

(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
2021年2月11日(11.02.2021)



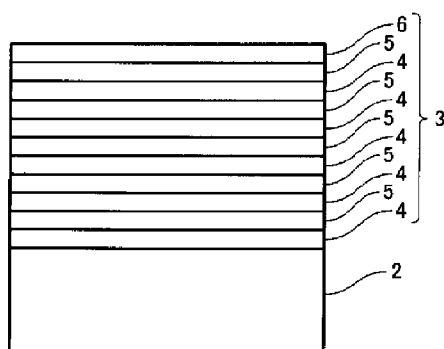
(10) 国際公開番号

WO 2021/024834 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 3/00 (2006.01) *C23C 14/08* (2006.01)
G02B 1/115 (2015.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2020/028713
- (22) 国際出願日: 2020年7月27日(27.07.2020)
- (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 2019-146114 2019年8月8日(08.08.2019) JP
- (71) 出願人: H O Y A 株 式 会 社 (**HOYA CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 冉 凡 勇 (**RAN, Fanyong**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP). 白石 幸一郎 (**SHIRAISHI, Koichiro**); 〒1608347 東京都新宿区西新宿六丁目10番1号 H O Y A 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 青木 宏義, 外 (**AOKI, Hiroyoshi et al.**); 〒1020076 東京都千代田区五番町5番地1 J S 市ヶ谷ビル5F Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: ANTIREFLECTION FILM-EQUIPPED OPTICAL MEMBER AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 反射防止膜付き光学部材及びその製造方法



(57) Abstract: Provided are: an antireflection film-equipped optical member that is highly reliable and exhibits excellent anti-reflection properties in a wavelength range of 400-1000 nm; and a production method for such an optical member. The present invention pertains to an antireflection film-equipped optical member having an antireflection film (3) formed on the surface of a substrate (2), said optical member being characterized in that the antireflection film includes low refractive index layers (4) and high refractive index layers (5) layered alternately, and the low refractive index layers have a density of $2.1\text{--}2.2\text{ g/cm}^3$. It is preferable for the low refractive index layers to have a refractive index (at wavelength of 550 nm) of 1.41-1.47.

(57) 要約: 波長域 400 nm ~ 1000 nm において、優れた反射防止機能を有する且高信頼性を持つ反射防止膜付き光学部材及びその製造方法を提供すること。本発明は、基材(2)の表面に、反射防止膜(3)が形成された反射防止膜付き光学部材であって、前記反射防止膜は、低屈折率層(4)と高屈折率層(5)とが交互に積層されており、前記低屈折率層の密度は、 2.1 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下であることを特徴とする。前記低屈折率層の屈折率(波長 550 nm)は、1.41 ~ 1.47 であることが好ましい。

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 反射防止膜付き光学部材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、反射防止膜付き光学部材及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] レンズ等の光学部品では、表面に反射防止膜を設けることが一般的に行われている。反射防止膜は、例えば、特許文献1に記載するように、屈折率の異なる複数の層を積層して形成される。特許文献1では、各層の屈折率を、適宜調整することで、可視光領域から近赤外線領域の屈折率を更に低くでき、反射防止帯域を更に広げることができるとしている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2004-163549号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1では、波長域380nm～980nmの反射率を1%以下にできるとしているが、近年のニーズから、反射防止機能を、波長域1000nmまで広くしたいというえ、コートの高湿高温などの信頼性も厳しく要求されている。

[0005] 本発明は、以上の問題意識に基づいてなされたものであり、波長域400nm～1000nmにおいて、優れた反射防止機能を有し、且つ、高信頼性を持つ反射防止膜付き光学部材及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

[0006] 本発明は、基材の表面に、反射防止膜が形成された反射防止膜付き光学部材であって、前記反射防止膜は、低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層されており、前記低屈折率層の密度は、 2.1 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3

以下であることを特徴とする。

- [0007] 本発明では、前記低屈折率層の屈折率（波長550nm）は、1.41～1.47であることが好ましい。
- [0008] 本発明では、前記低屈折率層は、SiO₂の単層又はSiO₂を含む混合層で形成されることが好ましい。
- [0009] 本発明では、前記反射防止膜の最表面層は、MgF₂の単層、SiO₂の単層、又は、MgF₂及びSiO₂の少なくとも一方を含む混合層であることが好ましい。
- [0010] 本発明では、400nm以上1000nm以下の波長域での分光反射率が、1%以下であることが好ましい。
- [0011] 本発明は、基材の表面に、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層して反射防止膜を成膜する反射防止膜付き光学部材の製造方法であって、前記低屈折率層を、イオンアシスト蒸着法を用いずに蒸着により成膜し、前記高屈折率層を、イオンアシスト蒸着法により成膜することが好ましい。
- [0012] 本発明では、前記低屈折率層を成膜する際の成膜時圧力を、 3×10^{-3} Pa以上 8×10^{-2} Pa以下の範囲で調整することが好ましい。
- [0013] 本発明では、前記低屈折率層の蒸発材料として、SiO₂の単体又はSiO₂を含む混合材を用いることが好ましい。

発明の効果

- [0014] 本発明によれば、波長域400nm～1000nmにおいて、分光反射率を1%以下に抑えることができる。

図面の簡単な説明

- [0015] [図1]本実施形態の反射防止膜付き光学部材の模式図である。
- [図2]本実施形態の反射防止膜付き光学部材の部分拡大模式図である。
- [図3]実施例1～実施例3、及び比較例の波長と分光反射率Rとの関係を示すグラフである。

発明を実施するための形態

- [0016] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。

）について詳細に説明する。なお、以下では、「～」を使用する場合があるが、その下限値及び上限値は、いずれも含むものとする。

[0017] <反射防止膜付き光学部材>

本発明者らは、反射防止膜付き光学部材の反射防止機能を鋭意研究した結果、低屈折率層の密度を調節することで、波長域400nm～1000nmにおいて、優れた反射防止機能を有し、且つ、高信頼性を持つ反射防止膜付き光学部材を開発するに至った。すなわち、本実施形態の反射防止膜付き光学部材は、反射防止膜が、低屈折率層と高屈折率層との積層構造であり、低屈折率層の密度が、 2.1 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下であることを特徴とする。

[0018] 図1は、本実施形態の反射防止膜付き光学部材の模式図である。図1に示す反射防止膜付き光学部材1は、基材2と、基材2の表面2aに形成された反射防止膜3と、を有して構成される。

[0019] 基材2は、ガラスやプラスチック等であり、特に、ガラスであることが好ましい。特に限定されるものでないが、基材2は、例えば、監視カメラや車載カメラ用のガラスレンズである。また、反射防止膜3が成膜される基材2の表面は、例えば、非球面である。図1の基材2は、例えば、負のパワーを有するメニスカスレンズであるが、正のパワーを有するメニスカスレンズであってもよいし、両凸レンズあるいは両凹レンズ等でもよい。

[0020] 図1では、反射防止膜3は、基材2の表面2aに成膜されるが、表面2a、2bの双方に形成されてもよい。

以下、反射防止膜3について、更に詳しく説明する。

[0021] <反射防止膜>

図2に示すように、本実施形態の反射防止膜3は、基材2の表面（光学面）から、低屈折率層4と高屈折率層5とが交互に積層され、最上層が、外気と触れる最表面層6となっている。

[0022] 各低屈折率層4は、各高屈折率層5よりも屈折率が低い。一方、高屈折率層5は、基材2の屈折率より高くてもよい。また、反射防止膜3は、基材2

単体の場合よりも反射率が低くなるように調整される。

[0023] 低屈折率層4の密度は、 2.1 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下である。密度範囲の上限を上回ると所望の低屈折率が得られず（屈折率が高くなりすぎる）、下限を下回ると空隙が多くなる。空隙が多くなりすぎると空隙に水分が入って膜の特性に影響を及ぼしたり、空隙のために膜の密着性が低下する。また、低屈折率層4の密度は、 2.132 g/cm^3 以上 2.199 g/cm^3 以下であることが好ましく、 2.132 g/cm^3 以上 2.191 g/cm^3 以下であることがより好ましく、 2.158 g/cm^3 以上 2.174 g/cm^3 以下であることが更に好ましい。

[0024] 本実施の形態では、後述するように、低屈折率層4を蒸着法にて成膜する際、イオンアシスト蒸着(Ion Assisted Deposition: IAD)法を用いない。一方、高屈折率層5を蒸着法にて成膜する際、イオンアシスト蒸着法を用いる。これにより、低屈折率層4の密度を、上記範囲内に低くすることが可能である。なお、高屈折率層5の密度は、イオンアシスト蒸着法を用いることで、イオンアシスト蒸着法を用いない場合と比べて、高くなる。

[0025] 本実施の形態では、低屈折率層4を比較的低い密度に調整することができ、これにより、低屈折率層4の屈折率を、小さくすることができる。具体的には、低屈折率層4の屈折率（波長550nm）は、1.41以上1.47以下であり、好ましくは、1.4245以上1.469以下であり、より好ましくは、1.4245以上1.464以下であり、更に好ましくは、1.4425以上1.4525以下である。

[0026] このように、低屈折率層4の密度及び屈折率を、上記範囲内に低く抑えることで、400nm以上1000nm以下の波長域での分光反射率を、1%以下に抑えることができる。本実施の形態では、波長410nm～430nmの分光反射率を、0.8%以下とすることができる。また、本実施の形態では、好ましくは、波長480nm～600nmの分光反射率を、0.5以下にでき、更に、波長650nm～1000nmの分光反射率を、0.8以下

にすることが可能である。

[0027] 本実施の形態では、低屈折率層4と高屈折率層5とを合わせた総数を限定するものでないが、好ましくは、9層～19層程度であり、より好ましくは、11層～15層である。層数を増やすことで、分光反射率が、1%以下となる波長域を広げることができるが、低屈折率層4を、イオンアシスト蒸着法を用いて成膜すると、1%以下の分光反射率となる波長域を、波長1000nmまで広げられないことが後述の実験によりわかっている。そこで、本発明者らは、低屈折率層4を、イオンアシスト蒸着法を用いずに成膜し、低屈折率層4の密度を従来より低減させることで、1%以下の分光反射率となる波長域を、波長1000nmまで広げること成功している。

[0028] また、図1では、基材2の表面と接する最下層に低屈折率層4を用いたが、基材2との密着性の観点から、最下層を適宜選択することができる。すなわち、最下層として、低屈折率層4を用いるか否かは任意である。

[0029] 次に、低屈折率層4及び高屈折率層5の好ましい材質について説明する。

本実施形態では、低屈折率層4は、 SiO_2 の単層又は SiO_2 を含む混合層で形成されることが好ましい。反射防止膜3に積層される複数の低屈折率層4の材質は、同一であっても異なってもよい。

[0030] また、本実施形態では、高屈折率層5は、 ZrO_x (x は、1.5～2)、 TiO_x (x は、1～2)、 TaO_x (x は、2～2.5)、及び、 NbO_x (x は、2～2.5)から選択される単層又は2種以上を含む混合層で形成されることが好ましい。 ZrO_x には、 ZrO_2 、 TiO_x には、 Ti_3O_5 、 Ti_2O_5 、 TaO_x には、 Ta_2O_5 、 NbO_x には、 Nb_2O_5 を用いることが好ましい。上記した金属酸化物は、化学量論組成でなくても、酸素の組成比率が上記 x の範囲であればよい。

[0031] 反射防止膜3内に積層される複数の高屈折率層5の材質は、同一であっても異なってもよい。

[0032] また、本実施の形態では、反射防止膜3の最表面層6は、 MgF_2 の単層、 SiO_2 の単層、又は、 MgF_2 及び SiO_2 の少なくとも一方を含む混合層で

あることが好ましい。最表面層 6 は、低屈折率層 4 と高屈折率層 5 とが積層された反射防止膜 3 の反射率を所定値内に抑えるための調整層である。すなわち、低屈折率層 4 と高屈折率層 5 の最上層として最表面層 6 を設けて、反射率を適正化することができる。例えば、低屈折率層 4 として SiO_2 を用い、高屈折率層 5 として Ta_2O_5 を用いた構成では、最表面層 6 に MgF_2 を用いることが、反射率の調整の観点から好適である。以下の表 1 に示すように、 MgF_2 の屈折率は、 SiO_2 より低くすることができる。

[0033] [表1]

	SiO_2	Ta_2O_5	MgF_2
密度 (g/cm^3)	2.2	8.73	3.2
屈折率	1.47	2.16	1.39

[0034] なお、膜密度は、蒸発材の屈折率と密度とを使用し、下記の式 (1) を用いて計算した。

$$\text{膜密度} = (\text{膜の屈折率} / \text{蒸発材の屈折率}) \times \text{蒸発材の理論密度} \quad (1)$$

[0035] 表 1 に示すように、屈折率は、 $\text{MgF}_2 < \text{SiO}_2$ であるが、本実施の形態では、信頼性や各層間の密着性の観点から、低屈折率層 4 には、 MgF_2 より SiO_2 を用いることが好ましく、反射防止膜 3 の反射率の調整層として、最表面層 6 に MgF_2 を用いることが好適である。

[0036] <反射防止膜付き光学部材の製造方法>

図 2 に示す本実施形態の反射防止膜付き光学部材の製造方法について説明する。

本実施形態では、基材 2 の表面に、低屈折率層 4 と高屈折率層 5 とを交互に積層し、反射防止膜 3 を形成する。

[0037] このとき、低屈折率層 4 を、イオンアシスト蒸着法を用いずに蒸着により成膜し、高屈折率層 5 を、イオンアシスト蒸着法により成膜する。

[0038] これにより、低屈折率層 4 を、低い密度で成膜でき、高屈折率層 5 を、高

い密度で成膜することができる。ここで、「高い密度」、「低い密度」とは、各層において、イオンアシスト蒸着法の適用有無により比較された密度を意味する。

[0039] 低屈折率層4を蒸着する際の雰囲気制限するものではないが、例えば、酸素、アルゴン、或いは、窒素単体、又は、これらの混合雰囲気であることが好ましい。

[0040] また、本実施の形態では、低屈折率層4を成膜する際の成膜時圧力を、 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ の範囲で調整することが好ましい。成膜時圧力を、 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 5.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ とすることがより好ましく、 $7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 5.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ とすることが更に好ましく、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 3.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ とすることが更に好ましい。

[0041] これにより、成膜された低屈折率層4の密度を、 2.1 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下、好ましくは、 $2.132 \text{ g/cm}^3 \sim 2.199 \text{ g/cm}^3$ 、より好ましくは、 $2.132 \text{ g/cm}^3 \sim 2.191 \text{ g/cm}^3$ 、更に好ましくは、 $2.158 \text{ g/cm}^3 \sim 2.174 \text{ g/cm}^3$ とすることができる。

[0042] 本実施形態では、低屈折率層4の蒸発材料として、 SiO_2 の単体又は SiO_2 を含む混合材を用いることが好ましい。

[0043] また、本実施形態では、高屈折率層5の蒸発材料として、 ZrO_2 、 Ti_3O_5 、 Ta_2O_5 、及び、 Nb_2O_5 から選択される単体又は2種以上を含む混合材を用いることが好ましい。

[0044] また、本実施の形態では、最表面層6の蒸発材料として、 MgF_2 、及び、 SiO_2 から選択される単体又は2種以上を含む混合材を用いることが好ましい。最表面層6の蒸発材料として、 MgF_2 を選択することが好ましい。

[0045] 以上、詳述した本実施の形態の反射防止膜付き光学部材1によれば、低屈折率層4の密度を下げることができ、屈折率を低下させることができる。そして、本実施の形態では、波長域 $400 \text{ nm} \sim 1000 \text{ nm}$ において、分光反射率を1%以下に抑えることができる。また、本実施の形態の反射防止膜付き光学部材1によれば、各層の密着性に優れるとともに、高温多湿の環境

下においても、剥離やクラックが生じにくく、高い信頼性を得ることができる。

[0046] また、本実施の形態の反射防止膜付き光学部材 1 の製造方法によれば、低屈折率層 4 及び高屈折率層 5 を成膜するに際し、イオンアシスト蒸着法の適用の有無を制御することで、優れた反射防止機能を有し、且つ、高信頼性を持つ反射防止膜付き光学部材 1 を簡単に製造できる。

[0047] また、本実施の形態では低屈折率層を、イオンアシスト蒸着せずに成膜するため、反射防止膜 3 を成膜するに際し、イオンガンの使用時間を減少することができ、したがって、成膜中の温度変化を小さくすることができる。これにより、成膜された反射防止膜 3 の光反射特性のばらつきを小さくすることが可能である。

実施例

[0048] 以下、本実施形態を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。実験では、以下に示す実施例 1 から実施例 3 及び比較例を製造した。

[0049] [実施例 1 ～実施例 3]

実施例 1 ～実施例 3 では、以下の表 2 に示す材料を用い、比較例では、以下の表 3 に示す材料を用い、表 2、表 3 に示す SiO_2 を低屈折率層、 Ta_2O_5 を高屈折率層、 MgF_2 を最表面層として成膜し、反射防止膜を得た。なお、基材は、BACD14 ガラス (HOYA (株) 製) を用いて成形したレンズである。

[0050]

[表2]

層	材料	屈折率@550nm			密度(ρ/cm^3)			膜厚(nm)			成膜方法
		実施例1	実施例2	実施例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例1	実施例2	実施例3	
基材	BACD14	1.6044									
1	SiO ₂	1.464	1.4425	1.4245	2.191	2.158	2.132	29.5	28.7	28.3	No-IAD
2	Ta ₂ O ₅	2.2241			8.989			10.0	10.0	10.0	IAD
3	SiO ₂	1.464	1.4425	1.4245	2.191	2.158	2.132	85.7	83.4	82.9	No-IAD
4	Ta ₂ O ₅	2.2241			8.989			12.0	11.4	11.0	IAD
5	SiO ₂	1.464	1.4425	1.4245	2.191	2.158	2.132	95.3	94.0	93.5	No-IAD
6	Ta ₂ O ₅	2.2241			8.989			18.7	18.9	18.7	IAD
7	SiO ₂	1.464	1.4425	1.4245	2.191	2.158	2.132	52.0	51.3	51.9	No-IAD
8	Ta ₂ O ₅	2.2241			8.989			43.9	43.7	43.8	IAD
9	SiO ₂	1.464	1.4425	1.4245	2.191	2.158	2.132	15.3	14.8	15.1	No-IAD
10	Ta ₂ O ₅	2.2241			8.989			88.0	89.1	88.3	IAD
11	SiO ₂	1.464	1.4425	1.4245	2.191	2.158	2.132	22.9	22.1	22.3	No-IAD
12	Ta ₂ O ₅	2.2241			8.989			30.9	30.9	31.3	IAD
13	MgF ₂	1.3828			3.180			113.3	113.1	114.2	No-IAD

[0051] [表3]

層	材料	屈折率@ 550nm	密度 (g/cm ³)	膜厚(nm)	成膜方法
				各層	
基材	BACD14	1.6044			
1	SiO ₂	1.4829	2.219	31.0	IAD
2	Ta ₂ O ₅	2.2241	8.989	10.0	
3	SiO ₂	1.4829	2.219	86.1	
4	Ta ₂ O ₅	2.2241	8.989	12.3	
5	SiO ₂	1.4829	2.219	93.8	
6	Ta ₂ O ₅	2.2241	8.989	18.9	
7	SiO ₂	1.4829	2.219	52.0	
8	Ta ₂ O ₅	2.2241	8.989	43.2	
9	SiO ₂	1.4829	2.219	14.6	
10	Ta ₂ O ₅	2.2241	8.989	90.5	
11	SiO ₂	1.4829	2.219	23.3	
12	Ta ₂ O ₅	2.2241	8.989	30.3	
13	MgF ₂	1.3828	3.180	113.3	No-IAD

[0052] 表2に示す実施例1から実施例3では、低屈折率層を成膜する際、真空蒸着法にて、イオンアシスト蒸着なしで成膜した。表2に示すように、実施例1では、SiO₂の密度を、2.191 g/cm³、実施例2では、SiO₂の密度を、2.158 g/cm³、実施例3では、SiO₂の密度を、2.132 g/cm³とした。これらの密度を得るための真空蒸着における成膜時圧力は、以下の表4に示されている。表4に示すように、成膜時圧力を変えることで、密度を変化させることができる。

[0053]

[表4]

	成膜時圧力 (Pa)	密度 (g/cm ³)	屈折率@ 550nm	適性	説明
IAD あり	1.8×10^{-2}	2.219	1.4829	×	
IAD なし	3×10^{-3}	2.199	1.469	△	密度がIAD膜と近く、十分な屈折率低下効果が得られない
	7.8×10^{-3}	2.191	1.464	○	
	1.5×10^{-2}	2.174	1.4525	◎	密度が適当
	3.2×10^{-2}	2.158	1.4425	◎	
	5.8×10^{-2}	2.132	1.4245	○	
	8.2×10^{-2}	2.098	1.4021	×	密度が小さすぎ、空孔が多くなりやすい

[0054] 一方、比較例では、 SiO_2 を、イオンアシスト蒸着法にて成膜した。表4に示す「IADあり」のデータは、比較例に適用される。

[0055] 実施例1から実施例3及び比較例を用いて、波長と反射率との関係を調べた。反射率は、オリンパス（株）製の顕微鏡型分光測定機（USPM-RUIII）により測定した。実験では、入射角を 0° とした入射光線の分光反射率を測定した。

[0056] 図3は、実施例1～実施例3及び比較例における波長と反射率との関係を示すグラフである。

[0057] 図3に示すように、実施例1～実施例3は、比較例に比べて、1%以下となる分光反射率Rの波長域を広げることができるとわかった。具体的には、実施例では、 $400\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ の波長域にて、分光反射率を1%以下にできるとわかった。また実施例では、波長 $480\text{nm} \sim 600\text{nm}$ の分光反射率を、0.5以下にでき、更に、波長 $650\text{nm} \sim 1000\text{nm}$ の分光反射率を、0.8以下にできることがわかった。

[0058] 表4の実験結果に基づいて、好ましい成膜時圧力、密度及び屈折率を求めた。すなわち、表4に示すように、 SiO_2 を、イオンアシスト蒸着なしで成膜したとき、成膜時圧力を $8.2 \times 10^{-2}\text{Pa}$ とすると、密度は、2.098とかなり小さくなり、低屈折率層に空孔が生じやすいことがわかった。このため、表4の実験結果により、成膜時圧力を、 $3 \times 10^{-3}\text{Pa} \sim 8 \times 10^{-3}\text{Pa}$ とすると、密度は、2.158と適当な値となり、屈折率も1.4425と適当な値となる。

2 Pa 、好ましくは、 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 5.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、より好ましくは、 $7.8 \times 10^{-3} \text{ Pa} \sim 5.8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 、更に好ましくは、 $1.5 \times 10^{-2} \text{ Pa} \sim 3.2 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ とした。

[0059] また、低屈折率層の密度は、 $2.1 \text{ g/cm}^3 \sim 2.2 \text{ g/cm}^3$ とし、好ましくは、 $2.132 \text{ g/cm}^3 \sim 2.199 \text{ g/cm}^3$ とし、より好ましくは、 $2.132 \text{ g/cm}^3 \sim 2.191 \text{ g/cm}^3$ とし、更に好ましくは、 $2.158 \text{ g/cm}^3 \sim 2.174 \text{ g/cm}^3$ とした。

[0060] また、低屈折率層の屈折率（波長 550 nm ）は、 $1.41 \sim 1.47$ とし、好ましくは、 $1.4245 \sim 1.469$ とし、より好ましくは、 $1.4245 \sim 1.4640$ とし、更に好ましくは、 $1.4425 \sim 1.4525$ とした。

[0061] また、比較例のように、 SiO_2 （低屈折率層）を、イオンアシスト蒸着法により成膜する場合、イオンガンの輻射熱により、成膜中の基材は加熱されて、成膜中の温度変化が大きくなることがわかった。一方、本実施例のように、 SiO_2 （低屈折率層）を、イオンアシスト蒸着せずに成膜する場合、イオンガンの使用時間を減少することができ、したがって、成膜中の温度変化を小さくすることができるとわかった。本実施例のように、成膜中の温度変化を小さくできることで、成膜された反射防止膜の特性ばらつきを小さくすることができるとわかった。

[0062] 次に、実施例2を用いて、高温多湿試験を行った。実験条件は、温度 60° 、湿度 90% 、実験時間 240 時間とした。試験後、剥離やクラック等の外観異常は見られなかった。これにより、高信頼性の反射防止膜付き光学部材を得ることができた。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の反射防止膜付き光学部材を、車載カメラ用等のガラスレンズに好ましく適用することができる。

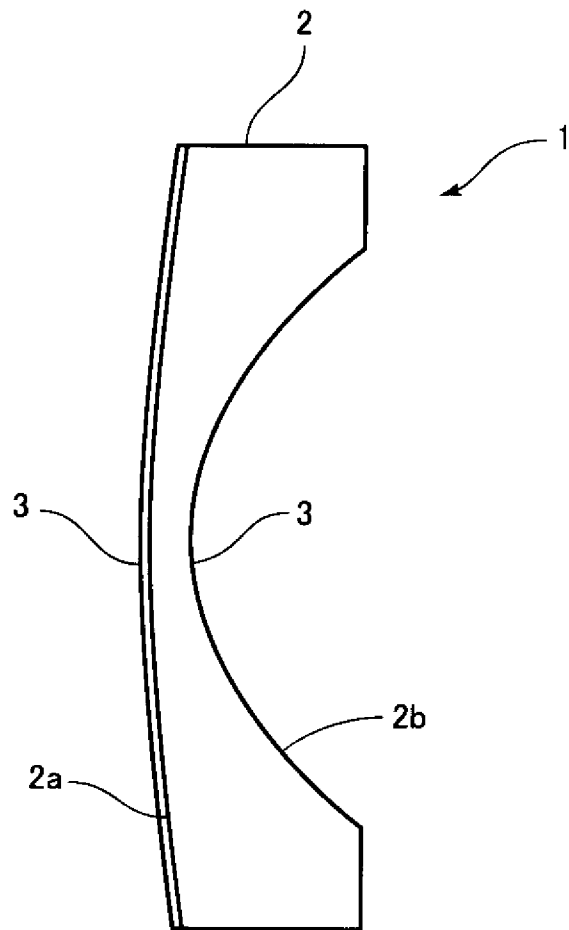
[0064] 本出願は、2019年8月8日出願の特願2019-146114に基づく。この内容は全てここに含めておく。

請求の範囲

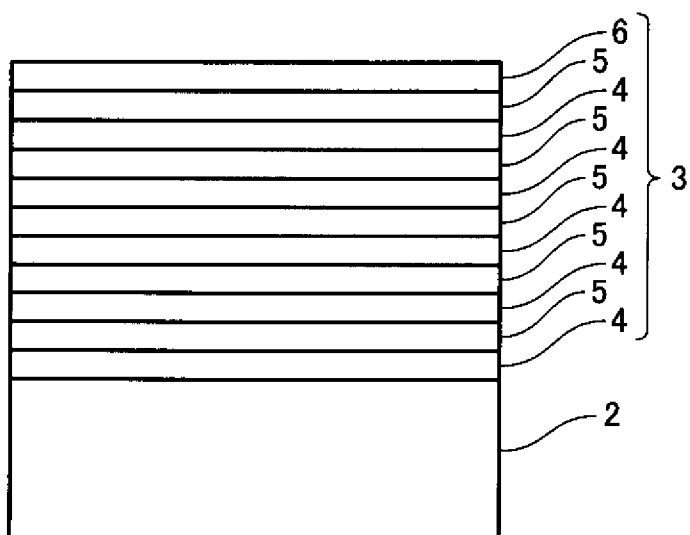
- [請求項1] 基材の表面に、反射防止膜が形成された反射防止膜付き光学部材であって、
- 前記反射防止膜は、低屈折率層と高屈折率層とが交互に積層されており、
- 前記低屈折率層の密度は、 2.1 g/cm^3 以上 2.2 g/cm^3 以下であることを特徴とする反射防止膜付き光学部材。
- [請求項2] 前記低屈折率層の屈折率（波長 550 nm ）は、 $1.41 \sim 1.47$ であることを特徴とする請求項1に記載の反射防止膜付き光学部材。
- [請求項3] 前記低屈折率層は、 SiO_2 の単層又は SiO_2 を含む混合層で形成されることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の反射防止膜付き光学部材。
- [請求項4] 前記反射防止膜の最表面層は、 MgF_2 の単層、 SiO_2 の単層、又は、 MgF_2 及び SiO_2 の少なくとも一方を含む混合層であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれかに記載の反射防止膜付き光学部材。
- [請求項5] 400 nm 以上 1000 nm 以下の波長域での分光反射率が、 1% 以下であることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれかに記載の反射防止膜付き光学部材。
- [請求項6] 基材の表面に、低屈折率層と高屈折率層とを交互に積層して反射防止膜を成膜する反射防止膜付き光学部材の製造方法であって、
- 前記低屈折率層を、イオンアシスト蒸着法を用いずに蒸着により成膜し、前記高屈折率層を、イオンアシスト蒸着法により成膜することを特徴とする反射防止膜付き光学部材の製造方法。
- [請求項7] 前記低屈折率層を成膜する際の成膜時圧力を、 $3 \times 10^{-3} \text{ Pa}$ 以上 $8 \times 10^{-2} \text{ Pa}$ 以下の範囲で調整することを特徴とする反射防止膜付き光学部材の製造方法。

[請求項8] 前記低屈折率層の蒸発材料として、 SiO_2 の単体又は SiO_2 を含む混合材を用いることを特徴とする請求項6又は請求項7に記載の反射防止膜付き光学部材の製造方法。

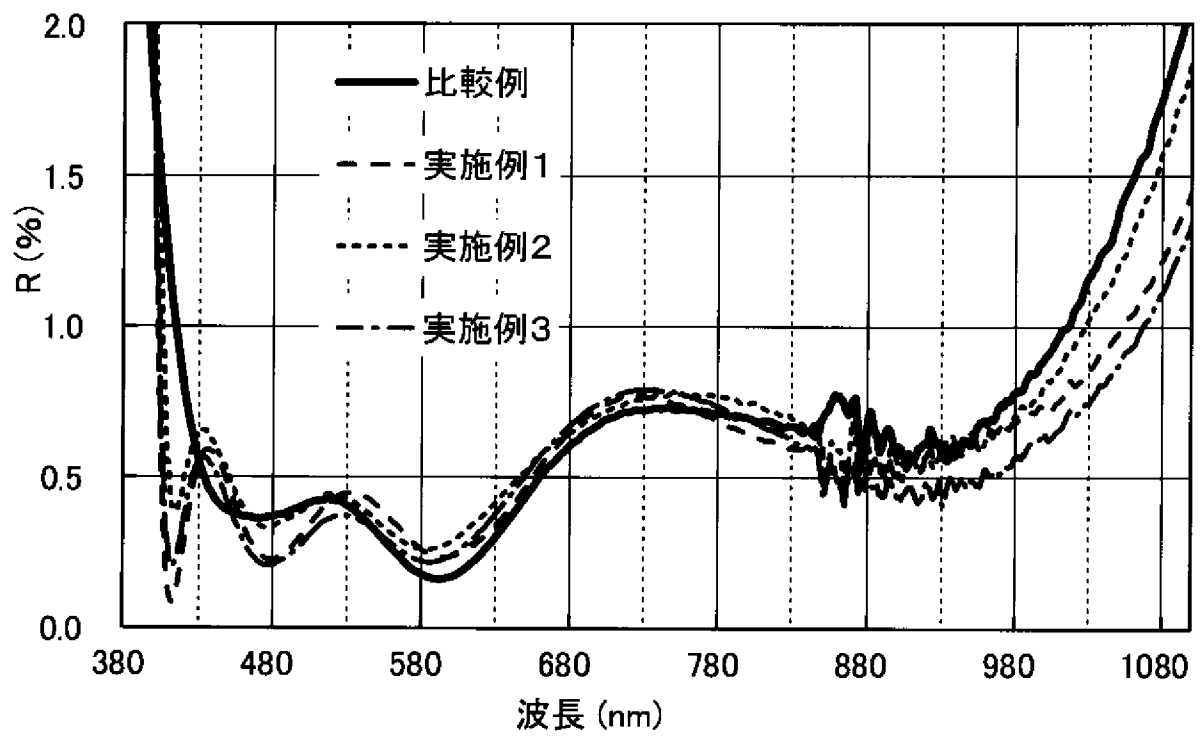
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/028713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B 3/00 (2006.01) i; G02B 1/115 (2015.01) i; C23C 14/08 (2006.01) i

FI: G02B1/115; G02B3/00; C23C14/08 N

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)

G02B3/00; G02B1/115; C23C14/08

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

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.
X A	JP 2009-109850 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 21.05.2009 (2009- 5-21) example 1, table 1	1-5 6-8
X A	JP 2012-118536 A (SEIKO EPSON CORP.) 21.06.2012 (2012-06-21) comparative example 1, tables 1-3	1-5, 7-8 6
X A	JP 2012-27412 A (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) 09.02.2012 (2012-02-09) paragraph [0085], tables 1, 3, examples 2, 4 (samples 4, 27)	1, 3-4 2, 5-8
X	JP 2010-140008 A (SEIKO EPSON CORP.) 24.06.2010 (2010-06-24) examples 1-7, table 1	1-8
X	JP 2004-61879 A (ITOH OPTICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 26.02.2004 (2004-02-26) claims, paragraph [0094]	1-8
X	JP 2010-102157 A (SEIKO EPSON CORP.) 06.05.2010 (2010-05-06) examples 1-2, table 1	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

06 October 2020 (06.10.2020)

Date of mailing of the international search report

20 October 2020 (20.10.2020)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/028713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2007-127681 A (TOKAI OPTICAL CO., LTD.) 24.05.2007 (2007-05-24) example 8, table 2	1-4, 6-8 5
A	JP 2005-338366 A (OLYMPUS CORP.) 08.12.2005 (2005-12-08) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2010-519586 A (ESSILOR INTERNATIONAL (COMPAGNIE GENERALE D'OPTIQUE) 03.06.2010 (2010-06-03) entire text	1-8
A	JP 2009-139925 A (EPSON TOYOCOM CORP.) 25.06.2009 (2009-06-25) entire text, all drawings	1-8
A	JP 2007-298951 A (SEIKO EPSON CORP.) 15.11.2007 (2007-11-15) entire text, all drawings	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/028713

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/028713

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2009-109850 A	21 May 2009	(Family: none)	
JP 2012-118536 A	21 Jun. 2012	US 2011/0085233 A1 comparative example 1, tables 1-3 CN 102043173 A JP 2011-100111 A	
JP 2012-27412 A	09 Feb. 2012	(Family: none)	
JP 2010-140008 A	24 Jun. 2010	(Family: none)	
JP 2004-61879 A	26 Feb. 2004	(Family: none)	
JP 2010-102157 A	06 May 2010	US 2010/0104838 A1 examples 1-2, table 1 EP 2180356 A1 CN 101726767 A	
JP 2007-127681 A	24 May 2007	(Family: none)	
JP 2005-338366 A	08 Dec. 2005	(Family: none)	
JP 2010-519586 A	03 Jun. 2010	JP 2015-35000 A US 2008/0206470 A1 US 2008/0213473 A1 US 2013/0071579 A1 WO 2008/107325 A1 CN 101617248 A	
JP 2009-139925 A	25 Jun. 2009	KR 10-2010-0014819 A US 2009/0128936 A1 CN 101435888 A	
JP 2007-298951 A	15 Nov. 2007	KR 10-2009-0050979 A US 2007/0229945 A1 KR 10-2007-0099454 A CN 101051093 A	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/028713

<Continuation of Box No. III>

Document 1: JP 2009-109850 A (TOPPAN PRINTING CO., LTD.) 21.05.2009 (2009-05-21) example 1, table 1 (Family: none)

Document 2: JP 2012-118536 A (SEIKO EPSON CORP.) 21.06.2012 (2012-06-21) comparative example 1, tables 1-3 & US 2011/0085233 A1, comparative example 1, tables 1-3 & CN 102043173 A & JP 2011-100111 A

Document 5: JP 2004-61879 A (ITOH OPTICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 26.02.2004 (2004-02-26) claims, paragraph [0094] (Family: none)

Claims are classified into the following three inventions.

(Invention 1) Claims 1-5

Claims 1-5 lacks novelty in light of each of documents 1, 2, and 5, and thus do not have a special technical feature. Therefore, claims 1-5 are classified as invention 1.

(Invention 2) Claim 6, and claim 8 (parts referring to claim 6)

Independent claim 6 is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1.

Therefore, claim 6 cannot be classified as invention 1, and is thus classified as invention 2.

In addition, claim 8 (parts referring to claim 6) is inventively related to claim 6, and is thus classified as invention 2.

(Invention 3) Claim 7, and claim 8 (parts referring to claim 7)

As disclosed in claim 7, claim 7 is considered to be an independent claim that does not refer to other claims. Moreover, claim 7 is not substantially identical or equivalent to any of the claims classified as invention 1 or invention 2.

Therefore, claim 7 cannot be classified as invention 1 or invention 2, and is thus classified as invention 3.

In addition, claim 8 (parts referring to claim 7) is inventively related to claim 7, and is thus classified as invention 3.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G02B 3/00(2006.01)i; G02B 1/115(2015.01)i; C23C 14/08(2006.01)i FI: G02B1/115; G02B3/00; C23C14/08 N		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G02B3/00; G02B1/115; C23C14/08		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2020年 日本国実用新案登録公報 1996-2020年 日本国登録実用新案公報 1994-2020年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2009-109850 A（凸版印刷株式会社）21.05.2009（2009-05-21） 実施例1,表1	1-5
A		6-8
X	JP 2012-118536 A（セイコーエプソン株式会社）21.06.2012（2012-06-21） 比較例1,表1-3	1-5, 7-8
A		6
X	JP 2012-27412 A（コニカミノルタオプト株式会社）09.02.2012（2012-02-09） 段落[0085],表1,3,実施例2,4(サンプル4,27)	1,3-4
A		2,5-8
X	JP 2010-140008 A（セイコーエプソン株式会社）24.06.2010（2010-06-24） 実施例1-7,表1	1-8
X	JP 2004-61879 A（伊藤光学工業株式会社）26.02.2004（2004-02-26） 特許請求の範囲,段落[0094]	1-8
X	JP 2010-102157 A（セイコーエプソン株式会社）06.05.2010（2010-05-06） 実施例1-2,表1	1-8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な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抵触するものではなく、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 06.10.2020	国際調査報告の発送日 20.10.2020	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 沖村 美由 20 1131 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2007-127681 A (東海光学株式会社) 24.05.2007 (2007 - 05 - 24) 実施例8, 表2	1-4, 6-8 5
A	JP 2005-338366 A (オリンパス株式会社) 08.12.2005 (2005 - 12 - 08) 全文全図	1-8
A	JP 2010-519586 A (エシロール アテルナジオナール カンパニー ジェネラーレ デ オプティック) 03.06.2010 (2010 - 06 - 03) 全文	1-8
A	JP 2009-139925 A (エプソントヨコム株式会社) 25.06.2009 (2009 - 06 - 25) 全文全図	1-8
A	JP 2007-298951 A (セイコーエプソン株式会社) 15.11.2007 (2007 - 11 - 15) 全文全図	1-8

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

文献1：JP 2009-109850 A（凸版印刷株式会社）21.05.2009(2009-05-21)

実施例1,表1（ファミリーなし）

文献2：JP 2012-118536 A（セイコーエプソン株式会社）21.06.2012(2012-06-21)

比較例1,表1-3 & US 2011/0085233 A1 比較例1,表1-3

& CN 102043173 A & JP 2011-100111 A

文献5：JP 2004-61879 A（伊藤光学工業株式会社）26.02.2004(2004-02-26)

特許請求の範囲,段落[0094]（ファミリーなし）

請求の範囲は、以下の3つの発明に区分される。

（発明1）請求項1－5

請求項1－5は、文献1－2、5のそれぞれにより新規性が欠如しているため、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求項1－5を発明1に区分する。

（発明2）請求項6、及び請求項8のうち請求項6を引用する部分

独立請求項である請求項6は、発明1に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項6は発明1に区分できないから、発明2に区分する。

また、請求項8のうち請求項6を引用する部分は、請求項6に対して発明の連関を有しているので、発明2に区分する。

（発明3）請求項7、及び請求項8のうち請求項7を引用する部分

請求項7はその記載のとおり、他の請求項を引用しない独立請求項であると認める。そして、請求項7は、発明1及び発明2に区分されたいずれの請求項に対しても実質同一又はそれに準ずる関係にはない。

したがって、請求項7は発明1及び発明2のいずれにも区分できないから、発明3に区分する。

また、請求項8のうち請求項7を引用する部分は、請求項7に対して発明の連関を有しているので、発明3に区分する。

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/028713

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2009-109850	A	21.05.2009	(ファミリーなし)	
JP	2012-118536	A	21.06.2012	US 2011/0085233	A1
				比較例1, 表1-3	
				CN 102043173	A
				JP 2011-100111	A
JP	2012-27412	A	09.02.2012	(ファミリーなし)	
JP	2010-140008	A	24.06.2010	(ファミリーなし)	
JP	2004-61879	A	26.02.2004	(ファミリーなし)	
JP	2010-102157	A	06.05.2010	US 2010/0104838	A1
				実施例1-2, 表1	
				EP 2180356	A1
				CN 101726767	A
JP	2007-127681	A	24.05.2007	(ファミリーなし)	
JP	2005-338366	A	08.12.2005	(ファミリーなし)	
JP	2010-519586	A	03.06.2010	JP 2015-35000	A
				US 2008/0206470	A1
				US 2008/0213473	A1
				US 2013/0071579	A1
				WO 2008/107325	A1
				CN 101617248	A
				KR 10-2010-0014819	A
JP	2009-139925	A	25.06.2009	US 2009/0128936	A1
				CN 101435888	A
				KR 10-2009-0050979	A
JP	2007-298951	A	15.11.2007	US 2007/0229945	A1
				KR 10-2007-0099454	A
				CN 101051093	A