 7 - 0 5 4 1 2 5 (J P , A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
G 0 2 B 1 / 1 0 - 1 / 1 8
B 3 2 B 1 / 0 0 - 4 3 / 0 0