

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6207199号
(P6207199)

(45) 発行日 平成29年10月4日(2017.10.4)

(24) 登録日 平成29年9月15日(2017.9.15)

(51) Int.Cl. F 1
G 0 2 B 1/118 (2015.01) G 0 2 B 1/118

請求項の数 7 (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2013-70537 (P2013-70537)	(73) 特許権者	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成25年3月28日(2013.3.28)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2013-228728 (P2013-228728A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成25年11月7日(2013.11.7)	(72) 発明者	志岐 美佳 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内
審査請求日	平成28年3月23日(2016.3.23)	(72) 発明者	中山 寛晴 東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤ ノン株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願2012-77502 (P2012-77502)		
(32) 優先日	平成24年3月29日(2012.3.29)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学用部材およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材表面に反射防止膜が形成された光学用部材であって、前記反射防止膜の最表層が酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造を有する結晶層であり、かつ前記結晶層の一部あるいは全部がカルボン酸化合物を含有し、前記カルボン酸化合物は、前記酸化アルミニウムとの間でカルボン酸塩の状態、カルボン酸化合物のカルボキシル基同士が共役した状態、およびカルボン酸化合物が他と結合していないカルボン酸化合物単独状態であることを特徴とする光学用部材。

【請求項2】

前記カルボン酸化合物が1分子あたりカルボキシル基を2つ以上有することを特徴とする請求項1に記載の光学用部材。

【請求項3】

前記カルボン酸化合物の分子内に少なくとも水酸基を1つ有することを特徴とする請求項1または2に記載の光学用部材。

【請求項4】

前記基材と前記結晶層との間に中間屈折率層を有し、前記基材の屈折率 n_b と、前記中間屈折率層の屈折率 n_i と、前記酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造を有する結晶層の屈折率 n_s が、 $n_b > n_i > n_s$ であることを特徴とする請求項1乃至3のいずれかの項に記載の光学用部材。

【請求項5】

10

20

前記結晶層は、酸化アルミニウムのナノ構造であって、酸化アルミニウム固有の屈折率より低い見かけの屈折率が厚さ方向に変化していることを特徴とする請求項 1 乃至 4 いずれかの項に記載の光学用部材。

【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 いずれか一項記載の光学用部材の製造方法であって、

- (a) 基材上に酸化アルミニウムを含む酸化アルミニウム層を形成する工程と、
 - (b) 前記酸化アルミニウム層を 60 以上 100 以下の温水と接触させて凹凸構造を有する結晶層を形成する工程と、
 - (c) 前記結晶層上に、カルボン酸化合物および溶媒を含有する塗工液を塗布する工程と、
 - (d) 前記塗工液の溶媒を除去する工程と、
- を含むことを特徴とする光学用部材の製造方法。

10

【請求項 7】

前記基材上に中間屈折率層を形成した後、前記中間屈折率層の上に酸化アルミニウムを含む酸化アルミニウム層を形成することを特徴とする請求項 6 に記載の光学用部材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光学用部材およびその製造方法に関し、特に広い波長域で良好な光学特性を実現し、かつ様々な使用環境下においても良好な光学特性の維持が可能な光学用部材およびその製造法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

可視光領域の波長以下の微細構造を用いた反射防止構造体は、適切なピッチ、高さの微細構造を形成することにより、広い波長領域ですぐれた反射防止性能を示すことが知られている。

【0003】

アルミニウムの水酸化酸化物であるペーサイトを基材上に成長させて反射防止効果を得ることも知られている。これらの方法では、真空成膜法あるいは液相法（ゾルゲル法）により成膜した酸化アルミニウム（アルミナ）の膜を水蒸気処理あるいは温水浸漬処理により、表層をペーサイト化して微細構造を形成し、反射防止膜を得ている。特に、ペーサイトの微細構造を用いて反射防止膜を形成する方法では垂直入射および斜入射による反射率が極めて低く、優れた反射防止性能が得られることが知られている（特許文献 1）。

30

【0004】

これらの手法により作製された微細構造を有する反射防止膜は、構造やサイズの制御に限界がある。そのために、より反射防止性能を高めるため、屈折率構造を最適化すると共に、硝材からの影響を抑制するための中間屈折率層を設けたり、酸化アルミニウムの層にリン酸塩化合物を含むことが知られている（特許文献 2、3、4）。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2005 - 275372 号公報

【特許文献 2】特開 2006 - 259711 号公報

【特許文献 3】特開 2008 - 203827 号公報

【特許文献 4】特開 2008 - 233880 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、生産時の品質安定性、各種環境試験による変動など、より厳しい製品性

50

能を考慮すると、さらに広い波長域で反射率が低いことが求められている。

本発明は、この様な従来の問題点を鑑みてなされたものであり、広い波長域で低い反射率を有するとともに、使用環境下においても良好な光学特性を有する光学用部材およびその製造方法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】

【0007】

本発明は、上記目的を達成するために、次のように構成した光学用部材およびその製造方法を提供するものである。

【0008】

本発明に係る光学用部材は、基材表面に反射防止膜が形成された光学用部材であって、前記反射防止膜の最表層が酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造を有する結晶層であり、かつ前記結晶層の一部あるいは全部がカルボン酸化合物を含有し、前記カルボン酸化合物は、前記酸化アルミニウムとの間でカルボン酸塩の状態、カルボン酸化合物のカルボキシル基同士が共役した状態、およびカルボン酸化合物が他と結合していないカルボン酸化合物単独状態であることを特徴とする。

10

【0009】

本発明に係る光学用部材の製造方法は、上記記載の光学用部材の製造方法であって、(a) 基材上に酸化アルミニウムを含む酸化アルミニウム層を形成する工程と、(b) 前記酸化アルミニウム層を60 以上100 以下の温水と接触させて凹凸構造を有する結晶層を形成する工程と、(c) 前記結晶層上に、カルボン酸化合物および溶媒を含有する塗工液を塗布する工程と、(d) 前記塗工液の溶媒を除去する工程と、を含むことを特徴とする。

20

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、広い波長域で低い反射率を有するとともに、使用環境下においても良好な光学特性を有する光学用部材およびその製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】本発明の光学用部材の一実施態様を示す概略図である。

30

【図2】本発明の酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造と基板との関係を説明する概略図である。

【図3】本発明の光学用部材の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【図4】本発明の光学用部材の他の実施態様を示す概略図である。

【図5】実施例5および比較例1における、ガラスA上に形成された反射防止膜の波長400から700nmの絶対反射率を示すグラフである。

【図6】実施例6および比較例4における、ガラスA上に形成された反射防止膜の波長400から700nmの絶対反射率を示すグラフである。

【図7】本発明の光学用部材の他の実施態様を示す概略図である。

40

【図8】本発明の光学用部材の他の実施態様を示す表面拡大電子顕微鏡写真である。

【発明を実施するための形態】

【0012】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

【0013】

本発明の光学用部材は、基材表面に反射防止膜が形成された光学用部材であって、前記反射防止膜の最表層が酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造を有する結晶層を有する。前記結晶層の表面は凹凸構造（突起構造）となっている。そして、前記結晶層の一部あるいは全部にカルボン酸化合物を含有することを特徴とする。酸化アルミニウムの結晶とは、酸化アルミニウムを主成分とする結晶であり、アルミニウムの酸化物または水酸化物ま

50

たはそれらの水和物を50wt%以上含む結晶のことを言う。また、酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造とは、空間と、酸化アルミニウムの結晶を50wt%以上含む構造（突起）とによる凹凸構造のことを言う。

【0014】

図1は本発明の光学用部材の一実施態様を示す概略図である。本発明の光学用部材は、基材1の表面に反射防止膜10が形成された光学用部材である。図1(a)において、本発明の光学用部材は、基材1表面に酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造を有する結晶層2が設けられている。凹凸構造は、多数の突起6（酸化アルミニウムの結晶を50wt%以上含む構造）を有する。そして凹凸構造を有する結晶層2にはカルボン酸化合物3が含まれている。反射防止膜10は結晶層2から構成されている。

10

【0015】

前記凹凸構造を有する結晶層2の一部にカルボン酸化合物を含有するとは、例えば図1(a)のように、結晶層2の表面の一部分に点在、および/または、基材1の方向の途中まで存在していることを言う。また、前記凹凸構造を有する結晶層2の全部にカルボン酸化合物を含有していてもよい。前記凹凸構造を有する結晶層2の全部にカルボン酸化合物を含有するとは、例えば図1(b)のように結晶層2の表層全面を膜上に覆っていること、あるいは、図1(c)のように基材方向に向かって基材1に到達するまで存在することを言う。

【0016】

本発明において、凹凸構造を有する結晶層2は基材1表面で発生する光の反射を抑えることができるが、さらに凹凸構造を有する結晶層2にカルボン酸化合物3が含まれることで、より広い波長域で低反射特性を得られることを特徴とする。

20

【0017】

本発明に用いられる凹凸構造を有する結晶層は、ある材料のナノ構造であって、その材料固有の屈折率より低い見かけの屈折率が膜の厚さ方向に変化している、反射防止膜である。ある材料は、酸化アルミニウムが好ましい。

【0018】

具体的には、反射防止膜が用いられる光学部品の使用波長より短い寸法を有する微細構造によって実現される。この微細構造はその内部に、外部雰囲気から閉じられた閉空間又は外部雰囲気に解放された開空間を複数有する。反射防止膜を構成している材料の屈折率（材料固有の屈折率）と、空間に占める（満たされる）空気等の媒質の屈折率とが平均化される。これにより、反射防止膜を構成している材料の屈折率（材料固有の屈折率）より、低い屈折率を有することになり、反射防止膜としての見かけの屈折率を低くすることができる。換言すれば、材料固有の屈折率とはその材料の非多孔質の薄膜又はバルクの屈折率であり、見かけの屈折率とは空間を有することにより低くなった微細構造の膜の屈折率である。

30

【0019】

そして、膜における空間の占有率又は固体部分の占有率を膜厚方向に変化させることにより、見かけの屈折率を変化させることができる。

【0020】

図7は本発明に用いられる反射防止膜の断面を模式的に示す図であり、固体部分（突起）6と空間11を有している。光の入射側から光の進行方向（矢印A）に沿って、見かけの屈折率を断続的又は連続的に増加させることが好ましい。あるいは、光の入射側から光の進行方向（矢印B）に沿って、見かけの屈折率を断続的又は連続的に減少させることが好ましい。特に外部雰囲気に接する反射防止膜の最表面は屈折率が1に近く、当該最表面から反射防止膜の膜厚方向に深くなるに従って屈折率が、反射防止膜を構成している材料固有の屈折率（例えば、1.4乃至3.0）に近づくように、徐々に屈折率が増加する光学的特性を有することが好ましい。

40

【0021】

互いに空間又は固体部分の占有率が異なる少なくとも2層の微細構造を積層したり、空

50

間又は固体部分の占有率が異なるように分布を持たせた構造であってもよい。そして、反射防止膜の最表面側においては空間が外部雰囲気と連通することにより、平滑ではない微細な凹凸構造を有しており、その凸部分（突起）の厚さ（ t ）は使用波長より小さく、具体的にはナノメートルオーダーのサイズである。

【0022】

このような微細な凹凸構造は、モスアイ、SWS（サブ波長構造）、スポンジ状、花卉状、織物状、棘状、髭状などと表現される（図7、図8、特開平09-202649、特開2005-275372、特開2006-259711参照）。図8は、本発明の光学用部材の一実施態様を示す表面拡大電子顕微鏡写真である。

【0023】

固体部分に用いられる材料としては、酸化ケイ素、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、フッ化マグネシウムなどの金属フッ化物、金属フッ化酸化物、金属水酸化物などの金属化合物であってもよい。これらを含むものであってもよい。また、金属元素は1種類に限らず、2元素又は3元素とよばれる多元素系の金属化合物であってもよい。更には、これら固体材料は、リン、ホウ素などを含むものであってもよい。

【0024】

固体部分の結晶構造は特に限定されるものではなく、非晶質、微結晶、多結晶、単結晶、あるいは非晶質中にそれらの結晶が混在したものであってもよい。

【0025】

反射防止膜の製造方法としては、具体的には、真空蒸着、スパッタリング、CVDなどに代表される気相法、又はゾルゲル法、塗布法、スプレー法などの液相法により形成された固体膜に、熱処理、温水処理などの表面処理を施して、表面に微細な凹凸構造（突起）を形成する。

【0026】

例えば、ゾルゲル法により基体の表面上に形成された、非晶質の酸化アルミニウムの膜を温水あるいは水蒸気と接触させることにより、ベーマイトとも呼ばれる酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムあるいはそれらの水和物のからなる板状の結晶を成長させると、花卉状の微細な凹凸構造（突起）を得ることができる。

【0027】

また、このような微細な凹凸構造（突起）の反射防止膜と基体との間に、別の中間層を形成することもできる。このような中間層としては、反射防止膜の見かけの屈折率と基体の屈折率の中間の屈折率を有する固体膜が好ましく用いられる。具体的には、反射防止膜の材料として列挙した金属化合物のような無機物、或いは、ポリイミドに代表される樹脂のような有機物であり得る。

【0028】

凹凸構造を有する結晶層2を構成する酸化アルミニウムの結晶は、アルミニウムの酸化物または水酸化物またはそれらの水和物により形成される。特に好ましい結晶としてはベーマイトである。また、これらの結晶を配することで、その端部が微細な突起を形成するので、その突起の高さを大きくし、その間隔を狭めるために、結晶は選択的に基材の表面に対して特定の角度で配置される。

【0029】

図2は、本発明の酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造と基板との関係を説明する概略図である。基材の表面が平板、フィルムないしシートなどの平面の場合、図2(a)で示すように、突起6は、基材の表面に対して突起6の傾斜方向7と基材表面8との間の角度1の平均角度が、 45° 以上 90° 以下、好ましくは 60° 以上 90° 以下となるように配置されることが望ましい。

【0030】

また、基材の表面が二次元あるいは三次元の曲面を有する場合、図2(b)で示すように、突起6は基材の表面に対して、突起6の傾斜方向7と基材表面の接線9との間の角度

10

20

30

40

50

2の平均角度が、45°以上90°以下、好ましくは60°以上90°以下となるように配置されることが望ましい。なお、上記の角度 1および 2の値は、突起の傾きにより90°をこえる場合があるが、この場合90°以下となるように測定された値とする。

【0031】

前記凹凸構造を有する結晶層2の層厚は、好ましくは20nm以上1000nm以下であり、より好ましくは50nm以上1000nm以下である。凹凸構造を有する結晶層2の層厚が20nm以上1000nm以下では、凹凸構造による反射防止性能が効果的であり、また突起の機械的強度が損なわれる恐れが無くなり、凹凸構造の製造コストも有利になる。また、層厚が50nm以上1000nm以下とすることにより、反射防止性能をさらに高めることとなり、より好ましい。

10

【0032】

また、凹凸構造の面密度も重要であり、これに対応する中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さ R_a' 値が5nm以上、より好ましくは10nm以上、さらに好ましくは15nm以上100nm以下である。また表面積比 S_r が1.1以上、より好ましくは1.15以上、さらに好ましくは1.2以上3.5以下である。

【0033】

得られた突起組織の評価方法の一つとして、走査型プローブ顕微鏡による微細突起組織表面の観察があり、該観察により該膜の中心線平均粗さ R_a を面拡張した平均面粗さ R_a' 値と表面積比 S_r が求められる。すなわち、平均面粗さ R_a' 値(nm)は、JIS B0601で定義されている中心線平均粗さ R_a を、測定面に対し適用し三次元に拡張したもので、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」と表現し、次の式(1)で与えられる。

20

【0034】

【数1】

$$R_a' = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y) - Z_0| dx dy \quad (1)$$

【0035】

R_a' ：平均面粗さ値(nm)、

S_0 ：測定面が理想的にフラットであるとした時の面積、 $|X_R - X_L| \times |Y_T - Y_B|$ 、

30

$F(X, Y)$ ：測定点(X, Y)における高さ、XはX座標、YはY座標、

$X_L \sim X_R$ ：測定面のX座標の範囲、

$Y_B \sim Y_T$ ：測定面のY座標の範囲、

Z_0 ：測定面内の平均の高さ。

【0036】

また、表面積比 S_r は、 $S_r = S / S_0$ [S_0 ：測定面が理想的にフラットであるときの面積。S：実際の測定面の表面積。]で求められる。なお、実際の測定面の表面積は次のようにして求める。まず、最も近接した3つのデータ点(A, B, C)より成る微小三角形に分割し、次いで各微小三角形の面積 S を、ベクトル積を用いて求める。 $S(ABC) = [s(s - AB)(s - BC)(s - AC)]^{0.5}$ [但し、AB、BCおよびACは各辺の長さで、 $s = 0.5(AB + BC + AC)$]となり、この S の総和が求める表面積 S になる。凹凸構造の面密度が R_a' が5nm以上で、 S_r が1.1以上になると、凹凸構造による反射防止を発現することができる。また、 R_a' が10nm以上で、 S_r が1.15以上であると、その反射防止効果は前者に比べ高いものとなる。そして R_a' が15nm以上で、 S_r が1.2以上になると実際の使用に耐えうる性能となる。しかし R_a' が100nm以上で、 S_r が3.5以上になると反射防止効果よりも凹凸構造による散乱の効果が勝り十分な反射防止性能を得ることが出来ない。

40

【0037】

本発明におけるカルボン酸化合物3は、凹凸構造を有する結晶層2を構成する酸化アル

50

ミニウムとの結合性が高く、あるいは、カルボン酸化合物のカルボキシル基同士が共役をした状態で存在できることから好ましい。カルボン酸化合物は、凹凸構造を有する結晶層2を構成する酸化アルミニウムとの間でカルボン酸塩の状態として、および/または、カルボン酸化合物同士で分子間結合化合物として、および/または、カルボン酸化合物が他と結合していないカルボン酸化合物単独状態として存在できる。

【0038】

カルボン酸化合物3は、凹凸構造を有する結晶層2中に前述の状態が存在することにより、凹凸構造を有する結晶層2にわずかな電子状態の変化を引き起こす。これが凹凸構造を有する結晶層2の屈折率構造をわずかに変化させると予測される。その結果として、凹凸構造を有する結晶層2のみの場合と比較して、広い波長域で反射率を下げる効果を引き起こしていると考えられる。

10

【0039】

また、凹凸構造を有する結晶層2は、アルミニウムの酸化物または水酸化物またはそれらの水和物を主成分とする結晶から形成されている。そのため、カルボン酸が、アルミニウムに結合する水酸基や水和物に作用し、イオン結合や配位結合のような準安定状態を形成すると考えられる。つまり、凹凸構造を有する結晶層2の一部あるいは全部とカルボン酸化合物3の一部あるいは全部の間でカルボン酸塩を形成し、凹凸構造を有する結晶層2の化学的安定性が高まると考えられる。これは、酸化アルミニウムの表層をベーマイト化して形成した凹凸構造に、コンタミ成分が吸着しづらくなるためであると考えられる。これにより、微細構造体の一部が変質、あるいは別種の化合物がつくことによる経時的な屈折率の変化を抑制するというさらなる効果を発現する。

20

【0040】

また、例えば環境の変化で生じる酸化アルミニウムの不安定化に対し、凹凸構造を有する結晶層2の一部あるいは全部に未結合で存在するカルボン酸化合物が含有されることにより、後からカルボン酸塩を形成して準安定化することによっても同様の効果が期待される。

【0041】

カルボン酸化合物としては、一価から多価の鎖状飽和または不飽和炭化水素カルボン酸化合物、一価から多価の環状の飽和または不飽和炭化水素カルボン酸化合物、あるいは一価から多価の芳香族系のカルボン酸化合物が挙げられる。

30

【0042】

例としては、酢酸、シュウ酸、蟻酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ポリアクリル酸、meso-2,3-ジメルカプトこはく酸、meso-ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸、テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、テトラフルオロこはく酸、フマル酸、安息香酸、サリチル酸等があげられる。この中でも水、あるいは水に混合可能な溶媒に溶解可能なものが望ましい。

【0043】

中でも、1分子あたり2つ以上のカルボン酸を有するカルボン酸化合物が望ましく、その効果としては、以下の3つが考えられる。凹凸構造を有する結晶層2の主成分であるアルミニウムの酸化物または水酸化物またはそれらの水和物との作製時の反応確率を高める。カルボン酸同士の分子内水素結合により、分子の見かけのサイズが大きくなって、電子状態の変化をより大きくし、反射率を決定する屈折率構造を変化させることができる。凹凸構造を有する結晶層2にカルボン酸化合物を設ける際に、凹凸構造を有する結晶層2の主成分である酸化アルミニウムとの親和性が高くなる。

40

【0044】

また、カルボン酸化合物の分子内に少なくとも水酸基を1つ有することが好ましい。少なくとも水酸基を1つ以上有するカルボン酸化合物の例としては、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、乳酸、グルコン酸などがある。その効果としては、前記1分子あたり2つ以上の

50

カルボン酸を有する化合物であげた点について、水酸基がさらに効果的に働くためと考えられる。

【0045】

これらカルボン酸化合物は、作製時の反射率形状および各種環境下での光学特性の変動を勘案し、2種以上のものを用いてもよい。

【0046】

次に、本発明の光学用部材の製造方法について詳細を説明する。

【0047】

本発明に係る光学用部材の製造方法は、基材表面に反射防止膜が形成された光学用部材の製造方法であって、以下の4工程を含むことを特徴としている。

【0048】

- (a) 基材上に酸化アルミニウムを含む酸化アルミニウム層を形成する工程、
- (b) 前記酸化アルミニウム層を60以上100以下の温水あるいは水蒸気に接触させて凹凸構造を有する結晶層を形成する工程、
- (c) 前記結晶層上に、カルボン酸化合物および溶媒を含有する塗工液を塗布する工程、
- (d) 前記塗工液の溶媒を除去する工程。

【0049】

酸化アルミニウムを含む酸化アルミニウム層は、酸化アルミニウムを50wt%以上含む酸化アルミニウムを主成分とする酸化アルミニウム層が好ましい。

【0050】

図3は、本発明の光学用部材の製造方法の一実施態様を示す工程図である。

【0051】

酸化アルミニウムの結晶とは、酸化アルミニウムを含む膜を温水あるいは水蒸気に接触させることより、酸化アルミニウム膜の表層が解膠作用等を受け、膜の表層に析出、成長する結晶のことを言い、その形態は微細な凹凸構造となる。凹凸構造からなる結晶層2には大小様々な結晶がランダムに配置され、その上端部が突起を形成する。そのため突起の高さや大きさ、角度、突起同士の間隔を変えるためには結晶の析出、成長を制御する必要がある。

【0052】

図3(a)は、基材上に酸化アルミニウムを含む酸化アルミニウム層を形成する工程(a)を示す。本発明における酸化アルミニウムによる結晶が形成された微細凹凸構造からなる結晶層の元となる酸化アルミニウム層5が基材1上に設けられた状態を示す。

【0053】

酸化アルミニウム層5はゾル-ゲル法などの酸化アルミニウムを含有する塗布液を、スピコート法、ディップコート法、スプレーコート法などを用いて塗工する。あるいは、スパッタ法、蒸着法により成膜してもよい。特に、大面積や、非平面状の基材に均一な反射防止層を形成できる点で、酸化アルミニウムを含むゾル-ゲルコーティング液を塗布する方法が好ましい。上記塗工方法で成膜した場合には、熱風循環オープン、マッフル炉、IH炉中で加熱する方法、IRランプで加熱する方法にて適宜乾燥させてもよい。

【0054】

また、酸化アルミニウムを含む膜に異種成分として TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 MgO などの酸化物を添加して酸化アルミニウム層としてもよい。これらの方法により、後述の結晶を形成する工程により、凹凸構造が異なる膜を形成することができ、屈折率を制御できる。

【0055】

図3(b)は、前記酸化アルミニウム層を温水あるいは水蒸気に接触させて凹凸構造を有する結晶層を形成する工程(b)を示す。前記酸化アルミニウム膜の表面を温水に接触させることにより、酸化アルミニウムの結晶を形成する。温水は、60以上100以下の範囲とし、温水中に5分乃至24時間接触させた後、乾燥させる。

10

20

30

40

50

【0056】

このような酸化アルミニウムの結晶を設ける方法では、凹凸構造を有する結晶層2の下部に不定形の酸化アルミニウム層が残存することがある。

【0057】

酸化アルミニウムを含むアモルファス膜を温水あるいは水蒸気と接触させ、表面に酸化アルミニウムの結晶を含む凸凹構造を有する板状結晶層を形成する方法は、例えば、特開2006-259711号公報、特開2005-275372号公報等に記載されている方法を用いることができる。

【0058】

図3(c)は、前記結晶層上に、カルボン酸化合物および溶媒を含有する塗工液を塗布する工程(c)および前記塗工液の溶媒を除去する工程(d)を示す。本発明におけるカルボン酸化合物3が凹凸構造を有する結晶層2上の一部に設けられた状態を示す。

10

【0059】

カルボン酸化合物を含有する塗工液は、前述のカルボン酸化合物を溶媒に0.001から10重量%、あるいは、0.1mMから10M溶解することで作製する。これらの溶解量については、実現したい反射率、あるいは、各種環境下での変動を考慮して決定する。多すぎれば、反射防止膜としての機能を果たせず、少なすぎると、高温高湿環境下での変動を抑制することができない。

【0060】

凹凸構造を有する結晶層2を構成するアルミニウムの酸化物または水酸化物またはそれらの水和物との親和性の観点から、溶媒としては水が望ましい。しかし、親水性の高い溶媒、アルコール、ジオール、グリコール系溶媒、あるいは、エーテル系であってもよく、これらを塗工性、後述の溶媒除去の容易さ等を勘案し、適宜混合して用いてもよい。

20

【0061】

凹凸構造を有する結晶層2上に、カルボン酸を含有する塗工液をスピンコート法、ディップコート法、スプレーコート法などを用いて塗工する。その後、塗工液に含まれる溶媒を除去する。除去する方法としては、熱風循環オープン、マッフル炉、IH炉中で加熱する方法、IRランプで加熱する方法などがあげられる。

【0062】

本発明の光学用部材は、基材1と酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造を有する結晶層2の間に中間屈折率層4を設けることができる。中間屈折率層4により、基材1と凹凸構造を有する結晶層2との屈折率差を調整することができる。

30

【0063】

また、本発明の製造方法は、酸化アルミニウム層を形成する前に、中間屈折率層を形成する工程を設けることができる。

【0064】

図4は、基材1と酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造を有する結晶層2の間に中間屈折率層4を設けた光学用部材の例である。基材1上の反射防止膜10は、中間屈折率層4と結晶層2とから構成されている。

【0065】

前記基材と前記結晶層との間に中間屈折率層を有する光学用部材では、前記基材の屈折率 n_b と、前記中間屈折率層の屈折率 n_i と、前記酸化アルミニウムの結晶を含む凹凸構造を有する結晶層の屈折率 n_s が、 $n_b > n_i > n_s$ であることが好ましい。

40

【0066】

中間屈折率層4は無機材料もしくは有機材料からなる透明膜であることが好ましい。

【0067】

無機材料の例としては、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Ta_2O_5 などの金属酸化物が挙げられる。無機材料からなる中間屈折率層4を形成する方法は蒸着やスパッタなどの真空製膜法、金属酸化物前駆体ゾルの塗布によるゾル-ゲル法などが挙げられる。

50

【 0 0 6 8 】

有機材料の例としては、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、オキセタン樹脂、マレイミド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、レゾール樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアリレート、ポリエーテル、ポリウレア、ポリウレタン、ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリケトン、ポリスルホン、ポリフェニレン、ポリキシリレン、ポリシクロオレフィンなどのポリマーが挙げられる。

【 0 0 6 9 】

有機材料からなる中間屈折率層 4 を形成する方法は、主にその溶液を塗布により形成するウェットコート法などが挙げられる。

【 0 0 7 0 】

また、中間屈折率層をウェット工程で作製する場合、適宜乾燥工程を入れてもよい。

【 0 0 7 1 】

本発明に用いられる基材は、ガラス、プラスチック基材、ガラスミラー、プラスチックミラー等が挙げられる。

【 0 0 7 2 】

ガラスの具体例として、アルカリ含有ガラス、無アルカリガラス、アルミナケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウム系ガラス、ランタン系ガラスを挙げることができる。

【 0 0 7 3 】

プラスチック基材の代表的なものとしては、ポリエステル、トリアセチルセルロース、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂のフィルムや成形品；不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、架橋型ポリウレタン、架橋型のアクリル樹脂、架橋型の飽和ポリエステル樹脂など各種の熱硬化性樹脂から得られる架橋フィルムや架橋した成形品等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

その形状は、最終的に使用目的に応じた形状にされ得るものであれば良く、平板、フィルムないしシートなどが用いられ、二次元あるいは三次元の曲面を有するものであっても良い。

【 実施例 】

【 0 0 7 5 】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

【 0 0 7 6 】

各実施例、比較例で得られた、表面に微細な突起を有する光学膜について、下記の方法で評価を行った。

【 0 0 7 7 】

(1) 基材の洗浄

片面を研磨した大きさ約 30 mm、厚さ約 2 mm の各種ガラス基材をアルカリ洗剤および IPA で超音波洗浄した後、オープン中で乾燥した。

【 0 0 7 8 】

(2) 酸化アルミニウム前駆体ゾル液の作製

14.8 g のアルミニウム - s e c - ブトキシド (A S B D、川研ファインケミカル製) と、アルミニウム - s e c - ブトキシドに対して 0.5 モル当量の 3 - メチルアセチルアセトン (A C M A C) と、2 - エチルブタノールとを均一になるまで混合攪拌した。0.01 M 希塩酸をアルミニウム - s e c - ブトキシドに対して 1.5 モル当量、2 - エチルブタノール / 1 - エトキシ - 2 - プロパノールの混合溶媒に溶解してから、前記アルミニウム - s e c - ブトキシドの溶液にゆっくり加え、暫く攪拌した。最終的に液全量に対するアルミニウム - s e c - ブトキシドの重量 % が 18.7 %、2 - エチルブタノールと 1 - エトキシ - 2 - プロパノールの溶媒混合比が 7 / 3 になるよう、溶媒量を調整した。

10

20

30

40

50

この溶液を酸化アルミニウム層を形成するための前駆体ゾル液とした。

【0079】

(3) ポリイミドの合成

合計で1.77gの4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、1.01gの4,4'-メチレンビス(アミノシクロヘキサン)および0.62gの1,3-ビス(アミノプロピル)テトラメチルジシロキサンを27.7mlのN,N-ジメチルアセトアミド(以下、DMAcと略す)に溶解した。このジアミン溶液を水冷しながら3.53gの4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物を加えた。この溶液を15時間室温で攪拌し、重合反応を行った。さらに、DMAcで希釈して8重量%になるように調整した後、7.4gのピリジンと3.8gの無水酢酸を加え、室温で1時間攪拌した。さらに、オイルバスで70℃に加熱しながら4時間攪拌した。重合溶液をメタノール中に再沈殿しポリマーを取り出した後、メタノール中で数回洗浄した。100℃で真空乾燥後、5.9gの淡黄色粉末状のポリイミドを得た。¹H-NMRスペクトルからカルボキシル基残量を測定し、イミド化率99%であることを確認した。

10

【0080】

(4) 中間屈折率層のためのポリイミド溶液の作製

上記方法で合成したポリイミド粉末2.0gを98gのシクロペンタノン/シクロヘキサノンの混合溶媒に加え、室温で攪拌し完全に溶解した。この溶液に、0.04gのイソシアン酸(3-トリエトキシシリル)プロピルを加え、室温で2時間攪拌した。さらにこの中にイオン交換水を0.2g加えて1時間攪拌することでポリイミド溶液を調製した。

20

【0081】

(5) カルボン酸化合物水溶液の作製

カルボン酸化合物を表1に記載の濃度になるよう、イオン交換水を用いてカルボン酸水溶液を調整した。

【0082】

(6) 絶対反射率の測定

絶対反射率測定装置(USPM-RU、オリンパス製)を用い、波長400nmから700nmの範囲の光の入射角0°時の反射率の測定を行った。波長400nmから700nmの反射率の平均値を平均反射率とした。

30

【0083】

(7) 膜厚および屈折率の測定

分光エリプソメータ(VASE、ジェー・イー・ウーラム・ジャパン製)を用い、波長380nmから800nmまで測定した。

【0084】

(8) 基板の表面観察

基板表面をPd/Pt処理を行い、FE-SEM(S-4800、日立ハイテク製)を用いて加速電圧2kVで表面観察を行った。

【0085】

(9) 高温高湿加速試験

耐久試験の一例として、小型環境試験機(SH-241、エスペック製)を用い、温度70℃、湿度90%の環境下に12時間放置することで高温高湿加速試験を行った。

40

【0086】

(10) フーリエ変換型赤外分光測定

本発明における、凹凸構造を有する結晶層2の一部あるいは全部にカルボン酸化合物を含有していることの確認方法の一例について説明する。

【0087】

Siウエハ基板上に、凹凸構造を有する結晶層2を作製し、その後、カルボン酸化合物を含有させるための処理を行った。その基板をフーリエ変換型赤外分光(米国バリアン社FTS7000e)(以下FT-IRと記載)を用い、波数450から4000cm⁻¹

50

まで測定した。これにより、カルボン酸由来のピークの確認を行った。

【0088】

またFT-IRによる確認については、基板表面を鋭利な刃物で削り落して測定してもよく、KBrを用いた錠剤法により測定してもよい。

【0089】

(実施例1から5)

洗浄した La_2O_5 を主成分とする $n_d = 1.83$ 、 $d = 42$ のガラスAの研磨面上にポリイミド溶液1を適量滴下し、3000から4000rpmでスピンコートを行った。この基板を200で60分間乾燥し、中間屈折率層4が形成された基板を得た。

【0090】

得られた中間屈折率層4の膜厚および屈折率を分光エリプソメータにより測定した結果、膜厚48nm、屈折率 $n = 1.62$ であった。

【0091】

中間屈折率層4の面上に酸化アルミニウム前駆体ゾルを適量滴下し、4000rpmで20秒スピンコートを行った後、200の熱風循環オープンで120分間焼成し、非晶性酸化アルミニウム膜を被膜した。

【0092】

得られた、非晶性酸化アルミニウム膜の膜厚および屈折率をエリプソメトリーにより測定した結果、膜厚150nm、 $n = 1.50$ であった。

【0093】

次に、75の温水中に20分間浸漬したのち、60で15分間乾燥させた。

【0094】

ここで、ガラスA上の反射防止膜の絶対反射率を測定した。

【0095】

また、作製したサンプルの一部を抜き取り、得られた膜表面のFE-SEM観察を行ったところ、酸化アルミニウムを主成分とする結晶がランダム状にかつ複雑に入り組んだ凹凸構造が観測された。

【0096】

得られた凹凸構造を有する結晶層2がついた面上に、表1に示すカルボン酸化合物水溶液1から5を60ml滴下し、3000rpmで20秒スピンコートを行った後、100の熱風循環オープンで30分間焼成させた。

【0097】

ガラスA上の反射防止膜の絶対反射率を測定した。波長400から700nmの絶対反射率が0.1%以下の反射防止膜付きガラス基板を得た。また、凹凸構造を有する結晶層2作製工程後での反射率、およびカルボン酸化合物水溶液のスピンコートおよび焼成工程後での反射率を比較してみると、表2に示すように、波長400から700nmの範囲、特に短波長側で顕著に、反射率が低下することが分かった。表2では、省略のため、凹凸構造を有する結晶層2の作製工程後に測定した反射率と、カルボン酸化合物水溶液のスピンコートおよび焼成工程後に測定した反射率の差を、カルボン酸化合物工程前後の反射率変化量と標記した。

【0098】

図5(a)は、実施例5における、ガラスA上に形成された反射防止の波長400から700nmの絶対反射率を示すグラフである。幅細点線表示が、温水浸漬乾燥後であってカルボン酸化合物工程前、実線表示がカルボン酸化合物工程後である。

【0099】

さらに、ガラスA上の光学膜の高温高湿加速試験を行った。その結果を表3に示す。波長400、550、700nmにおける反射率の変化量を確認したところ、その変化量はわずかであることが分かった。また、実施例5の高温高湿加速試験後の反射率の実測データを、図5(a)の幅広点線表示に示す。

【0100】

10

20

30

40

50

(比較例 1 から 3)

比較例 1 は凹凸構造を有する結晶層 2 上にカルボン酸化合物水溶液を塗工・焼成しないで、比較例 2 , 3 はカルボン酸化合物水溶液 1 から 5 の代わりに、表 1 に示す材料を用いた以外は、実施例 1 から 5 と同様の操作を行った。

【 0 1 0 1 】

表 1 に示す比較例の材料による工程を経る前後での反射率を比較してみると、表 2 に示すように、波長 4 0 0 から 7 0 0 n m の範囲において、ほとんど変化がないことがわかった。

【 0 1 0 2 】

さらに、実施例 1 から 5 同様に高温高湿加速試験を行い、波長 4 0 0 、 5 5 0 、 7 0 0 n m における反射率の変化量を確認した。その結果を表 3 に示す。反射率の変化量が大きく反射防止としての機能が不十分であることが分かった。

【 0 1 0 3 】

比較例 1 の反射率の実測データを図 5 (b) に示す。実線表示が温水浸漬乾燥後であって高温高湿加速試験前、幅広点線表示が高温高湿加速試験後である。

【 0 1 0 4 】

【表 1】

カルボン酸水溶液	カルボン酸化合物	メーカー	濃度
カルボン酸水溶液1	meso-ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸	東京化成工業(株)	0.075wt%
カルボン酸水溶液2	テトラヒドロフラン-2,3,4,5-テトラカルボン酸	東京化成工業(株)	0.075wt%
カルボン酸水溶液3	1,2,3,4,-シクロペンタンテトラカルボン酸	東京化成工業(株)	0.075wt%
カルボン酸水溶液4	フタル酸	東京化成工業(株)	0.075wt%
カルボン酸水溶液5	クエン酸	キシダ化学(株)	0.1wt%
比較例2	0.01M塩酸	キシダ化学(株)	1mM
比較例3	尿素	キシダ化学(株)	0.1wt%

【 0 1 0 5 】

【表 2】

	400~700nm 平均反射率	カルボン酸化合物工程前後の反射率変化量 (+ ; 反射率上昇、- ; 反射率低下)		
		400nm	550nm	700nm
実施例 1	0.040	-0.104	+0.003	-0.134
実施例 2	0.033	-0.172	-0.01	-0.026
実施例 3	0.035	-0.124	+0.005	-0.01
実施例 4	0.056	-0.152	+0.003	+0.006
実施例 5	0.038	-0.172	±0	-0.006
実施例 6	0.909	-0.010	-0.063	-0.042
比較例 1	0.066	—	—	—
比較例 2	0.060	-0.071	-0.011	+0.041
比較例 3	0.065	-0.072	+0.018	+0.003
比較例 4	1.225	+0.365	+0.385	-0.418

10

20

【 0 1 0 6 】

【表 3】

	400~700nm 平均反射率	高温高湿加速試験前後の反射率変化量 (+ ; 反射率上昇、- ; 反射率低下)		
		400nm	550nm	700nm
実施例 1	0.065	-0.033	+0.069	-0.084
実施例 2	0.080	-0.018	+0.101	-0.061
実施例 3	0.094	+0.101	+0.098	-0.056
実施例 4	0.088	+0.034	+0.1	-0.067
実施例 5	0.072	+0.067	+0.072	-0.072
実施例 6	0.613	-0.076	-0.301	-0.496
比較例 1	0.096	-0.383	+0.167	-0.097
比較例 2	0.162	-0.507	+0.192	-0.014

10

20

【0107】

(実施例 6)

カルボン酸化合物水溶液 5 を用い、実施例 1 から 5 の製造工程のうち、中間屈折率層 4 の形成工程を除いた以外、同様の操作を行った。

【0108】

カルボン酸化合物水溶液 5 による工程前後での反射率を比較してみると、波長 400 から 700 nm の範囲で反射率が低下することが分かった。その結果を表 2 および図 6 (a) に示す。幅細点線表示が温水浸漬乾燥後であってカルボン酸化合物工程前、実線表示がカルボン酸化合物工程後である。

30

【0109】

さらに、高温高湿加速試験を行い、波長 400、550、700 nm における反射率の変化量を確認したところ、その変化量はわずかであることが分かった。その結果を表 3 および図 6 (a) の幅広実線表示に示す。

【0110】

また、FT - IR 測定を行った。その結果、 1380 cm^{-1} 付近を中心として 1285 から 1450 cm^{-1} にブロードなピーク、 1597 cm^{-1} 付近を中心として 1470 から 1700 cm^{-1} にブロードなピークが観察された。前者はアルミニウムイオンに結合した COO^- 逆対称伸縮振動由来、後者は $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動由来と考えられる。通常カルボン酸の $\text{C}=\text{O}$ 伸縮振動は $1725 - 1700\text{ cm}^{-1}$ 付近に観察されるが、分子間結合や水酸化アルミニウム上の水酸基にカルボン酸が弱く結合した状態が生じ、低波数側にピークシフトしたと考えられる。加えて、 1597 cm^{-1} 付近を中心とするピークは 1615 cm^{-1} 付近に現れる酸化アルミニウム中の結晶水由来と考えられる $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 変角振動を含むため、ブロードなピークになったと考えられる。

40

【0111】

(比較例 4)

カルボン酸化合物水溶液 5 の代わりに、何も塗工・焼成せずに、それ以外は実施例 6 と同様の操作を行った。

50

【0112】

さらに、高温高湿加速試験を行い、波長400、550、700nmにおける反射率の変化量を確認したところ、その変化量が大きく反射防止としての機能が不十分となることが分かった。比較例4の反射率の実測データを図6(b)に示す。実線表示が温水浸漬乾燥後であって高温高湿加速試験前、幅広点線表示が高温高湿加速試験後である。

【産業上の利用可能性】

【0113】

本発明の光学用部材は、高い反射防止性を有するので、カメラなどの撮影レンズに使用される撮像光学系、プロジェクターなどに使用される投影光学系、または双眼鏡などに使用される観察光学系に利用することができる。

10

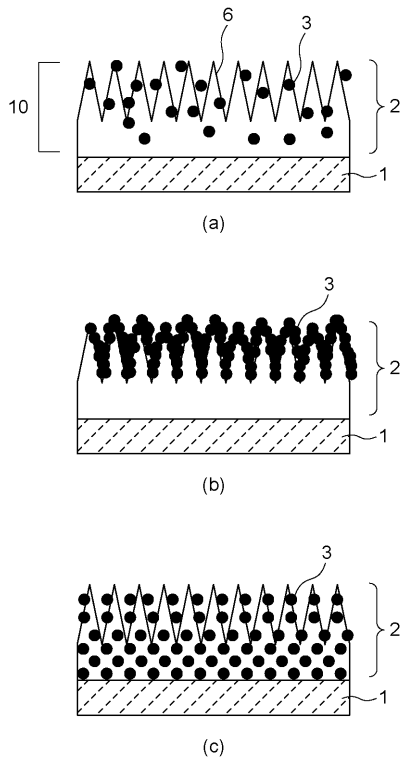
【符号の説明】

【0114】

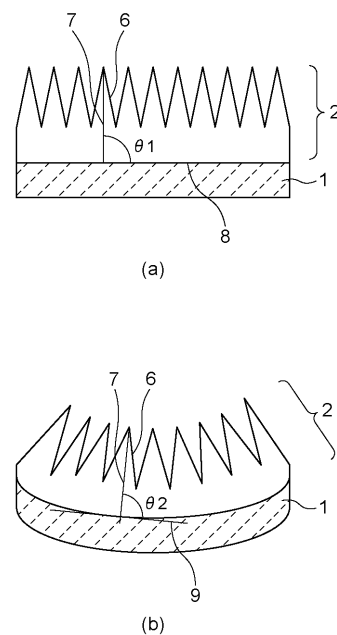
- 1 基材
- 2 凹凸構造を有する結晶層
- 3 カルボン酸化合物
- 4 中間屈折率層
- 5 酸化アルミニウム層
- 6 突起
- 7 傾斜方向
- 8 基材表面
- 9 接線
- 10 反射防止膜

20

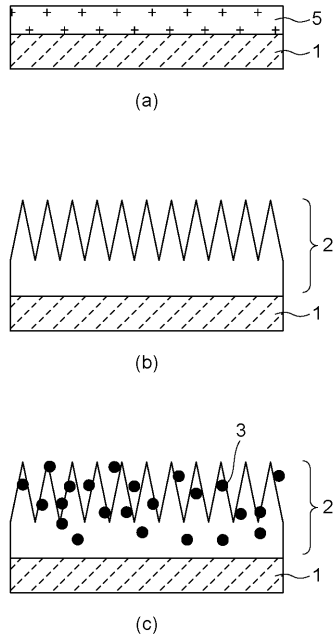
【図1】



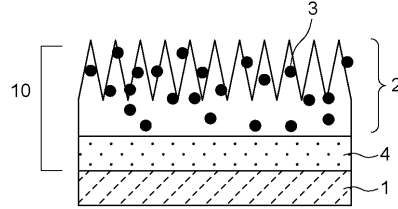
【図2】



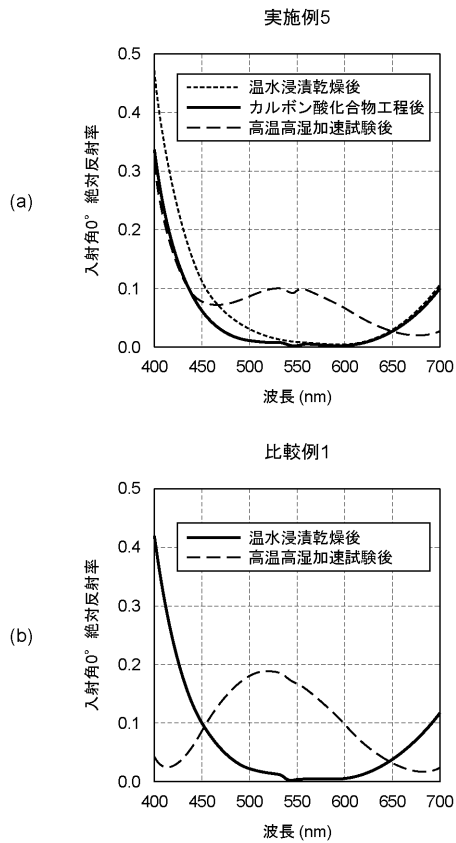
【図3】



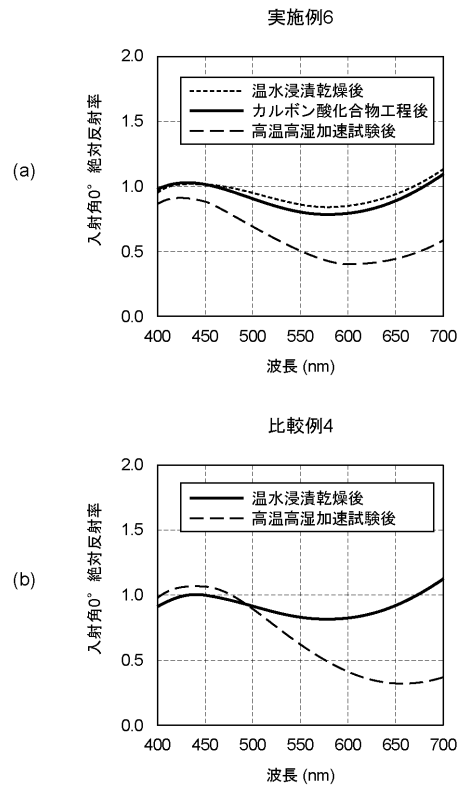
【図4】



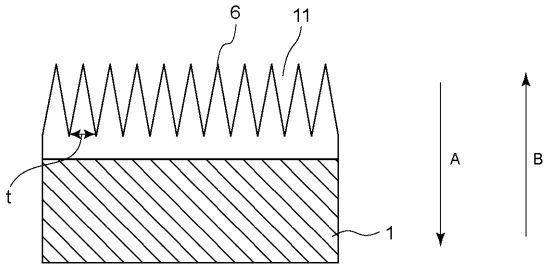
【図5】



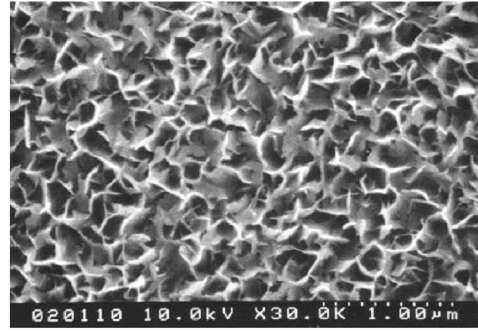
【図6】



【 図 7 】



【 図 8 】



フロントページの続き

(72)発明者 浅見 詠子
東京都大田区下丸子3丁目30番2号キャノン株式会社内

審査官 池田 博一

(56)参考文献 特開2011-028277(JP, A)
国際公開第2011/111669(WO, A1)
米国特許出願公開第2011/0311769(US, A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G02B 1/11