

(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  
2014年9月18日(18.09.2014)



(10) 国際公開番号  
**WO 2014/141592 A1**

- (51) 国際特許分類:  
*G02B 1/11* (2006.01) *C23C 14/08* (2006.01)  
*C03C 17/32* (2006.01) *G02B 5/00* (2006.01)  
*C03C 17/34* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/000812
- (22) 国際出願日: 2014年2月18日(18.02.2014)
- (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 2013-052646 2013年3月15日(15.03.2013) 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: 園田 慎一郎(SONODA, Shinichiro); 〒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). 吉弘 達矢(YOSHIHIRO, Tatsuya); 〒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: 柳田 征史, 外(YANAGIDA, Masashi et al.); 〒2220033 神奈川県横浜市港北区新横浜3ー

18ー3 新横浜KSビル 7階 柳田国際特許事務所 Kanagawa (JP).

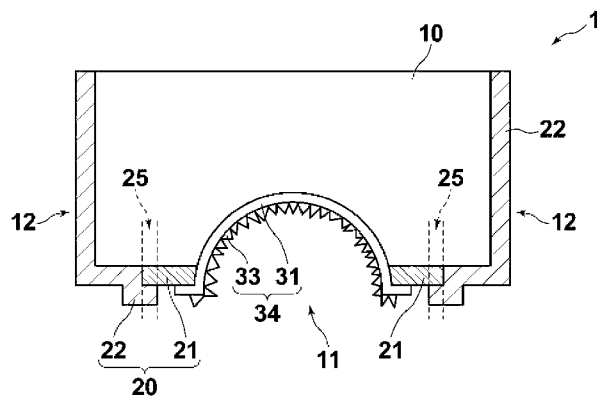
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,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

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: OPTICAL MEMBER AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 光学部材およびその製造方法



(57) Abstract: [Problem] To efficiently produce with high accuracy an optical member which is provided with an anti-reflection film in an optically effective region and a light blocking film around the anti-reflection film. [Solution] The following steps are sequentially carried out in the following order: a first light blocking film forming step wherein a light blocking film (21) is formed on only a part of a region (12), on which a light blocking film is to be formed, of a transparent base (10); a step wherein an optical thin film (30), which has, as the outermost layer, a hydrothermal treatment object layer (32) that forms a finely corrugated film (33) by means of a hydrothermal treatment, is formed on a region (11) on which an anti-reflection film (34) is to be formed; a second light blocking film forming step wherein a light blocking film (22) is formed on the whole of the remaining part of the region (12) on which a light blocking film is to be formed, on said remaining part the light blocking film (21) having not been formed in the first light blocking film forming step; and a step wherein a finely corrugated film (33) is formed in the region (11), on which an anti-reflection film (34) is to be formed, by subjecting the hydrothermal treatment object layer (32) to a hydrothermal treatment.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/141592 A1



---

【課題】光学有効領域に反射防止膜を備え、その周囲に遮光膜を備えた光学部材を精度よく効率的に製造する。【解決手段】透明基材（１０）の遮光膜を形成すべき領域（１２）の一部にのみ遮光膜（２１）を形成する第１の遮光膜形成工程と、反射防止膜（３４）を形成すべき領域（１１）に、水熱処理されて微細凹凸膜（３３）となる被水熱処理層（３２）を最表層とする光学薄膜（３０）を成膜する工程と、遮光膜を形成すべき領域（１２）のうち、第１の遮光膜形成工程で遮光膜（２１）が形成されていない領域全体に遮光膜（２２）を形成する第２の遮光膜形成工程と、被水熱処理層（３２）を水熱処理することにより、反射防止膜（３４）を形成すべき領域（１１）に微細凹凸膜（３３）を形成する工程をこの順に行う。

## 明 細 書

発明の名称：光学部材およびその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、光学部材およびその製造方法に関し、特に、その表面に反射防止膜を備え、さらに反射防止膜の周辺部に遮光部分を備えた光学部材およびその製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 従来、ガラス、プラスチックなどの透光性部材からなるレンズ（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構造体（反射防止膜）が設けられている。

[0003] 可視光に対する反射防止構造体として、誘電体多層膜や、可視光の波長よりも短いピッチの微細凹凸構造体などが知られている（特許文献 1、2 など）。

特許文献 1 には、アルミナを主成分とする微細凹凸膜が反射防止構造体として備えられた光学部材が開示されている。酸化アルミニウムを主成分とする微細凹凸膜の形成方法としては、酸化アルミニウムの膜を真空成膜法、あるいは液相法（ゾルゲル法）により形成し、その後、水蒸気処理あるいは温水浸漬処理などの水熱処理を行うことにより、表層をベーマイト化して板状結晶膜（微細凹凸膜）を得る方法が知られている。

[0004] 一方、レンズなどの光学部材を用いて光学系を構成する際には、フレアやゴーストなどの原因となる有害光の発生を抑制するため、光学部材の非光線有効部に遮光膜を設けることが一般的に行われている。

[0005] 特許文献 2 には、基材上に少なくとも 1 層の保護膜を形成し、光学素子の非光線有効部に形成された保護膜上に遮光膜を形成し、かつ光線有効部に形成された保護膜上に凹凸構造を有する酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶膜を形成した光学部材が開示されている。

### 先行技術文献

## 特許文献

[0006] 特許文献1：特開 2 0 0 5 － 2 7 5 3 7 2 号公報

特許文献2：特開 2 0 1 2 － 7 3 5 9 0 号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶膜を備えた反射防止構造と、非光線有効部に設けられる遮光膜とを備えた光学部材を作製する上で、本発明者らは、下記の課題があることを見出した。

[0008] 第 1 に、酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶膜（微細凹凸膜）は脆く、遮光膜を形成するためのすみ塗り失敗時にやり直しのためのふき取りや剥離処理（超音波洗浄、薬液浸漬など）ができない。

[0009] 第 2 に、酸化アルミニウム膜を真空成膜で形成する場合、真空成膜工程前にすみ塗り（遮光膜の形成）を行うと、真空成膜時に遮光膜材料からのアウトガスが生じ、真空装置を汚染したり、酸化アルミニウム膜に不純物が混入したりする等の欠陥が発生する恐れがある。

[0010] 第 3 に、水熱処理が施されることにより微細凹凸膜となる酸化アルミニウム膜などの光学薄膜や微細凹凸膜は、遮光膜の溶剤により悪影響を受けることがある。溶剤による悪影響としては、例えば、遮光膜の溶剤に含まれる有機成分が温水中に溶出し、酸化アルミニウム膜表面に再付着することで微細凹凸構造の形成を阻害するなどが考えられる。

[0011] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、反射防止膜と遮光膜を備えた光学部材を精度よく効率的に製造することができる光学部材の製造方法および欠陥の少ない光学部材を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0012] 本発明の第 1 の光学部材の製造方法は、透明基材の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜を含む反射防止膜を備え、光学有効領域と隣接する非有効領域の少なくとも光学有効領域に隣接する

境界部を含む領域に遮光膜を備えてなる光学部材の製造方法であって、

遮光膜を形成すべき領域の一部にのみ遮光膜を形成する第１の遮光膜形成工程と、

反射防止膜を形成すべき領域に、水熱処理されて微細凹凸膜となる被水熱処理層を最表層とする光学薄膜を成膜する工程と、

遮光膜を形成すべき領域のうち、第１の遮光膜形成工程で遮光膜が形成されていない領域全体に遮光膜を形成する第２の遮光膜形成工程と、

被水熱処理層を水熱処理することにより、反射防止膜を形成すべき領域に微細凹凸膜を形成する工程をこの順に行うことを特徴とする。

[0013] 本発明の第２の光学部材の製造方法は、透明基材の表面の、光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜を含む反射防止膜を備え、光学有効領域と隣接する非有効領域の少なくとも光学有効領域に隣接する境界部を含む領域に遮光膜を備えてなる光学部材の製造方法であって、

遮光膜を形成すべき領域の一部にのみ遮光膜を形成する第１の遮光膜形成工程と、

反射防止膜を形成すべき領域に、水熱処理されて微細凹凸膜となる被水熱処理層を最表層とする光学薄膜を成膜する工程と、

被水熱処理層を水熱処理することにより、反射防止膜を形成すべき領域に微細凹凸膜を形成する工程と、

遮光膜を形成すべき領域のうち、第１の遮光膜形成工程で遮光膜が形成されていない領域全体に遮光膜を形成する第２の遮光膜形成工程をこの順に行うことを特徴とする。

[0014] 本発明の第１および第２の光学部材の製造方法の第１の遮光膜形成工程においては、非有効領域の、光学有効領域と隣接する境界部に遮光膜を形成することが好ましい。

[0015] 本発明の第１および第２の光学部材の製造方法は、透明基材が、非有効領域に凹凸形状部を有するものであるとき、第１の遮光膜形成工程において、凹凸形状部に遮光膜を形成することが好ましい。

- [0016] 光学薄膜を気相成膜により成膜することが好ましい。
- [0017] 反射防止膜が形成されている光学有効領域は平面であっても曲面であってもよい。
- [0018] 第1および第2の遮光膜形成工程において、チタンブラック、カーボンブラック、黒色レジスト、黒色樹脂のうちいずれか1つ以上と樹脂バイндаを含む塗布材料を塗布して遮光膜を形成することが好ましい。
- [0019] 本発明の第1の光学部材は、透明基材の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜を含む反射防止膜を備え、光学有効領域と隣接する非有効領域の少なくとも該光学有効領域に隣接する境界部を含む領域に遮光膜を備えてなる光学部材であって、  
非有効領域の一部に、遮光膜が2層重ねて形成された部分を有していることを特徴とする。
- [0020] 本発明の第2の光学部材は、透明基材の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜を含む反射防止膜を備え、光学有効領域と隣接する非有効領域の少なくとも該光学有効領域に隣接する境界部を含む領域に遮光膜を備えてなる光学部材であって、  
非有効領域の一部に、遮光膜、遮光膜とは異なる光学薄膜、遮光膜が順次積層されてなる部分を有していることを特徴とする。
- [0021] 本発明の第1および第2の光学部材は、非有効領域の上記一部が、光学有効領域との隣接部を含むものであることが好ましい。
- [0022] 本発明の第1および第2の光学部材は、透明基材が、非有効領域に凹凸形状部を有するものであるとき、非有効領域の上記一部が、凹凸形状部を含むものであることが好ましい。
- [0023] 反射防止膜が形成されている光学有効領域は平面であっても曲面であってもよい。
- [0024] 遮光膜は、チタンブラック、カーボンブラック、黒色レジスト、黒色樹脂のうちいずれか1つ以上を含む材料からなることが好ましい。

## 発明の効果

[0025] 本発明の第1および第2の光学部材の製造方法によれば、第1の遮光部形成工程は、光学薄膜の形成工程前に行うので、遮光膜形成工程中にふき取りや剥離処理などの修正を容易に行うことができる。一方で、遮光部形成工程を2回に分けており、第1の遮光部形成工程で形成する遮光部領域への塗布量は、遮光部全域よりも少ない塗布量となるため、光学薄膜の形成工程において、真空成膜を行う際のアウトガスの発生を抑制することができる。従って、真空装置の汚染を抑制すると共に、真空成膜される膜に不純物が混入し欠陥が生じることを抑制することができる。

[0026] また、光学薄膜の形成後もしくは凹凸微細膜形成後には、第1の遮光形成工程で形成しなかった領域のみに遮光膜を形成すればよい。ため、第2の遮光膜形成工程は短時間で行うことができ、光学薄膜や凹凸微細膜への溶剤による悪影響を抑制することができる。

### 図面の簡単な説明

[0027] [図1]透明基材の模式断面図

[図2]透明基材における反射防止膜を形成すべき領域と遮光膜を形成すべき領域を示す模式断面図

[図3]第1の遮光膜形成工程で形成される遮光膜を備えた透明基材を示す模式断面図

[図4]第1の遮光膜形成工程で形成される遮光膜を備えた透明基材の他の例を示す模式断面図

[図5]第1の実施形態の光学薄膜工程において保持部品に保持される透明基材を示す模式断面図

[図6]第1の実施形態の光学薄膜工程において形成される光学薄膜を備えた透明基材を示す模式断面図

[図7]第1の実施形態の第2の遮光膜形成工程で形成される遮光膜を備えた透明基材を示す模式断面図

[図8]第1の実施形態の製造方法で製造される光学素子を示す模式断面図

[図9]第2の実施形態の水熱処理工程で形成される微細凹凸膜を備えた透明基

材を示す模式断面図

[図10]第2の実施形態の製造方法で製造される光学素子を示す模式断面図

[図11]実施例3の第2の遮光膜形成工程で形成される遮光膜を備えた透明基材を示す模式断面図

[図12]実施例3の製造方法で製造された光学素子を示す模式断面図

### 発明を実施するための形態

[0028] 以下、図面を参照して本発明の実施形態を説明する。

[0029] 本発明の製造方法により製造する光学部材は、透明基材の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜を含む反射防止膜を備え、光学有効領域と隣接する非有効領域の少なくとも該光学有効領域に隣接する境界部を含む領域に遮光膜を備えてなる光学部材である。

[0030] 透明基材の形状は特に限定なく、平板、凹レンズ、凸レンズなど光学装置において用いられるものであればよく、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を一般的に用いる。以下の実施形態においては透明基材として図1に模式断面図を示す平凹レンズ10を例に挙げて説明するが、これに限るものではない。

[0031] 透明基材の形状や、用途により光学部材における光学有効領域および非有効領域は異なる。なお、本発明の光学部材において、透明基材の表面に、反射防止膜が形成されていない光学有効領域や遮光膜が形成されていない非有効領域が存在しても構わない。

[0032] 以下の実施形態においては、図2に示すように、平凹レンズ10の光学有効領域のうち凹面領域を、反射防止膜を形成する反射防止膜形成領域11とし、非有効領域のうち凹面を備えた面の平面部全域および側面全域を、遮光膜を形成する遮光膜形成領域12とする。反射防止膜形成領域11および遮光膜形成領域12は、透明基材の形状や用途により適宜定めればよい。光学的な有効領域となる部分は、一般に正または負の曲率をもつ曲面と平面の組み合わせで構成される。遮光膜を形成すべき領域（遮光膜形成領域12）には光学的な有効領域は含まれず、一般にレンズ側面や有効領域となる曲面の



縁部などが含まれる。

[0033] 「第 1 の実施形態の製造方法」

まず、本発明の第 1 の光学素子の製造方法に基づく第 1 の実施形態を説明する。図 3 ～図 7 は本実施形態の製造工程を示す模式断面図である。

[0034] まず、第 1 の遮光膜形成工程として、図 3 に示すように、遮光膜形成領域 1 2 のうち一部にのみ遮光膜 2 1 を形成する。

第 1 の遮光膜形成工程においては、特に塗装ミスの起こりやすい光学的な有効領域に隣接する境界部や、複雑な凹凸形状を持つ部に形成することが望ましい。塗装ミスが起こった場合、修正のためのふき取りや超音波洗浄処理、薬液浸漬処理（苛性ソーダ溶液など）が発生する。この工程は光学薄膜や微細凹凸膜に著しい悪影響を与えるため、塗装ミスの起こりやすい領域への遮光膜形成処理を光学薄膜形成前に行うこととしている。

[0035] 図 3 においては、遮光膜形成領域 1 2 の反射膜形成効領域 1 1 と隣接する境界部に遮光膜 2 1 を形成している様子を示している。他方、図 4 に示すように、遮光膜形成領域 1 2 に凹凸形状部 1 4 を有する透明基材 1 0 を用いる場合、第 1 の遮光膜形成工程で、この凹凸形状部 1 4 に遮光膜 2 1 を形成することが好ましい。透明基材に設けられる凹凸形状部 1 4 は、例えば、光学部材が光学装置などに組み込まれる際の機構的な部分であり、具体的には、鏡筒に組み付けられたレンズの固定および回転防止のための固定溝や、光学フィルタをターレットに固定するときの割り等である。

[0036] なお、第 1 の遮光膜形成工程において、光学素子の光学有効領域の境界部の遮光膜を形成する範囲は小さい方が好ましい。なお、このときの遮光膜形成領域（形成幅）の下限は遮光膜を形成する手段の位置精度により制限される。例えば、筆を用い人の手によりすみ塗りが行われる場合には、塗る人の技能に依存し、スタンプなどにより機械的に行われる場合には、用いられるスタンプの位置精度に依存する。

[0037] 境界部に遮光膜を形成する際、形成範囲は形成手段の位置精度以上であれば小さいほどよい。遮光膜の形成幅  $w$  は 10 mm 以下とするのが好ましい。

より好ましくは5 mm以下、2 mm以下、さらには1 mm以下とすることが好ましいが、筆を用いて人の手で行う場合には、個人の技能によるが1 mm程度が下限値となる。スタンプにより遮光膜の形成を行う場合、例えば、スタンプの位置精度が0.1 mmであれば、遮光膜を形成する範囲は0.1 mmとすることができる。

[0038] 遮光膜は、少なくとも使用される光に対して不透明であることを要し、使用波長の光を反射することなくほぼ吸収する材料から構成される。具体的には、光学的な遮光部を形成できる黑色材料が用いられる。なお、後の工程において熱処理を行うため、黑色材料は水に不溶でなければならない。例えば、チタンブラック、カーボンブラック、黑色レジスト、黑色樹脂のいずれかと樹脂バインダからなる材料を用いる。

[0039] そして、第1の遮光膜形成工程の後、反射防止膜を形成すべき領域に、水熱処理されて微細凹凸膜となる被水熱処理層を最表層とする光学薄膜を成膜する。

[0040] この光学薄膜形成工程では、最表層にアルミニウム元素を含む被水熱処理層を備えた1層以上の光学薄膜が形成される。薄膜層の層数、材質および膜厚は、最表層を水熱処理し形成される微細凹凸膜により好適な反射防止性能が得られる屈折率をもつ材質および膜厚により選ばれる。

[0041] 微細凹凸膜と基材の屈折率が大きく異なるような場合には、基材の屈折率より小さい屈折率を持つ光学薄膜を基材上に形成すると反射率が大きく低減されることが知られている。このような条件を満たす材料として、シリコン、チタン、ジルコン、亜鉛、マグネシウム、ガリウムから選ばれる元素の酸化物、窒化物、酸窒化物、弗化物などが知られている。屈折率調整が容易で、特に好適な性能を得られる材料としては、シリコン酸化物、シリコン酸窒化物が挙げられる。温水処理により微細凹凸膜を形成するため、被水熱処理層である最表層はアルミニウム元素を含むものとする。好ましくはアルミニウム、アルミニウム酸化物、アルミニウム酸窒化物、アルミニウム窒化物から選ばれる材料のうち少なくとも1種類を含むことが望ましい。

[0042] 成膜方法はバッチ式が可能であり生産性を向上させる気相成膜が好ましい。例えば、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、イオンプレーティング等の公知の気相製膜法を利用することができる。

[0043] 光学薄膜の形成範囲は、少なくとも反射防止膜を形成すべき領域であるが、第1の遮光膜形成工程で形成した遮光膜の一部または全域に亘って上にも形成されていてもよい。

真空成膜による光学薄膜の形成時には、例えば、図5に示すように、真空成膜用保持部品35により光学薄膜の形成領域を露出させた状態で透明基材10を保持させて成膜を行う。光学薄膜の形成範囲は、保持部品でマスクするのみならず別途のマスク手段によるマスキングを行って制限してもよい。

[0044] 光学薄膜の形成工程において、例えば、図6に模式的に示すように反射防止膜形成領域11およびそれに隣接する境界部の第1の遮光膜形成工程で形成された遮光膜21の一部上に光学薄膜30を形成する。本例では、光学薄膜30を2層31、32からなるものとしており、その最表層となる層として被水熱処理層32を形成している。

[0045] 次に、第2の遮光膜形成工程として、遮光膜を形成すべき領域12のうち、第1の遮光膜形成工程で遮光膜21が形成されていない領域全体に遮光膜22を形成する。このとき、図7に示すように、遮光膜の形成モレがないように、第1の遮光膜形成工程で遮光膜21を形成した領域上に再度遮光膜22を重ねて形成しても良い。また、遮光膜の形成モレがないように、薄膜形成工程で形成した光学薄膜上に遮光膜を形成しても良い。

第2の遮光膜形成工程で用いられる遮光膜材料は、第1の遮光膜形成工程で用いられるものと同様である。一般には、第1および第2の遮光膜形成工程では、同一の材料を用いるが、上述した材料であれば、異なる材料を用いてもよい。

[0046] 最後に、光学薄膜を水熱処理することにより、微細凹凸膜を形成する。光学薄膜を水蒸気に曝す、あるいは透明基材ごと温水に浸すなどの水熱処理を施すことにより、光学薄膜30の最表層に設けられている被水熱処理層32

は、アルミナを主成分とする微細凹凸膜 33 となる（図 8）。

[0047] 非特許文献（山田 啓之、岡本常義：軽金属 vol. 21, No. 9 (1971) pp. 597-605）に記載されるとおり、アルミニウムを含む被水熱処理膜を 1 気圧 60℃以上の温水に 1 分以上浸漬すれば微細凹凸膜が形成されることが知られている。良好な微細凹凸膜を得るための条件としては、70℃以上の温水に 3 分以上浸漬することが好ましい。浸漬時間の上限は特に無いが、わずかながら水酸化アルミニウムの溶出が進行するため、30 分以下とすることが好ましい。水蒸気に暴露する場合には、143℃以上の水蒸気に 60 分以上暴露することが好ましい。

[0048] 以上の工程により、図 8 に示すような、透明基材 10 の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜 33 を含む反射防止膜 34 を備え、光学有効領域の反射防止膜形成領域 11 と隣接する非有効領域に遮光膜 20（21、22）を備えてなる光学部材 1 を得ることができる。

なお、図 8 に示す光学部材 1 においては、非有効領域の一部に、第 1 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 21 と第 2 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 22 が重なる部分 25 が存在する。なお、遮光膜 21、22 の積層箇所は、遮光膜 21 の塗布形成後、遮光膜が完全に完成した後に遮光膜 22 を塗布形成しているので、断面について走査型電子顕微鏡（SEM）等により観察することにより、積層して形成されていることを確認することができる。

[0049] 「第 2 の実施形態の製造方法」

次に、本発明の第 2 の光学素子の製造方法に基づく第 2 の実施形態を説明する。

第 2 の実施形態においても、まず、第 1 の遮光膜形成工程により一部の遮光膜 21 を形成し、その後、反射防止膜を形成すべき領域 11 に、水熱処理されて微細凹凸膜となる被水熱処理層 32 を最表層とする光学薄膜 30 を成膜する（図 6 参照）。これらの第 1 の遮光膜形成工程および光学薄膜形成工

程までは第 1 の実施形態の場合と同様である。

[0050] その後、本実施形態においては、第 2 の遮光膜形成工程を行う前に光学薄膜に対する水熱処理を行う。水熱処理の詳細については第 1 の実施形態の場合と同様である。これにより、図 9 に示すように、透明基材 10 に、部分的な遮光膜 21 を備え、凹面に微細凹凸膜 33 を含む反射防止膜 34 を備えた構造が得られる。

[0051] その後、遮光膜形成領域 12 のうち第 1 の遮光膜形成工程で遮光膜 21 が形成されていない領域に遮光膜を形成する第 2 の遮光膜形成工程を行う。第 2 の遮光膜形成工程も第 1 の実施形態とほぼ同様とすることができる。なお、第 1 の遮光膜 21 上に形成された微細凹凸膜 33 を含む光学薄膜 30 の端部を覆うように第 2 の遮光膜 22 を形成してもよい。なお、光学薄膜 30 の端部では、微細凹凸膜 33 は脆いために遮光膜 22 の塗布の際の圧力で破壊され、微細凹凸膜 33 下層の層 31 のみが残る。

[0052] 以上の工程により、図 10 に示すような、透明基材 10 の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜 33 を含む反射防止膜 34 を備え、光学有効領域の反射防止膜形成領域 11 と隣接する非有効領域に遮光膜 20 (21、22) を備えてなる光学部材 2 を得ることができる。

なお、図 10 に示す光学部材 2 においては、非有効領域の一部に、透明基材 10 側から遮光膜 21、光学薄膜 30 のうちの層 31 および遮光膜 22 が順次積層されてなる部分 26 が存在する。

## 実施例

[0053] 以下、本発明のより具体的な光学部材の製造方法およびその製造方法で製造された光学部材の構成を実施例として説明する。

[0054] 「実施例 1」

径  $\phi$  25 mm、厚さ 12.5 mm の平凹レンズであって、凹部の曲率半径  $R = 12$  mm、深さ 4.5 mm のランタンガラス製の透明基材を用意した (図 1 参照)。本実施例において反射防止膜が形成される反射防止膜形成領域

11は凹部であり、その凹部周囲の凹面側の平面部全体とレンズの側面全体が、遮光膜が形成される遮光膜形成領域12である（図2参照）。

[0055] まず、第1の遮光膜形成工程として、光学有効領域の周辺部にカーボンブラックと樹脂バイндаからなる遮光膜21を、筆を用いて塗布し5mm幅で形成した（図3参照）。塗布は回転ステージに透明基材を真空チャックにより固定し、ゆっくり回転させることで行った。本実施例では第1の遮光膜形成工程において、有効領域と隣接する境界部にのみ遮光膜21を形成したが、塗膜ミスが懸念される場所はレンズ形状に依存するため、本実施例に図示しない他の場所に形成しても良い。

[0056] 図5に示す真空成膜用保持部品35により真空成膜装置内に透明基材10を保持し、反応性スパッタ装置によりシリコン酸窒化物薄膜層31を90nm成膜し、続けてアルミナ薄膜層32を40nm成膜した。本例では、シリコン酸窒化物薄膜層31とアルミナ薄膜層32が光学薄膜30を構成している。ここで、真空成膜用保持部品35は第1の遮光膜形成工程により形成した遮光膜21の一部をマスクするように設計されており、遮光膜21の一部には光学薄膜30が形成されないようになっている。この結果、シリコン酸窒化物薄膜層31とアルミナ薄膜層32は図6に示されるように形成される。

[0057] 次に、第2の遮光膜形成工程として、遮光膜形成領域のうちまだ遮光膜が塗布されていない領域に第1の遮光膜形成工程の場合と同様の方法で遮光膜22を形成した。このとき、形成モレ部分ができないように1回目に形成した遮光膜21の一部に重ねて遮光膜22を形成した（図7参照）。

[0058] 最後に、遮光膜20（21、22）および光学薄膜30が形成された透明基材10を80℃の温水に5分間浸漬すると、最表層のアルミナ薄膜層32はアルミニウム水酸化物となり、微細な板状結晶による微細凹凸膜33となった（図8参照）。反射防止膜形成領域11ではシリコン酸窒化物層31と板状結晶による微細凹凸膜33の光学干渉により、凹レンズの凹面では良好な反射防止特性が得られた。

[0059] 本実施例 1 では、図 8 に示すように、透明基材 10 の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜 33 を含む反射防止膜 34 を備え、光学有効領域の反射防止膜形成領域 11 と隣接する非有効領域に遮光膜 20 (21、22) を備えてなる光学部材であって、非有効領域の一部に、第 1 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 21 と第 2 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 22 が重なる部分 25 が存在する光学素子 1 が得られた。

[0060] [実施例 2]

実施例 1 と同様にして、透明基材 10 に対して第 1 の遮光膜形成工程において遮光膜 21 を形成し、次いで光学薄膜 30 を形成した。その後、第 2 の遮光膜形成工程を行う前に、一部の遮光膜 21 および光学薄膜 30 が形成された透明基材 10 を 80℃ の温水に 5 分間浸漬すると、最表層のアルミナ薄膜層 32 はアルミニウム水酸化物となり、微細な板状結晶による微細凹凸膜 33 となる (図 9 参照)。

[0061] その後、第 2 の遮光膜形成工程として、遮光膜形成領域 12 のうちまだ遮光膜 21 が塗布されていない領域に第 1 の遮光膜形成工程と同様の方法で遮光膜 22 を形成する。このとき、形成モレ部分ができないように最初に形成した遮光膜 21 の一部に重ねて遮光膜 22 を形成した。

[0062] 本実施例 2 では、実施例 1 と同様の図 8 に示す、透明基材 10 の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜 33 を含む反射防止膜 34 を備え、光学有効領域の反射防止膜形成領域 11 と隣接する非有効領域に遮光膜 20 (21、22) を備えてなる光学部材であって、非有効領域の一部に、第 1 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 21 と第 2 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 22 が重なる部分 25 が存在する光学素子 1 が得られた。

[0063] [実施例 3]

実施例 1 と同様にして、透明基材 10 に対して第 1 の遮光膜形成工程において遮光膜 21 を形成し、次いで光学薄膜 30 を形成した。このとき、光学

薄膜 30 を遮光膜 21 上全面に亘って形成した。次いで、実施例 1 の場合と同じく第 2 の遮光膜形成工程を行うが、このとき、遮光膜の形成モレ部分ができないように、遮光膜 21 の上に成膜されているシリコン酸窒化物薄膜層 31 とアルミナ薄膜層 32 の一部に重ねて遮光膜 22 を形成した。このようにすると、図 11 に示すように、光学有効領域に隣接する非有効領域の一部に、透明基材 10 側から遮光膜 21、光学薄膜 30（シリコン酸窒化物薄膜層 31 とアルミナ薄膜層 32）、遮光膜 22 が順に積層された部分 27 が形成される。

[0064] 最後に、図 11 に示す透明基材 10 を 80℃の温水に 5 分間浸漬すると、光学薄膜 30 の最表層のアルミナ薄膜層 32 はアルミニウム水酸化物となり、微細な板状結晶による凹凸膜 33 となった（図 12 参照）。このときも有効領域では実施例 1 と同様に、良好な反射防止特性を得られた。

[0065] 本実施例 3 では、図 12 に示すように、透明基材 10 の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜 33 を含む反射防止膜 34 を備え、光学有効領域の反射防止膜形成領域 11 と隣接する非有効領域に遮光膜 20（21、22）を備えてなる光学部材であって、非有効領域の一部に、第 1 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 21 と光学薄膜 30 と、第 2 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 22 が積層されてなる部分 27 が存在する光学素子 3 が得られた。

[0066] [実施例 4]

実施例 1 と同様にして、透明基材 10 に対して第 1 の遮光膜形成工程において遮光膜 21 を形成し、次いで光学薄膜 30 を形成した。その後、第 2 の遮光膜形成工程を行う前に、一部の遮光膜 21 および光学薄膜 30 が形成された透明基材 10 を 80℃の温水に 5 分間浸漬すると、最表層のアルミナ薄膜層 32 はアルミニウム水酸化物となり、微細な板状結晶による微細凹凸膜 33 となった（図 9 参照）。

[0067] 最後に、第 2 の遮光膜形成工程として、遮光膜形成領域 12 のうち第 1 の遮光膜形成工程により遮光膜 21 が形成されていない領域に第 1 の遮光膜形



成と同様の方法で遮光膜 2 2 を形成する。このとき、遮光膜の形成モレ部分ができないように、遮光膜 2 1 の上に成膜されているシリコン酸窒化物薄膜層 3 1 と微細凹凸膜 3 3 の一部に重ねて遮光膜 2 2 を形成した。このようにすると、アルミニウム水酸化物の板状結晶からなる微細凹凸膜 3 3 は遮光膜 2 2 の塗布時の圧力で破壊され、図 1 0 に示すように、光学有効領域に隣接する非有効領域の一部に、透明基材 1 0 側から遮光膜 2 1、シリコン酸窒化物薄膜層 3 1、遮光膜 2 2 のように、遮光膜 2 1、2 2 間に遮光膜 2 1、2 2 とは異なる光学薄膜である層 3 1 が積層されてなる部分 2 6 が形成される。このときも有効領域では実施例 1 と同様に、良好な反射防止特性を得られた。

[0068] 本実施例 4 では、図 1 0 に示すように、透明基材 1 0 の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜 3 3 を含む反射防止膜 3 4 を備え、光学有効領域の反射防止膜形成領域 1 1 と隣接する非有効領域に遮光膜 2 0 (2 1、2 2) を備えてなる光学部材であって、非有効領域の一部に、第 1 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 2 1 と光学薄膜 3 0 のうちの 1 層 3 1 と、第 2 の遮光膜形成工程で形成される遮光膜 2 2 が重なる部分 2 6 が存在する光学素子 2 が得られた。

## 請求の範囲

### [請求項1]

透明基材の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜を含む反射防止膜を備え、該光学有効領域と隣接する非有効領域の少なくとも該光学有効領域に隣接する境界部を含む領域に遮光膜を備えてなる光学部材の製造方法であって、

前記遮光膜を形成すべき領域の一部にのみ前記遮光膜を形成する第1の遮光膜形成工程と、

前記反射防止膜を形成すべき領域に、水熱処理されて微細凹凸膜となる被水熱処理層を最表層とする光学薄膜を成膜する工程と、

前記遮光膜を形成すべき領域のうち、前記第1の遮光膜形成工程で前記遮光膜が形成されていない領域全体に前記遮光膜を形成する第2の遮光膜形成工程と、

前記被水熱処理層を水熱処理することにより、前記反射防止膜を形成すべき領域に前記微細凹凸膜を形成する工程をこの順に行うことを特徴とする光学部材の製造方法。

### [請求項2]

透明基材の表面の、光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜を含む反射防止膜を備え、該光学有効領域と隣接する非有効領域の少なくとも該光学有効領域に隣接する境界部を含む領域に遮光膜を備えてなる光学部材の製造方法であって、

前記遮光膜を形成すべき領域の一部にのみ前記遮光膜を形成する第1の遮光膜形成工程と、

前記反射防止膜を形成すべき領域に、水熱処理されて微細凹凸膜となる被水熱処理層を最表層とする光学薄膜を成膜する工程と、

前記被水熱処理層を水熱処理することにより、前記反射防止膜を形成すべき領域に前記微細凹凸膜を形成する工程と、

前記遮光膜を形成すべき領域のうち、前記第1の遮光膜形成工程で前記遮光膜が形成されていない領域全体に前記遮光膜を形成する第2の遮光膜形成工程をこの順に行うことを特徴とする光学部材の製造方

法。

[請求項3] 前記第1の遮光膜形成工程において、前記非有効領域の前記境界部に前記遮光膜を形成することを特徴とする請求項1または2記載の光学素子の製造方法。

[請求項4] 前記透明基材が、前記非有効領域に凹凸形状部を有するものであり、

前記第1の遮光膜形成工程において、前記凹凸形状部に前記遮光膜を形成することを特徴とする請求項1から3いずれか1項記載の光学素子の製造方法。

[請求項5] 前記光学薄膜を気相成膜により成膜することを特徴とする請求項1から4いずれか1項記載の光学素子の製造方法。

[請求項6] 前記反射防止膜が形成された光学有効領域が曲面であることを特徴とする請求項1から5いずれか1項記載の光学素子の製造方法。

[請求項7] 前記第1および第2の遮光膜形成工程において、チタンブラック、カーボンブラック、黒色レジスト、黒色樹脂のうちいずれか1つ以上と樹脂バインダを含む塗布材料を塗布して前記遮光膜を形成することを特徴とする請求項1から6いずれか1項記載の光学素子の製造方法。

[請求項8] 透明基材の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜を含む反射防止膜を備え、該光学有効領域と隣接する非有効領域の少なくとも該光学有効領域に隣接する境界部を含む領域に遮光膜を備えてなる光学部材であって、

前記非有効領域の一部に、前記遮光膜が2層重ねて形成された部分を有していることを特徴とする光学部材。

[請求項9] 透明基材の表面の光学有効領域にアルミナの水和物を主成分とする透明な微細凹凸膜を含む反射防止膜を備え、該光学有効領域と隣接する非有効領域の少なくとも該光学有効領域に隣接する境界部を含む領域に遮光膜を備えてなる光学部材であって、

前記非有効領域の一部に、前記遮光膜、該遮光膜とは異なる光学薄膜、前記遮光膜が順次積層されてなる部分を有していることを特徴とする光学部材。

[請求項10] 前記非有効領域の一部が、前記光学有効領域に隣接する前記境界部を含むことを特徴とする請求項8または9記載の光学部材。

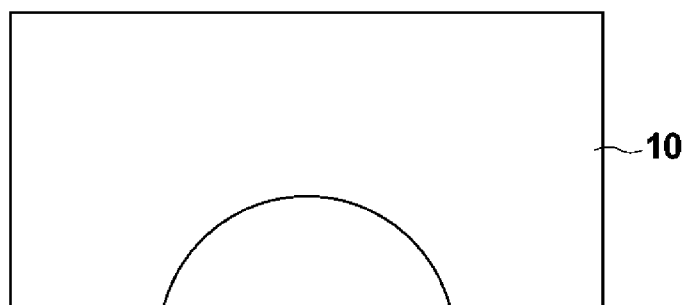
[請求項11] 前記透明基材が、前記非有効領域に凹凸形状部を有するものであり、

前記非有効領域の一部が、前記凹凸形状部を含むことを特徴とする請求項8から10いずれか1項記載の光学部材。

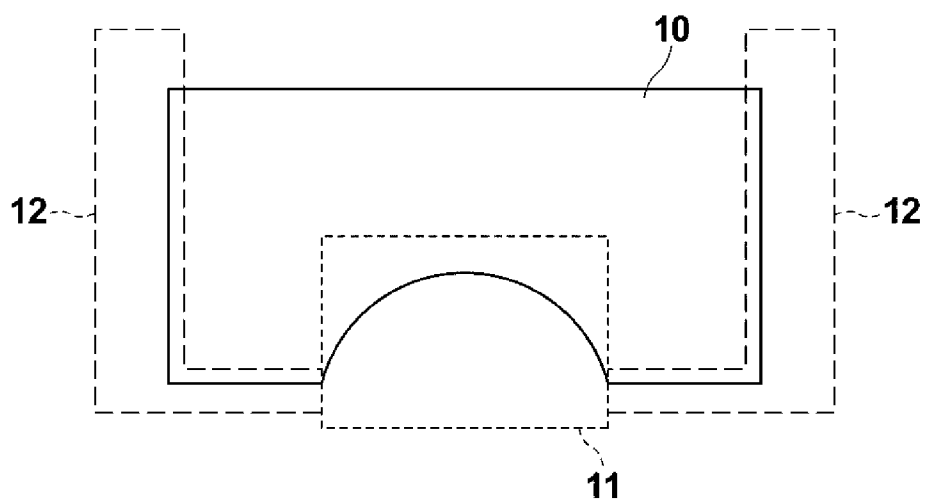
[請求項12] 前記反射防止膜が形成された光学有効領域が曲面であることを特徴とする請求項8から11いずれか1項記載の光学部材。

[請求項13] 前記遮光膜が、チタンブラック、カーボンブラック、黒色レジスト、黒色樹脂のうちいずれか1つ以上を含む材料からなることを特徴とする請求項8から12いずれか1項記載の光学部材。

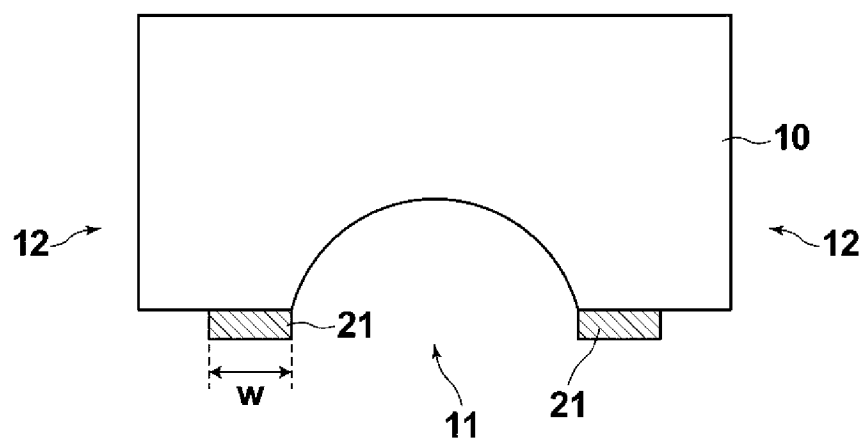
[図1]



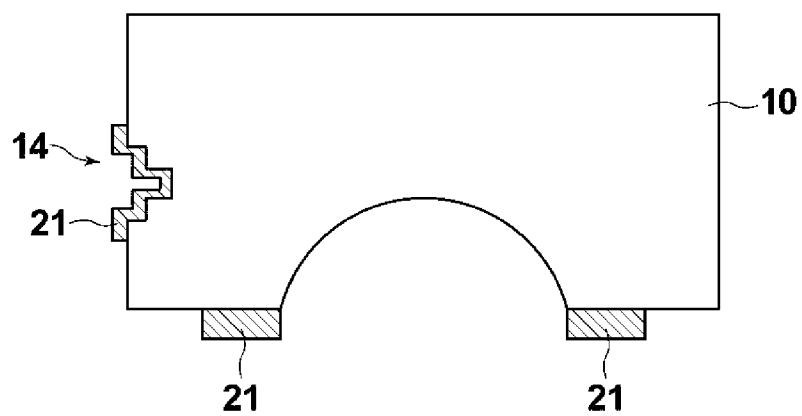
[図2]



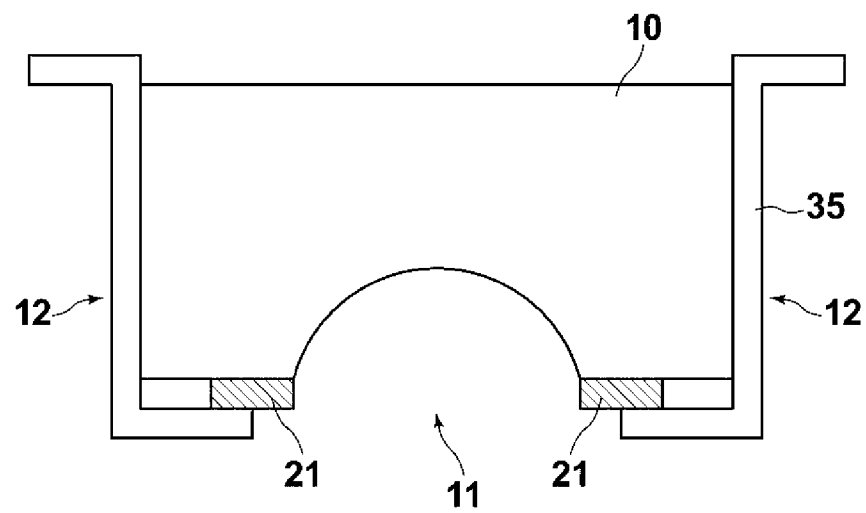
[図3]



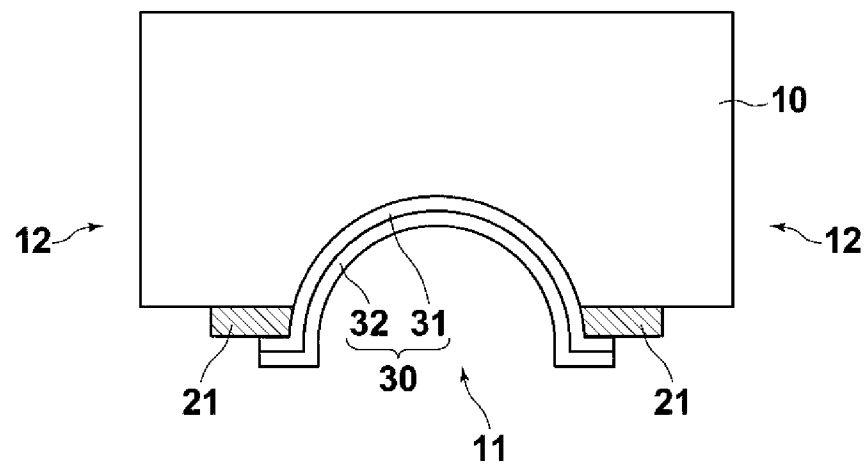
[図4]



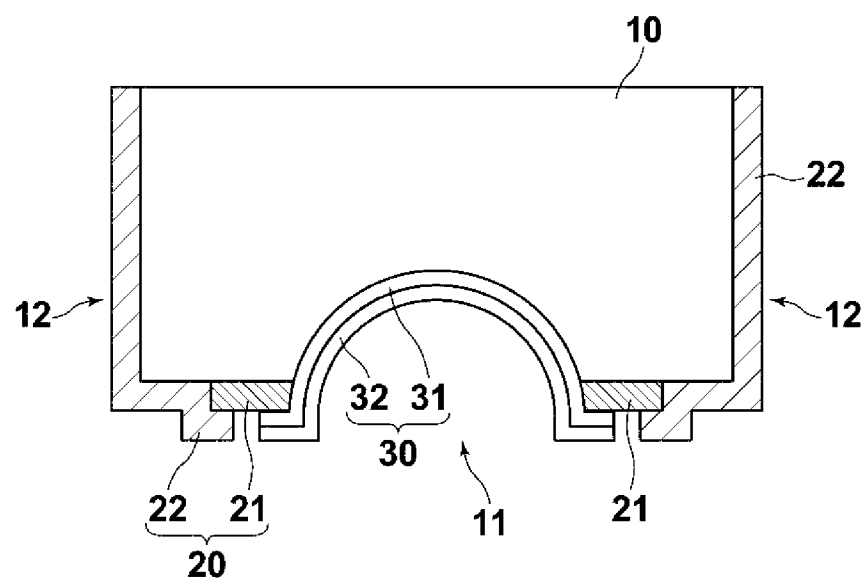
[図5]



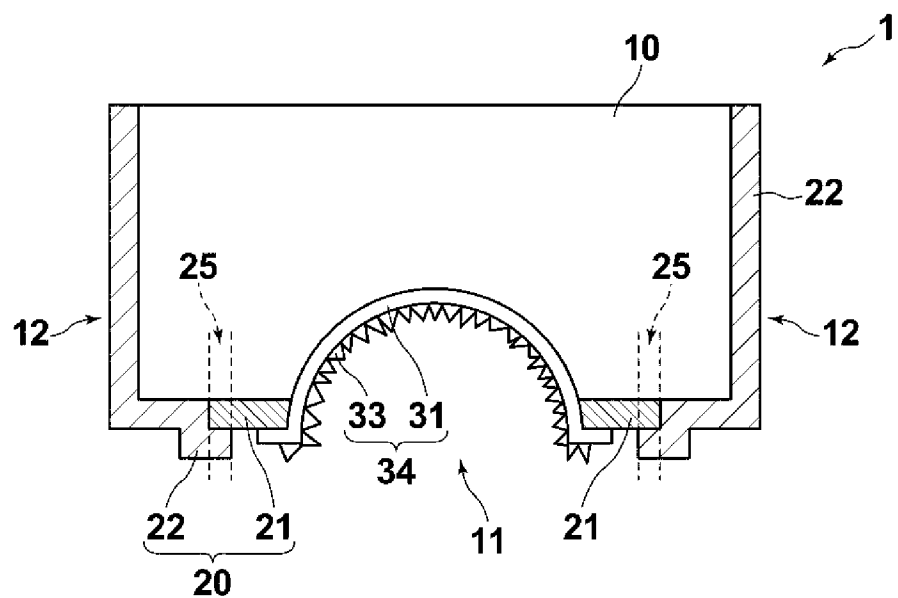
[図6]



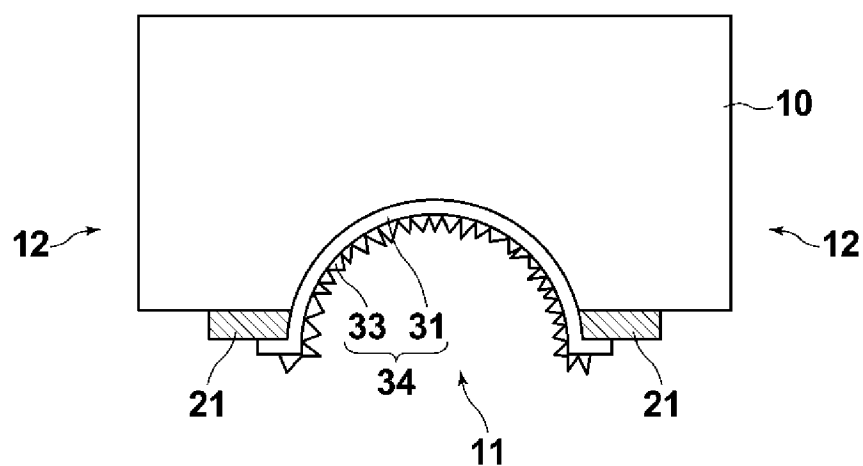
[図7]



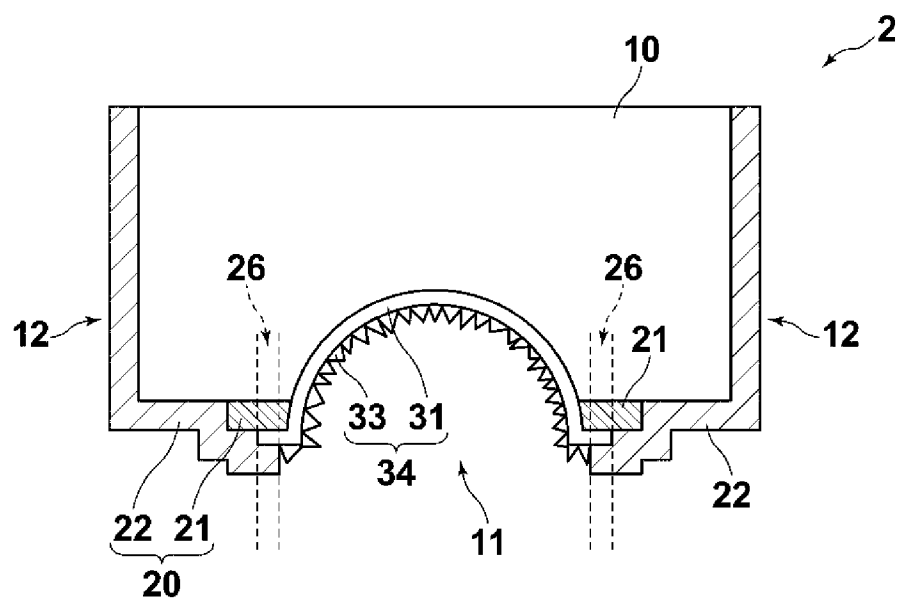
[図8]



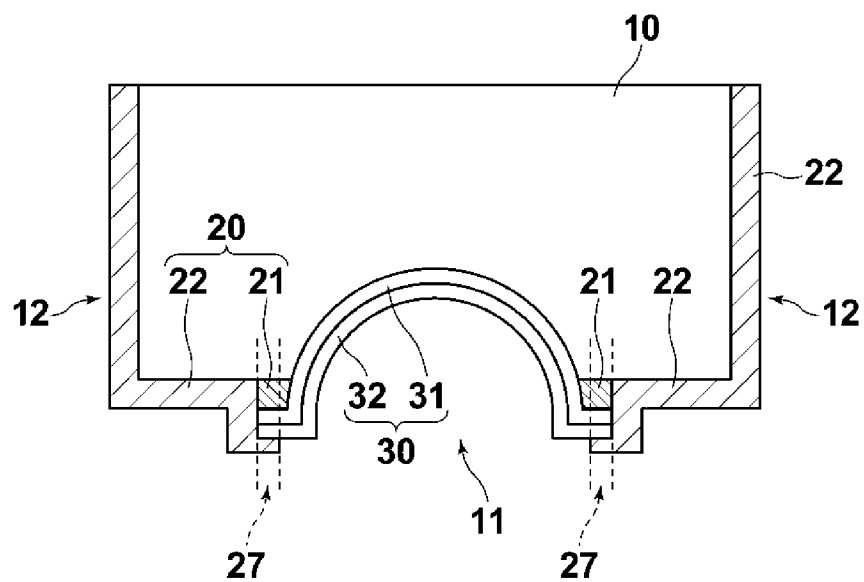
[図9]



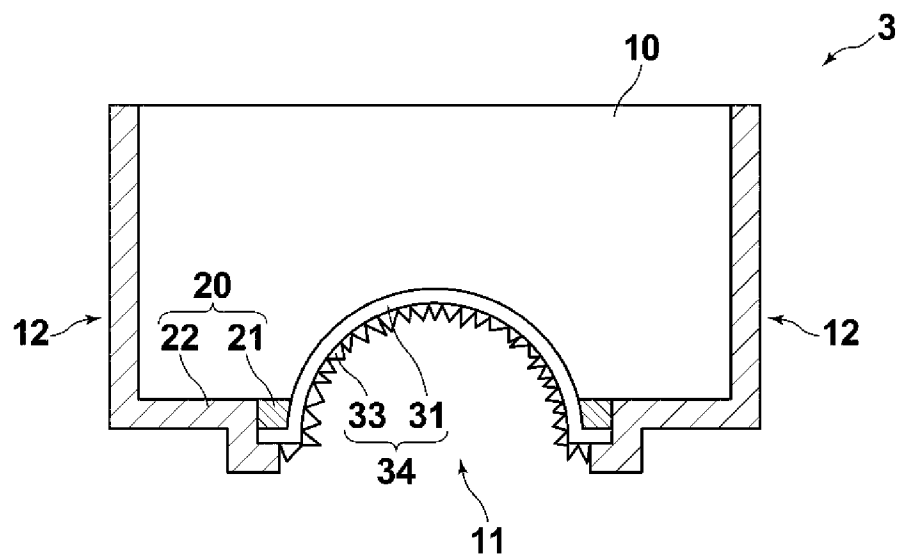
[図10]



[図11]



[図12]





# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/000812

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B1/11(2006.01)i, C03C17/32(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, G02B5/00(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)

G02B1/11, C03C17/32, C03C17/34, C23C14/08, G02B5/00

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 | 1996-2014 |
| Kokai Jitsuyo Shinan Koho | 1971-2014 | Toroku Jitsuyo Shinan Koho | 1994-2014 |

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 2012-73590 A (Canon Inc.),<br>12 April 2012 (12.04.2012),<br>claims; paragraphs [0035], [0068]; fig. 3<br>& US 2012/0050871 A1 & EP 2423713 A1<br>& CN 102385075 A | 1-13                  |
| Y         | JP 11-64607 A (Asahi Optical Co., Ltd.),<br>05 March 1999 (05.03.1999),<br>claims; paragraphs [0007], [0008], [0010] to<br>[0012]; fig. 2 to 4<br>(Family: none)      | 1-13                  |

☐ 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  
28 April, 2014 (28.04.14)

Date of mailing of the international search report  
13 May, 2014 (13.05.14)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B1/11(2006.01)i, C03C17/32(2006.01)i, C03C17/34(2006.01)i, C23C14/08(2006.01)i, G02B5/00(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（I P C））

Int.Cl. G02B1/11, C03C17/32, C03C17/34, C23C14/08, G02B5/00

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   | 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 |
| 日本国公開実用新案公報 | 1 9 7 1 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国実用新案登録公報 | 1 9 9 6 - 2 0 1 4 年 |
| 日本国登録実用新案公報 | 1 9 9 4 - 2 0 1 4 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<br>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<br>請求項の番号 |
|-----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------|
| Y               | JP 2012-73590 A (キヤノン株式会社) 2012.04.12, 特許請求の範囲、段落[0035][0068]、図3 & US 2012/0050871 A1 & EP 2423713 A1 & CN 102385075 A | 1 - 1 3        |
| Y               | JP 11-64607 A (旭光学工業株式会社) 1999.03.05, 特許請求の範囲、段落[0007][0008][0010] ~ [0012]、図2 ~ 4 (ファミリーなし)                           | 1 - 1 3        |

☐ 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

2 8 . 0 4 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 3 . 0 5 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）  
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）

藤岡 善行

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

20

9225