

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6016582号
(P6016582)

(45) 発行日 平成28年10月26日 (2016.10.26)

(24) 登録日 平成28年10月7日 (2016.10.7)

(51) Int.Cl.	F I
C03C 15/00 (2006.01)	C O 3 C 15/00 G
C03B 32/00 (2006.01)	C O 3 B 32/00
C03C 17/34 (2006.01)	C O 3 C 17/34 Z
G02B 1/115 (2015.01)	G O 2 B 1/115

請求項の数 4 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2012-241887 (P2012-241887)	(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24年11月1日 (2012.11.1)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2013-144634 (P2013-144634A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成25年7月25日 (2013.7.25)	(72) 発明者	▲高▼嶋 健二 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	平成27年11月2日 (2015.11.2)	(72) 発明者	張 祖依 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2011-275102 (P2011-275102)		
(32) 優先日	平成23年12月15日 (2011.12.15)		
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学部材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材上に多孔質ガラス層を備える光学部材の製造方法であって、
 基材上にケイ素またはアルミニウムを成分として含むゾル溶液を塗布して中間層を形成する工程と、

前記中間層の上に相分離性のガラス層を形成する工程と、

前記中間層と前記相分離性のガラス層を前記相分離性のガラス層のガラス転移点以上の温度で加熱して、前記基材上に相分離ガラス層を形成する工程と、

前記相分離ガラス層をエッチング処理して前記基材上に多孔質ガラス層を形成する工程と、

を有しており、

前記相分離ガラス層を形成する工程において、前記多孔質ガラス層の空孔率が前記基材側から前記基材側とは反対側に向かって増大するように、加熱により前記中間層と前記相分離性のガラス層とで相互に成分拡散を促すことを特徴とする光学部材の製造方法。

【請求項 2】

前記中間層は、ケイ素とホウ素とを有す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】

前記中間層において、ケイ素に対するホウ素のモル比が 2 . 0 以上 6 . 0 以下であることを特徴とする請求項 2 に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 4】

前記相分離ガラス層を形成する工程において、第 1 の加熱処理と第 2 の加熱処理とを行い、

前記第 1 の加熱処理は、前記第 2 の加熱処理よりも先に、前記第 2 の加熱処理の温度よりも高い温度で加熱する処理であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 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、基材上に多孔質ガラス層を備える光学部材の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

近年、多孔質ガラスは、例えば吸着剤、マイクロキャリア担体、分離膜、光学材料等の工業的利用に期待されている。特に多孔質ガラスは、低屈折率であるという特性から光学部材としての利用範囲が広い。

【0003】

多孔質ガラスの比較的な容易な製造法として相分離現象を利用する方法がある。相分離現象を利用する多孔質ガラスの母材は、酸化ケイ素、酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物などを原料としたホウケイ酸塩ガラスが一般的である。成型されたホウケイ酸塩ガラスを一定温度で保持する熱処理により相分離現象を起こさせ（以下、相分離処理と言う）、酸溶液によるエッチングで可溶成分である非酸化ケイ素リッチ相を溶出させて製造する。このようにして製造された多孔質ガラスを構成する骨格は主に酸化ケイ素である。多孔質ガラスの骨格径や孔径、空孔率は、光の反射率、屈折率に影響する。

20

【0004】

非特許文献 1 では、単体の多孔質ガラスに関し、エッチングにおいて非酸化ケイ素リッチ相の溶出を部分的に不十分にさせて、空孔率の制御を行い、表面から内部にわたって屈折率が大きくなる構成について開示されている。そして、多孔質ガラスの表面での反射を低減している。

【0005】

一方、特許文献 1 には、基材上に多孔質ガラス層を形成させる方法が開示されている。具体的には、基材上にホウケイ酸ガラス（相分離性ガラス）を含有する膜を印刷法により形成し、相分離処理と、エッチング処理とにより、基材上に多孔質ガラス層を形成している。

30

【0006】

特許文献 1 のように基材上に多孔質ガラス層を数 μm 形成した場合、多孔質ガラス表面に入射してきた光について、多孔質ガラス表面での反射光と、基材と多孔質ガラスとの界面での反射光とが干渉するため、リップル（干渉縞）が発生する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

40

【特許文献 1】特開平 01 - 083583 号公報

【非特許文献】

【0008】

【非特許文献 1】J. Opt. Soc. Am., Vol. 66, No. 6, 1976

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかし、基材上に多孔質ガラス層を設けた構成において、非特許文献 1 の方法を用いても、基材と多孔質ガラスとの界面での反射光を抑えることはできず、リップルを抑制することはできない。

50

【 0 0 1 0 】

また、非特許文献 1 の方法では、エッチングの進行度合いの制御が困難であるため、屈折率の制御が困難であり、また可溶成分である非酸化ケイ素リッチ相が残るため耐水性が下がり、曇りなどの光学部材として使用する上での問題が生じてしまう。

【 0 0 1 1 】

本発明の目的は、リップルが抑制された、基材上に多孔質ガラス層を備えた光学部材を容易に製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 2 】

本発明は、基材上に多孔質ガラス層を備える光学部材の製造方法であって、基材上にケイ素またはアルミニウムを成分として含むゾル溶液を塗布して中間層を形成する工程と、前記中間層の上に相分離性のガラス層を形成する工程と、前記中間層と前記相分離性のガラス層を前記相分離性のガラス層のガラス転移点以上の温度で加熱して、前記基材上に相分離ガラス層を形成する工程と、前記相分離ガラス層をエッチング処理して前記基材上に多孔質ガラス層を形成する工程と、を有しており、前記相分離ガラス層を形成する工程において、前記多孔質ガラス層の空孔率が前記基材側から前記基材側とは反対側に向かって増大するように、加熱により前記中間層と前記相分離性のガラス層とで相互に成分拡散を促すことを特徴とする。

【発明の効果】

【 0 0 1 3 】

本発明によれば、リップルが抑制された、基材上に多孔質ガラス層を備えた光学部材を容易に製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 4 】

【図 1】本発明の光学部材の一例を示す断面模式図

【図 2】空孔率を説明する図

【図 3】平均孔径および平均骨格径を説明する図

【図 4】本発明の光学部材の製造方法の一例を説明するための断面模式図

【図 5】実施例 1 で作製したサンプル A の断面の電子顕微鏡写真

【図 6】比較例 1 で作製したサンプル E の断面の電子顕微鏡写真

【図 7】実施例 1 乃至 4、比較例 1 の反射率の波長依存性を示す図

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

以下、本発明の実施の形態を示して、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書で特に図示または記載されない部分に関しては、当該技術分野の周知または公知技術を適用する。

【 0 0 1 6 】

なお、本発明で多孔質構造を形成する「相分離」について、ガラス体に酸化ケイ素、酸化ホウ素、アルカリ金属を有する酸化物を含むホウケイ酸塩ガラスを用いた場合を例に説明する。「相分離」とは、ガラス内部でアルカリ金属を有する酸化物と酸化ホウ素を相分離前の組成より多く含有する相（非酸化ケイ素リッチ相）と、アルカリ金属を有する酸化物と酸化ホウ素を相分離前の組成より少なく含有する相（酸化ケイ素リッチ相）に、数 nm から数十 μ m スケールの構造で分離することを意味する。そして、相分離させたガラスをエッチング処理して、非酸化ケイ素リッチ相を除去することでガラス体に多孔質構造を形成する。

【 0 0 1 7 】

相分離には、スピノーダル型とバイノーダル型がある。スピノーダル型の相分離により得られる多孔質ガラスの細孔は表面から内部にまで連結した貫通孔である。より具体的には、スピノーダル型の相分離由来の構造は、3 次元的に孔が絡み合うような「アリの巣」状の構造であり、酸化ケイ素による骨格が「巣」で、貫通孔が「巣穴」にあたる。一方、

バイノーダル型の相分離により得られる多孔質ガラスは、球形に近い閉曲面で囲まれた孔である独立孔が不連続に酸化ケイ素による骨格の中に存在している構造である。スピノーダル型の相分離由来の孔とバイノーダル型の相分離由来の孔は、電子顕微鏡による形態観察結果より判断され区別されうる。また、ガラス体の組成や相分離時の温度を制御することで、スピノーダル型の相分離かバイノーダル型の相分離が決まる。

【 0 0 1 8 】

< 光学部材 >

図 1 は、本発明の製造方法で作成された光学部材の断面模式図を示している。本発明の光学部材は、基材 1 上に、連続した孔であるスピノーダル型の相分離由来の多孔質構造を有する多孔質ガラス層 2 を備えている。多孔質ガラス層 2 は低屈折率な膜であるので、多孔質ガラス層 2 と空気との界面での反射が抑制されて光学部材として利用が期待される。しかし、このような光学部材では、多孔質ガラス層 2 表面での反射光と基材 1 と多孔質ガラス層 2 との界面における反射光とで干渉効果によって反射光に干渉縞が現れるリップルという現象が生じてしまう。特に、多孔質ガラス層 2 の厚みが光の波長以上数十 μm 以下である場合に、この干渉効果が強まるため顕著に表れる。リップルは、反射率を測定し、波長を横軸に、反射率を縦軸にとってグラフを作成した場合に、正弦波のように強弱を周期的に繰り返す形で表される（図 7 の比較例 1 を参照）。このようなリップルがあると反射率の波長依存性が強くなり、光学部材として適さない場合がある。

【 0 0 1 9 】

そこで、本発明の光学部材は、多孔質ガラス層 2 が、基材 1 側から順に、空孔率が連続的に変化する第 1 領域 2 a と、空孔率が一定の第 2 領域 2 b とを有し、第 1 の領域 2 a において、空孔率が基材 1 側から第 2 の領域 2 b に向かって連続的に増大している構成を採っている。この構成により、基材 1 と多孔質ガラス層 2 との界面での急峻な屈折率の変化が抑えられ、この界面での反射が抑えられる。よって、多孔質ガラス層 2 の表面での反射光と基材 1 と多孔質ガラス層 2 との界面での反射光との干渉によるリップルを抑制することが可能となる。

【 0 0 2 0 】

第 1 の領域 2 a は、100 nm 以上であり、より好ましくは 200 nm 以上であることが望ましい。100 nm よりも小さいと、基材 1 と多孔質ガラス層 2 の界面での屈折率変化が急峻になり、この界面での反射が抑制されにくくなる。また、光学特性を測定してリップルの抑制効果がより顕著に見られるのは、空孔率の変化する領域が 200 nm 以上である。

【 0 0 2 1 】

また、第 2 の領域 2 b は、高い表面強度と高い空孔率（低屈折率）とを兼ね備えた表面特性を得るためには、100 nm 以上であることが望ましい。

【 0 0 2 2 】

多孔質ガラス層 2 の厚さは特に制限はしないが、好ましくは 200 nm 以上 50.0 μm 以下であり、より好ましくは 300 nm 以上 20.0 μm 以下である。200 nm より小さいと、リップルの抑制効果を持った高い表面強度と高い空孔率（低屈折率）の多孔質ガラス層 2 が得られず、50.0 μm よりも大きいと、ヘイズの影響が大きくなり光学部材として扱いにくくなる。

【 0 0 2 3 】

多孔質ガラス層 2 の厚さは、具体的には、走査電子顕微鏡（FE-SEM S-4800、日立製作所製）を用いて加速電圧 5.0 kV にて、SEM の像（電子顕微鏡写真）を撮影した。撮影した画像から基材上のガラス層部分の厚さを 30 点以上計測し、その平均値を用いる。

【 0 0 2 4 】

多孔質ガラス層 2 の第 2 の領域 2 b の空孔率は特に制限はしないが、好ましくは 30 % 以上 70 % 以下であり、より好ましくは 40 % 以上 60 % 以下である。空孔率が 30 % よりも小さいと多孔質の利点を十分に活かすことができず、また、空孔率が 70 % よりも大

きいと、表面強度が低下する傾向にあるため好ましくない。なお、多孔質ガラス層の空孔率が30%以上70%以下であることは、屈折率が1.05以上1.25以下に対応する。

【0025】

また、多孔質ガラス層の空孔率が一定とは、層内の膜厚方向での空孔率の差が1%未満のことをいう。言い換えると、層内の任意の2領域の空孔率の差は1%未満である。

【0026】

第1の領域2aの空孔率は、好ましくは、第2の領域2bの空孔率から、基材1に向かって連続的に増大し、基材1との界面で空孔率が0%以上5%以下であることが、リップルの抑制効果を高めるために望ましい。

【0027】

電子顕微鏡写真の画像を骨格部分と孔部分とで2値化する処理を行った。具体的には走査電子顕微鏡(FE-SEM S-4800、日立製作所製)を用いて加速電圧5.0kVにて骨格の濃淡観察が容易な10万倍(場合によっては5万倍)の倍率で多孔質ガラスの表面観察を行う。

【0028】

観察された像を画像として保存し、画像解析ソフトを使用して、SEM画像を画像濃度ごとの頻度でグラフ化する。図2は、スピノーダル型多孔質構造の多孔質の画像濃度ごとの頻度を示す図である。図2の画像濃度の下向き矢印で示したピーク部分が前面に位置する骨格部分を示している。

【0029】

ピーク位置に近い変極点を閾値にして明部(骨格部分)と暗部(孔部分)を白黒2値化する。黒色部分の面積の全体部分の面積(白色と黒色部分の面積の和)における割合について全画像の平均値を取り、空孔率とする。

【0030】

多孔質ガラス層2では、一般的に局所的な領域で空孔率が大きいことと、細孔径が大きいこと、骨格率が小さいことが等価であることが多いので、空孔率の大きい部分では孔径が大きいまたは骨格径が小さくなっている。

【0031】

多孔質ガラス層2の平均孔径は、好ましくは1nm以上200nm以下であり、より好ましくは5nm以上100nm以下である。平均孔径が1nmよりも小さいと多孔質の構造の特徴を十分に活かすことができず、平均孔径が200nmよりも大きいと、表面強度が低下する傾向にあるため好ましくない。ただし、多孔質ガラス層の厚さよりも小さいことが好ましい。

【0032】

本発明における平均孔径とは、多孔質体表面の孔を複数の楕円で近似し、近似したそれぞれの楕円における短径の平均値であると定義する。具体的には、例えば図3(a)に示すように、多孔質体表面の電子顕微鏡写真を用い、孔10を複数の楕円11で近似し、それぞれの楕円における短径12の平均値を求めることで得られる。少なくとも30点以上計測し、その平均値を求める。

【0033】

多孔質ガラス層2の平均骨格径は、1nm以上50nm以下が好ましい。平均骨格径が50nmよりも大きい場合は光の散乱が目立ち、透過率が大きく下がってしまう。また、平均骨格径が1nmよりも小さいと多孔質ガラス層2の強度が小さくなる傾向にある。

【0034】

なお、本発明における平均骨格径とは、多孔質体表面の骨格を複数の楕円で近似し、近似したそれぞれの楕円における短径の平均値であると定義する。具体的には、例えば図3(b)に示すように、多孔質体表面の電子顕微鏡写真を用い、骨格13を複数の楕円14で近似し、それぞれの楕円における短径15の平均値を求めることで得られる。少なくとも30点以上計測し、その平均値を求める。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

多孔質ガラス層 2 の孔径や骨格径は、原料となる材料やスピノーダル型の相分離させる際の熱処理条件などによって制御することができる。

【 0 0 3 6 】

また、本発明の光学部材は、さらに、基材 1 と多孔質ガラス層 2 との界面に凹凸が設けられたり、多孔質ガラス層 2 よりも屈折率の小さい膜が多孔質ガラス層 2 の表面に設けられたりしていてもよい。

【 0 0 3 7 】

本発明の光学部材は、具体的にはテレビやコンピュータなどの各種ディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板、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、
10 トーリックレンズなどの光学部材、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、液晶プロジェクターなどに用いる投射光学系、レーザービームプリンターなどに用いる走査光学系などの各種レンズなどが挙げられる。

【 0 0 3 8 】

特に、本発明の光学部材は、デジタルカメラやデジタルビデオカメラのような撮像装置にも搭載されてもよい。撮像装置は、被写体を撮像する撮像素子の他に、赤外線カットフ
20 イルタやローパスフィルタを備えている。本発明の光学部材は、ローパスフィルタと一体で形成されていてもよいし別体であってもよく、ローパスフィルタを兼ねる構成であってもよい。

【 0 0 3 9 】

< 製造方法 >

本発明の製造方法は、基材上にケイ素、カリウム、アルミニウムのうち少なくとも一つを含む中間層を形成する工程と、中間層の上に相分離性のガラス層を形成する工程と、を
20 有している。さらに、中間層と相分離性のガラス層を相分離性のガラス層のガラス転移点以上の温度で加熱して、基材上に相分離ガラス層を形成する工程と、相分離ガラス層を酸処理して基材上に多孔質ガラス層を形成する工程と、を有している。

【 0 0 4 0 】

相分離性のガラス層の相分離時にガラス転移点以上の温度で加熱することで、中間層と相分離性のガラス層とで相互に成分拡散が起こり、中間層と相分離性のガラス層の界面近
30 傍で組成変化が生じる。成分拡散による組成変化は、界面近傍の領域において連続的に起こることからガラス組成の傾斜が発生すると考えられる。この結果、中間層でも相分離が生じるが、その組成が相分離性のガラス層の表面の組成とは異なる。このため、酸化ケイ素リッチ相と非酸化ケイ素リッチ相との割合、大きさの比率などが異なり、結果として得られる多孔質ガラス層において空孔率が変化する構造が現れる。また、組成変化する領域は相分離性のガラス層にまで広がっているため、多孔質ガラス層の第 1 の領域の厚みは中間層の厚み以上である。

【 0 0 4 1 】

このように、成分拡散し得る中間層を設けて、ガラス転移点以上の温度で加熱することで、基材と多孔質ガラス層との界面での急峻な屈折率変化を抑制する構造を容易に得るこ
40 とができ、リップルを抑制された光学部材を容易に製造することができる。

【 0 0 4 2 】

次に、本発明の光学部材の製造方法の各工程を図面を用いて詳細に述べる。

【 0 0 4 3 】

〔 中間層を形成する工程 〕

まず、図 4 (a) で示すように、基材 1 上に、後で形成する相分離性のガラス層との間で成分拡散し得る成分を含む中間層 3 を形成する。後で形成する相分離性のガラス層との間で成分拡散し得る成分は、後で行うガラス転移点以上の温度で加熱処理時に相分離性の
50 ガラス層との間で成分拡散し得る成分である。その成分は、より具体的には、中間層は、ケイ素、カリウム、アルミニウムのうち少なくとも一つを含んでいればよい。なお、ケイ素、カリウム、アルミニウムは酸化物として中間層に含まれていてもよい。つまり、中間

層は、酸化ケイ素、酸化カリウム、酸化アルミニウムのうち少なくとも一つを含んでいればよい。この他に、ケイ素、カリウム、アルミニウムは窒化物や炭化物などの形で中間層に含まれていてもよい。

【0044】

拡散し得る成分としてケイ素を用いる場合、相分離ガラス層を構成する成分であるホウ素、ナトリウム、またはその両方が、中間層にさらに含まれていると、拡散反応が促進されるため好ましい。中間層に酸化ケイ素と酸化ホウ素が95%以上含まれる場合には、熱処理時の揮発によるホウ素成分の抜けがあり得るため、ケイ素とホウ素の各元素に換算したモル数で比較した場合、ケイ素のモル数よりもホウ素のモル数の方が大きいことが好ましい。具体的には、ケイ素に対するホウ素のモル比が2.0以上6.0以下であることが好ましい。

10

【0045】

中間層がケイ素と、カリウム、アルミニウムまたはその両方を含む場合、例えば、それらを以下の作用がある酸化物として中間層に含ませることができる。すなわち、酸化ケイ素は、ガラス形成酸化物(network former oxides)、酸化カリウムは修飾酸化物(network modifier oxides)、酸化アルミニウムは中間酸化物(intermediate oxides)として作用する。微小な構造制御には、ガラス形成酸化物の他に、修飾酸化物や中間酸化物の添加がより有効である。ケイ素と、カリウムまたはアルミニウムの各元素に換算したモル数で比較した場合、ケイ素のモル数よりもカリウムまたはアルミニウムのモル数の方が大きいことが好ましい。具体的には、ケイ素に対するカリウムもしくはアルミニウムのモル比が1.0以上6.0以下であることが好ましい。

20

【0046】

中間層に、ケイ素が含まれず、カリウム、アルミニウム、あるいはその両方が含まれる場合、それぞれの含有比に制限はない。

【0047】

中間層の形成方法としては、印刷法、真空蒸着法、スパッタリング法、スピンコート法、ディップコート法など膜形成が可能な全ての製造方法が挙げられ、本発明の構造を達成可能な製造方法であればいずれの製造方法を使用してもよい。

【0048】

30

中間層の厚さは、後で形成される相分離性のガラス層の相分離に変化を及ぼすのであれば特に限定されないが、100nm以上でその上に形成させる相分離性のガラス層の厚み以下であることが好ましい。100nmよりも薄い場合、相分離性のガラス層に作用する成分量が少なくなり、組成変化の領域が小さくなる。また相分離性のガラス層の厚みより厚い場合、基材1と多孔質ガラス層2の密着性が悪くなる可能性がある。

【0049】

本発明における中間層は、均一成分の膜でも、不均一の膜でもよく、単層膜でも積層膜でも良い。積層膜の場合、成分が同じ膜のみの積層でも、成分が異なる膜から成る積層でも良い。

【0050】

40

また、基材1を用いることにより、相分離工程時の熱処理による相分離ガラス層の歪みを抑制する効果や、多孔質ガラス層の膜厚を調整しやすいという効果が得られる。

【0051】

基材1としては、目的に応じて任意の材料の基材を使用することができる。基材の材料としては、何ら限定するわけではないが、例えば石英ガラス、クォーツ、サファイアが耐熱性、強度の観点から好ましい。基材1は、孔が空いていない、いわゆる非多孔質である。

【0052】

また、基材1の形状は、多孔質ガラス層2が形成できるのであれば、いかなる形状の基材でも使用することが可能であり、基材1の形状は曲率を有しているものでもよい。

50

【0053】

基材の軟化温度は、後述する相分離工程での加熱温度（相分離温度）以上であることが好ましく、さらに好ましくは相分離温度に100を加算した温度以上である。ただし、基材が結晶の場合は熔融温度を軟化温度とする。軟化温度が多孔質ガラス層2の相分離温度よりも低いと、相分離工程時において基材1の歪みが発生することがあるため、好ましくない。なお、相分離温度とは、スピノーダル型の相分離を生じるために加熱する温度のうち最大温度を表す。

【0054】

また、基材1は、相分離ガラス層のエッチングに対する耐性があることが好ましい。

【0055】

[相分離性のガラス層を形成する工程]

続いて、図4(b)で示すように、中間層3の上に相分離性のガラス層4を形成する。

【0056】

相分離性とは、加熱処理によって相分離が生じる特性のことをいう。相分離性のガラスは、例えば、酸化ケイ素系ガラスⅠ（酸化ケイ素 - 酸化ホウ素 - アルカリ金属酸化物）、酸化ケイ素系ガラスⅠⅠ（酸化ケイ素 - 酸化ホウ素 - アルカリ金属酸化物 - （アルカリ土類金属酸化物，酸化亜鉛，酸化アルミニウム，酸化ジルコニウムの少なくとも1種））、酸化ケイ素系ガラスⅠⅠⅠ（酸化ケイ素 - リン酸塩 - アルカリ金属酸化物）、酸化チタン系ガラス（酸化ケイ素 - 酸化ホウ素 - 酸化カルシウム - 酸化マグネシウム - 酸化アルミニウム - 酸化チタン）などが挙げられる。なかでも、酸化ケイ素 - 酸化ホウ素 - アルカリ金属酸化物のホウケイ酸系ガラスを母体ガラスに用いることが好ましい。さらには、ホウケイ酸系ガラスにおいて酸化ケイ素の割合が55.0重量%以上95.0重量%以下の組成、特に60.0重量%以上85.0重量%以下の組成のガラスが好ましい。酸化ケイ素の割合が上記の範囲であると、骨格強度が高い相分離ガラスを得やすい傾向にあり、強度が必要とされる場合に有用である。

【0057】

なお、先に述べた中間層3は、酸化ケイ素を含有しているからといって相分離性を有しているわけではない。

【0058】

相分離性のガラス層4の形成方法の一例として、印刷法、真空蒸着法、スパッタ法、スピコート法、ディップコート法などガラス層形成が可能な全ての製造方法が挙げられ、本発明の構造を達成可能な製造方法であればいずれの製造方法を使用してもよい。

【0059】

基材1上の多孔質ガラス層2にスピノーダル型の相分離由来の孔構造を形成することが必須である。このためには、ガラスの緻密な組成制御が必要であり、一度ガラス組成を確定したのちに、ガラス粉末を作成し、その粉末を基材1上に塗布し、熔融して膜形成を行う方法が好ましい。

【0060】

以下、本発明の多孔質ガラス生成原料を混合熔融して得られた基礎ガラスを主成分とする相分離性のガラス粉末を成膜して、相分離性のガラス層4を形成する工程について説明する。具体的には、基材1上に、少なくとも多孔質ガラス生成原料を混合熔融して得られた基礎ガラスを主成分とする相分離性ガラス粉末および溶媒を含有するガラスペーストを塗布した後、前記溶媒を除去して相分離性のガラス層4を形成する。

【0061】

なお、相分離性のガラス層4を形成する方法の一例として、印刷法、スピコート法、ディップコート法などが挙げられるが、以下では、一般的なスクリーン印刷法を用いた方法を例示しながら説明する。スクリーン印刷法では、相分離性ガラス粉末をペースト化しスクリーン印刷機を使用して印刷されるため、ペーストの調整が必須である。

【0062】

相分離性ガラス粉末となる基礎ガラスの製造方法は、上述した相分離性のガラスの組成

10

20

30

40

50

となるように原料を調製するほかは、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、各成分の供給源を含む原料を加熱溶融し、必要に応じて所望の形態に成形することにより製造することができる。加熱溶融する場合の加熱温度は、原料組成等により適宜設定すれば良いが、通常は1350乃至1450、特に1380乃至1430の範囲が好ましい。

【0063】

ペーストとして使用するためには、基礎ガラスを粉末化してガラス粉末にする。粉末化の方法は、特に方法を限定する必要がなく、公知の粉末化方法が使用可能である。粉末化方法の一例として、ビーズミルに代表される液相での粉碎方法や、ジェットミルなどに代表される気相での粉碎方法が挙げられる。ペーストには、上記ガラス粉末と共に、熱可塑性樹脂、可塑剤、溶剤等が含まれる。

10

【0064】

ペーストに含有されるガラス粉末の割合としては、30.0重量%以上90.0重量%以下、好ましくは35.0重量%以上70.0重量%以下の範囲が望ましい。

【0065】

ペーストに含有される熱可塑性樹脂は、乾燥後の膜強度を高め、また柔軟性を付与する成分である。熱可塑性樹脂として、ポリブチルメタアクリレート、ポリビニルブチラル、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチルメタアクリレート、エチルセルロース等が使用可能である。これら熱可塑性樹脂は、単独あるいは複数を混合して使用することが可能である。

20

【0066】

ペーストに含有される可塑剤として、ブチルベンジルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジブチルフタレート等があげられる。これらの可塑剤は、単独あるいは複数を混合して使用することが可能である。

【0067】

ペーストに含有される溶剤として、ターピネオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタングジオールモノイソブチレート等が挙げられる。前記溶剤は単独あるいは複数を混合して使用することが可能である。

【0068】

ペーストの作製は、上記の材料を所定の割合で混練することにより行うことができる。

30

【0069】

このようにして作成されたペーストをスクリーン印刷法を用いて基材1上に塗布した後、ペーストの溶媒成分を乾燥・除去することで、ガラス粉末膜を形成することができる。そして、ガラス粉末膜の粉末を溶融させて相分離性のガラス層4を形成する。ガラス粉末膜を溶融する際には、相分離性のガラス粉末膜のガラス転移点以上で熱処理することが好ましい。ガラス転移点よりも低い場合には溶融が進行せず、平滑なガラス層が形成されない傾向にある。

【0070】

相分離性のガラス層4の形成時の加熱処理によって、相分離性のガラス層4が結晶化し、後に行う相分離処理の際に、相分離性のガラス層4で相分離が阻害される場合がある。すなわち、ガラスの相分離現象は非晶質状態で起こるため、相分離性のガラス層4が結晶状態であると相分離が生じにくくなる。

40

【0071】

このため、ガラス粉末膜を溶融して相分離性のガラス層4を形成する際には、ガラスの非晶質状態を維持しながら、溶融させるような熱処理方法を選択する必要がある。

【0072】

この方法としては、例えば、結晶化温度以下の温度で加熱処理する方法や、高温での溶融状態から急冷する方法が挙げられる。その中でも、結晶化温度以下の温度で加熱処理する方法が、より低温で膜形成できる点と制御が容易である点から好ましい。

50

【 0 0 7 3 】

なお、ペーストの溶媒成分の除去は、後で行う相分離処理工程で兼ねてもよく、その場合はガラス粉末膜が相分離性のガラス層 4 と対応する。また、目的とする膜厚にするために任意の回数、ガラスペーストを重ねて塗布、乾燥してもよい。

【 0 0 7 4 】

溶媒を乾燥・除去する温度、時間は使用する溶媒に応じて適宜、変更することができるが、熱可塑性樹脂の分解温度より低い温度で乾燥することが好ましい。乾燥温度が熱可塑性樹脂の分解温度より高い場合、ガラス粒子が固定されず、ガラス粉末層にしたときに欠陥の発生や凹凸が激しくなる傾向がある。

【 0 0 7 5 】

〔 相分離ガラス層を形成する工程 〕

次に、図 4 (c) に示すように、中間層 3 と相分離性のガラス層 4 を相分離性のガラス層 4 のガラス転移点以上で加熱処理して、相分離された相分離ガラス層 5 を形成する。また、相分離性のガラス層 4 (ガラス粉末膜) を熱処理することで熱可塑性樹脂を除去するとともに、ガラス粉末膜を融合し、相分離させて相分離ガラス層 5 を形成してもよい。

【 0 0 7 6 】

この工程により、上述したように、中間層 3 と相分離性のガラス層 4 の間で成分拡散が起こり、中間層 3 と相分離性のガラス層 4 の界面近傍で組成変化が生じ、結果として得られる多孔質ガラス層 2 において空孔率が変化する構造が現れる。

【 0 0 7 7 】

ここでいう、相分離ガラス層 5 とは、内部で酸化ケイ素リッチ相と非酸化ケイ素リッチ相とに相分離したガラス層のことである。また、図 4 (c) に示すように、相分離ガラス層 5 は、基材 1 側から順に、酸化ケイ素成分の変化している領域 5 a と酸化ケイ素成分が一定の領域 5 b とを有し、領域 5 a が上述した組成変化が生じた領域に対応している。

【 0 0 7 8 】

本発明においては、中間層 3 と相分離性のガラス層 4 を相分離性のガラス層 4 のガラス転移点以上で加熱処理することが相分離処理を迅速に行うためには好ましい。

【 0 0 7 9 】

相分離工程は、より具体的には 5 0 0 以上 7 0 0 以下の温度で 2 時間以上 7 0 時間以下で保持することにより行われる。

【 0 0 8 0 】

上述したように、この相分処理工程において、ガラス粉末膜からペーストの溶媒成分の除去するようにしてもよいが、この場合には、相分離工程での加熱温度は、結晶化温度以下にするのが好ましい。

【 0 0 8 1 】

また、加熱温度は、一定温度である必要はなく、温度を連続的に変化させたり、異なる複数の温度段階を経てもよい。中間層 3 と相分離性のガラス層 4 との間で成分拡散を促すために、相分離工程の初期では、高温の加熱処理 (第 1 の加熱処理) を行い、その後、低温で加熱処理 (第 2 の加熱処理) を行うようにしてもよい。つまり、相分離工程は、第 1 の加熱処理と、第 2 の加熱処理を有し、第 1 の加熱処理が、第 2 の加熱処理よりも先に、第 2 の加熱処理の温度よりも高い温度で加熱する処理してもよい。

【 0 0 8 2 】

〔 多孔質ガラス層を形成する工程 〕

次に、図 4 (d) に示すように、相分離ガラス層 5 をエッチング処理して、連続した孔を有する多孔質ガラス層 2 を得る工程を行う。エッチング処理によって、相分離ガラス層 5 の酸化ケイ素リッチ相を残しながら、非酸化ケイ素リッチ相を除去することができ、残った部分が多孔質ガラス層 2 の骨格に、除去された部分が多孔質ガラス層 2 の孔になる。また、多孔質ガラス層 2 は、基材 1 側から順に、空孔率が連続的に変化する第 1 領域 2 a と、空孔率が一定の第 2 領域 2 b と、を有している。第 1 領域 2 a は領域 5 a に由来する多孔質構造であり、第 2 領域 2 b は領域 5 b に由来する多孔質構造である。

【 0 0 8 3 】

非酸化ケイ素リッチ相を除去するエッチング処理は、水溶液に接触させることで可溶相である非酸化ケイ素リッチ相を溶出する処理が一般的である。水溶液をガラスに接触させる手段としては、水溶液中にガラスを浸漬させる手段が一般的であるが、ガラスに水溶液を塗布するなど、ガラスと水溶液が接触する手段であれば何ら限定されない。エッチング処理に必要な水溶液としては、水、酸溶液、アルカリ溶液など、非酸化ケイ素リッチ相を溶出可能な既存の溶液を使用することが可能である。また、用途に応じてこれらの水溶液に接触させる工程を複数種類選択してもよい。

【 0 0 8 4 】

一般的な相分離ガラスのエッチング処理では、非可溶相（酸化ケイ素リッチ相）部分への負荷の小ささと選択エッチングの度合いの観点から酸処理が好適に用いられる。酸溶液と接触させることによって、酸可溶成分である非酸化ケイ素リッチ相が溶出除去される一方で、酸化ケイ素リッチ相の侵食は比較的小さく、高い選択エッチング性を行なうことができる。

10

【 0 0 8 5 】

酸溶液としては、例えば塩酸、硝酸等の無機酸が好ましい。酸溶液は通常は水を溶媒とした水溶液を用いるのが好ましい。酸溶液の濃度は、通常は 0.1 mol/L 以上 2.0 mol/L 以下の範囲内で適宜設定すれば良い。酸処理工程では、酸溶液の温度を 20 以上 100 以下の範囲とし、処理時間は 1 時間以上 500 時間以下とすれば良い。

【 0 0 8 6 】

20

ガラス組成によって、相分離処理後のガラス表面にエッチングを阻害する酸化ケイ素膜が数百ナノメートル程度発生する場合がある。この表面の酸化ケイ素層を研磨やアルカリ処理などで除去することもできる。

【 0 0 8 7 】

ガラス組成によって、骨格にゲル状の酸化ケイ素膜が堆積する場合がある。必要であれば、酸性度が異なる酸エッチング液又は水を用い、多段階でエッチングする方法を用いることができる。エッチング温度として、 20 以上 95 以下でエッチングを行うこともできる。また必要であれば、エッチング処理中に超音波を印加して行うこともできる。

【 0 0 8 8 】

一般に、酸溶液やアルカリ溶液などで処理（エッチング工程 1）をした後に水処理（エッチング工程 2）をすることが好ましい。水処理を施すことで、多孔質ガラス骨格への残存成分の付着物を抑制することができ、より空孔率の高い多孔質ガラスが得られる傾向にある。

30

【 0 0 8 9 】

水処理工程における温度は、一般的には 20 以上 100 以下の範囲が好ましい。水処理工程の時間は、対象となるガラスの組成、大きさ等に応じて適宜定めることができるが、通常は 1 時間乃至 50 時間程度とすれば良い。

【 0 0 9 0 】

このようにして製造された光学部材の構造、つまり、基材 1 と多孔質ガラス層 2 との界面付近の空孔率の変化は、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手法を用いて、ガラスの破断面から確認できる。

40

【実施例】

【 0 0 9 1 】

以下に、本発明の実施例について説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。

【 0 0 9 2 】

< 基材 A >

次に、基材としては石英基材（株式会社飯山特殊硝子社製、軟化点 1700 、ヤング率 72 GPa ）を用い、 $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ の大きさに切断した厚さ 1.1 mm のもので、鏡面研磨したものを使用した。

50

【 0 0 9 3 】

< 相分離性ガラス粉末 A の作製 >

仕込み組成が、 SiO_2 64 重量%、 B_2O_3 27 重量%、 Na_2O 6 重量%、 Al_2O_3 3 重量%になるように、石英粉末、酸化ホウ素、酸化ナトリウム、及びアルミナの混合粉末を白金るつばを用いて、1500、24時間熔融した。その後、熔融したガラスを1300に下げてから、グラファイトの型に流し込んだ。空気中で、約20分間放冷した後、500の徐冷炉に5時間保持した後、24時間かけて冷却させた。得られたホウケイ酸塩ガラスのブロックをジェットミルを使用して、平均粒径が4.5 μm になるまで粉碎を行い、ガラス粉末 A を得た。このガラス粉末 A の結晶化温度は800であった。

10

【 0 0 9 4 】

< ガラスペースト A の作製 >

ガラス粉末 A 60.0 質量部
- タービネオール 44.0 質量部
エチルセルロース (登録商標 ETHOCEL Std 200 (ダウ・ケミカル社製)) 2.0 質量部

上記原材料を攪拌混合し、ガラスペースト A を得た。ガラスペースト A の粘度は31300 mPa・sであった。

【 0 0 9 5 】

< ゾル液 A >

テトラエトキシシラン (TEOS) と塩酸とエタノールを混合し6時間攪拌した後、4-メチル-2-ペンタノール (4M2P) と2-エチルブタノール (2EB) を混合し、酸化ケイ素希釈液を作成した。次に、テトラエトキシボロン (TEB) と塩酸とエタノールを混合し6時間攪拌した後、4-メチル-2-ペンタノール (4M2P) と2-エチルブタノール (2EB) を混合し、ホウ素希釈液を作成した。両方の溶液を混合し3時間攪拌し、ゾル溶液 A を作成した。ゾル溶液 A のケイ素とホウ素の各元素について換算したモル比は1:4であった。

20

【 0 0 9 6 】

< ゾル液 B >

TEB とナトリウムエトキシドを混合してホウ素希釈液を作成し、ゾル溶液 A と混合してゾル溶液 B を調製した。ケイ素とホウ素とナトリウムの各元素について換算したモル比が1:4:1となるように調製した。

30

【 0 0 9 7 】

< ゾル液 C >

TEOS と塩酸とエタノールを混合し6時間攪拌した後、4M2P と2EB を混合し、酸化ケイ素希釈液を作成した。次にTEB とカリウムエトキシド、塩酸、エタノールを混合し6時間攪拌した後、4M2P と2EB を混合し、ホウ素希釈液を作成した。両方の溶液を混合し3時間攪拌し、ゾル溶液 C を作成した。ゾル溶液 C のケイ素とホウ素とカリウムの各元素について換算したモル比は1:4:1となるように調製した。

40

【 0 0 9 8 】

< ゾル液 D >

アルミニウム sec - ブトキシドと4M2P と3-オキソブタン酸エチルをモル比1:11:1で混合して3時間攪拌し、ゾル溶液 D を調製した。このゾル液はアルミニウムのみを含有する。

【 0 0 9 9 】

(実施例 1)

まず、基材 A の上にゾル溶液 A を塗布し、スピンコート法により成膜した。この作業を二度繰り返した後、100で10分加熱し、中間層を形成した。中間層の膜厚は約250 nmであった。

【 0 1 0 0 】

50

続いて、ガラスペースト A を中間層 3 の上にスクリーン印刷により塗布した。印刷機はマイクロテック社製、MT-320TV を使用した。また、版は #500 の 30 mm × 30 mm のベタ画像を使用した。次いで、100 の乾燥炉に 10 分間静置し、溶剤分を乾燥させた。製膜された膜の膜厚を SEM にて測定したところ 10.00 μm であった。この膜を樹脂除去工程として 5 /min で 350 まで昇温し、3 時間加熱処理し、相分離性のガラス層を形成した。

【0101】

次に、基材と中間層と相分離性のガラス層を、昇温速度 5 /min で 700 まで昇温し、1 時間加熱処理し、その後に、降温速度 10 /min で 600 まで降温し、600、50 時間加熱処理した。そして、膜の最表面を研磨して相分離ガラス層を形成した。

10

【0102】

相分離ガラス層を、80 に加熱した 1.0 mol/L の硝酸水溶液中に浸漬し、80 にて 24 時間静置した。次いで、80 に加熱した蒸留水中に浸漬し、24 時間静置した。溶液からガラス体を取り出し、室温にて 12 時間乾燥してサンプル A を得た。

【0103】

図 5 は、サンプル A の基材と多孔質ガラス層の断面の一部の電子顕微鏡観察図 (SEM 像) である。

サンプル A を SEM で観察したところ、基材上に膜厚が 2.0 μm の多孔質ガラス層が形成されていた。また、多孔質ガラス層表面近傍の空孔率が、基材と多孔質ガラス層との界面近傍の空孔率に比べ大きいことが確認された。また、基材と多孔質ガラス層との界面から 400 nm 以上にわたって緩やかに空孔率が変化していることが確認された。

20

【0104】

基材と多孔質ガラス層との界面から約 240 nm の距離だけ多孔質ガラス層の内部に位置する領域 A、界面から約 360 nm の距離だけ多孔質ガラス層の内部に位置する領域 B、界面から約 500 nm の距離だけ多孔質ガラス層の内部に位置する領域 C、多孔質ガラス層の表面から約 200 nm の距離だけ多孔質ガラス層の内部に位置する領域 D、それぞれにおける空孔率を画像の二値化により計算した。

領域 A : 33.9 %

領域 B : 47.0 %

領域 C : 55.8 %

領域 D : 56.2 %

30

【0105】

(実施例 2)

実施例 1 では中間層の形成時にゾル溶液 A を使用したが、本実施例はゾル溶液 B を使用した。それ以外は実施例 1 と同じ工程を行い、サンプル B を得た。

【0106】

サンプル B を SEM で観察したところ、基材上に膜厚が 3.0 μm の多孔質ガラス層が形成されていた。また、多孔質ガラス層表面近傍の空孔率が、基材と多孔質ガラス層との界面近傍の空孔率に比べ大きいことが確認された。また、基材と多孔質ガラス層との界面から 500 nm 以上にわたって緩やかに空孔率が変化していることが確認された。

40

【0107】

(実施例 3)

実施例 1 では中間層の形成時にゾル溶液 A を使用したが、本実施例はゾル溶液 C を使用した。それ以外は実施例 1 と同じ工程を行い、サンプル C を得た。

【0108】

サンプル C を SEM で観察したところ、基材上に膜厚が 3.0 μm の多孔質ガラス層が形成されていた。また、多孔質ガラス層表面近傍の空孔率が、基材と多孔質ガラス層との界面近傍の空孔率に比べ大きいことが確認された。また、基材と多孔質ガラス層との界面から 200 nm 以上にわたって緩やかに空孔率が変化していることが確認された。

50

【 0 1 0 9 】

(実施例 4)

実施例 1 では中間層の形成時にゾル溶液 A を使用したが、本実施例はゾル溶液 D を使用した。それ以外は実施例 1 と同じ工程を行い、サンプル D を得た。ただし、中間層の膜厚は約 1 5 0 n m であった。

【 0 1 1 0 】

サンプル D を S E M で観察したところ、基材上に膜厚が 2 . 0 μ m の多孔質ガラス層が形成されていた。また、多孔質ガラス層表面近傍の空孔率が、基材と多孔質ガラス層との界面近傍の空孔率に比べ大きいことが確認された。また、基材と多孔質ガラス層との界面から 4 0 0 n m 以上にわたって緩やかに空孔率が変化していることが確認された。

10

【 0 1 1 1 】

(比較例 1)

中間層を基材に設けないこと以外は実施例 1 と同様の操作を行い、サンプル E を得た。サンプル E を S E M で観察したところ、基材上に膜厚が 2 . 0 μ m の多孔質ガラス層が形成されていた。また、多孔質ガラス層全体でほぼ同じ空孔率を有していた。

【 0 1 1 2 】

図 6 は、サンプル E の基材 1 と多孔質ガラス層 6 の断面の一部の電子顕微鏡観察図 (S E M 像) である。

実施例 1 と同様に、基材 1 と多孔質ガラス層 6 との界面から約 2 4 0 n m の距離だけ多孔質ガラス層 6 の内部に位置する領域 A、界面から約 3 6 0 n m の距離だけ多孔質ガラス層 6 の内部に位置する領域 B、界面から約 5 0 0 n m の距離だけ多孔質ガラス層 6 の内部に位置する領域 C、多孔質ガラス層 6 の表面から約 2 0 0 n m の距離だけ多孔質ガラス層 6 の内部に位置する領域 D、それぞれにおける空孔率を画像の二値化により計算した。

20

領域 A : 5 3 . 1 %

領域 B : 5 2 . 7 %

領域 C : 5 3 . 2 %

領域 D : 5 3 . 5 %

【 0 1 1 3 】

< 反射率の測定 >

続いて、実施例 1 乃至 4、比較例 1 について反射率の測定を行った。測定には、レンズ反射率測定機 (U S P M - R U、オリンパス製) を用いて、基材上の多孔質ガラス層が存在する側から光を入射させてその反射光の量を測定した。測定波長領域は 4 0 0 n m から 7 5 0 n m であった。

30

【 0 1 1 4 】

実施例 1 乃至 4、比較例 1 の各サンプルの反射率の波長依存性を図 7 に示す。この図から、実施例 1 乃至 4 の各サンプルにおいて、比較例 1 のサンプルよりも反射率の波長依存性が抑えられ、リップルが抑えられていると考えられる。また実施例 1 乃至 4 の各サンプルでは、比較例 1 のサンプルよりも最大反射率も小さくなっていることが確認できる。

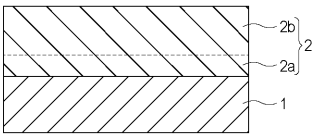
【 符号の説明 】

【 0 1 1 5 】

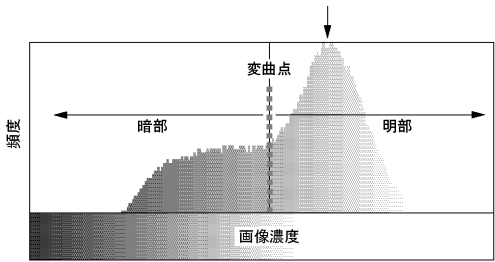
40

- 1 基材
- 2 多孔質ガラス層
- 3 中間層
- 4 相分離性のガラス層
- 5 相分離ガラス層

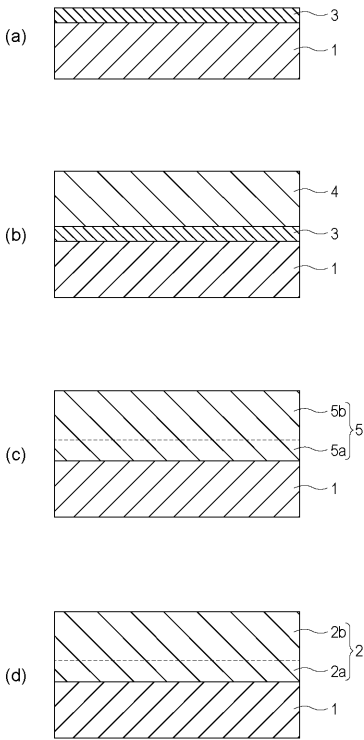
【図 1】



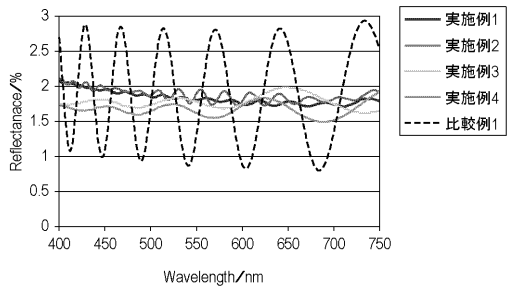
【図 2】



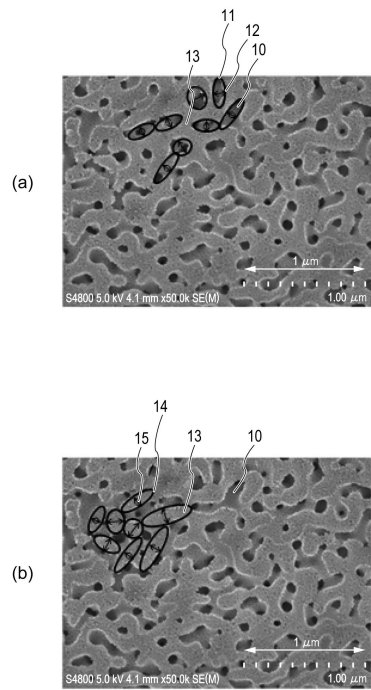
【図 4】



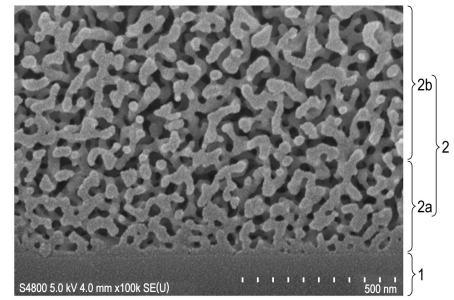
【図 7】



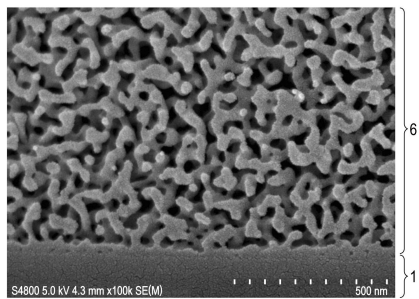
【図 3】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 小谷 佳範
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 武井 明子
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 杉山 享
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 瀬瀬 直行
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

審査官 山崎 直也

- (56)参考文献 特開昭64-083583(JP,A)
特開昭56-092138(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
- | | |
|------|---------------|
| C03C | 1/00 - 14/00 |
| | 15/00 - 23/00 |