(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2018年3月8日(08.03.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/043516 A1

(51) 国際特許分類:
G02B 1/115 (2015.01) *C23C 14/06* (2006.01)
B32B 9/00 (2006.01) *G02B 15/20* (2006.01)
B32B 15/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/031034

(22) 国際出願日： 2017年8月29日(29.08.2017)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2016-168900 2016年8月31日(31.08.2016) JP

(71) 出願人: 富士フイルム株式会社(**FUJIFILM CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布２丁目２６番３０号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 梅田 賢一(**UMEDA, Kenichi**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 中村 誠吾(**NAKAMURA, Seigo**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 板井 雄一郎(**ITAI, Yuichiro**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 安田 英紀(**YASUDA, Hideki**); 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島５７７番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).

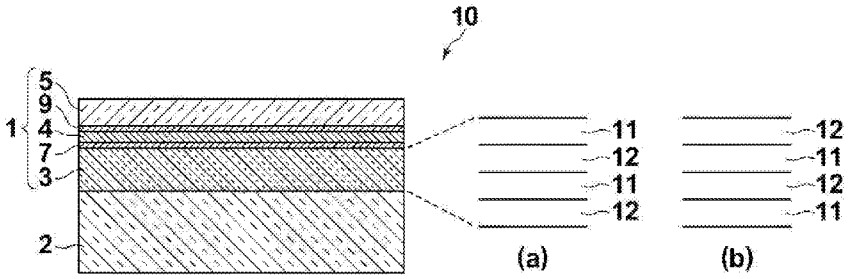
(74) 代理人: 特許業務法人太陽国際特許事務所(**TAIYO, NAKAJIMA & KATO**); 〒1600022 東京都新宿区新宿４丁目３番１７号 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) **Title:** ANTIREFLECTIVE FILM, OPTICAL ELEMENT, AND OPTICAL SYSTEM

(54) 発明の名称： 反射防止膜、光学素子および光学系

[図1]



(57) **Abstract:** Provided is an antireflective film having high mechanical strength, high light transmittance, and high antireflective performance, an optical element provided with the antireflective film, and an optical system provided with the optical element. An antireflective film 1 obtained by layering an intermediate layer 3, a silver-containing metal layer 4 containing silver, and a dielectric layer 5 in this order on a substrate 2, an anchor region 7 including an oxide of an anchor metal being provided between the silver-containing metal layer 4 and the intermediate layer 3, a cap region 9 including an oxide of the anchor metal included in the anchor region 7 being provided between the silver-containing metal layer 4 and the dielectric layer 5, the crystal grain size calculated by X-ray diffraction measurement in the silver-containing metal layer 4 being less than 6.8 nm, and the anchor metal having a surface energy less than that of silver and greater than the surface energy of the layer of the intermediate layer 3 closest to the silver-containing metal layer 4.

WO 2018/043516 A1

[続葉有]

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:機械強度が高く、光透過率が高く、かつ反射防止性能の高い反射防止膜、その反射防止膜を備えた光学素子、およびその光学素子を備えた光学系を提供する。基材２上に、中間層３、銀を含有する銀含有金属層４、および誘電体層５がこの順に積層されてなり、銀含有金属層４と中間層３との間に、アンカー金属の酸化物を含むアンカー領域７を備え、銀含有金属層４と誘電体層５との間に、アンカー領域７に含まれるアンカー金属の酸化物を含むキャップ領域９を備え、銀含有金属層４における、Ｘ線回折測定により求められる結晶粒径が６．８ｎｍ未満であり、アンカー金属は、銀の表面エネルギー未満であり、中間層３の最も銀含有金属層４側の層の表面エネルギーよりも大きい表面エネルギーを有する反射防止膜１とする。

明　細　書

発明の名称 ： 反射防止膜、光学素子および光学系

技術分野

[0001] 本発明は、反射防止膜、反射防止膜を備えた光学素子およびその光学素子を備えた光学系に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、ガラスおよびプラスチックなどの透光性部材を用いたレンズ（透明基材）においては、表面反射による透過光の損失を低減するために光入射面に反射防止膜が設けられている。

[0003] 可視光に対し、非常に低い反射率を示す反射防止膜として、可視光の波長よりも短いピッチの微細凹凸構造や多数の孔が形成されてなるポーラス構造を最上層に備えた構成が知られている。微細凹凸構造やポーラス構造などの構造層を低屈折率層として最上層に有する反射防止膜を用いれば可視光域の広い波長帯域において０．２％以下の超低反射率を得ることができる。しかしながら、これらは表面に微細な構造をもつために、機械的強度が小さく、拭き取りなどの外力に非常に弱いという欠点がある。そのため、カメラレンズなどとして用いられる組レンズの最表面（第１レンズ表面および最終レンズ後面）などのユーザが触れる箇所には構造層を備えた超低反射率コートを施すことができなかった。

[0004] 一方、表面に構造層を備えていない反射防止膜として、誘電体膜の積層体中に銀（Ａｇ）を含有する金属層を含む反射防止膜が特開２００６－１８４８４９号公報、特開平０８－０５４５０７号公報および特開２００３－２５５１０５号公報等に提案されている。

[0005] 特開２００６－１８４８４９号公報には、透明基材上に高屈折率透明薄膜層と金属薄膜層とが交互に設けられてなる導電性反射防止層とその最外層の高屈折率透明薄膜層に接する低屈折率透明薄膜層を有する反射防止積層体が開示されている。また、特開２００６－１８４８４９号公報には金属薄膜層

の上下層に、腐食から保護するための層として保護層を備えてもよい旨開示されている。保護層としては、亜鉛、シリコン、ニッケル、クロム、金、白金…などの金属、これらの合金、これらの金属の酸化物、弗化物、硫化物及び窒化物が挙げられている。

[0006] 特開平０８－０５４５０７号公報には、前被覆層と後被覆層との間にはさまれ、保護窒化珪素層により引掻きから保護された薄い金属層を備えた反射防止膜が開示されている。そして、被覆層としては、ニッケル、クロム、ロジウム、白金、タングステン、モリブデン及びタンタル、ニッケルとクロムの合金等が挙げられている。

[0007] 特開２００３－２５５１０５号公報には、基材上に金属薄膜層と金属酸化物薄膜層とが積層されてなる反射防止膜が開示されており、金属薄膜層の安定化のために、基板と金属薄膜層との間に下地層を設け、金属薄膜層と金属酸化物薄膜層との間に中間層を設けることが開示されている。この下地層、および中間層としてはシリコン、チタンなどの金属薄膜層が挙げられている。

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特開２００６－１８４８４９号公報、特開平０８－０５４５０７号公報および特開２００３－２５５１０５号公報に記載のように、金属薄膜層の上下層に保護層もしくは被覆層等として金属の層が設けられると、金属による着色により、透明性が低下するという問題がある。また、特開２００６－１８４８４９号公報のように酸化物や窒化物を設ける場合は、表面エネルギーが小さいため、その上に極薄い金属薄膜層を形成する場合、金属の凝集が生じて金属が粒状化し、平坦な膜を形成するのが難しい。そのため、透明性と平坦性の両立が出来ず、反射防止性能が低下する恐れがある。

[0009] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、機械強度が高く、光透過率が高く、かつ反射防止性能の高い反射防止膜、その反射防止膜を備えた光学素子、およびその光学素子を備えた光学系を提供することを目的とす

るものである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の反射防止膜は、基材上に設けられる反射防止膜であって、

基材側から、中間層、銀を含有する銀含有金属層、および誘電体層がこの順に積層されてなり、

銀含有金属層と中間層との間に、アンカー金属の酸化物を含むアンカー領域を備え、

銀含有金属層と誘電体層との間に、アンカー金属の酸化物を含むキャップ領域を備え、

銀含有金属層において、Ｘ線回折測定により求められる結晶粒径が６．８ｎｍ未満であり、

アンカー金属は、銀の表面エネルギー未満であり、中間層の最も銀含有金属層側の層の表面エネルギーよりも大きい表面エネルギーを有する反射防止膜である。

[0011] ここで「銀を含有する」とは、銀含有金属層中において銀を５０原子％以上含むこととする。

ここで、「Ｘ線回折測定により求められる結晶粒径」は、入射角を臨界角近傍に固定した薄膜用の測定であるGIXRD（Grazing Incidence X-ray Diffraction）によりＸ線回折チャートを取得し、Scherrerの式を用いて、Ｘ線回折チャートにおける回折角２θ＝３８°近傍に観察される銀の（１１１）面ピークの半値幅より算出した値とする。

[0012] 本発明の反射防止膜において、アンカー領域、銀含有金属層およびキャップ領域を含む合計膜厚は１０ｎｍ以下であることが好ましい。

[0013] 本発明の反射防止膜において、アンカー領域が、酸化されていないアンカー金属を含む場合には、アンカー金属の酸化物の含有割合が、酸化されていないアンカー金属の含有割合よりも大きいことが好ましい。

[0014] 本発明の反射防止膜においては、アンカー金属がＧｅ、Ｓｎ、Ｉｎ、ＧａまたはＺｎであることが好ましい。

[0015] 本発明の反射防止膜においては、アンカー金属の表面エネルギーが３５０ｍＮ／ｍ以上１０００ｍＮ／ｍ以下であることが好ましく、５００ｍＮ／ｍ以上９００ｍＮ／ｍ以下であることがより好ましい。

[0016] 本発明の光学素子は、上記の本発明の反射防止膜を備えたものである。

[0017] 本発明の光学系は、上記本発明の光学素子の反射防止膜が最表面に配置されてなる組レンズを備えたものである。

ここで、最表面とは、複数のレンズからなる組レンズの両端に配置されるレンズの一面であって、組レンズの両端面となる面をいう。

発明の効果

[0018] 本発明の反射防止膜は、基材上に、中間層、銀を含有する銀含有金属層、および誘電体層がこの順に積層されてなり、銀含有金属層と中間層との間に、アンカー金属の酸化物を含むアンカー領域を備え、銀含有金属層と誘電体層との間に、アンカー領域に含まれるアンカー金属の酸化物を含むキャップ領域を備え、銀含有金属層において、Ｘ線回折測定により求められる結晶粒径が６．８ｎｍ未満であり、アンカー金属は、銀の表面エネルギー未満であり、中間層の最も銀含有金属層側の層の表面エネルギーよりも大きい表面エネルギーを有する。本構成における銀含有金属層は平滑性が非常に高く、平滑性の高い銀含有金属層に、中間層および誘電体層を組合せた反射防止構造により高い反射防止性能を有する構成を得ることができる。アンカー領域およびキャップ領域がアンカー金属の酸化物を含むものであるため、金属からなるアンカー層を備えた場合と比較して透明性が高い。

[0019] 本発明の反射防止膜は、凹凸構造やポーラス構造を有していないため、機械強度が高く、光学部材のユーザの手が触れる面への適用も可能である。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の実施形態に係る反射防止膜を備えた光学素子の概略構成を示す断面模式図である。

[図2]反射防止膜の製造工程図である。

[図3]本発明の光学素子を備えた組レンズからなる光学系の構成を示す図であ

る。

[図4]実施例１のサンプルのアニール前の深さ方向元素分布を示す図である。

[図5]実施例１のサンプルのアニール後の深さ方向元素分布を示す図である。

[図6]実施例１のサンプルのアニール前の深さ方向Ｇｅ３ｄスペクトルを示す図である。

[図7]実施例１のサンプルのアニール後の深さ方向Ｇｅ３ｄスペクトルを示す図である。

[図8]実施例１のサンプルの走査透過電子顕微鏡像である。

[図9]実施例１のサンプルのエネルギー分散型Ｘ線分光分析による深さ方向元素分布を示す図である。

[図10]実施例７の反射防止膜の反射率の波長依存性を示す図である。

[図11]作成例１の銀膜、作成例２の銀合金膜の反射スペクトルおよびシミュレーションにより得られた銀膜の反射スペクトルを示す図である。

[図12]作成例１の銀膜の走査型電子顕微鏡像である。

[図13]作成例２の銀合金膜の走査型電子顕微鏡像である。

発明を実施するための形態

[0021] 以下、本発明の実施の形態を説明する。

図１は、本発明の第１の実施形態に係る反射防止膜１を備えた光学素子１０の概略構成を示す断面模式図である。図１に示すように、本実施形態の反射防止膜１は、基材２上に中間層３、銀（Ａｇ）を含有する銀含有金属層４と、誘電体層５とがこの順に積層されてなる。本反射防止膜１は、銀含有金属層４と中間層３との間に、アンカー金属の酸化物を含むアンカー領域７を備え、銀含有金属層において、Ｘ線回折測定により求められる結晶粒径が６．８ｎｍ未満であり、銀含有金属層４と誘電体層５との間に、アンカー金属の酸化物を含むキャップ領域９を備える。ここで、アンカー金属は、銀の表面エネルギー未満であり、中間層３のうち最も銀含有金属層４側の層の表面エネルギーよりも大きい表面エネルギーを有するものである。

[0022] 本発明の反射防止膜１において、反射すべき光は、用途によって異なるが

、一般的には可視光領域の光であり、必要に応じて赤外線領域の光の場合もある。

[0023] 基材２の形状は特に限定なく、平板、凹レンズまたは凸レンズなど、主として光学装置において用いられる透明な光学部材（透明基材）であり、正または負の曲率を有する曲面と平面の組合せで構成された基材であってもよい。基材２の材料としては、ガラスやプラスチックなどを用いることができる。ここで、「透明」とは、光学部材において反射防止したい光（反射防止対象光）の波長に対して透明（内部透過率が１０％以上）であることを意味する。

[0024] 基材２の屈折率は、特に問わないが、１．４５以上であることが好ましい。基材２の屈折率は１．６１以上、１．７４以上、さらには１．８４以上のものであってもよい。基材２としては、例えば、カメラの組レンズの第１レンズなどの高パワーレンズであってもよい。なお、本明細書において、屈折率はいずれも波長５００ｎｍの光に対する屈折率で示している。

[0025] 中間層３は、単層であっても複数層からなるものであってもよい。単層の場合には、基材２の屈折率と異なる屈折率を有するものであればよく、複数層からなる場合には、高屈折率層１１と低屈折率層１２とが交互に積層されてなるものが好ましい。このとき、図１中（ａ）に示すように基材２側から低屈折率層１２、高屈折率層１１の順に積層されていてもよいし、図１中（ｂ）に示すように基材２側から高屈折率層１１、低屈折率層１２の順に積層されていてもよい。また、中間層３の層数に制限はないが、１６層以下とすることがコスト抑制の観点から好ましい。なお、中間層３のうち最も銀含有金属層４側の層とは、中間層３が単層の場合にはその層自体を意味する。

高屈折率層１１は低屈折率層１２の屈折率に対して高い屈折率を有するものであり、低屈折率層１２は高屈折率層１１の屈折率に対して低い屈折率を有するものであればよいが、高屈折率層１１の屈折率が基材２の屈折率よりも高く、低屈折率層１２の屈折率が基材２の屈折率よりも低いものであることがより好ましい。

[0026] 高屈折率層１１同士、または低屈折率層１２同士は、同一の屈折率でなくても構わないが、同一材料で同一屈折率とすれば、材料コストおよび成膜コスト等を抑制する観点から好ましい。

[0027] 低屈折率層１２を構成する材料としては、酸化シリコン（SiO_2）、酸窒化シリコン（ＳｉＯＮ）、酸化ガリウム（Ga_2O_3）、酸化アルミニウム（Al_2O_3）、酸化ランタン（La_2O_3）、フッ化ランタン（LaF_3）、フッ化マグネシウム（MgF_2）、フッ化ナトリウムアルミニウム（Na_3AlF_6）などが挙げられる。

高屈折率層１１を構成する材料としては、五酸化ニオブ（Nb_2O_5）、酸化チタン（TiO_2）、酸化ジルコニウム（ZrO_2）、五酸化タンタル（Ta_2O_5）、酸窒化シリコン（ＳｉＯＮ）、窒化シリコン（Si_3N_4）および酸化シリコンニオブ（ＳｉＮｂＯ）などが挙げられる。

いずれの化合物も化学量論比の組成比からずれた構成元素比となるように制御したり、成膜密度を制御したりして成膜することにより、屈折率をある程度変化させることができる。なお、低反射率層および高反射率層を構成する材料としては、上述の屈折率の条件を満たすものであれば、上記化合物に限らない。また、不可避不純物が含まれていてもよい。

[0028] 中間層３の各層の成膜には、真空蒸着、プラズマスパッタ、電子サイクロトロンスパッタおよびイオンプレーティングなどの気相成膜法を用いることが好ましい。気相成膜によれば多様な屈折率および層厚の積層構造を容易に形成することができる。

[0029] 銀含有金属層４は、構成元素の５０原子％以上が銀からなるものとする。銀以外にパラジウム（Ｐｄ）、銅（Ｃｕ）、金（Ａｕ）、ネオジウム（Ｎｄ）、サマリウム（Ｓｍ）、ビスマス（Ｂｉ）、白金（Ｐｔ）、錫（Ｓｎ）、アルミニウム（Ａｌ）、亜鉛（Ｚｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）、インジウム（Ｉｎ）、ガリウム（Ｇａ）および鉛（Ｐｂ）のうちの少なくとも１種を含有していてもよい。銀含有金属層４を構成する材料としては、具体的には、例えば、Ａｇ－Ｎｄ－Ｃｕ合金、Ａｇ－Ｐｄ－Ｃｕ合金あるいはＡｇ－Ｂｉ

－Ｎｄ合金などが好適である。なお、銀含有金属層４は設計膜厚として、好ましくは６ｎｍ以下で形成される非常に薄いものであるため、上下に配されている層との間で原子の移動が生じ、形成時の組成と実際の組成とは異なっている。

[0030] 銀含有金属層４の形成のための原料としては、構成元素の８５原子％以上が銀である材料を用いることが好ましい。このとき、銀以外の金属元素の含有率は１５原子％未満であればよいが、５原子％以下がより好ましく、２原子％以下がさらに好ましい。なお、この場合の含有率は、２種類以上の銀以外の金属元素を含む場合、２種以上の金属元素の合計での含有率を指すものとする。なお、反射防止の観点からは、純銀を用いることが最も好ましい。一方で、銀含有金属層の平坦性および耐久性の観点からは銀以外の金属元素を含有していることが好ましい。

[0031] 反射防止膜中における、アンカー領域７、銀含有金属層４およびキャップ領域９の合計膜厚は１０ｎｍ以下であることが好ましく、０．５ｎｍ以上であることがより好ましい。さらには、２．０ｎｍ以上が好ましく、２．５ｎｍ以上がより好ましく、３ｎｍ以上が特に好ましい。製造後の反射防止膜における、アンカー領域７、銀含有金属層４およびキャップ領域９を含む合計の膜厚は、Ｘ線反射率測定により求めた値とする。具体的には、RIGAKU RINTULTIMAIII（CuKα線40ｋV40ｍA）を用いて、臨界角近傍の信号を測定し、得られる振動成分を抽出し、フィッティングして得られた値とする。銀含有金属層４自体の膜厚は、シミュレーション（実施例７等）の結果から、６ｎｍ以下であることが好ましい。なお、銀含有金属層４は非常に薄く形成される膜であるため、実際には、不連続となっている領域や、欠落した領域が形成されている場合がある。

また、成膜表面は完全な平滑面ではなく、通常は、粒状の凹凸を有する面である。この粒状の凹凸を構成する結晶粒の粒径（結晶粒径）が小さいほど、平滑度が高いことを意味する。本発明においては、この銀含有金属層において、Ｘ線回折測定により求められる結晶粒径が６．８ｎｍ未満である。

[0032] 銀含有金属層４の形成においても、真空蒸着、プラズマスパッタ、電子サイクロトロンスパッタおよびイオンプレーティングなどの気相成膜法を用いることが好ましい。

[0033] 誘電体層５は、屈折率が１．３５以上１．５１以下であることが好ましい。誘電体層５の構成材料は限定されないが、例えば、酸化シリコン（SiO_2）、酸窒化シリコン（ＳｉＯＮ）、フッ化マグネシウム（MgF_2）およびフッ化ナトリウムアルミニウム（Na_3AlF_6）などが挙げられ、特に好ましいのは、SiO_2あるいはMgF_2である。いずれの化合物も化学量論比の組成比からずれた構成元素比となるように制御したり、成膜密度を制御したりして成膜することにより、屈折率をある程度変化させることができる。

誘電体層５の厚みは対象とする波長をλ、誘電体層の屈折率をｎとしたとき、λ／４ｎ程度であることが好ましい。具体的には７０ｎｍ～１００ｎｍ程度である。

[0034] アンカー領域７は、中間層３の積層後、銀含有金属層４の積層前にこの銀含有金属層を平滑に成膜するために設けられるアンカー金属からなる０．２ｎｍ～２ｎｍ厚のアンカー層（後述の製造方法参照）が製造過程において変質して構成された領域であり、中間層３と銀含有金属層４との界面領域である。ここで、変質するとは、中間層や銀含有金属層の構成元素との混合や、金属元素の酸化などが生じて、アンカー層が成膜時の状態とは異なる状態となることを意味する。

同様にキャップ領域９は、アンカー層を構成するアンカー金属が製造過程において、銀含有金属層４中を通り抜け、銀含有金属層４表面で環境下の酸素により酸化されたアンカー金属の酸化物を含む、銀含有金属層４と誘電体層５との界面領域である。

なお、アンカー層６がアンカー領域７およびキャップ領域９へと変質した後には、アンカー金属の酸化に伴い、アンカー層６の膜厚に対して、両領域７および９の合計膜厚は２倍程度に増加する場合もある。

[0035] 従って、アンカー領域７にはアンカー金属およびその酸化物に加えて、銀

含有金属層４と中間層３に存在する原子が混在し、キャップ領域９には、アンカー金属酸化物に加えて、銀含有金属層４と誘電体層５に存在する原子が混在している。アンカー領域７およびキャップ領域９は、アンカー金属について深さ方向（積層方向）における含有率を測定したとき、その深さ方向の位置に対する含有率の変化を示すラインプロファイル（図９参照）においてピークを示す位置（深さ方向位置）を中心として１ｎｍ程度以下の領域である。ラインプロファイルにおいては、２つのピークが観察されるが、そのうち基材に近い側がアンカー領域であり、基材から遠い側がキャップ領域のピークである。なお、アンカー金属含有率ピーク位置は、例えば、ＴＥＭ－ＥＤＸ：（透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope:ＴＥＭ）－エネルギー分散型Ｘ線分光法（Energy Dispersive X-ray Spectroscopy：ＥＤＸ））（装置例：日立ハイテクノロジー社製：HD-2700）のラインプロファイルより算出できる。ラインプロファイルにおいてアンカー金属の信号が強く出る点（極大値）をピーク位置として算出する（例えば図９等を参照。）。

[0036] アンカー金属は、銀の表面エネルギー未満であり、中間層の最も銀含有金属層側の層の表面エネルギーよりも大きい表面エネルギーを有する。本明細書において、表面エネルギー（表面張力）γは、金属データブック日本金属学会編改訂４版ｐ１６より$\gamma=\gamma_0+(t-t_0)(d\gamma/dt)$を用いて算出したもので定義する。

以下、上記手法により算出した種々の金属元素の室温における表面エネルギーを列挙しておく。

[表1]

元素	表面エネルギー γ(mN/m)
Bi	395.22
Pb	507.26
Sn	558.49
In	567.844
Mg	778.1
Nd	778.81
Zn	848.98
Ge	857.34

元素	表面エネルギー γ(mN/m)
Si	1045.05
Ag	1052.712
Al	1136.25
Mn	1333.2
Cu	1422.54
Au	1679.76
Pd	1835.94
Hf	2032.78
Ga	718

元素	表面エネルギー γ(mN/m)
Ti	2061.6
Cr	2292
Ir	2317.983
Ni	2321.02
Co	2592.32
Fe	2612.39
Ta	2888
Mo	3024.6
W	3472.08

上記表よると銀の表面エネルギーは１０５３ｍＮ／ｍである。これに対し、中間層の最も銀含有金属層側に備えられる層（以下において中間層の最表層という。）としては、具体的には、上記低屈折率層あるいは高屈折率層に適用可能な、金属の酸化物、窒化物、酸窒化物あるいは弗化物であり、これらは概ね金属の表面エネルギーよりも小さい表面エネルギーを有するものである。例えば、SiO_2、TiO_2およびTa_2O_5の表面エネルギーはそれぞれ２００ｍＮ／ｍ、３５０ｍＮ／ｍおよび２８０ｍＮ／ｍ程度である。

[0037] 表面エネルギーの小さい酸化物や窒化物膜上に表面エネルギーの大きい銀の超薄膜（６ｎｍ以下）を直接成膜しようとすると、銀は酸化物や窒化物と結合するより、銀同士で結合している方が安定であるため、銀の粒成長が促進されてしまい、平滑な超薄膜を形成することが難しい。平滑な超薄膜を形成するために、本発明者らが検討を進めていく中で、平滑な銀の超薄膜を得るために、アンカー層を用いて銀と基板の結合を促進することが、結晶粒の成長抑制に有効であることが分かってきた。当初は、このアンカー層に求められる物性は不明確であったが、アンカー層の表面エネルギーが平滑な超薄膜を得るために重要なパラメーターであることがわかってきた。具体的には、銀の表面エネルギーは中間層に用いられる、例えばSiO_2に比べて５倍以上大きいので、この表面エネルギー差を緩和するために、中間層の最表層と銀の表面エネルギーとの間の表面エネルギーを有するアンカー層を導入することにより平滑な銀の超薄膜を得ることが可能であることがわかってきた。

[0038] アンカー金属としては、表１に列挙した金属元素のうち、概ね２００ｍＮ／ｍ超１０５３ｍＮ／ｍ未満を満たす、ビスマス（Ｂｉ）、鉛（Ｐｂ）、錫（Ｓｎ）、インジウム（Ｉｎ）、マグネシウム（Ｍｇ）、亜鉛（Ｚｎ）、Ｇａ（ガリウム）、ゲルマニウム（Ｇｅ）およびシリコン（Ｓｉ）が適用できる。

アンカー金属の表面エネルギーは３５０ｍＮ／ｍ以上１０００ｍＮ／ｍ以下であることが好ましく、３５０ｍＮ／ｍ超が好ましく、５００ｍＮ／ｍ以上９００ｍＮ／ｍ以下であることがより好ましい。したがって、Ｐｂ、Ｓｎ

、Ｉｎ、Ｍｇ、Ｚｎ、ＧａおよびＧｅが好ましい。なお、本発明者らの検討によれば、Ａｇの粒径増大を抑制する観点で、Ｉｎ、ＧａおよびＧｅが好ましく、特にはＧｅが好ましい。なお、アンカー金属としては単独の金属ではなく、２種以上の金属を含むものであってもよい。

アンカー層成膜時において、２種以上の金属からなる合金層として成膜してもよいし、アンカー層成膜時において、単一の金属からなる層を複数層積層してもよい。複数層積層する場合には、中間層の最表層に近い側の表面エネルギーが小さく、積層順に表面エネルギーが大きくなるように積層することが好ましい。

[0039] 一方で、このようなアンカー層を構成する金属による透明性の低下が懸念されるが、アンカー金属を効率よく酸化させ、金属酸化物とすることにより、透明性が向上することがわかってきた。

特許文献１においては金属薄膜を腐食から保護する保護層として金属薄膜の上下層に金属酸化物を備えても良い旨記載されているが、銀含有金属層成膜時の下地層が酸化物層である場合、既述の通り均一な金属極薄膜は形成できない。一方、本発明の反射防止膜の製造方法においては、アンカー金属からなるアンカー層を酸化させないで、その上に銀含有金属層を形成するため十分に平坦性を確保できる。十分に平坦性と密着性を確保したうえでアンカー層を酸化させるので、平坦性と透明性を両立させた金属極薄膜の形成が可能になる。

[0040] なお、アンカー領域には酸化されたアンカー金属（アンカー金属酸化物）、酸化されていないアンカー金属が混在している場合もあるが、アンカー金属酸化物の含有量が酸化されていないアンカー金属の含有量よりも大きいことが望ましく、アンカー領域に含まれているアンカー金属が全て酸化されていることが特に好ましい。アンカー領域におけるアンカー金属の酸化物の含有量および酸化されていないアンカー金属の含有量の大小関係は、Ｘ線光電子分光法（X-ray Photoelectron Spectroscopy ：ＸＰＳ）に測定における信号強度比で確認することができる。

一方、キャップ領域に含まれているアンカー金属は全て酸化され、アンカー金属酸化物となっていることが好ましい。

[0041] キャップ領域は、アニール時において銀が凝集して粒状になるのを抑制する効果もあると考えられる。製造過程において、アンカー層、銀含有金属層を順次形成した段階で、アンカー金属のキャップ領域への移動が生じ始め、また、その状態で大気中に露出することにより表面に移動したアンカー金属の酸化が生じる。

アンカー金属が酸化物となることにより安定なものとなり、銀の移動抑制、凝集抑制、長期安定性、耐水性および耐湿性等のキャップ性能が向上すると考えられる。なお、酸素存在化下にてアニールされることにより、キャップ領域のアンカー金属の大部分が酸化物となる。このとき、キャップ領域に含まれているアンカー金属の８０％以上が酸化されていることが好ましく、全て酸化され、アンカー金属酸化物となっていることが好ましい。例えば、アンカー金属がＧｅであるときＧｅ／Ｏ≦１／１．８であることが好ましく、Ｇｅ／Ｏ＝１／２であることが特に好ましい。

[0042] 以上のようなアンカー領域およびキャップ領域を備えることにより、平坦性と透明性を両立させた銀の超薄膜構造の実現が可能である。なお、本発明の反射防止膜は、上記各層以外に、銀含有金属層の酸化を抑制する保護機能を有する保護層など、他の機能層を備えていてもよい。また、本発明の反射防止膜を構成する各層の成膜において、ｎｍオーダーの極薄い層を形成する場合には、一様膜に形成しがたく、現実には凹凸膜あるいは海島状に部分的に形成されていない部分（海）があるが、本発明はこのような形態を包含するものとする。

[0043] 本発明の効果を実現するためのアンカー領域およびキャップ領域を備えた構成とするための反射防止膜の製造方法について説明する。図２は製造工程を示す図である。

[0044] 基材２上に、中間層３を成膜し（Ｓｔｅｐ１）、その後、アンカー領域およびキャップ領域に含まれる金属の酸化物における金属をアンカー層６とし

て成膜し、さらに銀含有金属層４を成膜する（Ｓｔｅｐ２）。アンカー層６および銀含有金属層４の成膜は酸素が存在しない雰囲気下で行う。アンカー層の成膜厚みは０．２ｎｍ～２．０ｎｍ程度とすることが好ましい。

なお、既述の通り、製造過程においてアンカー層を構成するアンカー金属は一部が銀含有金属層４表面まで移動するため、反射防止膜においては、アンカー層はアンカー領域に変質し厚みも大きく変化する。なお、アンカー金属の移動（拡散）は銀含有金属層４の成膜直後から生じ始める。

[0045] その後、中間層３、アンカー層６および銀含有金属層４の順に積層された基材２を大気中に曝露し、大気中にてアニールを行う（Ｓｔｅｐ３）。アニール温度は１００℃～４００℃、アニール時間は１分～２時間程度が好ましい。このアニール開始時には、既にアンカー層６中のアンカー金属が銀含有金属層４を通過して移動して銀含有金属層４の表面にキャップ領域の前駆領域９ａが形成されつつあり、一方でアンカー層６はアンカー領域への変質途中の領域７ａとなっている。

[0046] 上記成膜後に移動開始したアンカー金属のうち、銀含有金属層４表面まで移動したアンカー金属は、基材２を大気中に曝露した段階で酸化され始める。そして、アニールによりアンカー金属の拡散および酸化が促進され、このアニール処理後において、アンカー層６はアンカー領域７に変質し、銀含有金属層４中を通過して積層体の表面に移動したアンカー金属が酸化されてなる金属酸化物を含むキャップ領域９が形成されている（Ｓｔｅｐ４）。

[0047] その後、積層体の最表面となるキャップ領域９上に誘電体層５の成膜を行う（Ｓｔｅｐ５）。

以上の工程により、図１に示した実施形態の反射防止膜１を作製することができる。

[0048] 本発明の反射防止膜は種々の光学部材の表面に適用することができる。高屈折率のレンズ表面への適用が可能であるため、例えば、特開２０１１－１８６４１７号公報等に記載の公知のズームレンズの最表面に好適である。

[0049] 上述した第１の実施形態の反射防止膜１を備えた組レンズからなる光学系

の実施形態を説明する。

図３（Ａ），（Ｂ），（Ｃ）は、本発明の光学系の一実施形態であるズームレンズの構成例を示している。図３（Ａ）は広角端（最短焦点距離状態）での光学系配置、図３（Ｂ）は中間域（中間焦点距離状態）での光学系配置、図３（Ｃ）は望遠端（最長焦点距離状態）での光学系配置に対応している。

[0050] このズームレンズは、光軸Ｚ１に沿って物体側から順に、第１レンズ群Ｇ１と、第２レンズ群Ｇ２と、第３レンズ群Ｇ３と、第４レンズ群Ｇ４と、第５レンズ群Ｇ５とを備えている。光学的な開口絞りＳ１は、第２レンズ群Ｇ２と第３レンズ群Ｇ３との間で、第３レンズ群Ｇ３の物体側近傍に配設されていることが好ましい。各レンズ群Ｇ１～Ｇ５は１枚または複数のレンズＬｉｊを備えている。符合Ｌijは第ｉレンズ群中の最も物体側のレンズを１番目として結像側に向かうに従い順次増加するようにして符号を付したｊ番目のレンズを示す。

[0051] このズームレンズは、例えばビデオカメラ、およびデジタルスチルカメラ等の撮影機器のほか、情報携帯端末にも搭載可能である。このズームレンズの像側には、搭載されるカメラの撮影部の構成に応じた部材が配置される。例えば、このズームレンズの結像面（撮像面）には、ＣＣＤ（Charge Coupled Device）やＣＭＯＳ（Complementary Metal Oxide Semiconductor）等の撮像素子１００が配置される。最終レンズ群（第５レンズ群Ｇ５）と撮像素子１００との間には、レンズを装着するカメラ側の構成に応じて、種々の光学部材ＧＣが配置されていても良い。

[0052] このズームレンズは、少なくとも第１レンズ群Ｇ１、第３レンズ群Ｇ３、および第４レンズ群Ｇ４を光軸Ｚ１に沿って移動させて、各群間隔を変化させることにより変倍を行うようになされている。また第４レンズ群Ｇ４を合焦時に移動させるようにしても良い。第５レンズ群Ｇ５は、変倍および合焦の際に常時固定であることが好ましい。開口絞りＳ１は、例えば第３レンズ群Ｇ３と共に移動するようになっている。より詳しくは、広角端から中間域

へ、さらに望遠端へと変倍させるに従い、各レンズ群および開口絞りＳ１は、例えば図３（Ａ）の状態から図３（Ｂ）の状態へ、さらに図３（Ｃ）の状態へと、図に実線で示した軌跡を描くように移動する。

[0053] このズームレンズの最表面は、第１レンズ群Ｇ１のレンズＬ１１の外側面（物体側面）および最終レンズ群である第５レンズ群Ｇ５のレンズＬ５１に反射防止膜１が備えられている。なお、他のレンズ面にも同様に反射防止膜１を備えていてもよい。

[0054] 本実施形態の反射防止膜１は機械的強度が大きいので、ユーザが触れる可能性のあるズームレンズの最表面に備えることができ、非常に反射防止性能の高いズームレンズを構成することができる。

また、微細凹凸構造を備えた反射防止膜においては、凹凸構造ゆえに屈折率揺らぎが存在し、その屈折率揺らぎにより散乱が生じる恐れがあるが、凹凸構造を有していない本発明の反射防止膜は屈折率揺らぎがほとんど存在しないため、散乱もほとんど生じない。カメラレンズにおける反射防止膜において、散乱はフレアを発生し画像のコントラストを低下させることから、本発明の反射防止膜を備えることにより散乱を抑制し、結果として画像のコントラストの低下を抑制することができる。

実施例

[0055] 以下、本発明の要部構成について具体例を用いて説明する。

まず、ガラス基板上にアンカー領域、銀含有金属層およびキャップ領域を備えた実施例および比較例のサンプルを作製し、その透明性および銀含有金属層の平滑性について評価した結果について説明する。

[0056] ＜サンプルの作製方法＞

ガラス基板（SiO_2基板）上に表２に記載のアンカー金属からなるアンカー層を成膜した。芝浦メカトロニクス社製スパッタ装置（CFS-8EP）を用いて下記条件にて成膜した。

ＤＣ（直流）投入電力＝２０Ｗ、

Ａｒ：２０ｓｃｃｍ、Ｄｅｐｏ圧（成膜圧力）：０．４５Ｐａ

成膜温度：室温

アンカー層の成膜後、大気に曝露することなく引き続き銀含有金属層を成膜した。ここでは、銀含有金属層として銀膜を成膜した。成膜条件は下記の通りである。

ＤＣ投入電力＝８０Ｗ、

Ａｒ：１５ｓｃｃｍ、Ｄｅｐｏ圧：０．２７Ｐａ

成膜温度：室温

アンカー層は０．６８ｎｍ、銀膜は４ｎｍ成膜した（ここでの膜厚は設計膜厚である。）。成膜時の設計膜厚は、同一の成膜条件において、ガラス基板上にそれぞれ２０ｎｍ成膜した際のスパッタ時間から設計膜厚を膜厚するのに必要な時間を求め、その時間成膜したことを意味する。

[0057] その後、各実施例および比較例のサンプルはそれぞれ、表２に記載のアニール温度および雰囲気下にてアニールを行った。表２中「Ａｉｒ」は大気中でアニールしたことを意味し、「Ｖａｃ」は大気曝露すること無く真空中でアニールしたことを意味する。

[0058] 上記のようにして得られた実施例および比較例のサンプルについて、以下の測定を行った。

[0059] ＜アンカー領域における金属領域と金属酸化物領域との比率＞

Ｘ線光電子分光法（ＸＰＳ）により評価した。測定装置としてＰＨＩ社製Ｑｕａｎｔｅｒａ　ＳＸＭを用いた。

図４および図５は、ＸＰＳにより取得された、実施例１のサンプルについてのアニール前およびアニール後の、積層体表面側からガラス基板方向に向かう深さ方向における元素分布深さ方向における元素分布を示すグラフである。なお、図４および図５において、横軸０が積層体表面位置であり、Ｇｅの分布を視認しやすくするため、Ｇｅについては３倍の倍率で示している。したがって、Ｇｅの実際の含有量はグラフ縦軸の値の１／３である。図６および図７は、ＸＰＳにより取得された、実施例１のサンプルについてのアニール前およびアニール後の積層体表面側から基板側に向かう深さ方向にＡｒ$^{+}$

スパッタにより掘削し、深さ方向の各位置において取得したＧｅ３ｄスペクトル（Ｄｎ：ｎ＝１、２、３…）を同時に示すものである。図中において、データ$Ｄ_1$が積層体表面位置のデータであり、ｎが大きくなるほど、表面に垂直な方向に$Ａｒ^+$スパッタにより掘り進んだ基板側の位置であることを意味する。なお、図６および図７において、表面での$ＧｅＯ_2$のピークは$Ａｒ^+$スパッタによる影響で結合エネルギーがやや低い方にシフトしている。なお、図４、図５の横軸（スパッタ時間）におけるデータ取得間隔と図６、図７における表面から基板側に向かうデータ取得間隔は対応している。

[0060] 図６と図７の比較により、表面において、$ＧｅＯ_2$ピークがアニール後に大きくなっており、他方、アニール前には存在していたＧｅのピークはアニール後には存在していないことが分かる。また、深さ方向内部において、アニール前はＧｅのピーク強度が$ＧｅＯ_2$のピーク強度よりも大きかったが、アニール後には逆転し、$ＧｅＯ_2$のピーク強度がＧｅのピーク強度よりも大きくなっている。少なくとも図７から実施例１のサンプル（アニール後）のアンカー領域においては$ＧｅＯ_2$の含有量はＧｅの含有量よりも大きいと判断できる。具体的には、図７における表面側から７～８番目のデータがアンカー領域に相当すると考えられる。

[0061] ＜キャップ領域における酸化物層の存在評価＞

ＸＰＳおよび透過型電子顕微鏡（ＴＥＭ）により測定したエネルギー分散型Ｘ線分光法（ＥＤＸ）によりキャップ領域におけるアンカー金属の酸化物の存在を評価した（図６，７）。

図８は実施例１のサンプルの明視野走査透過電子顕微鏡像（Bright-field-STEM（Scanning Transmission Electron Microscope)像）であり、ＥＤＸ分析箇所は図８中の中央近傍の白線で示した領域である。図９は、ＥＤＸ分析結果による分析対象元素の深さ方向における分布を示すグラフである。透過型電子顕微鏡としては、日立ハイテクノロジー社製：HD-2700を用いた。

[0062] 上記の通り、図７から実施例１のアンカー領域において$ＧｅＯ_2$の存在が確認できた。一方、図９に示す各元素の深さ方向における分布から深さ方向の

各位置における組成比が明らかであり、その組成比からGeO_2とＧｅの存在確率を算出することができる。

図９において、アンカー領域は横軸Ｇｅがピークとなっている９．８ｎｍ位置（図９中Ｐで示す）近傍である。アンカー領域は基板に隣接する領域であるため、Ｓｉが染みだしている。このピーク位置において、ＧｅとＳｉとＯの組成比をみると、Ｇｅ（１２％）、Ｓｉ（１２％）、Ｏ（４８％）となっているので、酸素は、SiO_2とGeO_2として存在していることが分かる。

実施例１、２および５については、アンカー領域における酸化物と酸化されていないアンカー金属との含有割合の大小およびキャップ層におけるアンカー金属の酸化物の存在を確認した。

[0063] ＜透明性の評価＞

分光光度計により波長５５０ｎｍの光の吸収率を測定した。吸収率が小さいほど透過性が高いことを意味する。なお、吸収率は概ね１０％以下であれば、実用上問題ないレベルである。具体的には、HITACHI U-4000を用いて、３００ｎｍ～１２００ｎｍの範囲でスキャンスピード６００ｎｍ／ｍｉｎで測定し、波長５５０ｎｍにおける測定値を抽出した。

[0064] ＜平坦性の評価＞

Ｘ線回線（X-ray diffraction：ＸＲＤ）測定により銀膜における銀粒子の結晶粒径を算出した。非常に薄い薄膜の結晶性の評価のため、具体的には、入射角を臨界角近傍に固定した薄膜用の測定であるＧＩＸＲＤ（Grazing Incidence X-ray Diffraction ）を用いた。ＧＩＸＲＤによりＸ線回折チャートを取得し、Ｘ線回折チャートにおいて回折角$2\theta = 38°$近傍に生じている銀の（１１１）面ピークの半値幅から、Scherrerの式を用いて結晶粒径を算出した。銀粒子の結晶粒径は小さいほど好ましいが、６ｎｍ以下であることが実用上好ましい。なお、ＧＩＸＲＤによるＸ線照射領域の面積は１ｃｍ×１ｃｍであり、Scherrerの式に基づいて算出される粒径はＸ線照射領域の平均値である。

[0065] ＜膜厚測定＞

膜厚はＸ線反射率（X-Ray Reflectivity：ＸＲＲ）の測定により算出した。ここでの膜厚は、キャップ領域、銀膜およびアンカー領域を含む。

すべての実施例および比較例においては、既述の通り銀膜の設計膜厚を４ｎｍ、アンカー層の設計膜厚を０．６８ｎｍとして成膜しているが、アンカー層の金属種、アニール温度等の作製条件によって、サンプル作製後における銀膜の膜厚は変動する。得られた膜（サンプル）のＸＲＲ信号の振動成分をフィッティングすることで、銀膜、アンカー領域、キャップ領域を含めた膜厚を算出した。既述の通り、アンカー領域およびキャップ領域は１ｎｍ程度以下と非常に薄く、アンカー金属は銀膜全域およびSiO_2との界面領域に拡散していることを考慮して、SiO_2基板と銀膜から構成されているとみなしてフィッティングしている。

[0066] 表２に上記方法によって作製し、評価した実施例１～６および比較例１～４のサンプルについて作製条件および測定（評価）結果を纏めて示す。

[表2]

	作製条件			測定(評価)結果			
	アンカー金属	アニール温度	雰囲気	XRR測定膜厚	アンカー領域	吸収率@550nm	XRDによる粒径
実施例1	Ge	300℃	Air	4.86nm	GeO_2>Ge	3.40%	3.9nm
実施例2	Sn	300℃	Air	4.92nm	SnO_2>Sn	8.30%	4.8nm
実施例3	Zn	300℃	Air	5.12nm	-	9.23%	5.3nm
実施例4	Ge	100℃	Air	4.86nm	GeO_2<Ge	8.20%	4.1nm
実施例5	In	300℃	Air	4.93nm	—	7.56%	3.8nm
実施例6	Ga	300℃	Air	4.88nm	-	9.87%	4.3nm
比較例1	Ge	300℃	Vac	4.95nm	Ge>GeO_2	11.20%	13.2nm
比較例2	Cr	300℃	Air	5.04nm	-	>20%	11.2nm
比較例3	Mo	300℃	Air	5.32nm	-	>20%	12.3nm
比較例4	Al	300℃	Air	4.75nm	-	-	6.8nm

[0067] 表２において「－」で示されている部分は、評価を実施していないことを示す。

表２に示すように、本発明の条件を満たすアンカー金属を用い、酸素含有雰囲気下にてアニールした実施例１～６については、比較例と比較して銀粒子の粒径が抑えられ平滑性が高いことが明らかである。また、同時に透過性について評価した実施例１、２および４については吸収率が比較例と比べて低かった。実施例１および実施例５の吸収率から、アンカー領域における酸化物の割合が大きいほど、吸収率が低下することは明らかである。アニール温度および時間を調整することにより、アンカー金属の酸化を促進し透明性を高めることができると考えられる。一方、比較例１は実施例１と同一のアンカー金属を用いているが、アニールを酸素が存在しない環境下で行ったことにより、透明性を十分向上させることができなかった。また、キャップ領域におけるアンカー金属の酸化も不十分であるために、アニール時に銀の凝集が生じ、銀の粒径が大きくなったと考えられる。すなわち、銀膜の平滑化を十分なものとするためには、キャップ領域におけるアンカー金属は十分に酸化され酸化物となっていることが必要と考えられる。

[0068] 本発明の反射防止膜における反射防止性能に寄与する具体的な層構成の実施例を説明する。以下は、Essential Macleod(Thin Film Center社製）を用いて膜厚を最適化して求めた膜厚と、反射率の波長依存性のシミュレーション結果である。

[0069] [実施例７]

基材から媒体である空気までの層構成は表３に示す通りとした。

基材としてＦＤＳ９０（ＨＯＹＡ製）を想定して屈折率を１．８６８１４とし、中間層は低屈折率層として屈折率１．４６２３５のSiO_2層、高屈折率層として屈折率２．３９５５のNb_2O_5層を交互に積層した４層構造（実施例７－１）、５層構造（実施例７－２）、６層構造（実施例７－３）、７層構造（実施例７－４）、８層構造（実施例７－５）、１２層構造（実施例７－６）および１６層構造（実施例７－７）とし、銀含有金属層をＡｇ、誘電体層をMgF_2とし、反射率が最小となるように各例についての膜厚の最適化を行った。

[表3]

実施例7

層	構成材料	屈折率	実施例7-1 物理膜厚(nm)	実施例7-2 物理膜厚(nm)	実施例7-3 物理膜厚(nm)	実施例7-4 物理膜厚(nm)	実施例7-5 物理膜厚(nm)	実施例7-6 物理膜厚(nm)	実施例7-7 物理膜厚(nm)
Medium	Air	1	…	…	…	…	…	…	…
誘電体層	MgF_2	1.3857	92.94	92.79	91.07	91	90.54	90.56	89.55
金属層	Ag	0.05	3.07	3.2	4.01	4.19	4.16	4.32	4.53
中間層1	Nb_2O_5	2.3955	22	22.11	10.88	10.4	17.52	17.56	16.34
中間層2	SiO_2	1.46235	47.22	48.98	73.06	83.53	82.92	94.22	118.14
中間層3	Nb_2O_5	2.3955	17.85	18.46	9.78	8.03	8	5.96	5.35
中間層4	SiO_2	1.46235	35.6	35.63	65.78	72.05	71.83	74.68	63.99
中間層5	Nb_2O_5	2.3955	…	5.02	13.57	16.63	10.53	16.3	20.98
中間層6	SiO_2	1.46235	…	…	22.38	35.32	28.46	30.24	31.67
中間層7	Nb_2O_5	2.3955	…	…	…	8.39	8.61	4.72	9.43
中間層8	SiO_2	1.46235	…	…	…	…	11.54	10.33	9.66
中間層9	Nb_2O_5	2.3955	…	…	…	…	…	12.53	19.42
中間層10	SiO_2	1.46235	…	…	…	…	…	15.66	20.41
中間層11	Nb_2O_5	2.3955	…	…	…	…	…	7.54	8.54
中間層12	SiO_2	1.46235	…	…	…	…	…	4.51	9.3
中間層13	Nb_2O_5	2.3955	…	…	…	…	…	…	9.67
中間層14	SiO_2	1.46235	…	…	…	…	…	…	14.14
中間層15	Nb_2O_5	2.3955	…	…	…	…	…	…	9.47
中間層16	SiO_2	1.46235	…	…	…	…	…	…	5.69
基材	FDS90	1.86814	…	…	…	…	…	…	…

本実施例７の各反射防止膜に対して、入射角度０°（表面に対して垂直に

入射）で入射した光に対する反射率をシミュレートした結果を図１０に示す。凡例に示す各実施例後尾のカッコ内数値は中間層の総数である。図１０に示す通り、実施例７－１および７－２の反射防止膜は、波長４００ｎｍ～７８０ｎｍの広い帯域に亘って反射率０．２％以下であり、実施例７－３、７－４、７－５、７－６および７－７の反射防止膜は、波長４００ｎｍ～８００ｎｍのさらに広い帯域に亘って反射率０．２％以下、波長４００ｎｍ～７８０ｎｍの範囲では反射率０．１％以下であり、非常に良好な反射防止特性が得られた。

[0070] [銀含有金属膜の作成例]

なお、既述のシミュレーションで得られた実施例７の反射防止膜を実際に作製する際には、既述の通り、特にＡｇを含む金属膜の形成精度によって、反射防止特性が大きく変化する。シミュレーションとの乖離の原因について以下に具体的に説明する。

[0071] [作成例１]

アネルバ社製ＥＶＤ－１５０１を用い、電子ビーム蒸着法により純銀からなる膜を基板上に５ｎｍ厚みで成膜し、この純銀からなる膜（銀膜）における反射スペクトルを、大塚電子製反射分光膜厚計FE3000を用いて測定した。

[0072] [作成例２]

ターゲットとして銀合金ターゲット(Ａｇ－０．７％Ｎｄ－０．９％Ｃｕ；以下においてＡＮＣ）であるＧＤ０２（株式会社コベルコ科研製）を用いて、スパッタ法により銀合金膜を基板上に５ｎｍ厚みで成膜し、この膜における反射スペクトルを、大塚電子製反射分光膜厚計FE3000を用いて測定した。

[0073] 図１１は、作成例１の銀膜（Ａｇ）と作成例２の銀合金膜（ＡＮＣ）の反射スペクトルを、純銀５ｎｍ厚の膜についての計算値（シミュレーション）と共に示したものである。

図１１に示すように、作成例１の膜の反射スペクトルは、純銀の厚み５ｎｍの膜についての計算値と大きく乖離しており、一方で、作成例２の膜は、計算値と非常によい精度で一致した。なお、ＡＮＣにおける銀以外の金属の

含有量は少量であるので銀以外の成分による反射率への寄与は無視できる。

[0074] 作成例１および２の各膜の表面を走査型電子顕微鏡（ＳＥＭ:Scanning Electron Microscope）、原子間力顕微鏡（ＡＦＭ：Atomic Force Microscope）を用いて評価した。

図１２は作成例１（Ａｇ）のＳＥＭ像であり、図１３は作成例２（ＡＮＣ）のＳＥＭ像である。

[0075] 図１２に示すように作成例１の銀膜は、均一な膜厚の一様膜となっておらず、粒状に成長している。このように銀が粒状に成長しているために、入射光によりプラズモン共鳴が生じて反射率が計算値と大きく異なる反射スペクトルとなったと考えられる。他方、図１３に示すように、ＡＮＣ合金膜は、作成例１の銀膜と比較して粒径が非常に小さく、平坦性が高い膜が得られている。

[0076] 図１１～図１３は、銀含有金属層として、作成例２のように、粒径が小さく平滑性が高い膜ほどシミュレーションで得られた反射率の波長依存性により近い特性を有する反射防止膜を得ることができることを示すものである。なお、図１２に示される作成例１の銀膜における粒径は１５～２０ｎｍ程度であるが、図１３で示される作成例２のＡＮＣ合金膜の粒径は６．３ｎｍである。図１３で示される膜はアンカー層が導入されていないため平坦性は向上しているものの十分ではない。

[0077] すなわち、先に説明した実施例１～６のサンプルのように平坦性の高い銀膜を上記実施例７の反射防止膜の層構成において適用することにより、シミュレーションで得られた反射率の波長依存性により近い特性を有する反射防止膜を得ることができると考えられる。なお、アンカー領域およびキャップ領域は非常に薄く概ね１ｎｍ以下であるため、反射防止機能にはほとんど寄与せず、上記実施例７で示すシミュレーションの反射率はほとんど変化しない。

符号の説明

[0078] １ 反射防止膜

２　基材

３　中間層

４　銀含有金属層

５　誘電体層

６　アンカー層

７　アンカー領域

７ａ　アンカー領域への変質途中の領域

９　キャップ領域

９ａ　キャップ領域の前駆領域

１０　光学素子

１１　高屈折率層

１２　低屈折率層

１００　撮像素子

Ｇ１～Ｇ５　レンズ群

ＧＣ　光学部材

Ｌ１１～Ｌ５１　レンズ

Ｓ１　開口絞り

Ｚ１　光軸

請求の範囲

[請求項1] 基材上に設けられる反射防止膜であって、

前記基材側から、中間層、銀を含有する銀含有金属層、および誘電体層がこの順に積層されてなり、

前記銀含有金属層と前記中間層との間に、アンカー金属の酸化物を含むアンカー領域を備え、

前記銀含有金属層と前記誘電体層との間に、前記アンカー金属の酸化物を含むキャップ領域を備え、

前記銀含有金属層において、Ｘ線回折測定により求められる結晶粒径が６．８ｎｍ未満であり、

前記アンカー金属は、銀の表面エネルギー未満であり、前記中間層の最も前記銀含有金属層側の層の表面エネルギーよりも大きい表面エネルギーを有する反射防止膜。

[請求項2] 前記アンカー領域、前記銀含有金属層および前記キャップ領域を含む合計膜厚が１０ｎｍ以下である請求項１記載の反射防止膜。

[請求項3] 前記アンカー領域は、酸化されていない前記アンカー金属を含み、前記酸化物の含有割合が、前記酸化されていない前記アンカー金属の含有割合よりも大きい請求項１または２記載の反射防止膜。

[請求項4] 前記アンカー金属がＧｅ、Ｓｎ、Ｉｎ、ＧａまたはＺｎである請求項１から３いずれか１項記載の反射防止膜。

[請求項5] 前記アンカー金属の前記表面エネルギーが３５０ｍＮ／ｍ以上１０００ｍＮ／ｍ以下である請求項１から４いずれか１項記載の反射防止膜。

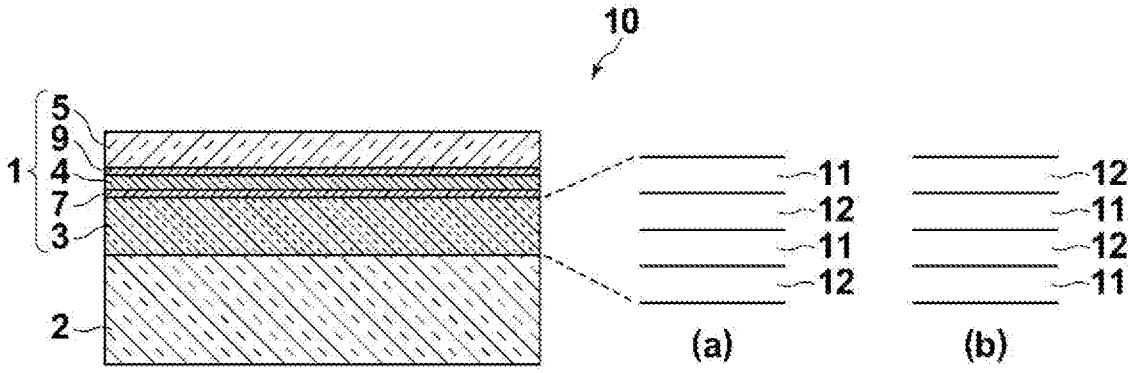
[請求項6] 前記アンカー金属の前記表面エネルギーが５００ｍＮ／ｍ以上９００ｍＮ／ｍ以下である請求項１から５いずれか１項記載の反射防止膜。

[請求項7] 請求項１から６いずれか１項記載の反射防止膜を備えた光学素子。

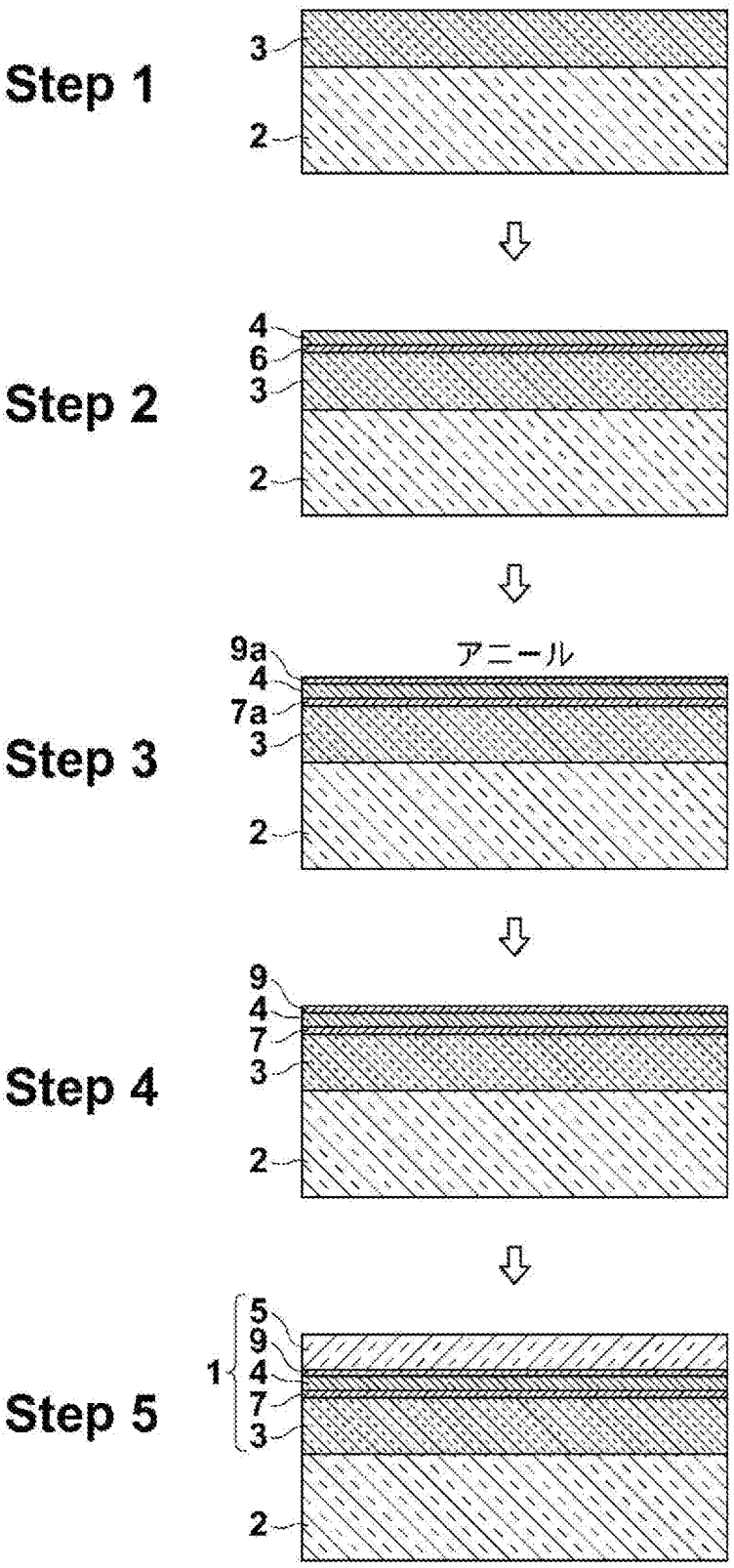
[請求項8] 請求項７記載の光学素子の前記反射防止膜が最表面に配置されてな

る組みレンズを備えた光学系。

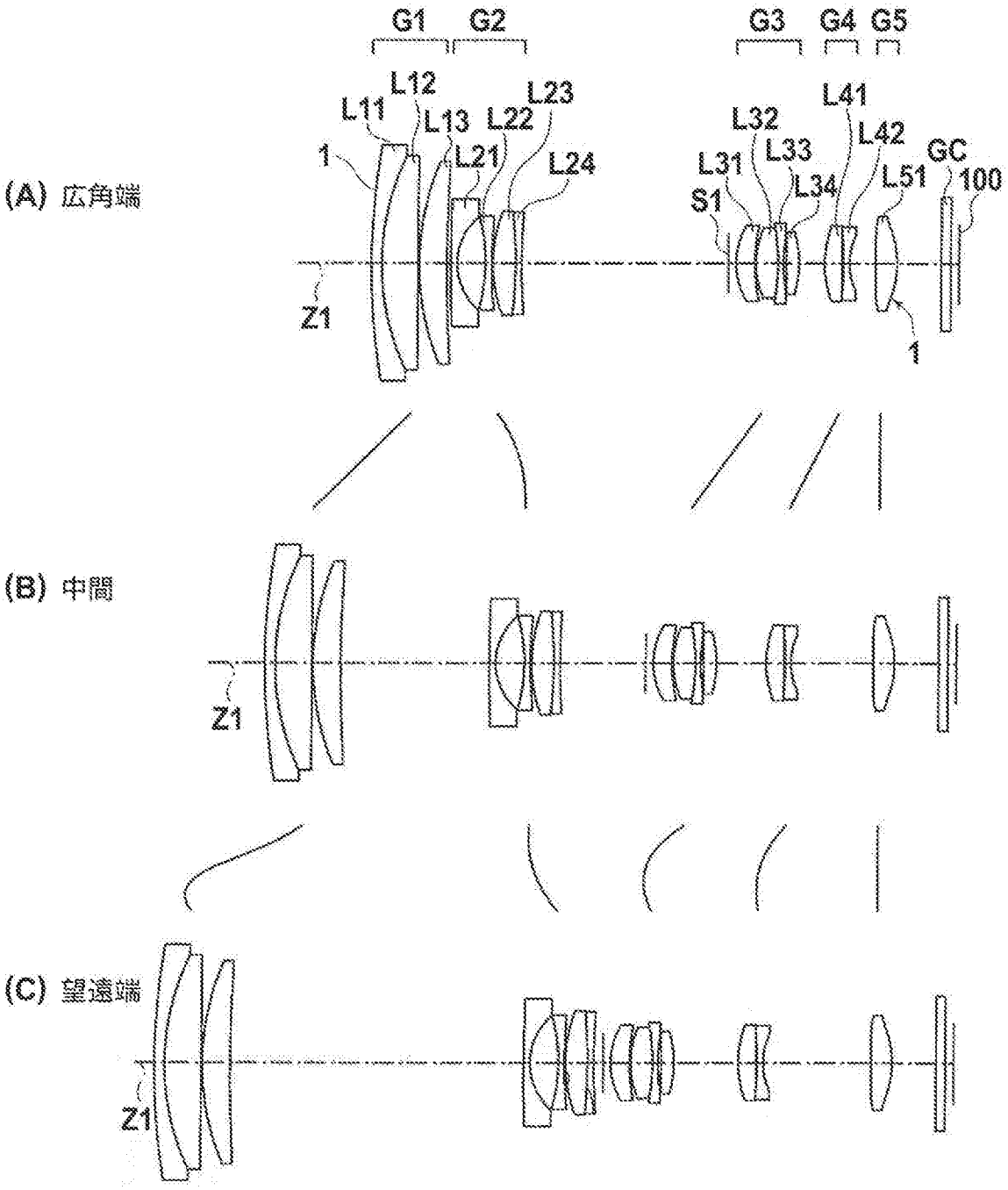
[図1]



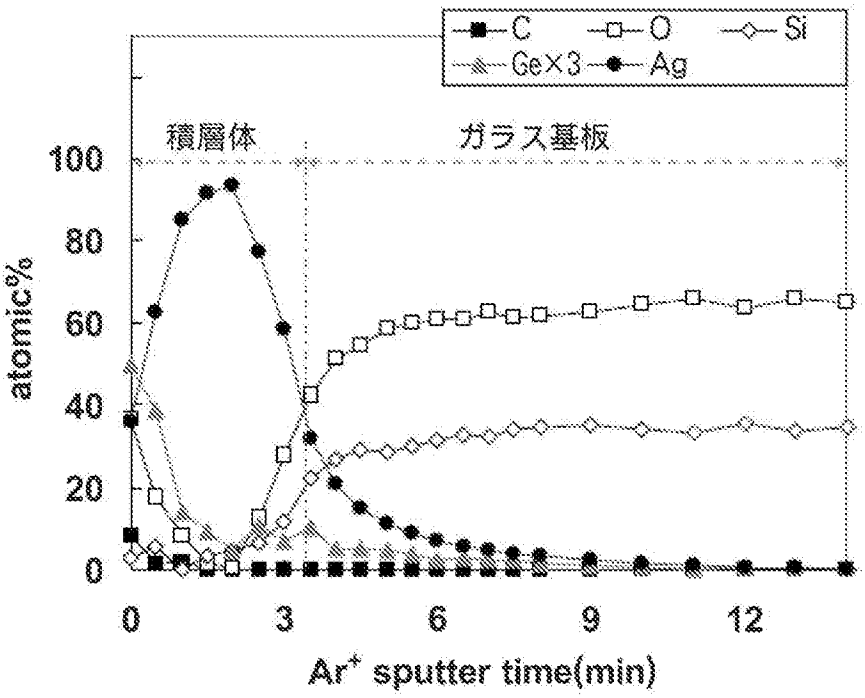
[図2]


Step 1
3
2
Step 2
4
6
3
2
Step 3
9a
アニール
4
7a
3
2
Step 4
9
4
7
3
2
Step 5
5
9
1
4
7
3
2

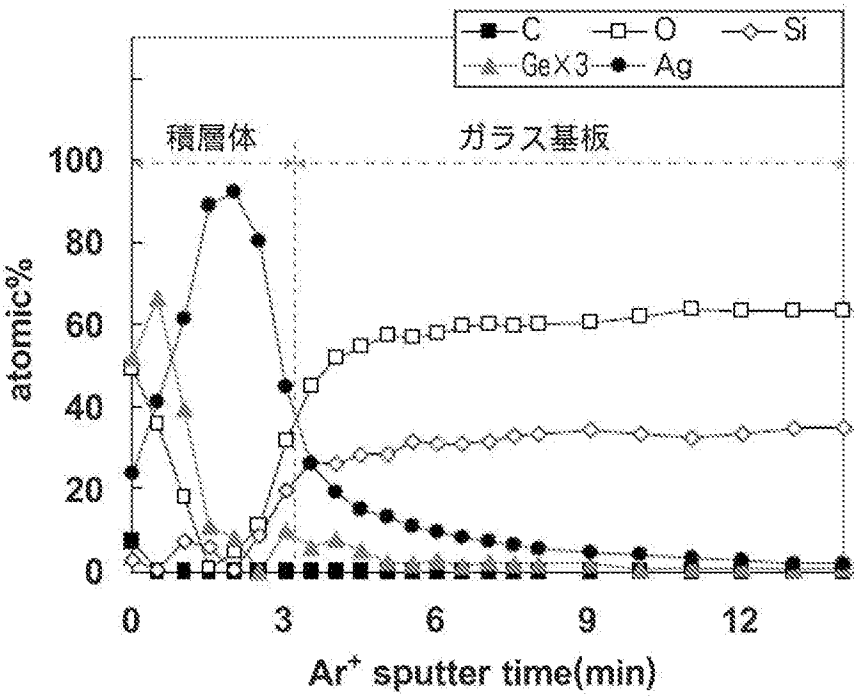
[図3]


(A) 広角端
(B) 中間
(C) 望遠端
G1
G2
G3
G4
G5
L11
L12
L13
L21
L22
L23
L24
L31
L32
L33
L34
L41
L42
L51
S1
GC
100
1
Z1

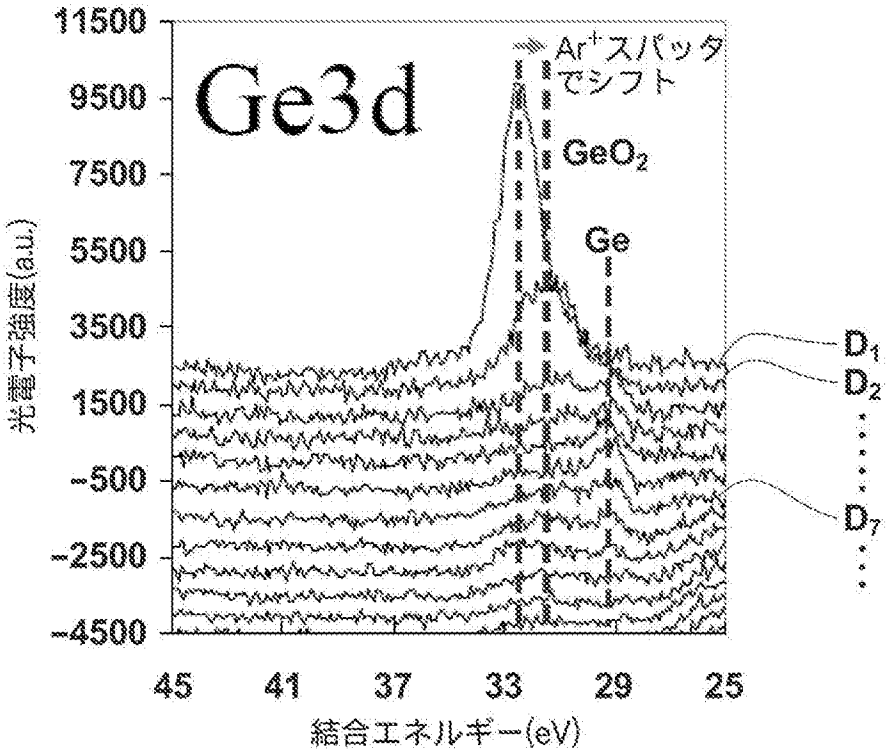
[図4]


C
O
Si
Ge×3
Ag
積層体
ガラス基板
100
80
60
40
20
0
atomic%
0
3
6
9
12
Ar+ sputter time(min)

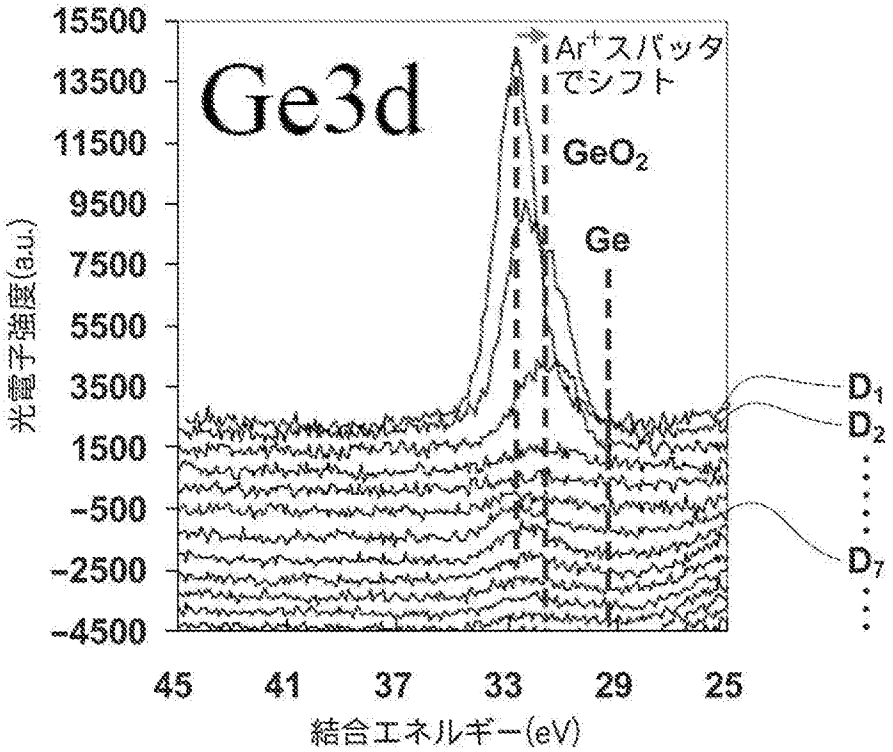
[図5]


C
O
Si
Ge×3
Ag
積層体
ガラス基板
100
80
60
40
20
0
atomic%
0
3
6
9
12
Ar+ sputter time(min)

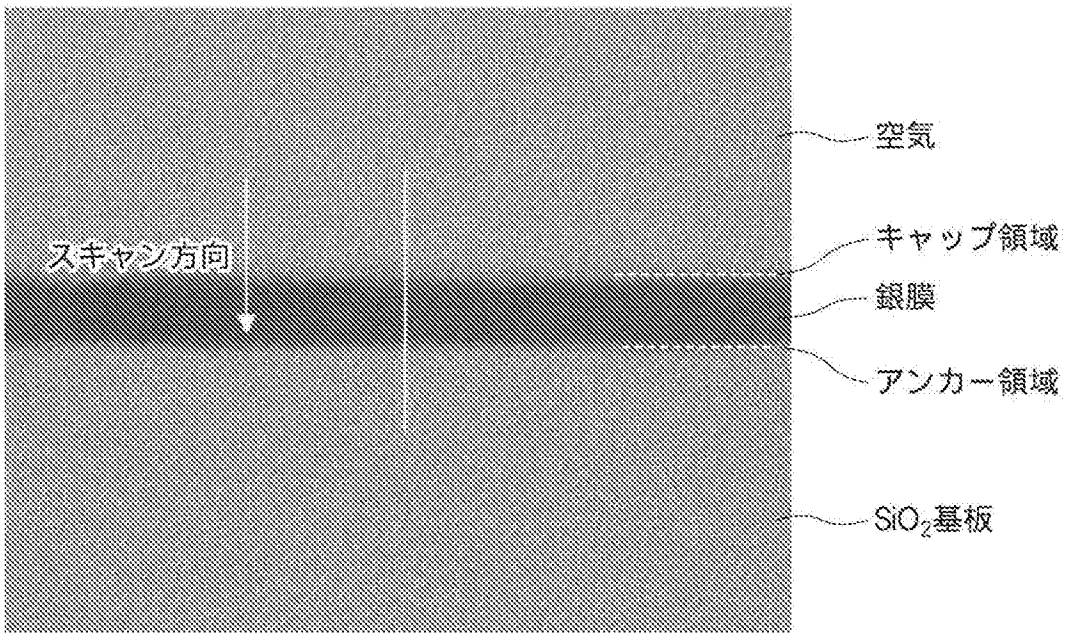
[図6]


Ge3d
Ar+スパッタ
でシフト
GeO2
Ge
D1
D2
D7
光電子強度(a.u.)
11500
9500
7500
5500
3500
1500
-500
-2500
-4500
45
41
37
33
29
25
結合エネルギー(eV)

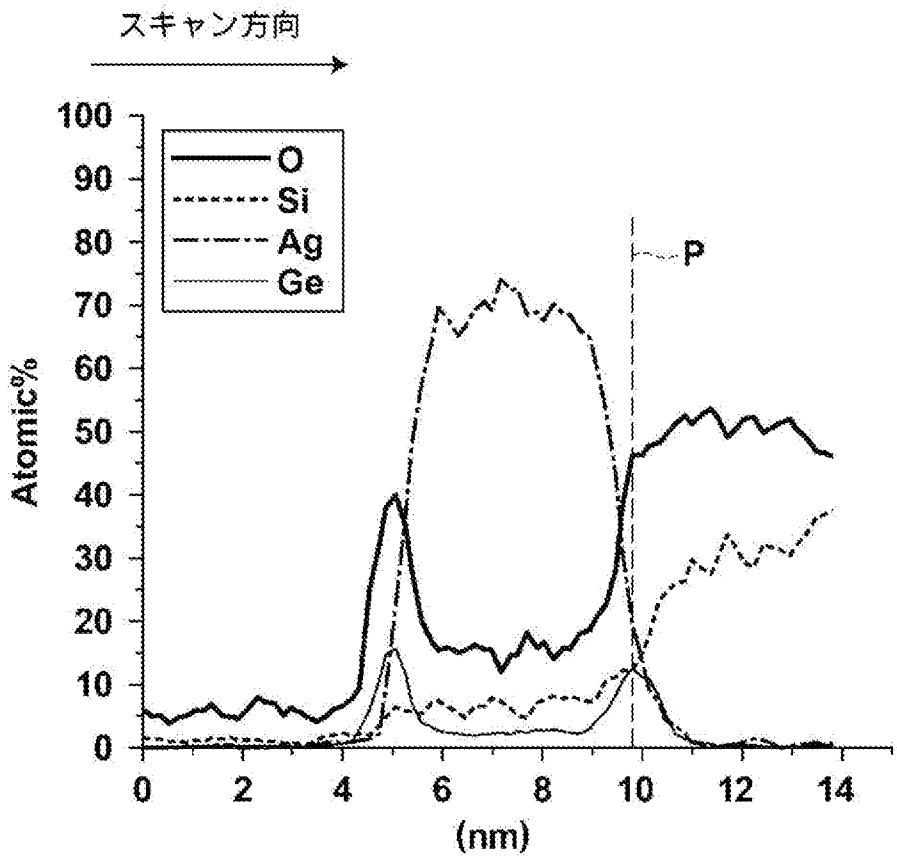
[図7]


Ge3d
Ar+スパッタ
でシフト
GeO2
Ge
D1
D2
D7
光電子強度(a.u.)
15500
13500
11500
9500
7500
5500
3500
1500
-500
-2500
-4500
45
41
37
33
29
25
結合エネルギー(eV)

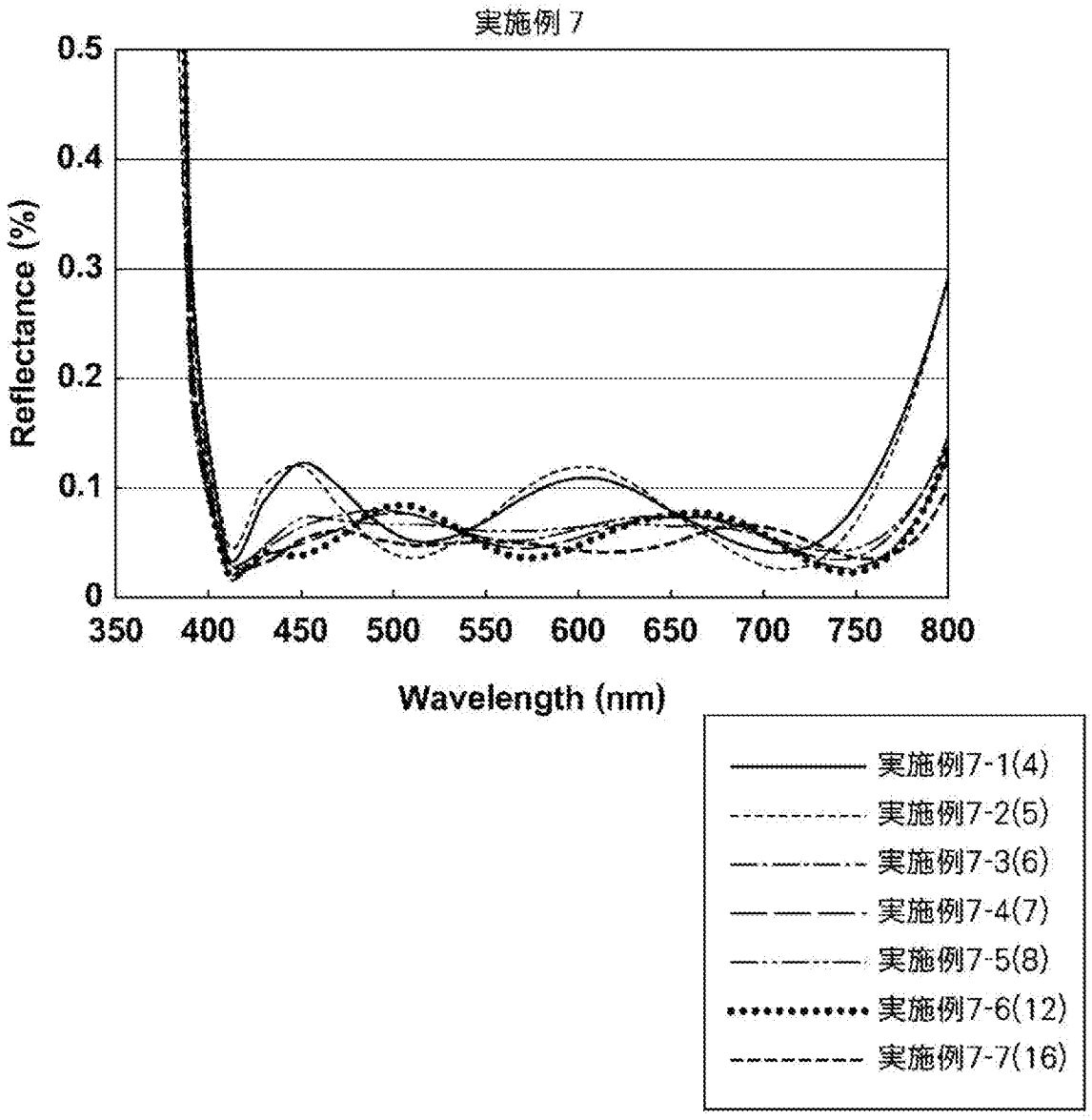
[図8]


スキャン方向
空気
キャップ領域
銀膜
アンカー領域
SiO_2基板

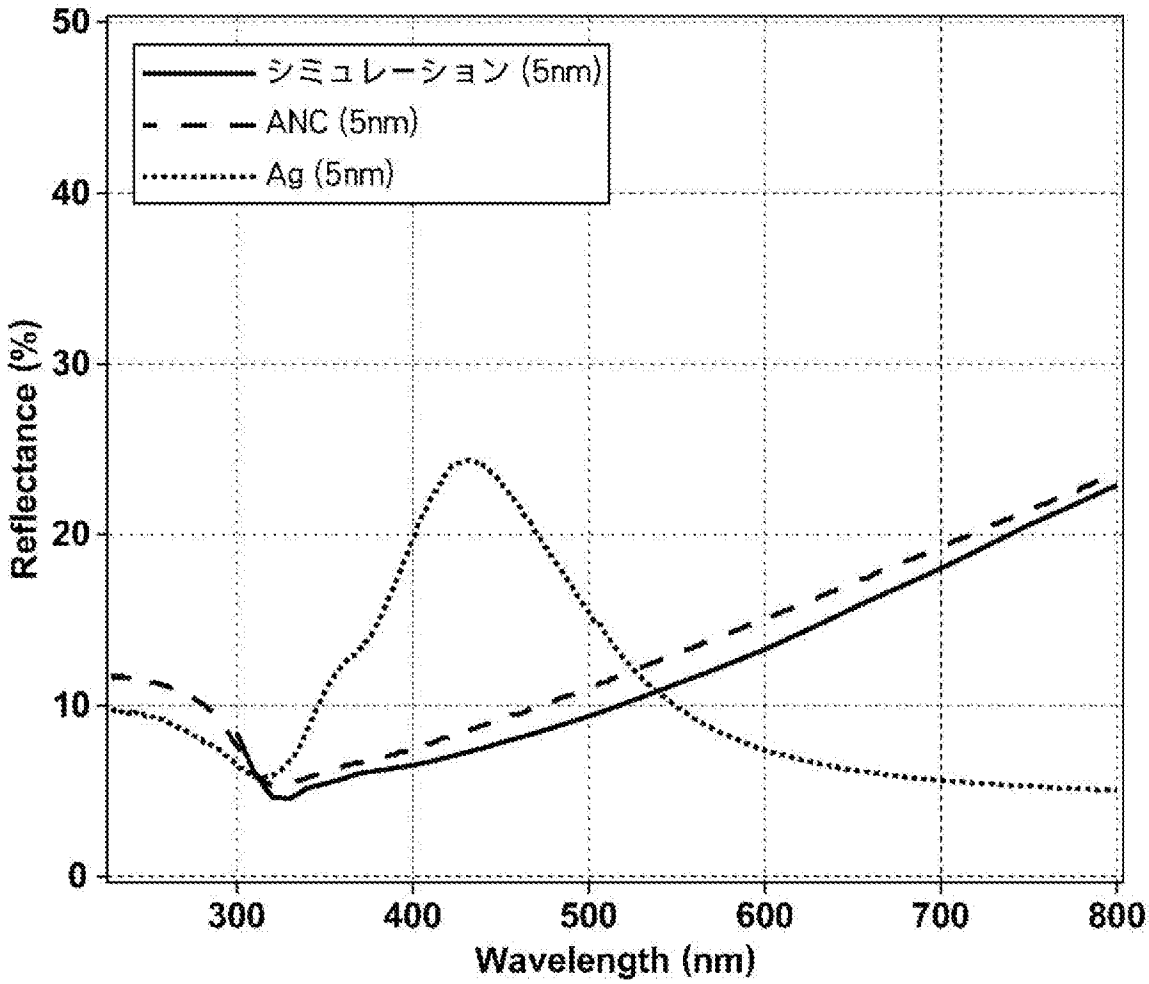
[図9]


スキャン方向
O
Si
Ag
Ge
P
Atomic%
(nm)
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
0
2
4
6
8
10
12
14

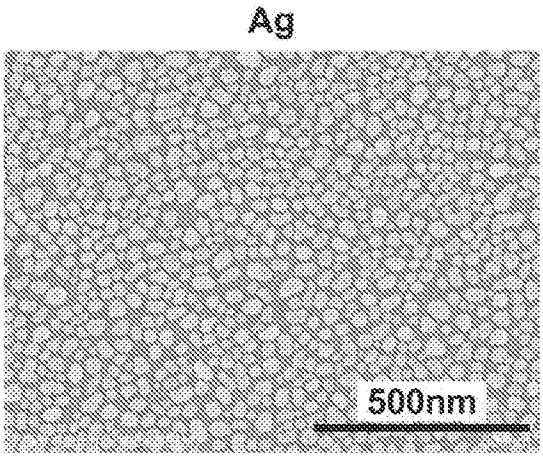
[図10]


実施例 7
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0
Reflectance (%)
350
400
450
500
550
600
650
700
750
800
Wavelength (nm)
実施例7-1(4)
実施例7-2(5)
実施例7-3(6)
実施例7-4(7)
実施例7-5(8)
実施例7-6(12)
実施例7-7(16)

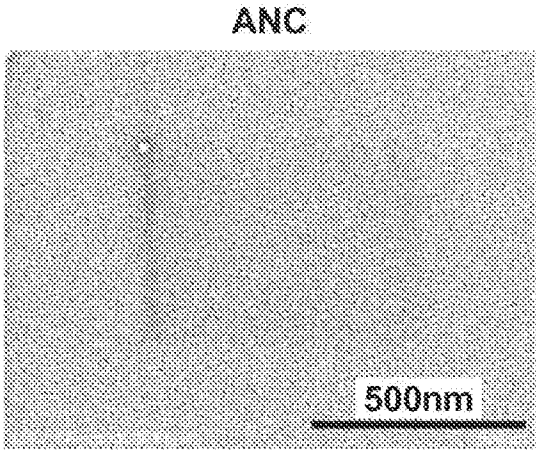
[図11]


シミュレーション (5nm)
ANC (5nm)
Ag (5nm)
Reflectance (%)
Wavelength (nm)
0
10
20
30
40
50
300
400
500
600
700
800

[図12]


Ag
500nm

[図13]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/031034

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G02B1/115(2015.01)i, *B32B9/00*(2006.01)i, *B32B15/04*(2006.01)i, *C23C14/06*(2006.01)i, *G02B15/20*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G02B1/115, B32B9/00, B32B15/04, C23C14/06, G02B15/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-334012 A (Nobumasa NANBU), 25 November 2004 (25.11.2004), claims; paragraphs [0001], [0006], [0017], [0023] (Family: none)	1-8
Y	JP 9-323374 A (Saint-Gobain Vitrage), 16 December 1997 (16.12.1997), claims; paragraphs [0004], [0005], [0021] & EP 792847 A1 claims; page 2, lines 29 to 39; page 4, lines 43 to 46 & DE 19607611 C	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 November 2017 (06.11.17)	21 November 2017 (21.11.17)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3,Kasumigaseki,Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915,Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/031034

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-324601 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 November 2001 (22.11.2001), entire text; all drawings (Family: none)	1-8
A	JP 2013-238709 A (Sony Corp.), 28 November 2013 (28.11.2013), entire text; all drawings & US 2013/0308192 A1 & CN 103424788 A	1-8

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０３１０３４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B1/115(2015.01)i, B32B9/00(2006.01)i, B32B15/04(2006.01)i, C23C14/06(2006.01)i, G02B15/20(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　G02B1/115, B32B9/00, B32B15/04, C23C14/06, G02B15/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１７年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１７年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１７年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ｙ	JP 2004-334012 A（南部　信政）2004.11.25, 特許請求の範囲、段落［０００１］［０００６］［００１７］［００２３］（ファミリーなし）	１－８
Ｙ	JP 9-323374 A（サンーゴバン　ビトラージュ）1997.12.16, 特許請求の範囲、段落［０００４］［０００５］［００２１］ & EP 792847 A1, 特許請求の範囲、２頁２９－３９行、４頁４３－４６行 & DE 19607611 C	１－８

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０６．１１．２０１７	２１．１１．２０１７

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
郵便番号１００－８９１５
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

特許庁審査官（権限のある職員）　２Ｏ　９２２５
藤岡　善行
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３２７１

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Ａ	JP 2001-324601 A（旭硝子株式会社）2001.11.22, 全文、全図（ファミリーなし）	１－８
Ａ	JP 2013-238709 A（ソニー株式会社）2013.11.28, 全文、全図 & US 2013/0308192 A1 & CN 103424788 A	１－８