

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7375772号
(P7375772)

(45)発行日 令和5年11月8日(2023.11.8)

(24)登録日 令和5年10月30日(2023.10.30)

(51)国際特許分類 F I
G 0 2 B 1/115(2015.01) G 0 2 B 1/115
G 0 2 B 1/18 (2015.01) G 0 2 B 1/18

請求項の数 27 (全53頁)

(21)出願番号	特願2020-561247(P2020-561247)	(73)特許権者	000001270 コニカミノルタ株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号
(86)(22)出願日	令和1年11月27日(2019.11.27)	(74)代理人	110001254 弁理士法人光陽国際特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2019/046288	(72)発明者	多田 一成 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(87)国際公開番号	WO2020/129558	(72)発明者	粕谷 仁一 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
(87)国際公開日	令和2年6月25日(2020.6.25)	(72)発明者	水町 靖 東京都千代田区丸の内二丁目7番2号 コニカミノルタ株式会社内
審査請求日	令和4年10月14日(2022.10.14)	審査官	小久保 州洋
(31)優先権主張番号	特願2018-239790(P2018-239790)		
(32)優先日	平成30年12月21日(2018.12.21)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2019-120511(P2019-120511)		
(32)優先日	令和1年6月27日(2019.6.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 誘電体多層膜、その製造方法及びそれを用いた光学部材

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

基板上に複数の層で構成された誘電体多層膜であって、
前記複数の層が、少なくとも1層の低屈折率層と、少なくとも1層の高屈折率層とを有し、

前記基板から最も遠い最上層が前記低屈折率層であり、
前記最上層の基板側に配置された前記高屈折率層が光触媒機能を有する金属酸化物を含有する機能層であり、

前記最上層が親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層であり、かつ、前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を有し、

前記細孔の幅長の平均値が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内であり、
前記最上層に含有する前記金属酸化物が、 SiO_2 及び Na_2O であり、前記最上層における前記 SiO_2 の含有量が90質量%以上であることを特徴とする誘電体多層膜。

【請求項2】

前記細孔の幅長の平均値が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1に記載の誘電体多層膜。

【請求項3】

前記細孔の最大谷深さ S_v が $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の誘電体多層膜。

【請求項4】

前記細孔を除く微細構造部分の平均周期長が、 $20 \sim 5000 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項3までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【請求項5】

前記最上層の表面積に対する前記細孔を法線方向から観察したときの前記最上層の表面における細孔の面積比率が、 $1 \sim 70 \%$ の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項4までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【請求項6】

前記最上層の表面が、算術平均粗さ S_a が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内である、又は二乗平均平方根高さ S_q が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項5までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

10

【請求項7】

前記最上層が、葉脈状構造を有する形状であることを特徴とする請求項1から請求項6までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【請求項8】

前記機能層が、 TiO_2 を含有することを特徴とする請求項1から請求項7までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【請求項9】

前記最上層が、 SiO_2 を含有することを特徴とする請求項1から請求項8までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【請求項10】

前記誘電体多層膜の総層厚が、 500 nm 以下であることを特徴とする請求項1から請求項9までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

20

【請求項11】

前記機能層の層厚が、 $10 \sim 200 \text{ nm}$ の範囲内であることを特徴とする請求項1から請求項10までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【請求項12】

前記最上層の膜密度が、 98% 以上であることを特徴とする請求項1から請求項11までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【請求項13】

請求項1から請求項12までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜を製造する誘電体多層膜の製造方法であって、

30

前記複数の層として、少なくとも1層の低屈折率層と、少なくとも1層の高屈折率層とを形成する工程と、

前記高屈折率層として光触媒機能を有する金属酸化物を含有する機能層を形成する工程と、

前記基板から最も遠い最上層として、親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層を形成する工程と、かつ、

前記最上層に、細孔として、前記機能層の表面を部分的に露出させる、幅長の平均値が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内である細孔を形成する工程と、を有し、

前記最上層に含有する前記金属酸化物が、 SiO_2 及び Na_2O であり、前記最上層における前記 SiO_2 の含有量を $90 \text{ 質量}\%$ 以上とすることを特徴とする誘電体多層膜の製造方法。

40

【請求項14】

前記最上層に、深さの平均値が $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内であり、幅長の平均値が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程を有することを特徴とする請求項13に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【請求項15】

前記最上層に、最大谷深さ S_v が $10 \sim 300 \text{ nm}$ の範囲内であり、幅長の平均値が $5 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程を有することを特徴とする請求項13又は請求項14に記載の誘電体多層膜の製造

50

方法。

【請求項 16】

前記最上層に、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成し、かつ当該細孔を除く微細構造部分の平均周期長が、20～5000nmの範囲内とする工程を有することを特徴とする請求項13から請求項15までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【請求項 17】

前記最上層に、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成し、かつ前記最上層の表面積に対する細孔を法線方向から観察したときの総面積が1～70%の範囲内と工程を有することを特徴とする請求項13から請求項16までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

10

【請求項 18】

前記最上層に、算術平均粗さ S_a が1～100nmの範囲内であり、又は二乗平均平方根高さ S_q が1～100nmの範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程を有することを特徴とする請求項13から請求項17までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【請求項 19】

前記最上層に、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成し、かつ当該最上層が葉脈状構造を有する形状にする工程を有することを特徴とする請求項13から請求項18までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

20

【請求項 20】

前記細孔を形成する工程において、
前記最上層を形成した後、前記最上層の表面に金属マスクを形成する工程と、かつ、
前記最上層に前記金属マスクを介してエッチングによって前記細孔を形成する工程と、
を有することを特徴とする請求項13から請求項19までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【請求項 21】

前記金属マスクを形成する工程において、
当該金属マスクとして粒子状構造、葉脈状構造又はポラス状構造を形成し、ドライエッチングによって前記細孔を形成する工程を有することを特徴とする請求項20に記載の誘電体多層膜の製造方法。

30

【請求項 22】

前記金属マスクの金属として銀を用い、成膜温度を20～400の範囲内、厚さを1～100nmの範囲内に制御することを特徴とする請求項20又は請求項21に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【請求項 23】

前記誘電体多層膜を、イオンアシスト蒸着又はスパッタリングで成膜する工程を有することを特徴とする請求項13から請求項22までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【請求項 24】

前記イオンアシスト蒸着する際に、チャンパー内に300以上の熱を加えることを特徴とする請求項23に記載の誘電体多層膜の製造方法。

40

【請求項 25】

請求項1から請求項12までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜を具備することを特徴とする光学部材。

【請求項 26】

前記光学部材が、レンズ、抗菌カバー部材、防カビコーティング部材又はミラーであることを特徴とする請求項25に記載の光学部材。

【請求項 27】

前記光学部材が、車載用レンズであることを特徴とする請求項26に記載の光学部材。

50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、誘電体多層膜とその製造方法及びそれを用いた光学部材に関する。より詳しくは、低い光反射率、親水性及び光触媒性を有し、塩水耐性又は耐傷性などの特性にも優れた誘電体多層膜等に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、車両の運転支援のため、車両に車載カメラを搭載することが行われている。より具体的には、車両の後方や側方を撮像するカメラを自動車の車体に搭載し、このカメラによって撮像された映像を運転者が視認可能な位置に表示することによって死角を減らし、これにより安全運転に貢献できる。

10

【0003】

ところで、車載カメラは車外に取り付けられる場合が多く、用いられるレンズについては、耐環境性への保証要求が厳しい。例えば、レンズへの塩水噴霧試験において、レンズ表面にある反射防止層の成分である二酸化ケイ素（以下、「 SiO_2 」と表記）が塩水に溶解することで光反射率が変化すると、ゴーストやフレアの発生の原因となる。

【0004】

また、当該レンズ上には、水滴や泥等の汚れがしばしば付着する。レンズに付着した水滴の度合によっては、カメラで撮像された画像が不鮮明となるおそれがある。したがって、反射防止層を構成する最上層は、長期間にわたり超親水性を維持できることが要求される。

20

【0005】

さらに、油等の汚れに対しては、反射防止層が光触媒効果を発現し、セルフクリーニング性を有することが望ましい。

【0006】

これらを解決するために、特許文献1では、基材/誘電体多層膜/ TiO_2 含有層（光触媒層）/ SiO_2 含有層の積層体を作製し、蒸着法によって多孔質状で比較的粗い膜である SiO_2 膜を成膜することで原子レベルの穴を開け、 TiO_2 含有層からの光触媒機能を表面に取り出すことを開示しているが、これには下記5つの問題を抱えている。

30

【0007】

1) 上記 SiO_2 膜の隙間が原子レベルの隙間であり、不十分なため光触媒機能を効率よく取り出せず、光触媒層である TiO_2 を増量するしか方法がなかった。この方法では TiO_2 層の厚さが厚くなるため、反射防止性が劣り、かつ反射防止性能の製造誤差感度が高くなり量産性に問題があった。

【0008】

2) また、上記 SiO_2 膜の隙間は原子レベルの細孔であるため、 $80 \sim 90\% \text{RH}$ での高温高湿試験1h以内で穴が詰まり、光触媒効果が失活する。

【0009】

3) さらに、上記 SiO_2 膜であると、原子レベルの空孔があるため膜が弱くなり、前記したように塩水耐性が低下し車載カメラなどの厳しい環境下では使用できない。

40

【0010】

4) 上記 SiO_2 膜の親水性機能は、長時間の高温高湿試験時に水接触角が大きくなり撥水化してしまう問題があった。

【0011】

5) 最後に、上記 SiO_2 膜であると耐傷性に劣り剥がれやすくなり、光反射率が変化する。

【0012】

したがって、低い光反射率、親水性及び光触媒性を有し、塩水耐性、長時間超親水性、又は耐傷性などの特性にも優れた誘電体多層膜の出現が待たれる状況にある。

50

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【文献】特開平10-36144号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0014】

本発明は、上記問題・状況に鑑みてなされたものであり、その解決課題は、低い光反射率、親水性及び光触媒性を有し、塩水耐性又は耐傷性などの特性にも優れる誘電体多層膜とその製造方法及びそれを用いた光学部材を提供することである。

10

【課題を解決するための手段】

【0015】

本発明者は、上記課題を解決すべく、上記問題の原因等について検討する過程において、高屈折率層と低屈折率層を有する誘電体多層膜で、前記高屈折率層として光触媒機能を有する金属酸化物を含有する機能層と、最上層として親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層とを有し、当該最上層が当該機能層の一部を露出するように、特定の大きさの細孔を有することで、低い光反射率、親水性及び光触媒性を有し、塩水耐性、長時間超親水性、又は耐傷性などの特性にも優れる誘電体多層膜が得られることを見出し、本発明を成すに至った。

【0016】

すなわち、本発明に係る上記課題は、以下の手段により解決される。

20

【0017】

1. 基板上に複数の層で構成された誘電体多層膜であって、

前記複数の層が、少なくとも1層の低屈折率層と、少なくとも1層の高屈折率層とを有し、

前記基板から最も遠い最上層が前記低屈折率層であり、

前記最上層の基板側に配置された前記高屈折率層が光触媒機能を有する金属酸化物を含有する機能層であり、

前記最上層が親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層であり、かつ、前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を有し、

30

前記細孔の幅長の平均値が5～1000nmの範囲内であり、

前記最上層に含有する前記金属酸化物が、 SiO_2 及び Na_2O であり、前記最上層における前記 SiO_2 の含有量が90質量%以上であることを特徴とする誘電体多層膜。

【0018】

2. 前記細孔の幅長の平均値が5～1000nmの範囲内であることを特徴とする第1項に記載の誘電体多層膜。

【0019】

3. 前記細孔の最大谷深さ S_v が10～300nmの範囲内であることを特徴とする第1項又は第2項に記載の誘電体多層膜。

【0020】

4. 前記細孔を除く微細構造部分の平均周期長が、20～5000nmの範囲内であることを特徴とする第1項から第3項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

40

【0021】

5. 前記最上層の表面積に対する前記細孔を法線方向から観察したときの前記最上層の表面における細孔の面積比率が、1～70%の範囲内であることを特徴とする第1項から第4項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【0022】

6. 前記最上層の表面が、算術平均粗さ S_a が1～100nmの範囲内である、又は二乗平均平方根高さ S_q が1～100nmの範囲内であることを特徴とする第1項から第5項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

50

【 0 0 2 3 】

7. 前記最上層が、葉脈状構造を有する形状であることを特徴とする第1項から第6項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【 0 0 2 4 】

8. 前記機能層が、 TiO_2 を含有することを特徴とする第1項から第7項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【 0 0 2 5 】

9. 前記最上層が、 SiO_2 を含有することを特徴とする第1項から第8項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【 0 0 2 6 】

10. 前記誘電体多層膜の総層厚が、500nm以下であることを特徴とする第1項から第9項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【 0 0 2 7 】

11. 前記機能層の層厚が、10～200nmの範囲内であることを特徴とする第1項から第10項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【 0 0 3 0 】

12. 前記最上層の膜密度が、98%以上であることを特徴とする第1項から第11項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜。

【 0 0 3 2 】

13. 第1項から第12項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜を製造する誘電体多層膜の製造方法であって、

前記複数の層として、少なくとも1層の低屈折率層と、少なくとも1層の高屈折率層とを形成する工程と、

前記高屈折率層として光触媒機能を有する金属酸化物を含有する機能層を形成する工程と、

前記基板から最も遠い最上層として、親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層を形成する工程と、かつ、

前記最上層に、細孔として、前記機能層の表面を部分的に露出させる、幅長の平均値が5～1000nmの範囲内である細孔を形成する工程と、を有し、

前記最上層に含有する前記金属酸化物が、 SiO_2 及び Na_2O であり、前記最上層における前記 SiO_2 の含有量を90質量%以上とすることを特徴とする誘電体多層膜の製造方法。

【 0 0 3 3 】

14. 前記最上層に、深さの平均値が10～300nmの範囲内であり、幅長の平均値が5～1000nmの範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程を有することを特徴とする第13項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【 0 0 3 4 】

15. 前記最上層に、最大谷深さ S_v が10～300nmの範囲内であり、幅長の平均値が5～1000nmの範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程を有することを特徴とする第13項又は第14項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【 0 0 3 5 】

16. 前記最上層に、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成し、かつ当該細孔を除く微細構造部分の平均周期長が、20～5000nmの範囲内とする工程を有することを特徴とする第13項から第15項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【 0 0 3 6 】

17. 前記最上層に、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成し、かつ前記最上層の表面積に対する細孔を法線方向から観察したときの総面積が1～70%の範囲内と工程を有することを特徴とする第13項から第16項までのいずれか一項に記載の誘

10

20

30

40

50

電体多層膜の製造方法。

【0037】

18. 前記最上層に、算術平均粗さ S_a が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内であり、又は二乗平均平方根高さ S_q が $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程を有することを特徴とする第13項から第17項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【0038】

19. 前記最上層に、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成し、かつ当該最上層が葉脈状構造を有する形状にする工程を有することを特徴とする第13項から第18項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

10

【0039】

20. 前記細孔を形成する工程において、
前記最上層を形成した後、前記最上層の表面に金属マスクを形成する工程と、かつ、
前記最上層に前記金属マスクを介してエッチングによって前記細孔を形成する工程と、
を有することを特徴とする第13項から第19項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【0040】

21. 前記金属マスクを形成する工程において、
当該金属マスクとして粒子状構造、葉脈状構造又はポラス状構造を形成し、ドライエッチングによって前記細孔を形成する工程を有することを特徴とする第20項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

20

【0041】

22. 前記金属マスクの金属として銀を用い、成膜温度を $20 \sim 400$ の範囲内、厚さを $1 \sim 100 \text{ nm}$ の範囲内に制御することを特徴とする第20項又は第21項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【0042】

23. 前記誘電体多層膜を、イオンアシスト蒸着又はスパッタリングで成膜する工程を有することを特徴とする第13項から第22項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

【0043】

24. 前記イオンアシスト蒸着する際に、チャンバー内に 300 以上の熱を加えることを特徴とする第23項に記載の誘電体多層膜の製造方法。

30

【0044】

25. 第1項から第12項までのいずれか一項に記載の誘電体多層膜を具備することを特徴とする光学部材。

【0045】

26. 前記光学部材が、レンズ、抗菌カバー部材、防カビコーティング部材又はミラーであることを特徴とする第25項に記載の光学部材。

【0046】

27. 前記光学部材が、車載用レンズであることを特徴とする第26項に記載の光学部材。

40

【発明の効果】

【0047】

本発明の上記手段により、低い光反射率、親水性及び光触媒性を有し、塩水耐性又は耐傷性などの特性にも優れる誘電体多層膜とその製造方法及びそれを用いた光学部材を提供することができる。

【0048】

本発明の効果の発現機構ないし作用機構については、以下のように推察している。

【0049】

本発明の誘電体多層膜は、基板上に複数の層で構成され、少なくとも1層の低屈折率層と、少なくとも1層の高屈折率層とを有し、前記基板から最も遠い最上層が前記低屈折率

50

層であり、前記最上層の基板側に配置された前記高屈折率層が光触媒機能を有する金属酸化物を含有する機能層であり、前記最上層が親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層であり、かつ、前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を有し、前記細孔の幅長の平均値が5 nm以上であることを構成の特徴とする。

【0050】

このような構成によって、それぞれ下記の課題が達成できる。

【0051】

1) 細孔の幅長の平均値が5 nm以上であることにより、下層の光触媒機能を効率的に取り出すことができ、光触媒であるTiO₂を増量しなくてもよいため、その結果、機能層の薄膜化によって反射防止性能が向上し、かつ、薄膜化による反射防止性能の製造誤差感度

10

【0052】

2) 上記細孔の幅長の平均値が上記範囲を有することによって、高湿環境下で細孔が詰まることがなく、光触媒効果を長期間にわたり維持することができる。

【0053】

3) 最上層をイオンアシスト蒸着やスパッタリング法によって形成することで、低屈折材料の微細構造部位が、高い膜密度を有する層を形成することにより、塩水耐性及び耐傷性が向上する。

【0054】

4) また、最上層は、親水機能を有する金属酸化物を含有し、上記成膜方法によって高い膜密度を有することから、親水機能がより向上し、高温高湿環境下においても水接触角が低く、長時間にわたり超親水性を維持することができる。

20

【0055】

5) さらに、上記最上層に電気陰性度がSiより小さい元素を含有することによって、親水機能がより向上する。SiO₂単独の構成に比べ、アルカリ金属元素を取り込んだSiO₂は電子の配置に極性が発現してくるものと考えられ、これが極性分子であるH₂Oと親和すると考えられる。なかでも、SiとOの電気陰性度差分より、ナトリウム元素とOの電気陰性度差分の方が大きく電氣的な偏りが発生する。このナトリウム元素の含有量としては0.1~10質量%の範囲内が最も良く電氣的な偏りを発生させることができ、極性分子である水を引き付けるものと推察される。中でも、リチウム酸化物であるLi₂Oやナトリウム酸化物であるNa₂Oは、融点がSiO₂の融点と比較的近いため、混合蒸着材としてSiO₂と同時成膜しやすい利点がある。蒸着された膜の組成比の点でも狂いが少ない。

30

【0056】

加えて、ナトリウム元素を含有させることにより、ナトリウム由来の生成物により、高温高湿環境下で水を取り込むことができるため、超親水性を長時間維持できる。すなわち、ナトリウムを含有させた場合は、ナトリウム由来のNaOHは潮解性があるため、外部環境の水分を取り込んで水溶液になろうとする性質が有り、高温高湿環境下で水を取り込むことにより、超親水性を長時間維持できるものと考えられる。

【図面の簡単な説明】

40

【0057】

【図1】本発明の誘電体多層膜の構造の一例を示す断面図

【図2】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図3】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図4】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図5】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図6】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図7】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図8】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図9A】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析(ポラス状)の操作の一例を

50

示す画面

【図 9 B】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析(葉脈状)の操作の一例を示す画面

【図 9 C】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析(ポーラス状)の操作の他の一例を示す画面

【図 10 A】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析(粒子状)の操作の一例を示す画面

【図 10 B】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析(葉脈状)の操作の他の一例を示す画面

【図 10 C】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析(葉脈状)の操作の他の一例を示す画面 10

【図 11】最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図 12】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像の一例を示す画面

【図 13】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図 14】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図 15 A】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面

【図 15 B】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像解析の操作の他の一例を示す画面

【図 15 C】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像解析の操作の他の一例を示す画面

【図 16 A】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面 20

【図 16 B】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像解析の操作の他の一例を示す画面

【図 17 A】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像解析の操作の他の一例を示す画面

【図 17 B】最上層の細孔の原子間力顕微鏡による撮影画像解析の操作の他の一例を示す画面

【図 18】IAD法に用いる真空蒸着装置の模式図

【図 19 A】粒子状の金属マスクを形成して作製した誘電体多層膜の断面図

【図 19 B】葉脈状の金属マスクを形成して作製した誘電体多層膜の断面図

【図 19 C】図 19 B の最上層の表面のSEM画像 30

【図 19 D】ポーラス状の金属マスクを形成して細孔を作製した誘電体多層膜の断面図

【図 20】最上層表面に細孔を形成する工程のフローチャート

【図 21 A】粒子状の金属マスクを最表層表面に粒子状に形成する工程の断面図

【図 21 B】最表層に複数の細孔を形成する工程の断面図

【図 21 C】細孔形成後に、金属マスクを除去する工程の断面図

【図 21 D】葉脈状の金属マスクを最表層表面に粒子状に形成する工程の断面図

【図 21 E】ポーラス状の金属マスクを最表層表面に粒子状に形成する工程の断面図

【図 22 A】粒子状の金属マスクとその上部に第2のマスクを、本発明に係る最上層表面に形成する工程の一例を説明する概念図

【図 22 B】粒子状の金属マスクとその上部に第2のマスクを形成して、本発明に係る最上層表面に細孔を形成する工程の一例を説明する概念図 40

【図 22 C】粒子状の金属マスクとその上部に第2のマスクを除去する工程の断面図

【図 22 D】葉脈状の金属マスクとその上部に第2のマスクを形成して、本発明に係る最上層表面に細孔を形成する工程の一例を説明する概念図

【図 22 E】ポーラス状の金属マスクとその上部に第2のマスクを形成して、本発明に係る最上層表面に細孔を形成する工程の一例を説明する概念図

【図 23 A】粒子状の金属マスクを形成した試料のSEM画像

【図 23 B】粒子状の金属マスクを形成した試料のSEM画像

【図 23 C】葉脈状の金属マスクを形成した試料のSEM画像

【図 23 D】ポーラス状の金属マスクを形成した試料のSEM画像 50

【図 2 4 A】最上層が葉脈状に加工された誘電体多層膜の一例を示す S E M 画像と拡大図

【図 2 4 B】最上層が葉脈状に加工された誘電体多層膜の他の一例を示す S E M 画像と拡大図

【図 2 4 C】最上層が葉脈状に加工された誘電体多層膜の他の一例を示す S E M 画像と拡大図

【図 2 5】実施例 2 で作製した誘電体積層体表面の A F M による微細表面粗さの測定の一例を示す画像

【図 2 6】実施例 2 で作製した誘電体積層体表面の A F M による微細表面粗さの測定の他の一例を示す画像

【発明を実施するための形態】

【0058】

本発明の誘電体多層膜は、基板上に複数の層で構成された誘電体多層膜であって、前記複数の層が、少なくとも 1 層の低屈折率層と、少なくとも 1 層の高屈折率層とを有し、前記基板から最も遠い最上層が前記低屈折率層であり、前記最上層の基板側に配置された前記高屈折率層が光触媒機能を有する金属酸化物を含有する機能層であり、前記最上層が親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層であり、かつ、前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を有し、前記細孔の幅長の平均値が 5 nm 以上であることを一つの特徴とする。この特徴は、下記実施態様に共通する又は対応する技術的特徴である。

【0059】

本発明の誘電体多層膜の実施形態としては種々の形態を採りえるが、下記特徴のいずれかを有する。

【0060】

・前記細孔の深さの平均値が 10 ~ 300 nm の範囲内であり、かつ、前記細孔の幅長の平均値が 5 ~ 1000 nm の範囲内であることを特徴とする。

【0061】

・前記細孔の最大谷深さ S_v が 10 ~ 300 nm の範囲内であり、かつ、前記細孔の幅長の平均値が 5 ~ 1000 nm の範囲内であることを特徴とする。

【0062】

・前記細孔を除く微細構造部分の平均周期長が、20 ~ 5000 nm の範囲内であることを特徴とする。

【0063】

・前記最上層の表面積に対する前記細孔を法線方向から観察したときの前記最上層の表面における細孔の面積比率が、1 ~ 70 % の範囲内であることを特徴とする。

【0064】

・前記最上層の表面が、算術平均粗さ S_a が 1 ~ 100 nm の範囲内である、又は二乗平均平方根高さ S_q が 1 ~ 100 nm の範囲内であることを特徴とする。

【0065】

・前記最上層が、葉脈状構造を有する形状であることを特徴とする。

【0066】

本発明の実施態様としては、本発明の効果発現の観点から、前記機能層が TiO_2 を含有することが光触媒機能を発現することから好ましく、前記最上層としては親水機能の観点から SiO_2 を含有することが好ましい。また、光触媒材料である TiO_2 は耐久性の観点から好ましい。

【0067】

また、前記誘電体多層膜の総層厚が、500 nm 以下であり、前記機能層の層厚が 10 ~ 200 nm の範囲内であることが、機能層の薄膜化によって反射防止性能が向上し、かつ、反射防止性能の製造誤差感度が低くなり、量産性に適する観点から好ましい。

【0068】

前記最上層が、電気陰性度が Si より小さい元素を含有していること、特に、ナトリウム元素を含有していることが、超親水性を長期間維持できる観点から、好ましい。これは

10

20

30

40

50

、アルカリ金属元素を取り込んだ SiO_2 は電子の配置に極性が出て、極性分子である水を引き付けることができ、さらに、ナトリウムを含有させた場合は、前述のようにナトリウム由来の生成物である NaOH が、外部環境の水分を取り込んで水溶液になろうとする性質が有り、高温高湿環境下で水を取り込むために、超親水性を長期間維持できる点で好ましい。

【0069】

また、前記最上層の膜密度は、98%以上であることが、塩水耐性を向上することができ、好ましい。特に、前記最上層が、イオンアシスト蒸着によって形成することが、膜密度をより高める点から好ましい。

【0070】

本発明の誘電体多層膜の製造方法は、基板上に複数の層を成膜する誘電体多層膜の製造方法であって、前記複数の層として、少なくとも1層の低屈折率層と、少なくとも1層の高屈折率層とを形成する工程と、前記高屈折率層として光触媒機能を有する金属酸化物を主成分とする機能層を形成する工程と、前記基板から最も遠い最上層として、親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層を形成する工程と、かつ、前記最上層に、細孔として、前記機能層の表面を部分的に露出させる、幅長の平均値が5nm以上である細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0071】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層に、深さの平均値が10~300nmの範囲内であり、幅長の平均値が5~1000nmの範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0072】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層に、最大谷深さ S_v が10~300nmの範囲内であり、幅長の平均値が5~1000nmの範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0073】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層に、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成し、かつ当該細孔を除く微細構造部分の平均周期長が、20~5000nmの範囲内とする工程と、を有することを特徴とする。

【0074】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層に、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成し、かつ前記最上層の表面積に対する細孔を法線方向から観察したときの総面積が1~70%の範囲内と工程と、を有することを特徴とする。

【0075】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層に、算術平均粗さ S_a が1~1000nmの範囲内であり、又は二乗平均平方根高さ S_q が1~1000nmの範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0076】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層に、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成し、かつ当該最上層が葉脈状構造を有する形状にする工程と、を有することを特徴とする。

【0077】

その際、前記細孔を形成する工程において、前記最上層を形成する工程の後に、前記最上層の表面に金属マスクを形成する工程と、かつ、前記最上層において前記金属マスクを介してエッチングによって前記細孔を形成する工程とを有することが、細孔の形状や大きさを任意に制御できる観点から、好ましい製造方法である。

【0078】

また、前記金属マスクを形成する工程において、当該金属マスクに粒子状構造、葉脈状構造又はポーラス状構造を形成し、ドライエッチングによって前記細孔を形成する工程を

10

20

30

40

50

有することが、所望の細孔を精度良く作製することができる点から好ましい。

【0079】

また、前記金属マスクの金属として銀を用い、成膜温度を20 ~ 400 の範囲内、厚さを1 ~ 100 nmの範囲内に制御することが、所望の細孔をより精度良く作製する観点から、好ましい。さらに、他の形態としては、マスクの選択比を高めるために、Agにより形成した金属マスクの上に、反応性エッチング処理又は物理エッチング処理に対する耐性を有する第2マスクとして、例えば、 Ta_2O_5 と TiO_2 の混合物（以下、H4ともいう。）を0.5 ~ 5 nmの範囲内で成膜する方法が、更に好ましい。その際、H4を成膜後100 以上で1分以上保温することが好ましい。この高温保温によってH4の成膜後に銀の隙間が広がる。つまり仮にH4材料が溝に成膜されたとしても、H4の成膜後に溝が広がってくれるため、溝部分をエッチングすることが可能になる。

10

【0080】

前記誘電体多層膜を、イオンアシスト蒸着又はスパッタリングで成膜する工程を有することが、全体の耐傷性を向上し、特に最上層を緻密な膜に形成して、塩水耐性、耐傷性や超親水性が向上することができる点から好ましい。特に、前記イオンアシスト蒸着を行う際に、300 以上の熱を加えることが、好ましい。

【0081】

本発明の誘電体多層膜は光学部材に好適に具備され、当該光学部材が、レンズ、抗菌カバー部材、防カビコーティング部材又はミラーであること、更には、前記光学部材が車載用レンズであることが、本発明の効果を十分に利用することができる点から好ましい。

20

【0082】

以下、本発明とその構成要素、及び本発明を実施するための形態・態様について詳細な説明をする。なお、本願において、「~」は、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含む意味で使用する。

【0083】

《本発明の誘電体多層膜の概要》

本発明の誘電体多層膜（以下、単に「多層膜」ともいう。）は、基板上に複数の層で構成された誘電体多層膜であって、前記複数の層が、少なくとも1層の低屈折率層と、少なくとも1層の高屈折率層とを有し、前記基板から最も遠い最上層が前記低屈折率層であり、前記最上層の基板側に配置された前記高屈折率層が光触媒機能を有する金属酸化物を含有する機能層であり、前記最上層が親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層であり、かつ、前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を有し、前記細孔の幅長の平均値が5 nm以上であることを一つの特徴とする。

30

【0084】

本発明でいう「低屈折率層」とは、d線における屈折率が1.7未満の層をいう。高屈折率層とはd線における屈折率が1.7以上の層をいう。基板とは、樹脂又はガラスでできた光学部材で形状は問わない。光波長550 nmにおける透過率は90%以上が望ましい。

【0085】

本発明でいう「光触媒機能」とは、本発明においては光触媒による有機物分解効果をいう。これは、光触媒性を有する TiO_2 に紫外光が照射されたときに、電子が放出された後に活性酸素やヒドロキシルラジカル（ $\cdot OH$ ラジカル）が生じ、その強い酸化力によって有機物を分解するものである。本発明の誘電体多層膜に TiO_2 を含有する機能層を加えることで、光学部材に付着した有機物等が汚れとして光学系を汚染するのを防止することができる。

40

【0086】

光触媒効果を有するか否かは、例えば、20 ~ 80% RHの環境下において、ペンで色づけした試料に対してUV照射で積算20 Jの光量で照射し、ペンの色変化を段階的に評価することで判断できる。具体的な光触媒性能試験方法として、紫外光照射によるセルフクリーニングに関しては、例えば、メチレンブルー分解法（ISO 10678（201

50

0))や、レザズリンインク分解法(ISO 21066(2018))を挙げることができる。

【0087】

また、本発明でいう「親水機能」とは、標準液体(純水)と最上層表面との接触角を、JIS R3257で規定される方法に準拠して測定しときに、水接触角が30°以下であることを「親水性」といい、好ましくは15°以下である。特に15°以下である場合を、本発明では「超親水性」と定義する。

【0088】

具体的な測定条件は、温度23℃、湿度50%RHにおいて、前記標準液体である純水をサンプル上に約10μL滴下して、エルマ株式会社製のG-1装置によりサンプル上の5か所を測定し、測定値の平均から平均接触角を得る。接触角測定までの時間は標準液体を滴下してから1分以内に測定する。

10

【0089】

本発明でいう「最上層が葉脈状構造を有する」とは、最上層表面を観察したとき、例えば、図2、図12、図24A~図24C等に一例を示したように、細孔が葉脈状に形成されていることをいう。

【0090】

図1は、本発明の誘電体多層膜の構造の一例を示す断面図である。但し、低屈折率層及び高屈折率層の層数は一例であって、これに限定されるものではない。また、最上層のさらに上層、及び機能層と最上層の間には、本発明の効果を阻害しない範囲で、他の薄膜が形成されていてもよい。

20

【0091】

反射防止機能を有する誘電体多層膜100は、例えば、レンズを構成するガラス製の基板101の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率層103と、前記高屈折率層よりも低い屈折率を有する低屈折率層102及び104とを有する。さらに、前記基板101から最も遠い最上層106が低屈折率層であり、前記最上層に隣接した前記高屈折率層が光触媒機能を有する金属酸化物を主成分とする機能層105であり、かつ、前記最上層が、前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔30及び細孔を除く微細構造31を有する積層体107を構成する。当該構成によって、機能層105が有する光触媒機能(セルフクリーニング性)を、最上層106を介して誘電体多層膜表面に発現することができる。ここで、細孔を除く微細構造31とは、親水機能を有する金属酸化物を含有する最上層を、後述する金属マスクによってエッチングして細孔を形成して残った構造部分をいう。

30

【0092】

本発明の誘電体多層膜は、これら高屈折率層と、低屈折率層とが交互に積層された多層構造を有することが好ましい。本発明の誘電体多層膜は、光波長450~780nmの領域において、法線方向からの光入射に対する光反射率が平均1%以下であることが、車載用レンズとして撮像された映像の視認性を向上する観点から、好ましい。本発明では、誘電体多層膜100は、基板101上に形成されていて光学部材を構成する。光反射率は、反射率測定機(USPM-RUIII)(オリンパス株式会社製)によって測定することができる。

40

【0093】

本発明に係る最上層106は、主成分としてSiO₂を含有する層であることが好ましく、かつ、当該最上層が、電気陰性度がSiより小さい元素を含有していることが好ましく、特にナトリウム元素を0.5~10質量%の範囲内で含有することが好ましい。より好ましい含有量の範囲は、1.0~5.0質量%の範囲である。当該元素を含有することで長時間超親水性を維持することが可能となる。

【0094】

ここで、「SiO₂が主成分である」とは、前記最上層の全質量のうち、51質量%以上がSiO₂で構成されていることをいい、好ましくは70質量%以上であり、特に好ましくは90質量%以上である。

50

【 0 0 9 5 】

本発明に係る最上層の組成分析は、下記に示す X 線光電子分光分析装置 (X P S) を用い、常法に従って行うことができる。

【 0 0 9 6 】

(X P S 組成分析)

- ・装置名称：X 線光電子分光分析装置 (X P S)
- ・装置型式：Q u a n t e r a S X M
- ・装置メーカー：アルバック・ファイ
- ・測定条件：X 線源 = 単色化 A l K 線 2 5 W - 1 5 k V
- ・真空度：5 . 0 × 1 0 ⁻⁸ P a

アルゴンイオンエッチングにより深さ方向分析を行う。データ処理は、アルバック・ファイ社製の M u l t i P a k を用いる。

【 0 0 9 7 】

さらに、前記最上層の膜密度は、98%以上であることが好ましく、更には、98~100%の範囲であることが、塩水耐性及び超親水性を発現することができる観点から好ましい。特に、前記最上層がイオンアシスト蒸着によって形成されることが、膜密度をより高める観点から好ましく、その際に300°以上の熱を加えることがより好ましい。

【 0 0 9 8 】

当該構成により、誘電体多層膜の最上層が高い膜密度を有することから、表面の塩水耐性に優れ、かつ高温高湿環境下で長期にわたり低い水接触角を維持できる誘電体多層膜を提供できる。

【 0 0 9 9 】

膜密度の測定方法

ここで、本発明において「膜密度」は、空間充填密度を意味し、下記式 (A) で表される値 p と定義する。

【 0 1 0 0 】

式 (A)

$$\text{空間充填密度 } p = (\text{膜の固体部分の体積}) / (\text{膜の総体積})$$

ここで、膜の総体積とは、膜の固体部分の体積と膜の微小孔部分の体積の総和である。

【 0 1 0 1 】

本発明において、膜密度は、以下の方法に従って測定して求めることができる。

【 0 1 0 2 】

(i) 白板ガラス B K 7 (S C H O T T 社製 (直径) = 3 0 m m 、 t (厚さ) = 2 m m) からなる基板上に、S i O ₂ とナトリウム元素とを含有する層 (本発明に係る最上層に該当) のみを形成し、当該最上層の光反射率を測定する。

【 0 1 0 3 】

なお、本発明で規定する膜密度の測定は、エッチング処理を施す前の膜について測定する。これにより成膜時に由来の原子レベルの空孔具合を評価することができる。

【 0 1 0 4 】

(ii) 薄膜計算ソフト (E s s e n t i a l M a c l e o d シグマ光機株式会社製) にて、当該最上層と同一の材料からなる層の光反射率の理論値を算出する。

【 0 1 0 5 】

(iii) 上記 (ii) で算出した光反射率の理論値と、(i) で測定された光反射率との比較によって、最上層の膜密度を特定する。光反射率は、反射率測定機 (U S P M - R U I I オリンパス株式会社製) によって測定することができる。

【 0 1 0 6 】

図 1 において、最上層 1 0 6 の隣接層 (下層部) に光触媒機能を有する金属酸化物を主成分とする機能層 1 0 5 を配置することにより、光触媒機能を有効に発揮でき、光触媒効果、光活性効果を持つ金属酸化物を用いることで、汚れの主体である油や表面有機物を除去し、最上層 1 0 6 の超親水性の維持に貢献できることから、好ましい実施態様である。

10

20

30

40

50

【0107】

光触媒機能を有する金属酸化物はTiO₂であることが、高い屈折率を有し、誘電体多層膜の光反射率を低減することができる点で好ましい。

【0108】

なお、図1で示す本発明の誘電体多層膜100は、基板101上に、低屈折率層、高屈折率層、機能層及び本発明に係る最上層106が積層されて積層体107を構成しているが、基板101の両側に本発明に係る最上層が形成されていてもよい。すなわち、本発明に係る最上層は外部環境に曝露される側にあることが好ましい態様であるが、曝露される側ではなく、例えば、暴露される側とは反対側となる内側においても内部環境の影響を防止するために、本発明に係る最上層とが形成されていてもよい。また、本発明の光学部材は、レンズ以外に、例えば、反射防止部材や遮熱部材などの光学部材に適用することができる。

10

【0109】

《最上層の細孔の画像解析》

本発明に係る最上層は、特定の形状の細孔を有することが特徴である。以下、当該細孔の特徴を特定するための画像解析の詳細について説明する。

【0110】

本発明に係る最上層を構成する細孔の具体的な構造を解析するための画像解析方法としては、特に制限はないが、方法1として電子顕微鏡を用いた画像解析法1と、方法2として、原子間力顕微鏡(Atomic Force Microscope AFM)を用いた画像解析法2を適用することが好ましい。上記方法の中でも、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた画像解析法2が、電子顕微鏡を用いた画像解析法1に対し、最表層の凹凸画像として、シャープな画像を得ることができる点で、より好ましい解析方法である。

20

【0111】

本発明において、最上層を構成する細孔の画像解析は、前記最上層において無作為の位置について行うものである。本発明は、前記最上層の少なくとも一部の位置から得られた画像解析の結果が、本発明で規定する細孔の幅長、深さ、最大谷深さ、平均周期長、算術平均粗さ、二乗平均平方根粗さ及び面積比の値の少なくとも一つを満たす場合、本発明に係る細孔の特徴を有するものとする。

【0112】

細孔の幅長、細孔の深さ、最大谷深さ、平均周期長、算術平均粗さ、二乗平均平方根粗さ及び面積比の測定

30

以下の説明において、本発明に係る最上層の最大谷深さS_v、算術平均粗さS_a、二乗平均平方根高さS_qは、面粗さの国際標準である「ISO 25178」表面形状(面粗さ測定)に準拠して求めた値である。

【0113】

本発明に係る最上層に形成される細孔は、上記画像解析法により求められる前記細孔の幅長の平均値が5nm以上であることが、本発明の効果を発現する上で必須要件である。

【0114】

また、上記画像解析法により求められる最上層の細孔の深さが、10~300nmの範囲内であり、かつ当該細孔の幅長の平均値は、5~1000nmの範囲であることが、光触媒機能を十分に発現する観点から、好ましい実施態様である。

40

【0115】

また、上記画像解析法により求められる最上層の細孔の最大谷深さS_vが10~300nmの範囲内であり、かつ当該細孔の幅長の平均値は、5~1000nmの範囲であることが、光触媒機能を十分に発現する観点から、好ましい実施態様である。本発明においては、最上層の細孔の最大谷深さS_vは、AFMを用いた画像解析法2により求めることが好ましい。

【0116】

また、上記画像解析法により求められる前記最上層の細孔を除いた微細構造の平均周期

50

長が、20～5000nmの範囲であることが、緻密な低屈折材料を配置することで、塩水耐性と超親水性をより向上する観点から、好ましい実施態様である。

【0117】

また、上記画像解析法により求められる前記最上層の表面積に対する前記細孔を法線方向上から観察したときの総面積の比率（面積比）が、1～70%の範囲内であることが、緻密な低屈折材料を配置することで、光触媒効果と塩水耐性、超親水性と両立する観点から、好ましい実施態様である。

【0118】

また、最上層の凹凸画像より、表面粗さ情報として、面粗さの国際標準である「ISO 25178」表面形状（面粗さ測定）に準拠して、最大谷深さ S_v 、算術平均粗さ S_a 、二乗平均平方根高さ S_q を求めることができる。前記画像解析法により求められる細孔の三次元の算術平均粗さ S_a が1～100nmの範囲内、又は二乗平均平方根高さ S_q が1～100nmの範囲内であることが、光触媒機能を十分に発現する観点から、好ましい実施態様である。本発明においては、最上層の算術平均粗さ S_a 及び二乗平均平方根高さ S_q は、AFMを用いた画像解析法2により求めることが好ましい。

10

【0119】

細孔の形状は、粒子状構造、葉脈状構造又はポーラス状構造をとり得るが、葉脈状構造であることが、光触媒機能を十分に発現する観点から、好ましい実施態様である。

【0120】

以下、電子顕微鏡を用いた画像解析法1と、原子間力顕微鏡（Atomic Force Microscope AFM）を用いた画像解析法2について、具体的な測定方法を以下に説明する。

20

【0121】

〔電子顕微鏡を用いた画像解析法1〕

電子顕微鏡を用いた画像解析法1としては、走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope、SEM）、又は透過型電子顕微鏡（Transmission Electron Microscope；TEM）により最上層の細孔構造の写真を撮影した後、撮影した画像写真について画像処理フリーソフト「ImageJ（Wayne Rasband作成のImageJ 1.32S）」を用いて構造解析を行う。

30

【0122】

以下、最上層が葉脈状の金属マスクを用いて、図24で示される細孔が形成されたときの電子顕微鏡による画像解析の一例を説明する

（1.1 細孔の幅長の平均値の測定）

最上層に形成される細孔の幅長の平均値は、以下手順の電子顕微鏡写真の画像解析によって求められる。

【0123】

1) あらかじめ走査型電子顕微鏡を用い、3万倍以上の倍率で撮影した最上層の表面SEM画像を、フリーソフトImageJを用いてパソコンに読み込む。当該SEM画像はピント、コントラスト、及び明るさの調整で変化するため、作為的にしないことが好ましい。

40

【0124】

2) 黒白の定義設定を行う。

【0125】

フリーソフトImageJにて、Black Backgroundにレ点を入れると輝度値0を黒、輝度値255を白で表す。Black Backgroundにレ点を入れないと、輝度値0を白、輝度値255を黒で表す。

【0126】

3) 画像のノイズ除去

Smooth化処理を行う。

50

【 0 1 2 7 】

4) バンドパスフィルターを適応する。

【 0 1 2 8 】

例えば、バンドパスフィルター数値は 20 ~ 100 が推奨である。この設定値は初期の SEM 画像に依存するので適宜最適に設定すること好ましい。

【 0 1 2 9 】

5) 画像の 2 値化を行う。

【 0 1 3 0 】

設定で 8 Bit 化し、閾値を設定する。閾値は、下記の設定で above のバー（緑で選択される領域）は 0% になるようにバーを右端に設定する。Below のバー（青色で

10

【 0 1 3 1 】

この閾値は画像のコントラストで変わるので、固定するのではなく毎回解析者が設定することが好ましい。

【 0 1 3 2 】

閾値が決まったら白黒画像にする。2 値化された画像において、黒部分が細孔（図 1 における 30）であり、白部分が細孔を除く最上層形成材料による微細構造（図 1 における 31）である（図 2 参照。）。

【 0 1 3 3 】

6) 埋め込まれた SEM 画像のスケールを利用してキャリブレーションする。例えば、

20

【 0 1 3 4 】

7) 画像上に無作為に直線 L を描く。

【 0 1 3 5 】

その際、少なくとも二個の細孔が入るように直線 L を描く（例えば、図 3 の黒線部分を参照）。

【 0 1 3 6 】

8) この直線 L の断面に沿ったプロファイルを表示させる（図 4 参照）。

【 0 1 3 7 】

(a) リストのデータから、値 0 を取るピクセル数を数える。今回の場合 197 個のピクセルが値 0 を取った。図 4 の例では Value = 0 の数（つまり黒のピクセル）が 197 個存在することを示す。

30

【 0 1 3 8 】

(b) 谷の数を数える（中間値 125 を横切る線の数 ÷ 2）。125 の値を横切る線 20 本 ÷ 2 = 10 個（谷の数）。

【 0 1 3 9 】

(c) 谷（細孔）の平均幅長を求める。197 ピクセル ÷ 10 谷 = 19.7 ピクセルが谷の平均的な長さであると考えられることができる。

【 0 1 4 0 】

(d) 物理長に換算する。

40

【 0 1 4 1 】

今平均の谷の長さは 19.7 ピクセルであり、一方、6) のキャリブレーションによると 500 nm が画面上の長さで 167 に相当することから、直線の物理長は、

$19.7 / 167 \times 500 \text{ nm} = 59 \text{ nm}$ である。

【 0 1 4 2 】

したがって、細孔の幅長の平均値は 59 nm であると評価することができる。

【 0 1 4 3 】

これを無作為に選んだ 10 本の直線で実施し、そのすべての平均値を本発明に係る細孔の幅長の平均値として定義する。ここで「無作為」というのは、前記 2 値化画像に対して、特に方向性を定めずに直線を描くことをいう。

50

【 0 1 4 4 】

なお、解析画像にSEM画像測定時のインフォメーションが入る場合は、あらかじめ解析に影響しないよう、除外するなどの工程を経て画像解析することが、好ましい。

【 0 1 4 5 】

(1 . 2 細孔の深さの平均値の測定)

細孔を有する最上層及び機能層までの切片の断面部を透過型電子顕微鏡 (TEM : 例えば、JEM - 300F、日本電子社製、300kV条件) などによって撮影し、撮影画像より細孔の深さを測定する。

【 0 1 4 6 】

具体的には、ウルトラマイクロームにより切り出した最上層の厚さ50nmの超薄切片を、上記透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したときに白抜けとして見える部分が細孔部とし、当該細孔部を約20個実測し、その平均値を求め、細孔の深さの平均値とする。

10

【 0 1 4 7 】

(1 . 3 細孔を除いた微細構造の平均周期長の測定)

上記 (1 . 1 細孔の幅長の平均値の測定) の操作 1) ~ 5) までと同様な操作を行い、画像を2値化する。

【 0 1 4 8 】

6) 2値化した画像に無作為に直線Lを描く (例えば、図5の黒線部分を参照) 。

【 0 1 4 9 】

7) この直線Lの断面に沿ったプロファイルを表示する (図6参照。) 。

20

【 0 1 5 0 】

山の数を数える (中間値125を横切る線の数 ÷ 2) 。

【 0 1 5 1 】

中間値125の値を横切る線20本 ÷ 2 = 10個が山の数となる。

【 0 1 5 2 】

8) 上記直線Lの長さは405であり、一方、キャリブレーションによると500nmが画面上の長さで167に相当することから、直線Lの物理長は以下のとおりである。

【 0 1 5 3 】

$405 / 167 \times 500 \text{ nm} = 1212 \text{ nm}$ である。

【 0 1 5 4 】

この1212nmの中に10個の山があることから、平均の山の周期長は121.2nmである。細孔を除いた微細構造は、平均周期長121nmであると評価することができる。

30

【 0 1 5 5 】

これを無作為に選んだ10本の直線Lで実施し、そのすべての平均値を本発明に係る平均周期長として定義する。

【 0 1 5 6 】

(1 . 4 最上層の表面積に対する細孔を法線方向上から観察したときの総面積の比率 (面積比) の測定)

1) あらかじめ3万倍で撮影した最上層の表面SEM画像を、フリーソフトImage Jを用いてパソコンに読み込む。当該SEM画像はピント、コントラスト、及び明るさの調整で変化するため、作為的にしないことが好ましい。

40

【 0 1 5 7 】

2) ~ 5) 上記 (1 . 1 細孔の幅長の平均値の測定) の操作 2) ~ 5) までと同様な操作を行い、画像を2値化する。

【 0 1 5 8 】

6) 最上層を法線方向上から観察したときの細孔面積と、それ以外の部分の面積 (低屈折率材料部) の比率を解析する。

【 0 1 5 9 】

Image Jを操作してヒストグラムを呼び出す (図7及び図8参照。) 。

50

【 0 1 6 0 】

ヒストグラムが表示されるので、次に、図7のようにマウスを丸のL i s t ボタンと押し、ヒストグラムのデータをL i s t 表示すると、各階調のピクセル数が表示される。

【 0 1 6 1 】

図7の例ではV a l u e = 0 の数（つまり黒のピクセル）が6 8 1 6 3 6 個存在することを示す。

【 0 1 6 2 】

同様に図8の例ではV a l u e = 2 5 5 の数（つまり白のピクセル）が3 6 3 8 3 6 4 個存在することを示す。

【 0 1 6 3 】

7) 面積比を求める。

【 0 1 6 4 】

細孔は黒ピクセルであるので、黒のピクセル数 / (白のピクセル数 + 黒のピクセル数) = 全体に対する細孔の面積比である。

【 0 1 6 5 】

図7及び図8の例では、 $\{ 6 8 1 6 3 6 / (6 8 1 6 3 6 + 3 6 3 8 3 6 4) \} \times 1 0 0 = 1 6 \%$ が細孔の面積比である。

【 0 1 6 6 】

なお、解析画像にS E M 画像測定時のインフォメーションが入る場合は、あらかじめ解析に影響しないよう、除外するなどの工程を経て画像解析することが、好ましい。

【 0 1 6 7 】

以下、種々な細孔の形状を有する最上層の電子顕微鏡写真による画像解析結果を図9 A ~ 図11に例示する。

【 0 1 6 8 】

図9 A は、最上層のポーラス状の細孔の電子顕微鏡写真、図9 B は、最上層の葉脈状の細孔の電子顕微鏡写真、図9 C は最上層のポーラス状の細孔の他の一例を示す電子顕微鏡写真である。

【 0 1 6 9 】

図10 A は、最上層の粒子状の細孔の電子顕微鏡写真、図10 B は、最上層の葉脈状の細孔の電子顕微鏡写真、図10 C は最上層のポーラス状の細孔の他の一例を示す電子顕微鏡写真である。

【 0 1 7 0 】

また、図11は、最上層の細孔の電子顕微鏡による撮影画像解析の操作の一例を示す画面である。

【 0 1 7 1 】

図9 A ~ 図9 C、図10 A ~ 図10 C、図11より、本発明に係る電子顕微鏡写真による画像解析によって、本発明に係る最上層に形成される細孔についての、細孔の幅長の平均値、細孔を除く微細構造部の平均周期長、及び最上層の表面積に対する前記細孔を法線方向上から観察したときの総面積の比率（面積比）の測定が可能となることが分かる。

【 0 1 7 2 】

〔原子間力顕微鏡（A F M）を用いた画像解析法2〕

原子間力顕微鏡（A F M）は、走査型プローブ顕微鏡（S P M）の一種であり、資料と触針の間の原子間力を利用して、ナノレベルの凹凸構造を測定する方法である。

【 0 1 7 3 】

具体的には、A F Mは、微小なバネ板の先端に鋭い探針を取り付けたカンチレバーを試料表面より数n mの距離にまで近づけて、探針先端の原子と試料の原子の間に働く原子間力によって試料の凹凸を測定する。原子間力顕微鏡（A F M）は、原子間力が一定になるよう、すなわちカンチレバーのたわみが一定になるようピエゾスキャナーにフィードバックをかけながら走査を行い、ピエゾスキャナーにフィードバックされた変位量を測定することにより、Z軸の変位、すなわち表面の凹凸構造を測定する方法である。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 4 】

(原子間力顕微鏡 (A F M) による測定)

本発明においては、原子間力顕微鏡 (A F M) としては B R U K E R 社製の M u l t i M o d e 8、プローブとしては、同じく B R U K E R 社製のシリコンプローブである M o d e l R T E S P A - 1 5 0 を使用した。

【 0 1 7 5 】

A) 誘電体多層膜の最上層の A F M による凹凸画像の取得

上記原子間力顕微鏡 (A F M) を用い、誘電体多層膜の最上層の 3 次元凹凸画像データを測定する (図 1 2 参照。) 。

【 0 1 7 6 】

B) A F M データの 2 値化

B R U K E R 社製のソフトを用い、得られた A F M 測定画像の 2 値化を行う。

【 0 1 7 7 】

図 1 3 に示すように、細孔の表面部と底面部の中間点を閾値として、2 値化を行う。具体的には、具体的には中間点 (閾値) の高さより高い領域を白、中間点の高さより低い領域を黒になるよう表示させる (図 1 4 参照。) 。

【 0 1 7 8 】

本発明でいう表面とは、表面側のデータ数が最も多い高さを表面と定義し、底面とは、最も深いデータの高さを底面と定義した。

【 0 1 7 9 】

次いで、このようにして作成した画像を、前述の画像解析ソフトであるフリーソフト I m a g e J を用い、同様に、細孔幅長の平均値、細孔の微細構造部分の平均周期長、細孔の総面積の比率を測定する。

【 0 1 8 0 】

具体的な測定方法を下記に示す。

【 0 1 8 1 】

既に、上記方法に従って 2 値化は終わっているが、念の為、画像処理ソフトでも 2 値化処理を行っておくことが好ましい。既定の設定で 8 B i t 化し、 T h r e s h h o l d = 1 2 8 を閾値として 2 値化する (図 1 5 参照。) 。

【 0 1 8 2 】

微細構造の周期長の測定

1) A F M の 2 値化した画像に対し、直線 L による任意の断面を取り、 P l o t P r o f i l e をクリックする (図 1 6 参照。) 。

【 0 1 8 3 】

2) 表示された断面 P r o f i l e のリストボタンを押し、数値データを取る。

【 0 1 8 4 】

3) 次に山の数を数える (中間値 1 2 5 を横切る線の数 ÷ 2) 。

上記の場合、 1 2 5 の値を横切る線 2 0 本 ÷ 2 = 1 0 個 (山の数) となる。

【 0 1 8 5 】

次にプロファイルの長さ 5 μ m を山の数で割ることで山、溝の平均周期を求める。

上記の場合、 5 μ m ÷ 1 0 = 5 0 0 n m が微細構造の周期長となる。

【 0 1 8 6 】

細孔の平均幅長の測定

はじめに、ピクセル数と物理長を関連づける。例えば、測定領域 5 μ m に引いた断面プロファイルのピクセル数が 1 2 6 4 ピクセルである場合、 1 ピクセル = 4 n m であることがわかる。

【 0 1 8 7 】

次に、上記任意のプロファイルデータにおいて、半値である 1 2 8 以上の値を壁領域と判断し、 1 2 8 より小さい値は溝の領域であると判断する。その上で、壁領域のデータ数を合計し、壁領域の総物理長を算出する。

10

20

30

40

50

【0188】

上記の場合、壁の総物理長 = 924 ピクセル = 3655 nm であった。

【0189】

次に、壁領域の総物理長を壁の数で割ることで、壁の平均長さを求める。例えば、上記の場合、壁の数は10であるから $3655 \text{ nm} / 10 = 365.5 \text{ nm}$ となる。

【0190】

上記と同様の手順で溝の平均長さも算出でき、上記の場合、溝の平均長さは133 nm であった。

【0191】

細孔面積比率の測定

次いで、細孔面積比を測定する。はじめに、2値化画像のヒストグラムを作成する(図17参照)。

【0192】

次いで、前述の方法と同様に、半値である128以上の値を壁領域、128より小さい値は溝の領域であると定義する。次いで、溝領域のデータ数が全データに締める割合を計算し、これを細孔の面積比率として求める。

【0193】

A F M による最大谷深さ S_v 、算術平均粗さ S_a 、二乗平均平方根高さ S_q の測定

原子間力顕微鏡(AFM)により得られた、最上層の凹凸画像より、表面粗さ情報として、面粗さの国際標準である「ISO 25178」表面形状(面粗さ測定)に準拠して、最大谷深さ S_v 、算術平均粗さ S_a 、二乗平均平方根高さ S_q を求めることができる。

【0194】

最大谷深さ S_v とは、基準長さにおける輪郭曲線の表面の平均値からの谷深さ R_v の最大値(絶対値)と表し、この R_v を面に拡張して表示したものである。

【0195】

また、算術平均粗さ S_a とは、表面の平均面に対し、各点の高さの差の絶対値の平均値として表す。

【0196】

また、二乗平均平方根高さ S_q とは、表面の平均面からの距離の標準偏差として表示するパラメーターである。

【0197】

上記AFMにより求めた最大谷深さ S_v 、算術平均粗さ S_a 、二乗平均平方根高さ S_q の測定データの一例を図25及び図26に示す。

【0198】

図25には、後述の実施例2で作製した誘電体多層膜51のデータを、図26には同じく誘電体多層膜52のデータを示す。

【0199】

《誘電体多層膜の構成とその製造方法》

次に、本発明の誘電体多層膜の構成とその製造方法の特徴について説明する。

【0200】

反射防止機能を有する誘電体多層膜は、基板の屈折率よりも高い屈折率を有する高屈折率層と、前記高屈折率層よりも低い屈折率を有する低屈折率層とを有することが好ましく、これら高屈折率層と、低屈折率層とが交互に積層された積層体を有することが好ましい。層数に関しては特に制限されるものではないが、12層以内であることが高い生産性を維持して、所望の反射防止効果を得ることができる観点から、好ましい。すなわち、積層体における積層数は、要求される光学性能にもよるが、おおむね3~8層程度の積層構造とすることで、可視域全体の反射率を低下させることができ、上限の積層数としては12層以下であることが、積層構造が受ける応力が大きくなっても、層間での剥離等の発生を防止することができる点で好ましい。

【0201】

10

20

30

40

50

本発明に係る積層体（高屈折率層、低屈折率層）の形成に用いられる材料としては、好ましくは、例えば、Ti、Ta、Nb、Zr、Ce、La、Al、Si、及びHfなどの酸化物、又はこれらを組み合わせた酸化化合物及びMgF₂が適している。また、異なる誘電体材料を複数層積み重ねることで、可視域全体の反射率を低下させた機能を付加することができる。

【0202】

前記低屈折率層は、屈折率が1.7未満の材料から構成され、本発明においては、主成分としてSiO₂を含有する層であることが好ましい。但し、その他の金属酸化物を含有することも好ましく、SiO₂と一部Al₂O₃の混合物やMgF₂などであることも光反射率の観点から好ましい。

【0203】

前記高屈折率層は、屈折率が1.7以上の材料から構成され、例えば、Taの酸化物とTiの酸化物の混合物や、その他、Tiの酸化物、Taの酸化物、Laの酸化物とTiの酸化物の混合物等であることが好ましい。高屈折率層に用いられる金属酸化物は、屈折率が1.9以上であることがより好ましい。本発明においては、Ta₂O₅やTiO₂であることが好ましく、より好ましくはTa₂O₅である。

【0204】

本発明の誘電体多層膜において、高屈折率層及び低屈折率層で構成される積層体全体の厚さは、特に制限されるものではないが、反射防止性能の観点から500nm以下であることが好ましく、より好ましくは、50～500nmの範囲内である。厚さが50nm以上であれば、反射防止の光学特性を発揮させることができ、厚さが500nm以下であれば、誤差感度が下がり、レンズの分光特性良品率を向上させることができる。

【0205】

本発明の誘電体多層膜の製造方法は、基板上に複数の層を成膜する誘電体多層膜の製造方法であって、前記複数の層として、少なくとも1層の低屈折率層と、少なくとも1層の高屈折率層とを形成する工程と、前記高屈折率層として光触媒機能を有する金属酸化物を主成分とする機能層を形成する工程と、前記基板から最も遠い最上層として、親水機能を有する金属酸化物を含有する親水性層を形成する工程と、かつ、前記最上層に、電子顕微鏡写真の画像解析によって求められる前記細孔の幅長の平均値が5nm以上である、前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0206】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層に、細孔の深さの平均値が10～300nmの範囲内であり、かつ、細孔の幅長の平均値が5～1000nmの範囲内であり、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0207】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層に、細孔として、最大谷深さS_vが10～300nmの範囲内であり、かつ、幅長の平均値が5～1000nmの範囲内であり、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0208】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記細孔を除く微細構造部分の平均周期長が、20～5000nmの範囲内であり、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0209】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層の表面積に対する前記細孔を法線方向から観察したときの総面積が、1～70%の範囲内であり、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0210】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、前記最上層に、算術平均粗さS_aが1～1

10

20

30

40

50

00 nmの範囲内であり、又は二乗平均平方根高さSqが1 ~ 100 nmの範囲内であり、かつ前記機能層の表面を部分的に露出させる細孔を形成する工程を有することを特徴とする。

【0211】

また、本発明の誘電体多層膜の製造方法は、細孔の形状が、葉脈状構造であり、前記機能層の表面を部分的に露出させる当該細孔を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【0212】

基板上に、高屈折率層や低屈折率層に用いる金属酸化物等の薄膜を形成する方法として、蒸着系では、真空蒸着法、イオンビーム蒸着法、イオンプレーティング法等が、スパッタ系ではスパッタリング法、イオンビームスパッタリング法、マグネトロンスパッタリング法等が知られているが、本発明の誘電体多層膜を形成する成膜方法としては、イオンアシスト蒸着法（以下、本発明では「IAD法」ともいう。）又はスパッタリング法であることが好ましく、特に最上層はイオンアシスト蒸着法を用いて高密度な膜を形成することが好ましい。

10

【0213】

誘電体多層膜の他の各層は蒸着法で成膜されており、各層のうちいずれかの層はIAD法で成膜されていることが好ましく、全層がIAD法で成膜されていることがより好ましい。IAD法による成膜で誘電体多層膜全体の耐傷性をより向上できる。

【0214】

前述のとおり、中でも最上層106は、IAD法又はスパッタリング法等で成膜されることにより、膜密度を高めることができる。

20

【0215】

最上層106の膜密度は、98%以上であることが好ましい。ここで、膜密度は、前述のとおり空間充填密度を意味する。最上層106の膜密度を98 ~ 100%の範囲とすることで、塩水耐性及び親水性をより向上させることができる。

【0216】

IAD法は、成膜中にイオンの持つ高い運動エネルギーを作用させて緻密な膜とし、膜の密着力を高める方法であり、例えばイオンビームによる方法は、イオンソースから照射されるイオン化されたガス分子により被着材料を加速し、基板表面に成膜する方法である。

【0217】

図18は、IAD法を用いた真空蒸着装置の一例を示す模式図である。

30

【0218】

IAD法を用いた真空蒸着装置1（以下、本発明ではIAD蒸着装置ともいう。）は、チャンバー2内にドーム3を具備し、ドーム3に沿って基板4が配置される。蒸着源5は蒸着物質を蒸発させる電子銃、又は抵抗加熱装置を具備し、蒸着源5から蒸着物質6が、基板4に向けて飛散し、基板4上で凝結、固化する。その際、IADイオンソース7より基板に向けてイオンビーム8を照射し、成膜中にイオンの持つ高い運動エネルギーを作用させて緻密な膜としたり、膜の密着力を高めたりする。

【0219】

ここで本発明に用いられる基板4は、ガラス、ポリカーボネート樹脂やシクロオレフィン樹脂等の樹脂が挙げられ、車載用レンズであることが好ましい。

40

【0220】

チャンバー2の底部には、複数の蒸着源5を配置する。ここでは、蒸着源5として1個の蒸着源を示しているが、蒸着源5の配置する個数は複数あってもよい。蒸着源5の成膜材料（蒸着材料）を電子銃や抵抗加熱によって蒸着物質6を発生させ、チャンバー2内に設置される基板4（例えば、レンズ）に成膜材料を飛散、付着させることにより、成膜材料からなる層（例えば、低屈折率素材であるSiO₂、MgF₂、又はAl₂O₃や、高屈折率素材であるTa₂O₅やTiO₂等）が基板4上に成膜される。

【0221】

本発明に係るSiO₂を含有する最上層106を形成する場合は、蒸着源5にSiO₂タ

50

ターゲットを配置し、主成分として SiO_2 を含有する層を形成することが好ましい。さらに親水機能をより向上させるために、電気陰性度が Si より小さい元素を前記 SiO_2 に混合させることが好ましく、当該電気陰性度が Si より小さい元素としては、例えば、リチウム元素、ナトリウム元素、マグネシウム元素、カリウム元素及びカルシウム元素などが例示される。

【0222】

ナトリウム元素を加える場合は、ナトリウム含有 SiO_2 ターゲットを調製し、このターゲットを蒸着源に配置し、直接蒸着することができる。別法として、 SiO_2 ターゲットとナトリウムターゲットを個別に配置し、 SiO_2 とナトリウムを共蒸着によって蒸着することもできる。本発明においては、ナトリウム含有 SiO_2 ターゲットを調製し、このターゲットを蒸着源に配置し、直接蒸着することが、ナトリウムの含有精度を高める上から、好ましい。

10

【0223】

ナトリウムとしては、 Na_2O を用いることが好ましく、また、リチウムとしては Li_2O 、マグネシウムとしては、 MgO を用いることが好ましく、カリウムとしては K_2O を用いることが好ましく、カルシウムの場合は CaO を用いることが好ましい。いずれも市販されているものを使用することができる。

【0224】

また、チャンパー2には、図示しない真空排気系が設けられており、これによってチャンパー2内が真空引きされる。チャンパー内の減圧度は、通常 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の範囲内である。

20

【0225】

ドーム3は、基板4を保持するホルダー（不図示）を、少なくとも1個保持するものであり、蒸着傘とも呼ばれる。このドーム3は、断面円弧状であり、円弧の両端を結ぶ弦の中心を通り、その弦に垂直な軸を回転対称軸として回転する回転対称形状となっている。ドーム3が軸を中心に例えば一定速度で回転することにより、ホルダーを介してドーム3に保持された基板4は、軸の周りに一定速度で公転する。

【0226】

このドーム3は、複数のホルダーを回転半径方向（公転半径方向）及び回転方向（公転方向）に並べて保持することが可能である。これにより、複数のホルダーによって保持された複数の基板4上に同時に成膜することが可能となり、素子の製造効率を向上させることができる。

30

【0227】

IADイオンソース7は、本体内部にアルゴンガスや酸素ガスを導入してこれらをイオン化させ、イオン化されたガス分子（イオンビーム8）を基板4に向けて照射する機器である。アルゴンガスや酸素ガスは、イオン銃から照射された正のイオンが基板に蓄積することにより、基板全体が正に帯電する現象（いわゆる、チャージアップ）を防止するため、IADイオンソース7の近傍にマイナス電荷を放出するニュートライザーを備えていても良い。これは基板に蓄積した正の電荷を電氣的に中和する役割がある。

【0228】

イオン源としては、カウフマン型（フィラメント）、ホローカソード型、RF型、バケット型、デュオプラズマトロン型等を適用することができる。IADイオンソース7から上記のガス分子を基板4に照射することにより、例えば複数の蒸発源から蒸発する成膜材料の分子を基板4に押し付けることができ、密着性及び緻密性の高い膜を基板4上に成膜することができる。IADイオンソース7は、チャンパー2の底部において基板4に対向するように設置されているが、対向軸からずれた位置に設置されていても構わない。

40

【0229】

例えば、加速電圧が $100 \sim 2000 \text{ V}$ の範囲内のイオンビーム、電流密度が $1 \sim 120 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ の範囲内のイオンビーム、又は加速電圧が $500 \sim 1500 \text{ V}$ の範囲内で電流密度が $1 \sim 120 \mu\text{A} / \text{cm}^2$ の範囲内のイオンビームを用いることができる。成膜工程

50

において、イオンビームの照射時間は、例えば、1～800秒の範囲内のとすることができ、またイオンビームの粒子照射数は例えば $1 \times 10^{13} \sim 5 \times 10^{17}$ 個/cm²の範囲内とすることができる。成膜工程に用いられるイオンビームは、酸素のイオンビーム、アルゴンのイオンビーム、又は酸素とアルゴンの混合ガスのイオンビームとすることができる。例えば、酸素導入量が30～60sccm、アルゴン導入量が0～10sccmの範囲内とすることが好ましい。ここでいう「SCCM」とは、standard ccm/minの略であり、1気圧(大気圧 10^{13} hPa)、0で1分間あたりに何cc流れたかを示す単位である。

【0230】

モニターシステム(不図示)は、真空成膜中に各蒸着源5から蒸発して自身に付着する層を監視することにより、基板4上に成膜される層の波長特性を監視するシステムである。このモニターシステムにより、基板4上に成膜される層の光学特性(例えば分光透過率、光反射率、光学層厚など)を把握することができる。また、モニターシステムは、水晶層厚モニターも含んでおり、基板4上に成膜される層の物理層厚を監視することもできる。このモニターシステムは、層の監視結果に応じて、複数の蒸発源5のON/OFFの切り替えやIADイオンソース7のON/OFFの切り替え等を制御する制御部としても機能する。

10

【0231】

また、スパッタリング法による成膜は、2極スパッタリング、マグネトロンスパッタリング、中間的な周波数領域を用いたデュアルマグネトロンスパッタリング(DMS)、イオンビームスパッタリング、ECRスパッタリングなどを単独で又は2種以上組み合わせて用いることができる。また、ターゲットの印加方式はターゲット種に応じて適宜選択され、DC(直流)スパッタリング、及びRF(高周波)スパッタリングのいずれを用いてもよい。

20

【0232】

スパッタリング法は、複数のスパッタリングターゲットを用いた多元同時スパッタリングであってもよい。これらのスパッタリングターゲットを作製する方法や、これらのスパッタリングターゲットを用いて薄膜を作製する方法については、例えば、特開2000-160331号公報、特開2004-068109号公報、特開2013-047361号公報などの記載が適宜参照されうる。

30

【0233】

また、最上層106にSiO₂を主成分として用いる場合、300以上、より好ましくは370以上による加熱でIAD法による成膜を行うことが、塩水耐性をより向上する観点から好ましい。

【0234】

なお、本発明の誘電体多層膜において、前記最上層106の隣接層として、TiO₂を含有する層を、セルフクリーニング機能を有する光触媒層として用いることが好ましい。TiO₂のセルフクリーニング機能とは、前述したように、光触媒による有機物分解効果を用いる。これは、TiO₂に紫外光が照射されたときに、電子が放出された後に・OHラジカルが生じ、当該・OHラジカルの強い酸化力によって有機物を分解するものである。本発明の誘電体多層膜にTiO₂含有層を加えることで、光学部材に付着した有機物等が汚れとして光学系を汚染するのを防止することができる。その際は、上層のSiO₂含有層は、本発明に係る細孔を有することで、・OHラジカルが移動しやすく、光学部材表面の防汚性を向上できるため好ましい。

40

【0235】

本発明の誘電体多層膜100は、以下の条件式(1)及び(2)を満たすことが好ましい。

【0236】

条件式(1)

$$10 \text{ nm} < \text{TL} < 300 \text{ nm}$$

50

条件式(2)

$$10\text{ nm} < T_{cat} < 600\text{ nm}$$

ここで、 T_L は、最上層106の層厚を表す。 T_{cat} は最上層106に隣接した機能層105の層厚を表す。

【0237】

条件式(1)において、 T_L の値が上限値以下であると、最上層106に設けた複数の細孔30を通じてUV光で励起した活性酸素をやり取りすることにより光触媒効果を発揮しやすい。

【0238】

一方、条件式(1)において、 T_L の値が下限値以上であると、最上層106の親水性機能を維持しやすく、かつ強固な最上膜を形成できるため十分な塩水耐性を確保できる。なお、誘電体多層膜100の最上層の層厚は、更には、以下の条件式(1b)を満たすことが好ましい。

【0239】

条件式(1b)

$$60\text{ nm} < T_L < 250\text{ nm}$$

上記条件式(2)において、 T_{cat} の値が下限値以上であると、機能層105の層厚を確保できるため十分な光触媒効果を期待できる。一方、機能層105の厚さが増大すればするほど光触媒効果を期待できるが、その代わり多層膜に要求される所望の分光特性を得にくくなるため、条件式(2)における T_{cat} の値を上限以下とすることが望ましい。なお、機能層105の層厚は、更には、以下の条件式(2b)を満たすことが好ましい。

【0240】

条件式(2b)

$$10\text{ nm} < T_{cat} < 200\text{ nm}$$

最上層106に隣接した機能層105は、 Ti を主成分とする酸化物(例えば、 TiO_2)から形成されている。 TiO_2 等の Ti 酸化物は光触媒効果が非常に高いものとなっている。特に、アナターゼ型の TiO_2 は、光触媒効果が高いため機能層105の材料として望ましい。

【0241】

最上層106は、例えば、主成分として SiO_2 から形成されていることが好ましい。最上層106において、 SiO_2 は90質量%以上含有されていることが好ましい。夜間や屋外等ではUV光が入射しにくく、 Ti を主成分とする酸化物では親水機能が低下するが、かかる場合でも最上層106を SiO_2 から形成することで親水機能を発揮でき、また、塩水耐性もより高められる。親水性は、前述のとおり誘電体多層膜100上の水滴 $10\mu\text{L}$ 滴下したときの接触角が 30° 以下が好ましく、 15° 以下の超親水性であることが好ましい。

【0242】

また、最上層106に SiO_2 を用いる場合、成膜後に 300°C で2時間の加熱処理(アニール処理ともいう。)を加えることで、耐傷性も向上する。

【0243】

なお、最上層106は、 SiO_2 と Al_2O_3 との混合物(ただし、 SiO_2 の組成比が90質量%以上)から形成されてもよい。これにより夜間や屋外等でも親水効果を発揮でき、また、 SiO_2 と Al_2O_3 との混合物とすることで耐傷性もより高められる。最上層106に SiO_2 と Al_2O_3 との混合物を用いる場合、成膜後に 200°C 以上で2時間の加熱処理を施すことで、耐傷性を向上することができる。

【0244】

誘電体多層膜100は、以下の条件式(3)を満たすことが好ましい。

【0245】

条件式(3)

$$1.35 < N_L < 1.55$$

ここで、NLは、低屈折率層の材料のd線での屈折率を表す。

【0246】

条件式(3)で規定する条件を満たすことで、所望の光学特性を有する誘電体多層膜100を得ることができる。ここで、d線とは波長587.56nmの波長の光をいう。低屈折率層の素材として、d線での屈折率が1.48であるSiO₂や、d線での屈折率が1.385であるMgF₂を用いることができる。

【0247】

誘電体多層膜100は、以下の条件式(4)を満たすことが好ましい。

【0248】

条件式(4)

$$1.6 \leq N_s \leq 2.2$$

ここで、Nsは、基材のd線での屈折率を表す。

【0249】

光学設計上、基材のd線での屈折率として、上記条件式(4)で規定する条件を満たすことで、コンパクトな構成とした上で誘電体多層膜100の光学性能を高めることができる。条件式(4)を満たすガラス基材GLに本発明の誘電体多層膜を成膜することで、外界に対して露出するレンズ等に用いることができ、優れた耐環境性能と光学性能とを両立することができる。

【0250】

本発明に係る最上層の隣接層には、光触媒機能を有する金属酸化物を主成分とする機能層を配置し、当該最上層は、前記機能層の表面を部分的に露出させる複数の細孔を有する態様であることが、好ましい。

【0251】

図19A~図19Dは、本発明に係る機能層と細孔を有する最上層を示す模式図である。

【0252】

図19Aは、粒子状の金属マスクを形成して作製した誘電体多層膜100の断面を模式的に示す図であり、図19Bは、葉脈状の金属マスクを形成して作製した誘電体多層膜の断面を模式的に示す図であり、図19Cは、図19Bの最上層の表面のSEM画像であり、図19Dは、ポーラス状の金属マスクを形成して細孔30を作製した誘電体多層膜の断面を模式的に示す図である。

【0253】

図19A~図19Dに示すように、最上層106は、隣接する高屈折率層となる機能層105に光触媒機能を発現させるための複数の細孔30を有している。細孔30は、ドライエッチングで形成される。最上層106の表面積に対する複数の細孔30の横断面の総面積(最上層106を法線方向上から見たときの細孔30の総面積)の割合(以下、細孔密度又は膜抜け落ち率という)は、例えば後述する葉脈状の金属マスク50を用いて細孔30を形成した場合、膜抜け落ち率は、5~30%の範囲内となることが好ましい。また、細孔30の横断面は、ランダムな形状を有している。

【0254】

以下、図20、図21A~図21E、図22A~図22E、図23A~図23D及び図24A~図24Cを参照しつつ、誘電体多層膜100及び最上層に細孔を形成する製造方法について説明する。

【0255】

図20は、本発明に係る最上層表面に細孔を形成する工程のフローチャートである。

【0256】

図21A~図21Cは、粒子状の金属マスクを形成して、本発明に係る最上層表面に細孔を形成する工程を説明する概念図である。

【0257】

図22A~図22Cは、粒子状の金属マスクとその上部に第2のマスクを形成して、本発明に係る最上層表面に細孔を形成する工程の一例を説明する概念図である。

10

20

30

40

50

【0258】

図23A～図23Dは、各金属マスクを形成した本発明に係る最上層表面のSEM画像である。

【0259】

図24A～図24Cは、本発明に係る最上層表面が葉脈状に加工されたときのそれぞれ拡大率の異なるSEM画像と拡大図である。

【0260】

まず、図20において、例えば、ガラス基材（ガラス基板）上に多層膜としての低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層する（多層膜形成工程：ステップS11）。ただし、ステップS11においては、多層膜のうち最上層106と機能層105とを除いた層を形成する。つまり、機能層105の下側に隣接する低屈折率層まで形成する。多層膜は、各種の蒸着法、イオンアシスト蒸着法（IAD法）又はスパッタリング法等を用いて形成する。なお、誘電体多層膜100の構成に応じて、ステップS11での多層膜の形成を省略してもよい。

10

【0261】

次いでステップ12として、機能層105を形成し、引き続きステップ13として最上層106を形成する。形成方法は、IAD法又はスパッタリング法で成膜することが好ましく、IAD法を用いることがより好ましい。

【0262】

最上層形成工程後、最上層106の表面に金属マスク50を成膜する（マスク形成工程：ステップS14）。図21A及び図23Aに示すように、金属マスク50は、最上層106の表面に粒子状に形成される。これにより、最上層106にナノサイズの金属マスク50を形成することができる。なお、図21D及び図23Cに示すように、金属マスク50を葉脈状に形成してもよい。また、図21E及び図23Dに示すように、金属マスク50をポーラス状に形成してもよい。

20

【0263】

金属マスク50は、金属部50aと、露出部50bとで構成される。金属マスク50の層厚は、1～30nmの範囲となっている。成膜条件にもよるが、例えば蒸着法を用いて層厚を2nmとなるように金属マスク50を成膜すると、金属マスク50は粒子状になりやすい（図23A、図23C）。また、例えば、蒸着法を用いて層厚を12～15nmとなるように金属マスク50を成膜すると、金属マスク50は葉脈状になりやすい（図23C）。さらに、例えばスパッタリング法を用いて層厚を10nmとなるように成膜すると、金属マスク50はポーラス状になりやすい（図23D）。金属を上記範囲の厚さに成膜することで、粒子状、葉脈状、又はポーラス状の最適な金属マスク50を容易に形成することができる。

30

【0264】

また、図22A～図22Eは、上記説明した図21A～図21Eに対し、粒子状の金属マスク50の上部に、さらに、金属マスクの細孔形成を行う際のドライエッチング等によるダメージを保護する機能を有する第2マスク51を形成して、本発明に係る最上層表面に細孔を形成する工程の一例を説明する概念図である。

40

【0265】

図22Aで示すように、最上層106にナノサイズの金属マスク50を形成した後、金属マスク50の上部に、反応性エッチング処理又は物理エッチング処理に対する耐性を有する第2マスク51として、例えば、 Ta_2O_5 と TiO_2 の混合物（以下、H4ともいう。）を0.5～5nmの範囲内で成膜する形態も、本発明に適用する金属マスクとして好ましい形態の一つである。第2マスク51の形成に際しては、H4を成膜後100以上で1分以上保温することが好ましい。この高温保温によってH4の成膜後に銀の隙間が広がる。つまり仮にH4材料が溝に成膜されたとしても、H4の成膜後に溝が広がってくれるため、溝部分をエッチングすることが可能になる。

【0266】

50

本発明においては、金属マスク50は、例えば、AgやAl等で形成され、特に、銀であり、成膜温度を20～400の範囲内、厚さを1～100nmの範囲内に制御することが、細孔の形状を制御する観点から好ましい。

【0267】

次に、最上層106に複数の細孔30を形成する(細孔形成工程:ステップS15)。

【0268】

図21B、図22B及び図23Bに示すように、エッチングには、不図示のエッチング装置を用いたドライエッチング、又はIAD蒸着装置にエッチングガスを導入した装置を用いる。また、上述の多層膜の成膜や金属マスク50の成膜に用いた成膜装置を用いてもよい。細孔形成工程において、最上層106の材料、具体的にはSiO₂と反応するガスを用いて複数の細孔を形成する。この場合、金属マスク50に損傷を与えず、最上層106のSiO₂を削ることができる。エッチングガスとしては、例えばCHF₃、CF₄、COF₂及びSF₆等を用いる。これにより、最上層106において機能層105の表面を露出させる複数の細孔30が形成される。つまり、金属マスク50の露出部50bに対応する最上層106がエッチングされて細孔30及び最上層形成材料であるSiO₂の微細構造31が形成され、部分的に機能層105の表面が露出した状態となる。

【0269】

細孔形成工程後、図21Cに示すように、金属マスク50を除去する(マスク除去工程:ステップS16)。同様、図22Cに示すように、金属マスク50及び第2マスク51を除去する。具体的には、金属マスク50及び第2マスク51は、酢酸等を用いたウェットエッチングによって除去される。また、金属マスク50及び第2マスク51は、例えば、ArやO₂をエッチングガスとして用いたドライエッチングによって除去してもよい。金属マスク50及び第2マスク51のエッチングを、ドライエッチングを用いて行うことにより、多層膜MCの形成から金属マスク50のエッチングまでの一連の工程を同じ成膜装置内で行うことができる。

【0270】

以上の工程により、最上層106に複数の細孔30を有する誘電体多層膜100を得ることができる。

【0271】

上記誘電体多層膜の製造方法によれば、最上層106を形成後、機能層105に光触媒機能を発現させるための複数の細孔30を形成することにより、超親水性と光触媒機能とを両立させることができる。さらに、細孔30は、機能層105に光触媒機能を発現させる程度の大きさであり、ユーザーに視認されることがなく、かつ塩水耐性も有する。

【0272】

機能層105は光触媒機能を発現するが、高屈折率層であるため、誘電体多層膜100の反射防止特性を維持するためには、機能層105の上に低屈折率層である最上層106を設ける必要がある。そのため、従来は最上層106の密度が高い場合、機能層105の光触媒機能が発現されなくなるといった問題があった。一方、最上層106の膜密度を低くすると、最上層106の塩水耐性が低くなるという問題がある。本実施形態にかかる誘電体多層膜100のように、最上層106に複数の細孔30を設けることにより、反射防止特性、超親水性、及び塩水耐性を保ちつつ、機能層105の光触媒機能を発現させることができる。

【0273】

このように、誘電体多層膜100は、低い光反射率、親水性及び光触媒性を有し、塩水耐性又は耐傷性などの特性にも優れる誘電体多層膜であり、本発明においては、本発明の誘電体多層膜を具備した光学部材であることを特徴とし、更には、光学部材が、レンズ、抗菌カバー部材、防カビコーティング部材又はミラーであることが好ましく、例えば、車載用レンズや通信用レンズ、内視鏡用抗菌レンズ、PCやスマホの抗菌カバー部材、眼鏡、トイレや食器などの陶器、風呂やシンクの防カビコーティング、又は建材(窓ガラス)に好適に用いられ、中でも車載用レンズとして好適である。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0274】

以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」又は「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」又は「質量%」を表す。

【0275】

実施例1

以下、本実施形態に係る誘電体多層膜100の具体的な実施例について説明する。なお、以下の誘電体多層膜を作製するうえで、成膜装置(BES-1300)(株式会社シンクロン製)を用いた。

【0276】

《誘電体多層膜の作製》

〔誘電体多層膜1の作製〕

ガラス基材TAFD5G(HOYA株式会社製:屈折率1.835)上に、SiO₂(Merck社製)を用いた低屈折率層、OA600(キャノンオプトロン社製の素材:Ta₂O₅、TiO₂、Ti₂O₅の混合物)を用いた高屈折率層を表Iの層番号1~3まで、下記条件のIAD法を用いて所定の層厚にて積層した。次いで、TiO₂を用いた機能層(層番号4)及び最上層(層番号5)として、IAD法にて、ナトリウム含有量が5質量%になるように蒸着して最上層を形成し、表Iに記載の層数5の細孔を形成する前の誘電体多層膜を得た。

【0277】

成膜条件

(チャンバー内条件)

加熱温度 370

開始真空度 1.33×10^{-3} Pa

(成膜材料の蒸発源)

電子銃

低屈折率層、高屈折率層、機能層及び最上層の形成

低屈折率層の成膜材料:SiO₂(キャノンオプトロン社製 商品名 SiO₂)

上記の基材をIAD真空蒸着装置に設置して、第1蒸発源に前記成膜材料を装填し、成膜速度3 / secで蒸着し、基材上に厚さが35.3nm及び38.5nmの低屈折率層(層1及び層3)を形成した。

【0278】

IAD法は、加速電圧1200V、加速電流1000mA、中和電流1500mAで、オプトラ社RFイオンソース「OIS One」の装置を用いた。IAD導入ガスはO₂50sccm、Arガス10sccm、ニュートラルガスAr10sccmの条件で行った。

【0279】

高屈折率層の成膜材料:Ta₂O₅(キャノンオプトロン社製 商品名 OA-600)

第2蒸発源に前記成膜材料を装填し、成膜速度3 / secで蒸着し、上記低屈折率層上に厚さが33.2nmの高屈折率層(層2)を形成した。当該高屈折率層の形成は、同様にIAD法、370 加熱条件によって行った。

【0280】

機能層の成膜材料:TiO₂(富士チタン工業株式会社製 商品名 T.O.P(Ti₃O₅))

上記の基材を真空蒸着装置に設置して、第3蒸発源に前記成膜材料を装填し、成膜速度3 / secで蒸着し、上記低屈折率層上に厚さが105nmの機能層(層4)を形成した。当該機能層の形成は、同様にIAD法、370 加熱条件によって行った。

【0281】

最上層の成膜材料:SiO₂とNa₂O(株式会社豊島製作所製 商品名 SiO₂-Na₂

10

20

30

40

50

0)を質量比で95 : 5に混合した粒子を調製した。

【0282】

上記の基材を真空蒸着装置に設置して、第4蒸発源に前記成膜材料を装填し、成膜速度3 / secで蒸着し、上記機能層上に厚さが112nmの最上層(層5)を形成した。当該機能層の形成は、同様にIAD法、370 加熱条件によって行った。

【表1】

表I

＜誘電体多層膜1の層構成＞			
層番号	層材料	層厚 [nm]	屈折率
5(最上層)	SiO ₂	112.0	1.461
4(機能層)	TiO ₂	105.0	2.344
3	SiO ₂	38.5	1.461
2	OA600	33.2	2.095
1	SiO ₂	35.3	1.461
基板	TAFD5G		1.835

総層厚:324nm

10

なお、各層の層厚(層厚)は下記の方法によって測定した。

20

【0283】

(層厚の測定)

上記層厚は以下の方法によって測定した。

【0284】

(1)あらかじめ白板ガラス基板上に、TiO₂及びSiO₂を1/4 (= 550nm)の層厚で成膜し、分光反射率を測定しておく。

【0285】

(2)(1)で形成したとTiO₂及びSiO₂膜に上記成膜条件で各層を成膜し、分光反射率を測定して、その変化量から当該層の屈折率と層厚を計算する。

【0286】

また、最上層の組成分析は、下記X線光電子分光分析装置(XPS)を用いて測定した。

30

【0287】

(XPS組成分析)

- ・装置名称：X線光電子分光分析装置(XPS)
- ・装置型式：QuanterasXM
- ・装置メーカー：アルバック・ファイ
- ・測定条件：X線源：単色化AlK 線25W-15kV
- ・真空度：5.0 x 10⁻⁸Pa

アルゴンイオンエッチングにより深さ方向分析を行う。データ処理は、アルバック・ファイ社製のMultiPakを用いた。

40

【0288】

光反射率の測定は、日本分光社製紫外可視近赤外分光光度計V-670にて、光波長587.56nm(d線)で測定した。

【0289】

(d線での屈折率の測定)

表I記載の屈折率は、多層膜の各層を単層で成膜し、日立ハイテクノロジーズ社製分光光度計U-4100を用いたd線での光反射率測定を行うことで算出している。薄膜計算ソフト(Essential Macleod)(シグマ光機株式会社製)を用いて、実測した光反射率データに対してフィットするように屈折率を調整することで得られた層の屈折率を特定した。

50

【0290】

最上層の細孔形成

最上層（層5）を形成した後、図20及び図21A～図21Eに示した細孔形成方法にしたがい、マスク材料としてAg、マスク成膜として蒸着法、金属マスク厚さ12nm、マスク形状として葉脈状、エッチングガスCHF₃、及びエッチング時間60secの条件で、図23Cで示される葉脈状の細孔、及び表IIに記載の幅長、深さ、細孔を除く微細構造の平均周期長、及び細孔面積比を有する細孔を形成し、誘電体多層膜1を作製した。

【0291】

詳細な細孔形成条件は以下のとおりである。

【0292】

Ag成膜には成膜装置（BES-1300）（株式会社シンクロン製）を用い、下記の条件で成膜した。成膜時の層厚を変えることで、葉脈状、ポーラス状及び粒子状のAgマスクを形成した。

【0293】

加熱温度 25
開始真空度 1.33×10^{-3} Pa
成膜レート 7 / sec

エッチングにはエッチング装置（CE-300I）（アルバック社製）を用い、下記の条件で成膜した。エッチング時間を変更することで、細孔の幅長、深さを調整した。

【0294】

アンテナRF 400W
バイアスRF 38W
APC圧力 0.5 Pa
CHF₃流量 20 sccm
エッチング時間 60 sec

マスクの剥離

細孔を形成した後、エッチング装置（CE-300I）（アルバック社製）を用いて、O₂プラズマを照射することでマスク材料Agを剥離した。剥離は下記の条件で行った。

【0295】

アンテナRF 400W
バイアスRF 38W
APC圧力 0.5 Pa
O₂流量 50 sccm
エッチング時間 600 sec

〔誘電体多層膜2～16の作製〕

誘電体多層膜1の作製において、金属マスクの成膜温度、厚さ及びエッチング条件を変化させて細孔の幅長、深さ、細孔を除く微細構造の平均周期長、及び細孔面積比を制御した。また、IAD法の蒸着条件を制御して、機能層層厚、最上層層厚、総層厚及び最上層ナトリウム含有量のそれぞれを、表IIに記載のように変化させた以外は同様にして、誘電体多層膜2～16を作製した。

【0296】

なお、細孔の深さは最上層の層厚を制御し、機能層層厚を変化したときは、層1～3の層厚を適宜変化させて総層厚を制御した。

【0297】

また、誘電体多層膜16では、SiO₂の含有量を40質量%とし、残部としてAl₂O₃を共蒸着した。

【0298】

〔誘電体多層膜17～19の作製〕

誘電体多層膜1の作製において、金属マスク厚さを10nmとして、ポーラス形状のマスクを作製し、図23Dで示すポーラス状の細孔を形成した以外は同様にして、表II記載

10

20

30

40

50

の細孔の幅長、深さ、細孔を除く微細構造の平均周期長、及び細孔面積比を有する誘電体多層膜 17 ~ 19 を作製した。

【0299】

また、誘電体多層膜 17 ~ 19 では機能層の TiO_2 の含有量を変化させているが、残部は WO_3 を共蒸着した。さらに、誘電体多層膜 18 及び 19 では、最上層の SiO_2 の含有量を 70 質量%とし、残部として Al_2O_3 を共蒸着した。

【0300】

〔誘電体多層膜 20 ~ 23 の作製〕

誘電体多層膜 1 の作製において、金属マスク厚さを 2 nm として、粒子形状のマスクを作製し、図 23 A で示す粒子状の細孔を形成した以外は同様にして、表 II 記載の細孔の幅長、深さ、細孔を除く微細構造の平均周期長、及び細孔面積比を有する誘電体多層膜 20 ~ 23 を作製した。

10

【0301】

〔誘電体多層膜 24 の作製〕

特開平 10 - 36144 号公報の段落 [0020] ~ [0028] の記載に基づいて、基材 / 誘電体多層膜 / TiO_2 含有層 (光触媒層 (機能層)) / SiO_2 含有層 (最上層) の積層体を作製し、比較例の誘電体多層膜 24 を作製した。

【0302】

《最上層の各パラメーターの測定》

前述の電子顕微鏡を用いた画像解析法 1 に従って、走査型電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope、SEM) により最上層の細孔構造の写真を撮影した後、撮影した画像写真について、前述の方法に従って画像処理フリーソフト「ImageJ (Wayne Rasband 作成の ImageJ 1.32S)」を用いて、細孔幅長 (nm)、細孔深さ (nm)、微細構造周期長 (nm)、細孔面積比率 (%) 及び細孔形状を測定し、得られた結果を、表 II に示す。

20

30

40

50

【 表 1 】

誘電体多層膜番号	機能層		最上層(解析方法1:電子顕微鏡による画像解析)							加熱IAD有無	総膜厚 [nm]	備考	
	TiO ₂ 含有量 [質量%]	層厚 [nm]	SiO ₂ 含有量 [質量%]	Na含有量 [質量%]	層厚 [nm]	細孔幅長 [nm]	細孔深さ [nm]	細孔構造周期長 [nm]	細孔面積比率 [%]				細孔形状
1	100	105	95	5	112	75	112	154	50	葉脈状	有	324	本発明
2	100	105	95	5	117	86	122	121	48	葉脈状	有	324	本発明
3	100	100	95	5	120	96	125	289	55	葉脈状	有	324	本発明
4	100	100	95	5	125	115	130	450	15	葉脈状	有	324	本発明
5	100	100	95	5	130	108	135	212	56	葉脈状	有	324	本発明
6	100	20	95	5	117	84	122	121	48	葉脈状	有	324	本発明
7	100	8	95	5	117	84	122	121	48	葉脈状	有	324	本発明
8	100	105	100	0	117	84	122	121	48	葉脈状	有	324	本発明
9	100	130	95	5	46	115	51	103	52	葉脈状	有	281	本発明
10	100	270	95	5	46	115	51	103	52	葉脈状	有	696	本発明
11	100	270	95	5	305	115	310	103	52	葉脈状	有	696	本発明
12	100	130	95	5	46	115	51	103	52	葉脈状	無	281	本発明
13	100	119	95	5	83	22	88	167	16	葉脈状	有	305	本発明
14	100	119	92	8	122	46	127	333	35	葉脈状	有	305	本発明
15	100	119	95	5	5	55	5	167	16	葉脈状	有	305	本発明
16	100	119	40	5	83	55	88	167	16	葉脈状	有	305	参考例
17	90	110	97	3	86	5	91	900	3	ホ-7x状	有	315	本発明
18	70	110	70	3	86	5	91	900	3	ホ-7x状	有	315	参考例
19	40	110	70	3	86	5	91	900	3	ホ-7x状	有	315	参考例
20	100	110	97	3	30	212	35	333	62	粒子状	有	315	本発明
21	100	110	97	3	25	98	30	525	62	粒子状	有	315	本発明
22	100	110	97	3	125	60	130	325	66	粒子状	有	315	本発明
23	100	110	97	3	10	1100	15	600	71	粒子状	有	315	参考例
24	特開平10-36144号公報記載の基材/誘電体多層膜/TiO ₂ 含有層/SiO ₂ 含有層の積層体											比較例	

表II

《誘電体多層膜の評価》

(1) 最上層の膜密度の測定

各誘電体多層膜の最上層の膜密度は、以下の方法で測定した。

【 0 3 0 3 】

(i) 白板ガラスBK7 (SCHOTT社製) ((直径) = 30 mm、t (厚さ) = 2 mm) からなる基板に、最上層のみを形成し、当該低屈折率層の光反射率を測定する。一方、(ii) 薄膜計算ソフト (Essential Macleod) (シグマ光機株式会社製) にて、最上層と同一の材料からなる層の光反射率の理論値を算出する。そして、(ii) で算出した光反射率の理論値と (i) で測定された光反射率との比較によって、最

10

20

30

40

50

上層の膜密度を特定した。光反射率は、反射率測定機（USPM-RUIII）（オリンパス株式会社製）によって測定した。

【0304】

なお、膜密度の測定の際には、エッチング前の膜を測定した。これにより成膜時に由来の原子レベルの空孔具合を評価することができる。

【0305】

膜密度が98%以上である場合を○、90~97%である場合を○、90%未満である場合を×とした。

【0306】

(2) 光触媒性の評価：光触媒の作用効果の発現性

10

「光触媒性」については、高温高湿（85 ± 2 °C、85%RH）環境下に試料を1000時間放置後、20 ± 2 °C、80%RHの環境下において、ペンで色づけした試料に対してUV照射で積算20J照射し、光触媒から発生する酸化性ラジカル種などによるペンの色変化を段階的に評価した。具体的には、ペンとしてThe visualiser (ink intelligent社製)、又はThe Explorer (ink intelligent社製)を用い、下記の基準に従って、光触媒性の評価を行った。

【0307】

○：UV照射後の色変化度が大きく、ペンの色が完全に消色し、優れた光触媒効果を有している

○：UV照射後に、ペンによる色がほぼ消失し、良好な光触媒効果を有している

20

○：UV照射後に、ペンによる色はやや残るが、実用上許容される特性である

×：UV照射後に、明らかにペンによる色が残留し、光触媒効果が失活している

(3) 高温高湿環境下での親水性（水接触角）評価

高温高湿（85 ± 2 °C、85%RH）環境下に試料を1000時間放置後の下記測定による水接触角を測定した。ここで30°以下である場合を、親水性を有するという。15°以下である場合を、超親水性を有するといい、耐久性が極めて優れると判断できる。

【0308】

水接触角の測定

接触角の測定方法は、標準液体（純水）と最上層表面との接触角を、JIS R3257で規定される方法に準拠して測定した。測定条件は、温度23 ± 2 °C、湿度50%RHにおいて、前記標準液体である純水をサンプル上に約10µL滴下して、エルマ株式会社製G-1装置によりサンプル上の5か所を測定し、測定値の平均から平均接触角を得た。接触角測定までの時間は標準液体を滴下してから1分以内に測定する。

30

【0309】

(4) 塩水耐性の評価

「塩水耐性」については、塩乾湿複合サイクル試験機（CYP-90）（スガ試験機株式会社製）を用いて、塩水噴霧試験を行って評価した。試験は、以下の工程（a）～（c）を1サイクルとし、8サイクル実施した。

(a) 35 ± 2 °Cの噴霧層内温度にて、25 ± 2 °Cの塩水濃度5%の溶剤（NaCl、MgCl₂、CaCl₂、濃度（質量比）5% ± 1%）を試料に2時間噴霧する。

40

(b) 噴霧終了後、40 ± 2 °C、95%RHの環境下に試料を22時間放置する。

(c) 工程（a）及び（b）を4回繰り返した後、常温（20 ± 15 °C）及び常湿（45%RH～85%RH）の環境下に試料を72時間放置する。

【0310】

上記試験後、反射率測定機（USPM-RUIII）（オリンパス株式会社製）によって、試料の光反射率を測定し、下記の基準に従って、塩水耐性の評価を行った。

【0311】

○：光反射率が0.5%未満の変化である

○：光反射率変化が0.5%以上、2.0%未満である

×：光反射率変化が2.0%以上である。

50

【0312】

(5) 耐傷性

誘電体多層膜試料の表面を、亀の甲たわしを用いて、2kgの荷重で250往復擦り試験を行い、反射率測定機(USPM-RUIII)(オリンパス株式会社製)によって、試料の光反射率を測定し、下記の基準に従って、耐傷性の評価を行った。

【0313】

- ：光反射率が0.5%未満の変化である
- ◎：光反射率変化が0.5%以上、2.0%未満である
- ×：光反射率変化が2.0%以上である。

【0314】

誘電体多層膜の構成及び上記評価結果を表IIIに示す。

【表2】

表III

誘電体 多層膜 番号	評価結果					備考
	膜密度	光 触媒性	水接触角 [°]	塩水 耐性	耐傷性	
1	○	◎	10	○	○	本発明
2	○	◎	10	○	○	本発明
3	○	◎	10	○	○	本発明
4	○	◎	10	○	○	本発明
5	○	◎	10	○	○	本発明
6	○	△	10	○	○	本発明
7	○	△	10	○	○	本発明
8	○	◎	45	○	○	本発明
9	○	◎	10	○	○	本発明
10	○	◎	10	○	△	本発明
11	○	△	10	○	△	本発明
12	△	◎	10	△	△	本発明
13	○	○	10	○	○	本発明
14	○	○	10	○	○	本発明
15	○	○	15	○	○	本発明
16	○	○	55	○	○	参考例
17	○	△	10	○	○	本発明
18	○	△	10	○	○	参考例
19	○	△	10	○	○	参考例
20	○	◎	25	○	○	本発明
21	○	◎	25	○	○	本発明
22	○	◎	10	○	○	本発明
23	○	◎	30	○	○	参考例
24	○	○→1時間後×	55	×	×	比較例

表IIIの結果から、比較例の誘電体多層膜24に対して、本発明の誘電体多層膜1~23は、親水性及び光触媒性を有し、塩水耐性又は耐傷性などの特性にも優れる誘電体多層膜であることが明らかである。

【0315】

本実施例では、特に高温高湿試験後にも細孔の詰まりはなく、光触媒を効率よく取り出すための細孔の形状・サイズを明らかにした。細孔の形状が葉脈状である細孔であって、

細孔の幅長、深さ、細孔を除く微細構造の平均周期長、及び細孔面積比の値が、本発明の好ましい範囲を有することで、上記特性に優れる誘電体多層膜を得ることができた。

【0316】

実施例2

《誘電体多層膜の作製》

〔誘電体多層膜51の作製〕

ガラス基材TAFD5G(HOYA株式会社製：屈折率1.835)上に、SiO₂(Merck社製)を用いた低屈折率層、OA600(キャノンオプトロン社製の素材：Ta₂O₅、TiO₂、Ti₂O₅の混合物)を用いた高屈折率層を表IVの層番号1~3まで、下記条件のIAD法を用いて所定の層厚にて積層した。次いで、TiO₂を用いた機能層(層番号4)及び最上層(層番号5)として、IAD法にて、ナトリウム含有量が5質量%になるように蒸着して最上層を形成し、表IVに記載の層数5の細孔を形成する前の誘電体多層膜を得た。

10

【0317】

成膜条件

(チャンバー内条件)

加熱温度 370

開始真空度 1.33×10^{-3} Pa

(成膜材料の蒸発源)

電子銃

20

低屈折率層、高屈折率層、機能層及び最上層の形成

低屈折率層の成膜材料：SiO₂(キャノンオプトロン社製 商品名 SiO₂)

上記の基材をIAD真空蒸着装置に設置して、第1蒸発源に前記成膜材料を装填し、成膜速度3 / secで蒸着し、基材上に厚さが33.3nm及び36.3nmの低屈折率層(層1及び層3)を形成した。

【0318】

IAD法は、加速電圧1200V、加速電流1000mA、中和電流1500mAで、オプトラ社RFイオンソース「OIS One」の装置を用いた。IAD導入ガスはO₂50sccm、Arガス10sccm、ニュートラルガスAr10sccmの条件で行った。

30

【0319】

高屈折率層の成膜材料：Ta₂O₅(キャノンオプトロン社製 商品名 OA-600)

第2蒸発源に前記成膜材料を装填し、成膜速度3 / secで蒸着し、上記低屈折率層上に厚さが31.3nmの高屈折率層(層2)を形成した。当該高屈折率層の形成は、同様にIAD法、370 加熱条件によって行った。

【0320】

機能層の成膜材料：TiO₂(富士チタン工業株式会社製 商品名 T.O.P(Ti₃O₅))

上記の基材を真空蒸着装置に設置して、第3蒸発源に前記成膜材料を装填し、成膜速度3 / secで蒸着し、上記低屈折率層上に厚さが113nmの機能層(層4)を形成した。当該機能層の形成は、同様にIAD法、370 加熱条件によって行った。

40

【0321】

最上層の成膜材料：SiO₂とNa₂O(株式会社豊島製作所製 商品名 SiO₂-Na₂O)を質量比で95:5に混合した粒子を調製した。成膜方法は、予備加熱後すぐにシャッターを開け、かつ材料を入れたハースを複数個用意して20nm程度成膜するたびに、新しいハースに切り替えながら材料を成膜した。これは、SiO₂より先に飛びやすいNaを逃がさない為の工夫であり、これにより成膜した膜中のSiO₂とNa₂Oの比率が95:5程度になる。

【0322】

50

上記の基材を真空蒸着装置に設置して、第4蒸発源に前記成膜材料を装填し、成膜速度 $3 / \text{sec}$ で蒸着し、上記機能層上に厚さが 88 nm の最上層（層5）を形成した。当該機能層の形成は、同様にIAD法、 370 加熱条件によって行った。

【表4】

表IV

＜誘電体多層膜51の層構成＞			
層番号	層材料	層厚 (nm)	屈折率
5(最上層)	SiO ₂	88.0	1.461
4(機能層)	TiO ₂	113.0	2.344
3	SiO ₂	36.3	1.461
2	OA600	31.3	2.095
1	SiO ₂	33.3	1.461
基板	TAFD5G		1.835

総層厚:302nm

なお、各層の層厚（層厚）は下記の方法によって測定した。

【0323】

（層厚、最上層の組成分析、の測定）

上記層厚は以下の方法によって測定した。

【0324】

（1）あらかじめ白板ガラス基材上に、TiO₂及びSiO₂を $1/4$ （ $=550 \text{ nm}$ ）の層厚で成膜し、分光反射率を測定しておく。

【0325】

（2）（1）で形成したとTiO₂及びSiO₂膜に上記成膜条件で各層を成膜し、分光反射率を測定して、その変化量から当該層の屈折率と層厚を計算する。

【0326】

また、最上層の組成分析は、下記X線光電子分光分析装置（XPS）を用いて測定した。

【0327】

（XPS組成分析）

- ・装置名称：X線光電子分光分析装置（XPS）
- ・装置型式：Quanter SXM
- ・装置メーカー：アルバック・ファイ
- ・測定条件：X線源：単色化AlK線 $25 \text{ W} - 15 \text{ kV}$
- ・真空度： $5.0 \times 10^{-8} \text{ Pa}$

アルゴンイオンエッチングにより深さ方向分析を行う。データ処理は、アルバック・ファイ社製のMultiPakを用いた。

【0328】

光反射率の測定は、日本分光社製紫外可視近赤外分光光度計V-670にて、光波長 587.56 nm （d線）で測定した。

【0329】

（d線での屈折率の測定）

表IV記載の屈折率は、多層膜の各層を単層で成膜し、日立ハイテクノロジーズ社製分光光度計U-4100を用いたd線での光反射率測定を行うことで算出している。薄膜計算ソフト（Essential Macleod）（シグマ光機株式会社製）を用いて、実測した光反射率データに対してフィットするように屈折率を調整することで得られた層の屈折率を特定した。

【0330】

最上層の細孔形成

10

20

30

40

50

最上層（層５）を形成した後、図２０及び図２１に示した細孔形成方法にしたがい、マスク材料としてＡｇ、マスク成膜として蒸着法、金属マスク厚さ３９ｎｍ、成膜温度３００、マスク形状として葉脈状、エッチングガスＣＨＦ_３、及びエッチング時間９００ｓｅｃの条件で、図２３Ｃで示される葉脈状の細孔で、及び表Ⅴに記載の細孔の幅長、最大谷深さＳ_v、細孔を除く微細構造の平均周期長、細孔面積比、算術平均粗さＳ_a、二乗平均平方根高さＳ_qを有する細孔を形成し、誘電体多層膜５１を作製した。

【０３３１】

詳細な細孔形成条件は以下のとおりである。

【０３３２】

Ａｇ成膜には成膜装置（ＢＭＣ－８００Ｔ、株式会社シンクロン製）を用い、下記の条件で成膜した。成膜時の層厚を変えることで、葉脈状、ポーラス状及び粒子状のＡｇマスクを形成した。

10

【０３３３】

加熱温度 300
開始真空度 1.33×10^{-3} Pa
成膜レート 3 / sec

エッチングには、ＩＡＤ成膜装置（ＢＥＳ－１３００、株式会社シンクロン製）を用い、下記の条件で成膜した。エッチング時間を変更することで、細孔の幅長、深さを調整した。

【０３３４】

20

加速電圧 500 V
加速電流 500 mA
ＡＰＣ圧力 7×10^{-2} Pa
ＣＨＦ_３流量 100 sccm
エッチング時間 900 sec
マスクの剥離

細孔を形成した後、銀エッチャント（型番ＳＥＡ－５、林純薬社製）を用いて、Ａｇを剥離した。剥離は下記の条件で行った。

【０３３５】

Dipエッチング時間 20 sec
〔誘電体多層膜５２～５４、５６、５８～６２の作製〕

30

誘電体多層膜５１の作製において、金属マスクの成膜温度、厚さ及びエッチング条件を変化させて細孔の幅長、最大谷深さＳ_v、細孔を除く微細構造の平均周期長、算術平均粗さＲ_a、二乗平均平方根高さＳ_qを制御した。また、ＩＡＤ法の蒸着条件を制御して、機能層層厚、最上層層厚、総層厚及び最上層ナトリウム含有量のそれぞれを、表Ⅴに記載のように変化させた以外は同様にして、誘電体多層膜５２～５４、５６、５８～６２を作製した。

【０３３６】

なお、細孔の深さは最上層の層厚を制御し、機能層層厚を変化したときは、層１～３の層厚を適宜変化させて総層厚を制御した。

40

【０３３７】

また、誘電体多層膜６２では、ＳｉＯ_２の含有量を７８質量％とし、残部としてＡｌ_２Ｏ_３を共蒸着した。

【０３３８】

〔誘電体多層膜５５、５７、６３の作製〕

誘電体多層膜５１の作製において、金属マスク厚さを３０ｎｍ、成膜温度１７０とし、ポーラス形状のマスクを作製し、ポーラス状の細孔を形成した以外は同様にして、表Ⅴ記載の細孔の幅長、最大谷深さ、細孔を除く微細構造の平均周期長、細孔面積比、算術平均粗さＳ_a、二乗平均平方根高さＳ_qを有する誘電体多層膜５５、５７、６３を作製した。

50

【0339】

《最上層の各パラメーターの測定》

前述の原子間力顕微鏡（AFM）を用いた画像解析法2に従って、原子間力顕微鏡（AFM）としてBRUKER社製のDimension Iconを用い、プローブとしては、同じくBRUKER社製のシリコンプローブであるModel RTE SPA - 150を使用して、測定モードはPeak Force Tappingモードにて、最上層の細孔構造を測定した後、撮影した画像写真について、BRUKER社製のソフトを用いて、細孔幅長（nm）、最大谷深さSv（nm）、細孔を除く微細構造の平均周期長（nm）、細孔面積比率（%）、算術平均粗さSa（nm）、二乗平均平方根高さSq（nm）を測定して得られた結果を表Vに示す。

10

【0340】

図25に、誘電体多層膜51について、原子間力顕微鏡（AFM）を用い、算術平均粗さSa（nm）、二乗平均平方根高さSq（nm）の測定結果及び測定条件を一例として示す。また、図26には、同様に、誘電体多層膜52についての測定結果を示す。

20

30

40

50

【 表 3 】

誘電体 多層膜 番号	機能層		最上層(解析方法2:原子間力顕微鏡(AFM)による画像解析)										加熱 IAD 有無	総膜厚 [nm]	備考
	TiO ₂ 含有量 [質量%]	層厚 [nm]	SiO ₂ 含有量 [質量%]	Na 含有量 [質量%]	層厚 [nm]	細孔 幅長 [nm]	最大谷 深さSv [nm]	微細構造 周期長 [nm]	細孔 面積 比率 [%]	算術平均 粗さRa [nm]	二乗平均 平方根高さ Sq[nm]	細孔 形状			
51	100	113	95	5	88	75	41	357	9	6	6	葉脈状	有	302	本発明
52	100	113	95	5	88	86	79	500	28	23	28	葉脈状	有	302	本発明
53	95	113	70	5	88	96	79	500	28	23	28	葉脈状	有	302	参考例
54	100	113	95	5	20	115	20	89	71	4	6	葉脈状	有	228	本発明
55	100	113	95	5	10	108	4	5205	0.5	0.5	0.8	※-77状	有	228	本発明
56	100	113	95	5	311	84	311	524	30	102	109	葉脈状	有	524	本発明
57	100	113	95	5	10	84	10	1143	2	2	3	※-77状	有	228	本発明
58	100	113	95	5	88	84	88	1982	45	26	31	葉脈状	有	302	本発明
59	100	9	95	5	88	115	38	364	7	6	8	葉脈状	有	197	本発明
60	100	210	95	5	140	115	96	364	7	6	8	葉脈状	有	450	本発明
61	100	113	95	0.7	88	115	79	500	28	23	28	葉脈状	有	302	本発明
62	100	113	78	22	88	115	79	500	28	23	28	葉脈状	無	302	参考例
63	100	400	95	5	5	4	1	10	0.7	0.9	0.9	※-77状	有	505	比較例

表 V

《誘電体多層膜の評価》

最上層の膜密度、光触媒性、高温高湿環境下での親水性(水接触角)、塩水耐性、耐傷性については、実施例 1 に記載の方法と同様にして評価した。

【 0 3 4 1 】

加えて、下記の方法に従って、光反射率の評価及びヘイズの評価を行った。

【 0 3 4 2 】

(光反射率の評価)

「光反射率」については、反射率測定機(USPM-RUIII)(オリンパス株式会社製)を用いて、波長域450~780nmの最大反射率で試料の光反射率(%)を評価した

10

20

30

40

50

。ここで、基板ガラス単体の反射率より低くなっていれば反射防止効果があると評価し、特に、光反射率が2%以下である場合は、反射防止性が特に優れていると評価できる。

【0343】

(ヘイズの評価)

白板ガラスBK7(SCHOTT社製)(直径)=30mm、t(厚さ)=2mm)からなる基板の上に、最上層のみを形成し、NDH7000(日本電色社製)を用い、ヘイズ値(全光線透過率における拡散透過率の割合)を測定した。

【0344】

上記方法で測定した最上層のヘイズを、下記の基準に従ってランク付けを行い、ヘイズの評価を行った。

【0345】

- ：ヘイズが、1.0%未満である
 - ：ヘイズが、1.0%以上、5.0%未満である
 - ×：ヘイズが、5.0%以上である
- 以上により得られた結果を表VIに示す。

【表4】

表VI

誘電体多層膜番号	評価結果							備考
	膜密度	光触媒性	水接触角 [°]	塩水耐性	光反射率 [%]	耐傷性	ヘイズ*	
51	○	◎	5	○	0.6	○	○	本発明
52	○	◎	5	○	0.5	○	○	本発明
53	○	◎	5	○	1.5	○	○	参考例
54	○	◎	5	○	12	○	○	本発明
55	○	△	5	○	11	○	○	本発明
56	○	○	5	○	5.5	○	○	本発明
57	○	△	5	○	11	○	○	本発明
58	○	◎	5	○	6	○	△	本発明
59	○	△	5	○	2.5	○	○	本発明
60	○	◎	5	○	10	○	○	本発明
61	○	◎	15	○	0.5	○	○	本発明
62	○	◎	13	○	0.5	○	○	参考例
63	×	×	60	×	18	×	○	比較例

本発明の誘電体多層膜は、膜密度、光触媒性、高温高湿環境下での親水性(水接触角)、塩水耐性、耐傷性、光反射率及びヘイズに優れた効果を発揮することを確認することができた。

【0346】

特に、原子間力顕微鏡(AFM)を用いた画像解析法2では、実施例1に記載の電子顕微鏡を用いた画像解析法1に対し、最表層の凹凸画像として、シャープな画像を得ることができ、細孔幅長(nm)、最大谷深さSv(nm)、細孔を除く微細構造の平均周期長(nm)、細孔面積比率(%)、算術平均粗さSa(nm)、二乗平均平方根高さSq(nm)の特性値として、より明確な構造データを得ることができた。

【0347】

また、本発明で規定する特性値を有する本発明の誘電体多層膜を、光学部材、例えば、レンズ、窓、ミラーに適用することにより、低い光反射率、親水性及び光触媒性を有し、塩水耐性又は耐傷性などの優れた特性を具備する光学部材を得ることができた。

【産業上の利用可能性】

【0348】

本発明の誘電体多層膜は、低い光反射率、親水性及び光触媒性を有し、塩水耐性又は耐傷性などの特性に優れ、様々な環境下で優れた耐性が求められる車載カメラ用のレンズ加工等に好適に使用することができる。

【符号の説明】

【0349】

- 1 IAD蒸着装置
- 2 チャンバー
- 3 ドーム 10
- 4 基板
- 5 蒸着源
- 6 蒸着物質
- 7 IADイオンソース
- 8 イオンビーム
- 30 細孔
- 31 細孔を除く微細構造
- 50 金属マスク
- 50a 金属部
- 50b 露出部 20
- 100 誘電体多層膜（光学部材）
- 101 基板
- 102、104 低屈折率層
- 103 高屈折率層
- 105 機能層
- 106 最上層
- 107 積層体

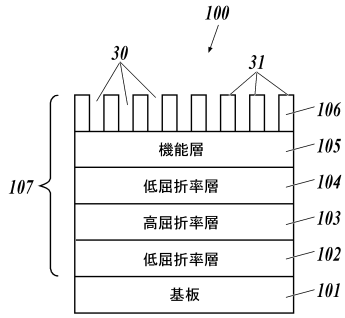
30

40

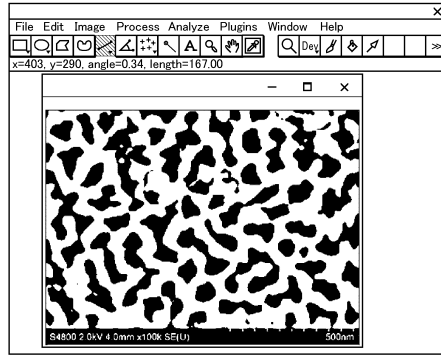
50

【図面】

【図 1】

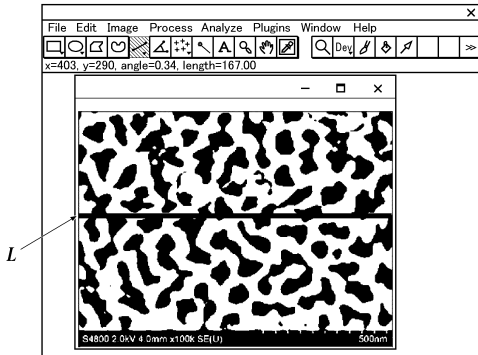


【図 2】

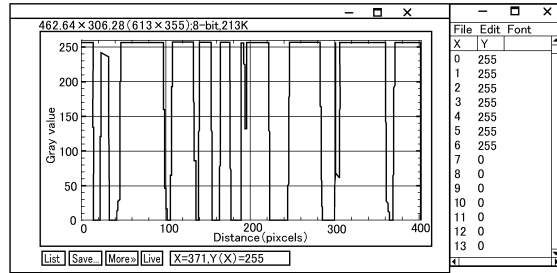


10

【図 3】



【図 4】



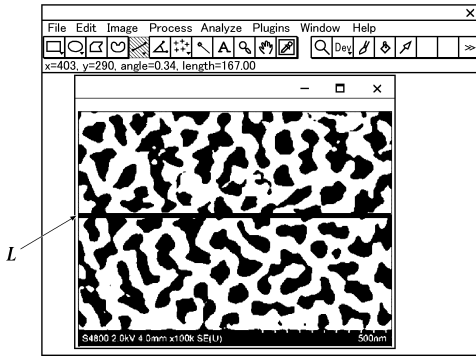
20

30

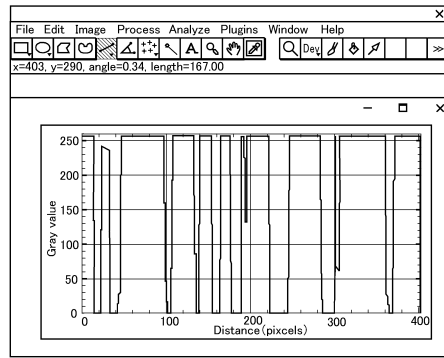
40

50

【 図 5 】

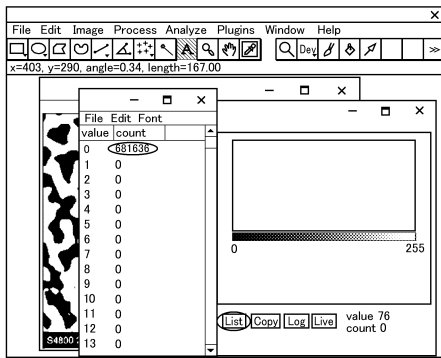


【 図 6 】

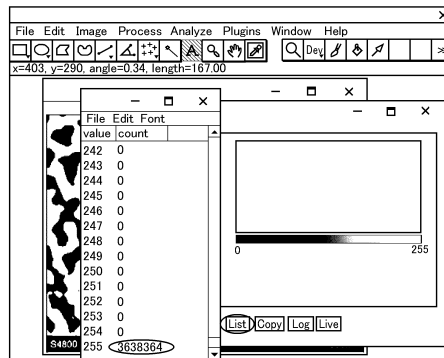


10

【 図 7 】



【 図 8 】



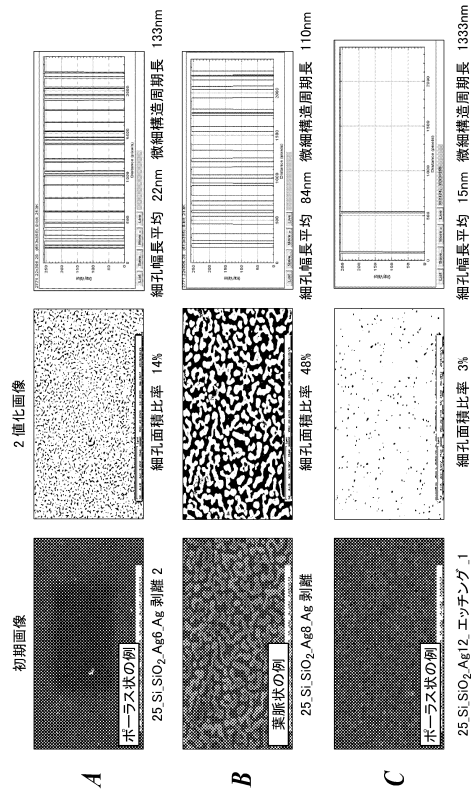
20

30

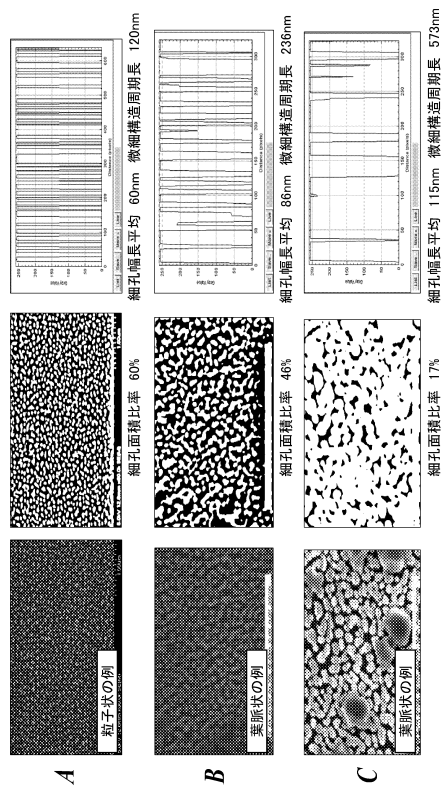
40

50

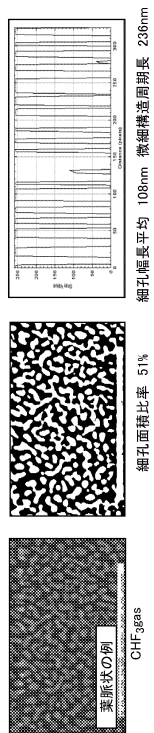
【図 9】



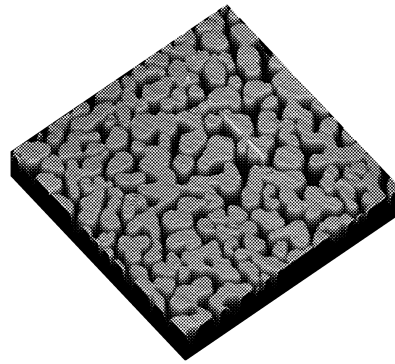
【図 10】



【図 11】



【図 12】



10

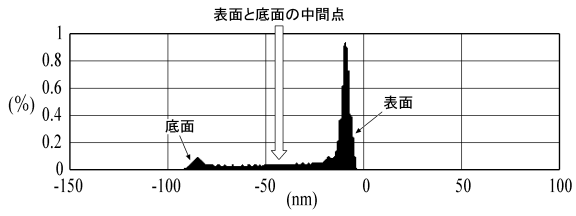
20

30

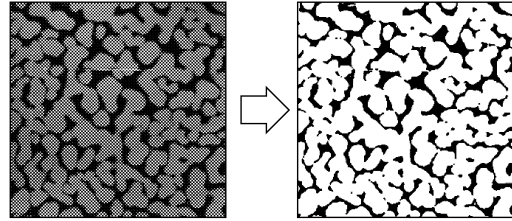
40

50

【図 1 3】

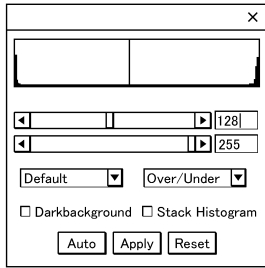


【図 1 4】

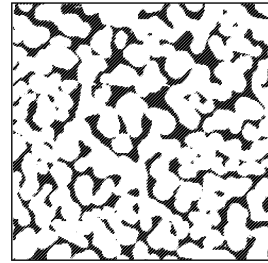


10

【図 1 5 A】

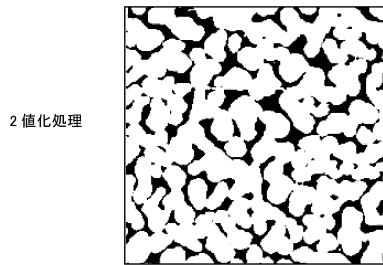


【図 1 5 B】

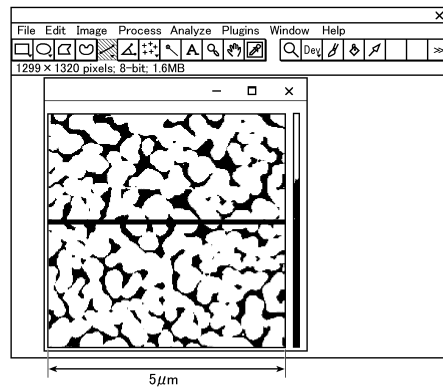


20

【図 1 5 C】



【図 1 6 A】

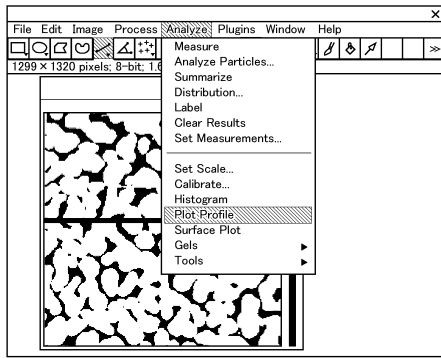


30

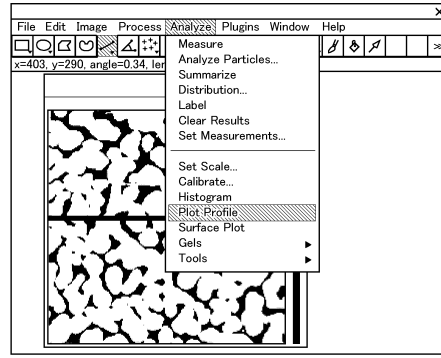
40

50

【図 16 B】



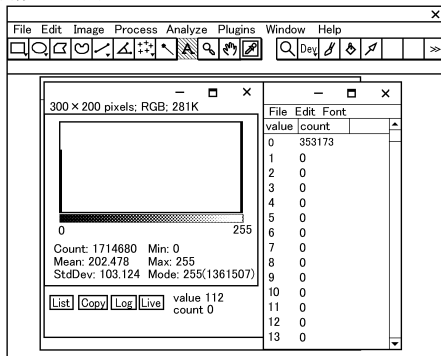
【図 17 A】



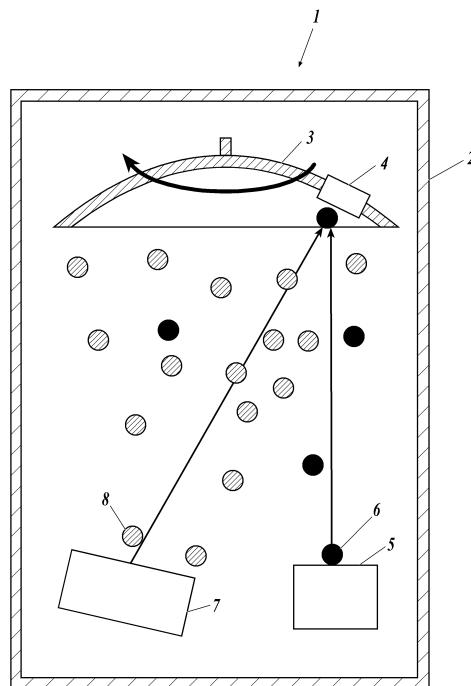
10

【図 17 B】

2 値化画像のヒストグラム



【図 18】



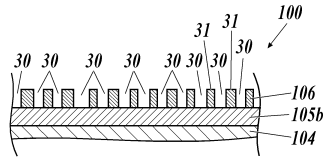
20

30

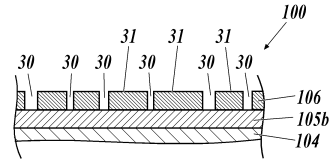
40

50

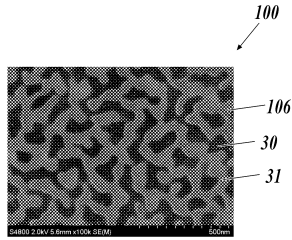
【図19A】



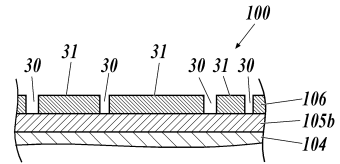
【図19B】



【図19C】

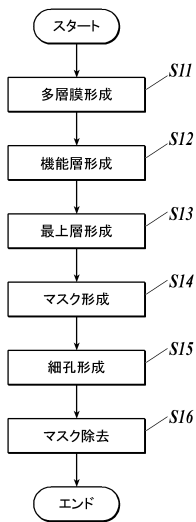


【図19D】

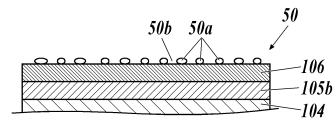


10

【図20】



【図21A】



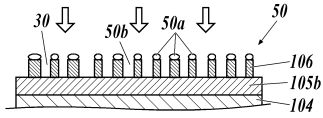
20

30

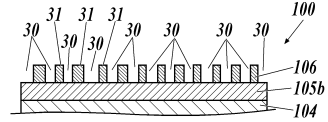
40

50

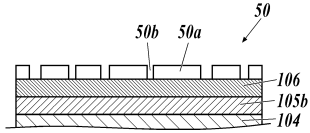
【図 2 1 B】



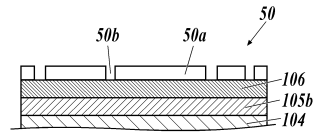
【図 2 1 C】



【図 2 1 D】

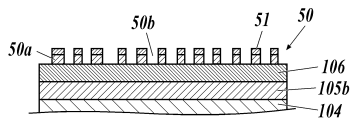


【図 2 1 E】

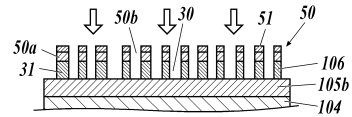


10

【図 2 2 A】

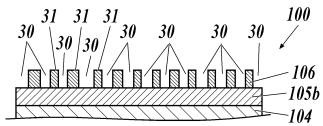


【図 2 2 B】

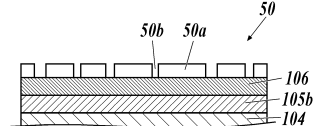


20

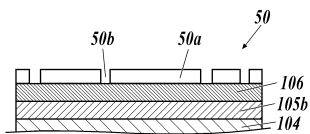
【図 2 2 C】



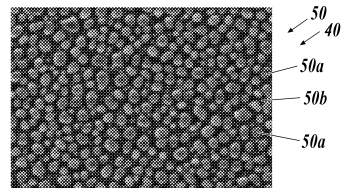
【図 2 2 D】



【図 2 2 E】



【図 2 3 A】

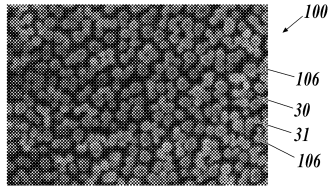


30

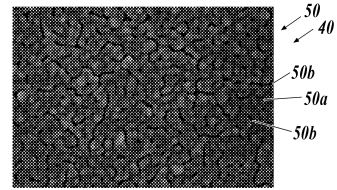
40

50

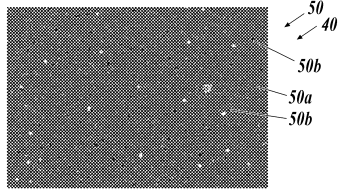
【 2 3 B 】



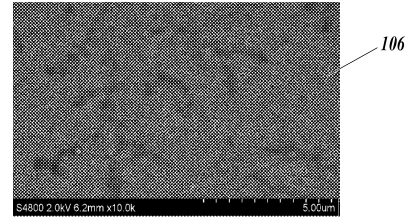
【 2 3 C 】



【 2 3 D 】

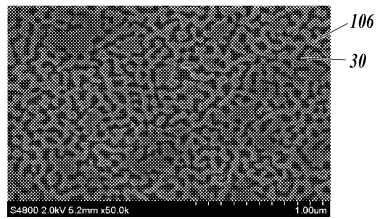


【 2 4 A 】

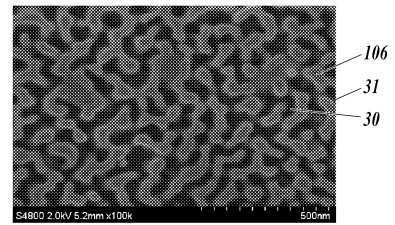


10

【 2 4 B 】



【 2 4 C 】



20

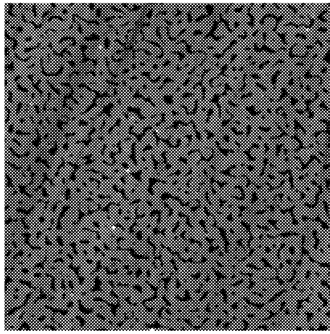
30

40

50

【 図 2 5 】

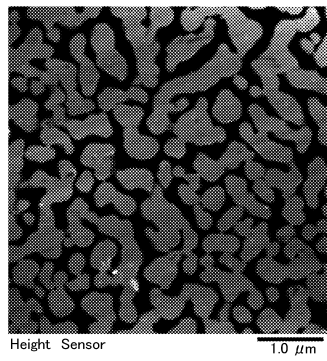
実施例 2 誘電体多層膜 51 AFM 解析画像



S Parameters - Height	
Sa	6.13 nm
Sku	6.72
Sp	39.7 nm
Sq	8.62 nm
Ssk	-2.11
Sv	-41.1 nm
Sz	80.8 nm

【 図 2 6 】

実施例 2 誘電体多層膜 52 AFM 解析画像



S Parameters - Height	
Sa	6.13 nm
Sku	6.72
Sp	39.7 nm
Sq	8.62 nm
Ssk	-2.11
Sv	-41.1 nm
Sz	80.8 nm

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2003-287601(JP,A)
国際公開第2017/056598(WO,A1)
特開2000-308860(JP,A)
特開2008-274409(JP,A)
特開2014-043644(JP,A)
特開平11-084102(JP,A)
特開平08-011631(JP,A)
特開平04-032558(JP,A)
特開2008-270416(JP,A)
特開2015-227904(JP,A)
特開2008-168610(JP,A)
特開2017-182065(JP,A)
特公昭52-011321(JP,B2)
特開平09-202651(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
G02B 1/115
G02B 1/18