

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-50178
(P2023-50178A)

(43)公開日 令和5年4月10日(2023.4.10)

(51)国際特許分類	F I	テーマコード (参考)
G 0 2 B 5/28 (2006.01)	G 0 2 B 5/28	2 H 1 4 8
G 0 2 B 5/26 (2006.01)	G 0 2 B 5/26	5 J 0 8 4
G 0 2 B 5/22 (2006.01)	G 0 2 B 5/22	
G 0 1 S 7/481(2006.01)	G 0 1 S 7/481	A

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全16頁)

(21)出願番号 特願2022-155240(P2022-155240)	(71)出願人 000000044
(22)出願日 令和4年9月28日(2022.9.28)	A G C 株式会社
(31)優先権主張番号 特願2021-159993(P2021-159993)	東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
(32)優先日 令和3年9月29日(2021.9.29)	(74)代理人 110002000
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	弁理士法人栄光事務所
	(72)発明者 高星 英明
	東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
	A G C 株式会社内
	(72)発明者 竹本 和矢
	東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
	A G C 株式会社内
	(72)発明者 河合 啓介
	東京都千代田区丸の内一丁目 5 番 1 号
	A G C 株式会社内
	F ターム (参考) 2H148 CA14 CA17 CA23 FA09
	最終頁に続く

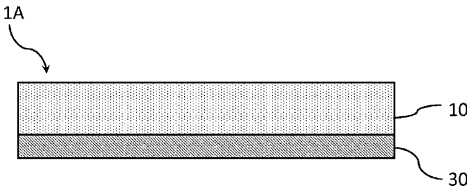
(54)【発明の名称】 光学フィルタ

(57)【要約】

【課題】400～680nmの可視光の遮蔽性と、800nm以降の近赤外光の透過性に優れ、信頼性を有し、黒色を呈する光学フィルタを提供すること。

【解決手段】基材と、前記基材の少なくとも一方の主面に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタであって、前記誘電体多層膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とが積層された積層体であり、前記低屈折率膜および前記高屈折率膜のいずれか一方は、波長600nmにおける消衰係数 k_{600} が0.12以上かつ800～1570nmの波長領域における最小消衰係数 $k_{800-1570MIN}$ が0.01以下であるかスピン密度が 5.0×10^{10} (個/(nm²・cm²))以上であり、前記光学フィルタが、特定の分光特性(1)～(3)をすべて満たし、ナノインデンテーション硬度が測定荷重1mNにおいて5.5GPa以上である、光学フィルタ。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタであって、

前記誘電体多層膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とが積層された積層体であり、

前記低屈折率膜および前記高屈折率膜のいずれか一方は、下記分光特性 (i - 1) および (i - 2) を満たし、

前記光学フィルタは、下記分光特性 (i i - 1) ~ (i i - 3) をすべて満たし、

ナノインデンテーション硬度が測定荷重 1 mN において 5 . 5 GPa 以上である、光学フィルタ。

(i - 1) 波長 600 nm における消衰係数 k_{600} が 0 . 12 以上

(i - 2) 800 ~ 1570 nm の波長領域における最小消衰係数 $k_{800-1570 \text{ MIN}}$ が 0 . 01 以下

(i i - 1) 400 ~ 680 nm の波長領域における入射角 0 度での最大透過率 $T_{400-680 (0 \text{ deg}) \text{ MAX}}$ が 6 % 以下

(i i - 2) 400 ~ 680 nm の波長領域における入射角 5 度での最大反射率 $R_{400-680 (5 \text{ deg}) \text{ MAX}}$ が 20 % 以下

(i i - 3) X ~ Y nm の波長領域における入射角 0 度での平均透過率 $T_{X-Y (0 \text{ deg}) \text{ AVE}}$ が 90 % 以上 (ただし X = 800 ~ 1530 nm、Y = 850 ~ 1580 nm、Y - X = 50 nm)

【請求項 2】

基材と、前記基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタであって、

前記誘電体多層膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とが積層された積層体であり、

前記低屈折率膜および前記高屈折率膜のいずれか一方は、スピン密度が $5 . 0 \times 10^{10}$ (個 / (nm * cm²)) 以上であり、

前記光学フィルタは、下記分光特性 (i i - 1) ~ (i i - 3) をすべて満たし、

ナノインデンテーション硬度が測定荷重 1 mN において 5 . 5 GPa 以上である、光学フィルタ。

(i i - 1) 400 ~ 680 nm の波長領域における入射角 0 度での最大透過率 $T_{400-680 (0 \text{ deg}) \text{ MAX}}$ が 6 % 以下

(i i - 2) 400 ~ 680 nm の波長領域における入射角 5 度での最大反射率 $R_{400-680 (5 \text{ deg}) \text{ MAX}}$ が 20 % 以下

(i i - 3) X ~ Y nm の波長領域における入射角 0 度での平均透過率 $T_{X-Y (0 \text{ deg}) \text{ AVE}}$ が 90 % 以上 (ただし X = 800 ~ 1530 nm、Y = 850 ~ 1580 nm、Y - X = 50 nm)

【請求項 3】

下記分光特性 (i i - 4) をさらに満たす、請求項 1 または 2 に記載の光学フィルタ。

(i i - 4) 視感反射率 Y が 5 % 以下

【請求項 4】

下記分光特性 (i i - 3 A) をさらに満たす、請求項 1 または 2 に記載の光学フィルタ。

(i i - 3 A) 1525 ~ 1575 nm の波長領域における入射角 0 ° での平均透過率 $T_{1525-1575 (0 \text{ deg}) \text{ AVE}}$ が 90 % 以上

【請求項 5】

前記誘電体多層膜の総膜厚が 2 . 0 μm 以下である請求項 1 または 2 に記載の光学フィルタ。

【請求項 6】

前記高屈折率膜がシリコン膜であり、前記低屈折率膜が酸化シリコン膜である、請求項 1 または 2 に記載の光学フィルタ。

【請求項 7】

前記高屈折率膜がシリコン膜であり、前記高屈折率膜のスピン密度が 5.0×10^{10} (個 / (nm * cm²)) 以上である、請求項 1 または 2 に記載の光学フィルタ。

【請求項 8】

請求項 1 または 2 に記載の光学フィルタを備えた L i D A R センサ。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視域の光を遮断し近赤外域の光を透過する光学フィルタに関する。

【背景技術】

【0002】

光検出測距 (L i D A R) センサ等の、近赤外光を用いるリモートセンサモジュールのカバーには、センサの感度を高めるため、800nm 以降の近赤外光を透過し、外乱要因となる可視光を遮断する光学フィルタが用いられる。また、車載用のカバーとしては、センサ内を外部から視認しにくくする観点およびカバー外観を意匠性の高い黒色とする観点からも、光学フィルタにおける 400 ~ 680nm の可視領域の光の透過率は低い方が好ましい。

【0003】

光学フィルタとしては、例えば、透明基板の片面または両面に、屈折率が異なる誘電体薄膜を交互に積層 (誘電体多層膜) し、光の干渉を利用して遮蔽したい光を反射する反射型のフィルタ等が知られている。

【0004】

光学フィルタとしてはまた、多層膜として光学的に吸収性を有する材料を用いた吸収型のフィルタも知られている。

たとえば、特許文献 1 には、高屈折率層と低屈折率層とが交互に積層された誘電体多層膜を有する光学フィルタが記載され、ここで、高屈折率層は、800 ~ 1100nm の波長範囲における消衰係数 k が 0.0005 未満の水素化シリコン層である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】 米国特許第 9354369 号明細書

【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、可視光を反射することで遮蔽する反射型のフィルタでは、外観が鏡面となることから意匠性の確保が難しい。

また、吸収型の光学フィルタの場合、可視光吸収特性によって可視光透過性と可視光反射性を低減できる一方で、可視光を吸収する材料は近赤外領域も吸収しやすいことから、可視光吸収特性のみを強化すると近赤外透過性を維持することが難しい。

【0007】

さらに、センサモジュールのカバーの用途として光学フィルタを適用するにあたり、信頼性が必要とされる。具体的には、実装時や使用時において光学フィルタに割れや傷を生じにくくする観点から、光学フィルタの表面が高硬度であることが求められる。

【0008】

なお、特許文献 1 に記載の光学フィルタは、可視光吸収性材料を用いているものの、高屈折率層の 800 ~ 1100nm における消衰係数が小さいことから、可視領域を含む 600 ~ 680nm における消衰係数も小さいこと、すなわちかかる波長範囲の透過率も高いことが推測される。また、600 ~ 680nm の遮蔽性を多層膜の反射能で補うためにかかる範囲の反射率を高めると、反射色が赤色を呈し意匠性が低下してしまう。

【0009】

10

20

30

40

50

本発明は、400～680nmの可視光の遮蔽性と、800nm以降の近赤外光の透過性に優れ、信頼性を有し、黒色を呈する光学フィルタ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】

【0010】

本発明は、以下の構成を有する光学フィルタを提供する。

〔1〕基材と、前記基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタであって、

前記誘電体多層膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とが積層された積層体であり、

前記低屈折率膜および前記高屈折率膜のいずれか一方は、下記分光特性(i-1)および(i-2)を満たし、

前記光学フィルタは、下記分光特性(ii-1)～(ii-3)をすべて満たし、

ナノインデンテーション硬度が測定荷重1mNにおいて5.5GPa以上である、光学フィルタ。

(i-1)波長600nmにおける消衰係数 k_{600} が0.12以上

(i-2)800～1570nmの波長領域における最小消衰係数 $k_{800-1570\text{MIN}}$ が0.01以下

(ii-1)400～680nmの波長領域における入射角0度での最大透過率 $T_{400-680(0\text{deg})\text{MAX}}$ が6%以下

(ii-2)400～680nmの波長領域における入射角5度での最大反射率 $R_{400-680(5\text{deg})\text{MAX}}$ が20%以下

(ii-3) $X \sim Y\text{nm}$ の波長領域における入射角0度での平均透過率 $T_{X-Y(0\text{deg})\text{AVE}}$ が90%以上(ただし $X = 800 \sim 1530\text{nm}$ 、 $Y = 850 \sim 1580\text{nm}$ 、 $Y - X = 50\text{nm}$)

〔2〕基材と、前記基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタであって、

前記誘電体多層膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とが積層された積層体であり、

前記低屈折率膜および前記高屈折率膜のいずれか一方は、スピン密度が 5.0×10^{10} (個/(nm²・cm²))以上であり、

前記光学フィルタは、下記分光特性(ii-1)～(ii-3)をすべて満たし、

ナノインデンテーション硬度が測定荷重1mNにおいて5.5GPa以上である、光学フィルタ。

(ii-1)400～680nmの波長領域における入射角0度での最大透過率 $T_{400-680(0\text{deg})\text{MAX}}$ が6%以下

(ii-2)400～680nmの波長領域における入射角5度での最大反射率 $R_{400-680(5\text{deg})\text{MAX}}$ が20%以下

(ii-3) $X \sim Y\text{nm}$ の波長領域における入射角0度での平均透過率 $T_{X-Y(0\text{deg})\text{AVE}}$ が90%以上(ただし $X = 800 \sim 1530\text{nm}$ 、 $Y = 850 \sim 1580\text{nm}$ 、 $Y - X = 50\text{nm}$)

(ii-1)400～680nmの波長領域における入射角0度での最大透過率 $T_{400-680(0\text{deg})\text{MAX}}$ が6%以下

(ii-2)400～680nmの波長領域における入射角5度での最大反射率 $R_{400-680(5\text{deg})\text{MAX}}$ が20%以下

(ii-3) $X \sim Y\text{nm}$ の波長領域における入射角0度での平均透過率 $T_{X-Y(0\text{deg})\text{AVE}}$ が90%以上(ただし $X = 800 \sim 1530\text{nm}$ 、 $Y = 850 \sim 1580\text{nm}$ 、 $Y - X = 50\text{nm}$)

(ii-1)400～680nmの波長領域における入射角0度での最大透過率 $T_{400-680(0\text{deg})\text{MAX}}$ が6%以下

(ii-2)400～680nmの波長領域における入射角5度での最大反射率 $R_{400-680(5\text{deg})\text{MAX}}$ が20%以下

(ii-3) $X \sim Y\text{nm}$ の波長領域における入射角0度での平均透過率 $T_{X-Y(0\text{deg})\text{AVE}}$ が90%以上(ただし $X = 800 \sim 1530\text{nm}$ 、 $Y = 850 \sim 1580\text{nm}$ 、 $Y - X = 50\text{nm}$)

(ii-1)400～680nmの波長領域における入射角0度での最大透過率 $T_{400-680(0\text{deg})\text{MAX}}$ が6%以下

(ii-2)400～680nmの波長領域における入射角5度での最大反射率 $R_{400-680(5\text{deg})\text{MAX}}$ が20%以下

(ii-3) $X \sim Y\text{nm}$ の波長領域における入射角0度での平均透過率 $T_{X-Y(0\text{deg})\text{AVE}}$ が90%以上(ただし $X = 800 \sim 1530\text{nm}$ 、 $Y = 850 \sim 1580\text{nm}$ 、 $Y - X = 50\text{nm}$)

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、400～680nmの可視光の遮蔽性と、800nm以降の近赤外光の透過性に優れ、信頼性を有し、黒色を呈する光学フィルタが提供できる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】図1は一実施形態の光学フィルタの一例を概略的に示す断面図である。

【図2】図2は一実施形態の光学フィルタの別の一例を概略的に示す断面図である。

【図3】図3は例2の光学フィルタの入射角0度における分光透過率曲線を示す図である。

【図4】図4は例2の光学フィルタの入射角5度における分光反射率曲線を示す図である。

【図 5】図 5 はスピン密度と消衰係数 k_{600} の関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

本明細書において、特定の波長域について、透過率が例えば 90 % 以上とは、その全波長領域において透過率が 90 % を下回らない、すなわちその波長領域において最小透過率が 90 % 以上であることをいう。同様に、特定の波長域について、透過率が例えば 1 % 以下とは、その全波長領域において透過率が 1 % を超えない、すなわちその波長領域において最大透過率が 1 % 以下であることをいう。特定の波長域における平均透過率は、該波長域の 1 nm 毎の透過率の相加平均である。なお、特に断らない限り、屈折率は、20 における波長 1550 nm の光に対する屈折率をいう。

10

【0014】

分光特性は、分光光度計を用いて測定できる。

消衰係数は、石英基板に成膜した単層膜の反射率と透過率そして膜厚を測定し、光学薄膜計算ソフトを用いて算出できる。

可視反射率は CIE 表色系に基づく視感反射率 Y 値とする。

ナノインデンテーション硬度は、ISO 14577 に基づき、測定荷重 1 mN の条件下で、硬度計を用いて測定できる。

本明細書において、数値範囲を表す「～」では、上下限を含む。

【0015】

スピン密度は電子スピン共鳴装置を用いて測定できる。電子スピン共鳴装置で測定できるスピン密度は、シリコンのダングリングボンドの他、シリカ膜のダングリングボンドやガラス中の遷移金属イオンなども含まれるので、測定前の試料の加工、および測定後のピーク分離が必要である。

20

試料の加工は、多層膜を含む光学フィルタを適宜切断後、多層膜が付与されている基材ガラスを研磨により極力除去する。それにより基材ガラス由来のスピン信号の影響を低減できる。また、測定後のピーク分離は、例えばカーブフィッティングにより可能である。シリコンダングリングボンドの信号は、 $g = 2.004 \sim 2.007$ 、線幅 4 ~ 8 gauss の等方的信号として観測され、線幅をそろえたガウス関数とローレンツ関数の線形結合関数を使ったカーブフィッティングによるピーク分離の結果としてこのパラメータが得られる。ここでいう線幅は、微分形で得られる電子スピン共鳴スペクトルの、ピークトップとピークボトムの磁場の差を意味する。

30

スピン密度はまた、消衰係数と相関関係にあるため、消衰係数から算出することもできる。たとえばアモルファスシリコンのスピン密度は、消衰係数 k_{600} を元に図 5 の近似式を用いて算出できる。

【0016】

< 光学フィルタ >

本発明の一実施形態の光学フィルタ（以下、「本フィルタ」ともいう）は、基材と、基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタである。

【0017】

図面を用いて本フィルタの構成例について説明する。図 1 ~ 2 は、一実施形態の光学フィルタの一例を概略的に示す断面図である。

40

図 1 に示す光学フィルタ 1A は、基材 10 の一方の主面側に誘電体多層膜 30 を有する例である。なお、「基材の主面側に特定の層を有する」とは、基材の主面に接触して該層が備わる場合に限らず、基材と該層との間に、別の機能層が備わる場合も含む。

【0018】

図 2 に示す光学フィルタ 1B は、基材 10 の両方の主面側に誘電体多層膜 30 を有する例である。

【0019】

なお、本発明の光学フィルタを実装する際は、誘電体多層膜を一方の面のみに有するフ

50

フィルタの場合は誘電体多層膜側を外部側とし、反対側をセンサ側とすることが好ましい。誘電体多層膜を両面に有するフィルタの場合は、後述する特定の分光特性を満たす誘電体多層膜側を外部側とし、他方の誘電体多層膜側をセンサ側とすることが好ましい。

【0020】

< 誘電体多層膜 >

本フィルタにおいて、誘電体多層膜は、基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層される。

【0021】

誘電体多層膜は波長選択性を有するように設計され、少なくとも一方は可視光を主に吸収により遮断し、近赤外光を透過する可視光吸収層である。また、誘電体多層膜が基材の両面に積層される場合、両方の誘電体多層膜が可視光吸収層であっても、よいし、一方のみが可視光吸収層であってもよい。また、一方が可視光吸収層である場合、他方の誘電体多層膜は、反射防止層等の他の目的を有する層として設計されてもよい。

【0022】

誘電体多層膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とが積層された積層体である。屈折率の異なる薄膜を積層することで、光の干渉作用を利用して反射率を増減できる。反射率が高いほど透過率が低下する。低屈折率膜と高屈折率膜は交互に積層されていてもよい。

また、多層膜を構成する材料によって消衰係数またはスピン密度は異なる。消衰係数が高いほど光の吸収が大きく、透過率が低下する。スピン密度が高いほど光の吸収が高くなる。

本発明では、各多層膜の屈折率と消衰係数またはスピン密度を考慮することで目的の分光特性を有する光学フィルタを設計する。

【0023】

本発明において、高屈折率膜および低屈折率膜のいずれか一方は、下記分光特性(i-1)を満たし、かつ、分光特性(i-2)を満たす。または、本発明において高屈折率膜および低屈折率膜のいずれか一方は、スピン密度が 5.0×10^{10} (個/(nm² * cm²))以上である。

(i-1) 波長600nmにおける消衰係数 k_{600} が0.12以上

(i-2) 800~1570nmの波長領域における最小消衰係数 $k_{800-1570MIN}$ が0.01以下

【0024】

分光特性(i-1)は、波長600nmの赤色光の吸収性を規定する特性である。分光特性(i-1)に関し、高屈折率膜または低屈折率膜の k_{600} が0.12以上であることで、600nm付近の赤色光を、反射によらず吸収により遮断できる。これにより600nm付近の反射率を高める必要がないため、反射色が赤色を呈しにくい光学フィルタが得られる。 k_{600} は、好ましくは0.18以上であり、また、好ましくは1.00以下である。

【0025】

高屈折率膜または低屈折率膜の k_{600} を上記範囲にするためには、例えば、高屈折率膜材料として、水素がドーピングされていないアモルファスシリコン、またはドーピングされた場合であっても水素ドーピング量が20sccm以下のアモルファスシリコンを用いることが挙げられる。また、多層膜の成膜方法によっても k_{600} を制御できる。

【0026】

分光特性(i-2)は、800nm以降の近赤外領域の光の吸収性を規定する特性である。

分光特性(i-2)に関し、800~1570nmの波長領域における最小消衰係数 $k_{800-1570MIN}$ が0.01以下であることで、800~1570nm領域の近赤外光の吸収性が小さいことを意味する。

【0027】

高屈折率膜または低屈折率膜の $k_{800-1570MIN}$ を上記範囲にするためには、例

10

20

30

40

50

えば、高屈折率膜材料として、水素がドーピングされていないアモルファスシリコン、またはドーピングされた場合であっても水素ドーピング量が 2.0 sccm 以下のアモルファスシリコンを用いることが挙げられる。また、多層膜の成膜方法によっても $k_{800-1570 \text{ MIN}}$ を制御できる。

【0028】

消衰係数 k_{600} 、最小消衰係数 $k_{800-1570 \text{ MIN}}$ が上記特定の範囲である高屈折率膜または低屈折率膜を用いることで、可視光の吸収性が大きく、近赤外光の吸収性が小さい誘電体多層膜が得られる。

【0029】

スピン密度とは、膜中のダングリングボンドの量を表す。本発明において、高屈折率膜および低屈折率膜のいずれか一方のスピン密度が 5.0×10^{10} (個/(nm² * cm²)) 以上であることで、上記特定の消衰係数 k_{600} が達成しやすい。すなわち可視光の吸収性が大きい誘電体多層膜が得られる。高屈折率膜および低屈折率膜のいずれか一方のスピン密度は好ましくは 1.0×10^{12} (個/(nm² * cm²)) 以上である。

【0030】

高屈折率膜および低屈折率膜のいずれか一方のスピン密度を上記範囲とするには、例えば、高屈折率膜材料として、水素がドーピングされていないアモルファスシリコン、またはドーピングされた場合であっても水素ドーピング量が 2.0 sccm 以下のアモルファスシリコンを用いることが挙げられる。

【0031】

本発明において、高屈折率膜は、好ましくは、屈折率が 3.0 以上であり、より好ましくは 4.0 以上である。高屈折率膜の材料としては、例えばシリコン (Si)、Ge、ZnSe、Ta₂O₅、TiO₂、Nb₂O₅、SiN 等が挙げられる。これらのうち、上記特定の消衰係数またはスピン密度が達成しやすい観点から、シリコンが好ましく、特にアモルファスシリコンが好ましい。

【0032】

また、シリコンとしては、 k_{600} を 0.12 以上とする観点またはスピン密度を 5.0×10^{10} (個/(nm² * cm²)) 以上とする観点から、水素がドーピングされていないシリコンまたは水素のドーピング量が抑制されたシリコンがさらに好ましい。水素は公知の方法によりドーピングでき、またドーピング量は 2.0 sccm 以下が好ましく、特に、ドーピングされていないシリコンが好ましい。

【0033】

低屈折率膜は、上記高屈折率膜よりも屈折率が低い膜であればよく、低屈折率膜の材料としては、例えば SiO₂、SiO_xN_y、Ta₂O₅、TiO₂、SiO 等が挙げられ、これらの中から高屈折率膜材料よりも屈折率が低い材料を組み合わせることで、低屈折率膜材料を組み合わせる場合、屈折率が相対的に高い膜を中屈折率膜として、低い膜を低屈折率膜として積層してもよい。低屈折率膜は、好ましくは、屈折率が 2.5 以下であり、より好ましくは 1.5 以下である。生産性の観点から、SiO₂ が好ましい。

【0034】

誘電体多層膜を可視光吸収層として設計する場合、誘電体多層膜の合計積層数は、可視光領域における遮光性の観点から、好ましくは 10 層以上、より好ましくは 20 層以上、さらに好ましくは 30 層以上である。ただし、合計積層数が多くなると、反り等が発生したり、膜厚が増加したりするため、合計積層数は 70 層以下が好ましく、60 層以下がより好ましく、50 層以下がより一層好ましい。

【0035】

また、誘電体多層膜の膜厚は、生産性の観点から好ましくは 1.5 μm 以下、より好ましくは 1.0 μm 以下である。なお、誘電体多層膜を 2 以上有する場合、膜厚の総厚は好ましくは 2.0 μm 以下である。

本発明では、誘電体多層膜の積層数や膜厚が小さくても可視光領域を十分に遮蔽できる

10

20

30

40

50

。これは本発明における誘電体多層膜の可視光領域の消衰係数が大きく、吸収により可視光を遮蔽できるためである。

【0036】

本発明における誘電体多層膜はまた、最表層が特定密度の酸化物層であることが好ましい。これにより、硬度が大きい光学フィルタが得られる。誘電体多層膜の最表層は、低密度の SiO_2 層であることがより好ましく、最表層密度が 2.20 g/cc 以下の SiO_2 層であることが特に好ましい。

【0037】

誘電体多層膜の最表層を特定密度の酸化物層とするには、たとえば、高屈折率膜と低屈折率膜の積層中または積層後に、誘電体多層膜を表面処理することで達成できる。

10

表面処理の方法としては、例えば、誘電体多層膜を加熱する方法、誘電体多層膜にイオン照射する方法が挙げられる。

【0038】

上記表面処理後は、誘電体多層膜の最表層が低密度化すると共に高硬度化する。 Si 等の非酸化物の誘電体膜は、最表層が酸化されることで密度が低下すると共に、硬度の高い SiO_2 に変化し硬度が増加すると考えられる。 SiO_2 等の酸化物の誘電体膜は、結合の弱い OH 部位が壊れ H が脱離することで密度が低下し、結合基部分が結合の強い Si-O 結合となることで硬度が増加すると考えられる。

【0039】

また、最表層の密度は誘電体多層膜表面のX線反射率(XRR)を測定することにより算出できる。

20

【0040】

表面処理として、誘電体多層膜を加熱する場合、加熱条件としては、具体的には、好ましくは 300 以上、より好ましくは 550 以上、また好ましくは 700 以下、また、好ましくは 3 分以上、好ましくは 3 時間以下とする。

加熱工程は、誘電体多層膜の成膜中に行っても、成膜後に行ってもよい。

また、加熱雰囲気は、大気中でもよく、窒素雰囲気下でもよい。

【0041】

表面処理として、誘電体多層膜にイオン照射をする方法としては、たとえば、誘電体多層膜の成膜中または成膜後に、真空環境下で Ar 等の希ガスに電圧を印加し、電離(イオン化)させる方法が挙げられる。高周波を印加することで電離を促進できる。高周波の発生方法として ECR 、 ICP 、 RF 等が用いられる。イオンの発生および照射については電氣的に制御され、定電圧の制御が好ましい。本発明において、イオン照射条件として具体的には、好ましくはイオン種を Ar とし、印加電圧は好ましくは 1000 V 以上、より好ましくは 2000 V 以上、また好ましくは 3000 V 以下で照射する。

30

【0042】

誘電体多層膜の形成には、例えば、 CVD 法、スパッタリング法、真空蒸着法等の乾式成膜プロセスや、スプレー法、ディップ法等の湿式成膜プロセス等を使用できる。なかでも、上記した薄膜層が制御された高屈折率膜が得られやすい観点から乾式成膜プロセスが好ましい。

40

【0043】

本発明においては、誘電体多層膜の積層中または積層後に、上述の表面処理を行う。

【0044】

誘電体多層膜は、 1 層で所定の分光特性を与えたり、 2 層以上で所定の分光特性を与えてもよい。 2 層以上有する場合、各誘電体多層膜は同じ構成でも異なる構成でもよい。 2 層の誘電体多層膜を設ける場合、一方を、近赤外域を透過し、可視域の光を遮蔽する可視光吸収層とし、他方を、近赤外域も可視域も透過する可視・近赤外光透過層としてもよい。

【0045】

誘電体多層膜を反射防止層として設計する場合も、可視光吸収層と同様に屈折率の異な

50

る誘電体膜を積層して得られる。なお、反射防止層は、誘電体多層膜以外に、中間屈折率媒体、屈折率が漸次的に変化するモスアイ構造等から形成されてもよい。

【0046】

< 基材 >

本フィルタにおける基材は、単層構造であっても、複層構造であってもよい。また基材の材質としては近赤外光を透過する透明性材料であれば、有機材料でも無機材料でもよく、特に制限されない。また、異なる複数の材料を複合して用いてもよい。

【0047】

透明性無機材料としては、ガラスや結晶材料が好ましい。

ガラスとしては、ソーダライムガラス、ホウケイ酸ガラス、無アルカリガラス、石英ガラス、アルミノシリケートガラス等が挙げられる。 10

ガラスとしては、ガラス転移点以下の温度で、イオン交換により、ガラス板主面に存在するイオン半径が小さいアルカリ金属イオン（例えば、 Li イオン、 Na イオン）を、イオン半径のより大きいアルカリイオン（例えば、 Li イオンに対しては Na イオンまたは K イオンであり、 Na イオンに対しては K イオンである。）に交換して得られる化学強化ガラスを使用してもよい。

【0048】

結晶材料としては、水晶、ニオブ酸リチウム、サファイア等の複屈折性結晶が挙げられる。

【0049】

基材の形状は特に限定されず、ブロック状、板状、フィルム状でもよい。

また基材の厚さは、誘電体多層膜成膜時の反り低減、光学フィルタ低背化、割れ抑制の観点から、 $0.1 \sim 5 \text{ mm}$ が好ましく、より好ましくは $2 \sim 4 \text{ mm}$ である。 20

【0050】

< 光学フィルタの特性 >

上記基材と誘電体多層膜を備える本発明の光学フィルタは、可視光を遮断し、近赤外光を透過する、IRバンドパスフィルタとして機能する。

【0051】

光学フィルタは、下記分光特性 (ii-1) ~ (ii-3) をすべて満たす。

(ii-1) $400 \sim 680 \text{ nm}$ の波長領域における入射角 0 度での最大透過率 $T_{400-680}(0 \text{ deg})_{\text{MAX}}$ が 6% 以下 30

(ii-2) $400 \sim 680 \text{ nm}$ の波長領域における入射角 5 度での最大反射率 $R_{400-680}(5 \text{ deg})_{\text{MAX}}$ が 20% 以下

(ii-3) $X \sim Y \text{ nm}$ の波長領域における入射角 0 度での平均透過率 $T_{X-Y}(0 \text{ deg})_{\text{AVE}}$ が 90% 以上（ただし $X = 800 \sim 1530 \text{ nm}$ 、 $Y = 850 \sim 1580 \text{ nm}$ 、 $Y - X = 50 \text{ nm}$ ）

【0052】

分光特性 (ii-1) は $400 \sim 680 \text{ nm}$ の可視光領域の透過性が低いことを意味し、分光特性 (ii-2) は可視光領域の反射率が低いことを意味する。分光特性 (ii-1) ~ (ii-2) を満たすことで、透過色も反射色も黒色となり、意匠性の高い光学フィルタが得られる。分光特性 (ii-1) は、例えば、上記特性 (i-1) に記載したように消衰係数 k_{600} が特定以上である、またはスピン密度が特定以上である、すなわち可視光領域の吸収性が大きい、高屈折率膜または低屈折率膜を用いることで達成できる。分光特性 (ii-2) は、所望の可視光反射率となるように誘電体多層膜を設計することで達成できる。分光特性 (ii-1) に示すように可視光領域の透過率が低いことで、分光特性 (ii-2) に示すように反射率を高めずとも、可視光領域を十分に遮光できる。 40

最大透過率 $T_{400-680}(0 \text{ deg})_{\text{MAX}}$ は好ましくは 5% 以下である。

最大反射率 $R_{400-680}(5 \text{ deg})_{\text{MAX}}$ は好ましくは 10% 以下である。

【0053】

なお、特性 (ii-2) の反射率は、上述した分光特性 (i-1) および (i-2) を 50

満たす、または上述したスピン密度が特定以上である、高屈折率膜または低屈折率膜を有する誘電体多層膜側から測定した値である。

【0054】

分光特性 (ii-3) は、800 ~ 1580 nm の近赤外領域内の任意の 50 nm 波長幅領域における平均透過率が良好であることを意味する。

分光特性 (ii-3) を満たすことで、光学フィルタを実装した際にセンサの感度を高めることができる。

特性 (ii-3) に示す $T_{X-Y}(0 \text{ deg})_{AVE}$ を上記範囲とするには、例えば、誘電体多層膜として、上記特性 (i-2) に示した最小消衰係数 $k_{800-1570 \text{ MIN}}$ が特定以下である、すなわち近赤外光領域の吸収性が小さい高屈折率膜または低屈折率膜を用い、かつ、 $X \sim Y \text{ nm}$ の波長領域における反射率を低く設計することで達成できる。

【0055】

任意の 50 nm 波長幅領域 ($X \sim Y \text{ nm}$) は、センサ感度に応じて選択できる。また、 $X \sim Y \text{ nm}$ 以外の近赤外領域は、必要に応じて反射により遮光できるように誘電体多層膜を設計してもよい。

$X \sim Y \text{ nm}$ は、好ましくは 1305 ~ 1355 nm または 1525 ~ 1575 nm である。

すなわち、光学フィルタはさらに、下記分光特性 (ii-3A) または下記分光特性 (ii-3B) を満たすことが好ましい。

(ii-3A) 1525 ~ 1575 nm の波長領域における入射角 0° での平均透過率 $T_{1525-1575}(0 \text{ deg})_{AVE}$ が 90% 以上

(ii-3B) 1305 ~ 1355 nm の波長領域における入射角 0° での平均透過率 $T_{1305-1355}(0 \text{ deg})_{AVE}$ が 90% 以上

【0056】

分光特性 (ii-3A) は、1525 ~ 1575 nm の近赤外領域の透過性に優れることを意味する。

分光特性 (ii-3B) は、1305 ~ 1355 nm の近赤外領域の透過性に優れることを意味する。

分光特性 (ii-3A) または分光特性 (ii-3B) を満たすことで、光学フィルタを実装した際に、センサの感度を高めることができる。

【0057】

平均透過率 $T_{1525-1575}(0 \text{ deg})_{AVE}$ はより好ましくは 95% 以上である。

平均透過率 $T_{1305-1355}(0 \text{ deg})_{AVE}$ はより好ましくは 92% 以上である。

【0058】

光学フィルタはさらに、下記分光特性 (ii-4) を満たすことが好ましい。

(ii-4) 視感反射率 Y が 5% 以下

分光特性 (ii-4) を満たすことで、可視光領域の反射率がさらに低いことで、反射色が黒色となり、意匠性に優れた光学フィルタが得られる。

視感反射率 Y は好ましくは 4% 以下である。

【0059】

本発明の光学フィルタはさらに、分光特性 (ii-5) および (ii-6) を満たすことが好ましい。

(ii-5) 反射色 a^* が ± 30 以内

(ii-6) 反射色 b^* が ± 30 以内

分光特性 (ii-5) および (ii-6) を満たすことで、反射色が黒色である意匠性の高い光学フィルタが得られやすい。

なお色指標は JIS Z 8781-4:2013 に基づく $L^* a^* b^*$ を用いる。

反射色 a^* はより好ましくは ± 10 以内である。反射色 b^* はより好ましくは ± 10 以内である。

【0060】

本発明の光学フィルタは、上記した分光特性を満たし、さらに、信頼性に優れる。

具体的には、本発明の光学フィルタは、ナノインデンテーション硬度が 5.5 GPa 以上である。ナノインデンテーション硬度とは、押し込み硬さの指標であり、本発明では測定荷重 1 mN において測定される値である。ナノインデンテーション硬度が上記範囲であることで、光学フィルタ表面が十分な硬度を有し、センサへの実装時や使用時における光学フィルタの表面の割れや傷の発生を防止できる。ナノインデンテーション硬度は好ましくは 7 GPa 以上である。また、光学フィルタを脆くなりにくくする観点および欠けにくくする観点から、光学フィルタのナノインデンテーション硬度は好ましくは 20 GPa 以下である。なお、ナノインデンテーション硬度は、誘電体多層膜側から測定する。

【0061】

10

上記特定のナノインデンテーション硬度は、例えば、誘電体多層膜に対し上記表面処理を行うことにより、達成できる。

【0062】

以上説明した実施形態によれば、可視域の遮蔽性と近赤外光の透過性に優れ、信頼性を有し、黒色を呈する光学フィルタが得られる。

【0063】

また、本発明の LiDAR センサは、上記本発明の光学フィルタを備える。これにより感度と外観に優れたセンサが得られる。

【0064】

本明細書は上記の通り、下記に示す光学フィルタおよび LiDAR センサを開示する。

20

〔1〕基材と、前記基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタであって、

前記誘電体多層膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とが積層された積層体であり、

前記低屈折率膜および前記高屈折率膜のいずれか一方は、下記分光特性 (i - 1) および (i - 2) を満たし、

前記光学フィルタは、下記分光特性 (ii - 1) ~ (ii - 3) をすべて満たし、

ナノインデンテーション硬度が測定荷重 1 mN において 5.5 GPa 以上である、光学フィルタ。

(i - 1) 波長 600 nm における消衰係数 k_{600} が 0.12 以上

(i - 2) $800 \sim 1570 \text{ nm}$ の波長領域における最小消衰係数 $k_{800-1570 \text{ MI}}$ が 0.01 以下

30

(ii - 1) $400 \sim 680 \text{ nm}$ の波長領域における入射角 0 度での最大透過率 $T_{400-680(0 \text{ deg}) \text{ MAX}}$ が 6% 以下

(ii - 2) $400 \sim 680 \text{ nm}$ の波長領域における入射角 5 度での最大反射率 $R_{400-680(5 \text{ deg}) \text{ MAX}}$ が 20% 以下

(ii - 3) $X \sim Y \text{ nm}$ の波長領域における入射角 0 度での平均透過率 $T_{X-Y(0 \text{ deg}) \text{ AVE}}$ が 90% 以上 (ただし $X = 800 \sim 1530 \text{ nm}$ 、 $Y = 850 \sim 1580 \text{ nm}$ 、 $Y - X = 50 \text{ nm}$)

〔2〕基材と、前記基材の少なくとも一方の主面側に最外層として積層された誘電体多層膜とを備える光学フィルタであって、

40

前記誘電体多層膜は、低屈折率膜と高屈折率膜とが積層された積層体であり、

前記低屈折率膜および前記高屈折率膜のいずれか一方は、スピン密度が 5.0×10^{10} (個 / ($\text{nm} \times \text{cm}^2$)) 以上であり、

前記光学フィルタは、下記分光特性 (ii - 1) ~ (ii - 3) をすべて満たし、

ナノインデンテーション硬度が測定荷重 1 mN において 5.5 GPa 以上である、光学フィルタ。

(ii - 1) $400 \sim 680 \text{ nm}$ の波長領域における入射角 0 度での最大透過率 $T_{400-680(0 \text{ deg}) \text{ MAX}}$ が 6% 以下

(ii - 2) $400 \sim 680 \text{ nm}$ の波長領域における入射角 5 度での最大反射率 $R_{400-680(5 \text{ deg}) \text{ MAX}}$ が 20% 以下

50

(i i - 3) $X \sim Y$ nmの波長領域における入射角 0 度での平均透過率 $T_{X-Y} (0 \text{ deg})_{AVE}$ が 90 % 以上 (ただし $X = 800 \sim 1530$ nm、 $Y = 850 \sim 1580$ nm、 $Y - X = 50$ nm)

〔 3 〕下記分光特性 (i i - 4) をさらに満たす、〔 1 〕または〔 2 〕に記載の光学フィルタ。

(i i - 4) 視感反射率 Y が 5 % 以下

〔 4 〕下記分光特性 (i i - 3 A) をさらに満たす、〔 1 〕～〔 3 〕のいずれかに記載の光学フィルタ。

(i i - 3 A) $1525 \sim 1575$ nmの波長領域における入射角 0 °での平均透過率 $T_{1525-1575} (0 \text{ deg})_{AVE}$ が 90 % 以上

〔 5 〕前記誘電体多層膜の総膜厚が $2.0 \mu\text{m}$ 以下である〔 1 〕～〔 4 〕のいずれか 1 に記載の光学フィルタ。

〔 6 〕前記高屈折率膜がシリコン膜であり、前記低屈折率膜が酸化シリコン膜である、〔 1 〕～〔 5 〕のいずれか 1 に記載の光学フィルタ。

〔 7 〕前記高屈折率膜がシリコン膜であり、前記高屈折率膜のスピン密度が 5.0×10^{10} (個 / (nm * cm²)) 以上である、〔 1 〕～〔 6 〕のいずれかに記載の光学フィルタ。

〔 8 〕〔 1 〕～〔 7 〕のいずれかに記載の光学フィルタを備えた LiDAR センサ。

【実施例】

【 0065 】

次に、本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。

誘電体膜の消衰係数は石英基板に成膜した単層膜の反射率と透過率そして膜厚を測定し、光学薄膜計算ソフトを用いて算出した。

誘電体膜のスピン密度は消衰係数を元に図 5 に示す近似式を用いて算出した。なお、図 5 に示す近似式は、石英基板に成膜した、水素導入量やダングリングボンドが異なる複数の Si 単層膜の消衰係数とスピン密度から算出した。Si 単層膜の消衰係数は上記方法により算出し、スピン密度は電子スピン共鳴装置 (Bruker 製 EMX - nano) を用いて測定した。

分光特性は分光光度計 (島津製作所社製 Solid Spec - 3700) を用いて測定した。

分光特性に関し、入射角が特に表記されていない場合は 0 ° (光学フィルタ主面に対し垂直方向) での測定値である。

可視波長領域の色度評価は KONICA MINOLTA 社製 (CM - 26d) を用いて測定した。

色指標は JIS Z 8789 : 2000 に基づく $L^*a^*b^*$ を用いて評価した。

可視反射率は CIE 表色系に基づく視感反射率 Y 値とした。

ナノインデンテーション硬度は、ELIONIX 社製 ESF - 5000 plus を用いて測定した。

【 0066 】

透明ガラス基板として縦 $100 \text{ mm} \times$ 横 $100 \text{ mm} \times$ 厚さ 3.3 mm のソーダガラス板 (AGC 社製 Wideye (登録商標)) を用いた。

【 0067 】

誘電体多層膜の形成には、高屈折率膜材料として屈折率 3.5 の Si (水素をドーピングしていないアモルファスシリコン) を用い、低屈折率膜材料として屈折率 1.47 の SiO₂ を用いた。なお SiO₂ は、Si ターゲットを用いて、酸素ガス雰囲気中で反応性スパッタにより成膜した。

【 0068 】

< 光学フィルタ >

(例 1)

透明ガラス基板の一方の主面に、DC マグネトロンスパッタリング法で、初期層を Si

10

20

30

40

50

O₂とし、最表層をSiO₂として、SiとSiO₂とを交互に23層積層して、誘電体多層膜(S1-1)を形成した。

次に、透明ガラス基板の他方の主面に、DCマグネトロンスパッタリング法で、初期層をSiO₂とし、最表層をSiO₂として、SiとSiO₂とを交互に11層積層して、誘電体多層膜(S2-1)を形成した。

続いて、600℃、3分間の熱処理を行った。

上記より、例1の光学フィルタを得た。

【0069】

(例2)

熱処理条件を、300℃、3分間とした以外は例1と同様にして、例2の光学フィルタを得た。 10

【0070】

(例3)

熱処理を行わず、各誘電体多層膜の成膜中に真空環境下でArイオン照射(LIS-Ar)を行ったこと以外は例1と同様にして、例3の光学フィルタを得た。

イオン照射条件：定電圧制御で印加電圧2500Vとした。

【0071】

(例4)

イオン照射条件を、定電圧制御で印加電圧1250Vとしたこと以外は例3と同様にして、例4の光学フィルタを得た。 20

【0072】

(例5)

熱処理もArイオン照射も行わなかったこと以外は例1と同様にして、例5の光学フィルタを得た。

【0073】

上記各例の光学フィルタの特性と、高屈折率膜(Si層)の特性を下記表に示す。光学フィルタのナノインデンテーション硬度は、多層膜S1側における測定値である。

また上記例2で得られた光学フィルタの、分光透過率曲線(入射角0度)を図3に、分光反射率曲線(入射角5度)を図4に、それぞれ示す。なお、反射特性は多層膜S1側における測定値である。 30

例1～4が実施例であり、例5が比較例である。

【0074】

【表 1】

表1

				例1	例2	例3	例4	例5
誘電体 多層膜 S1	低屈折率膜(SiO ₂)	総厚(μm)		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	高屈折率膜(Si)	総厚(μm)		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		消衰係数	k600	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
			k800-1570MIN	0	0	0	0	0
		スピンドット密度 (個/nm ² cm ²)		5.36 × 10 ¹¹	5.36 × 10 ¹¹	5.36 × 10 ¹¹	5.36 × 10 ¹¹	5.36 × 10 ¹¹
	ナノインデンテーション硬度 (GPa)		9.2	8.9	11.3	10.4	8	
積層数				23	23	23	23	23
誘電体 多層膜 S2	低屈折率膜(SiO ₂)	総厚(μm)		1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
	高屈折率膜(Si)	総厚(μm)		0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
		消衰係数	k600	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29
			k800-1570MIN	0	0	0	0	0
		スピンドット密度 (個/nm ² cm ²)		5.36 × 10 ¹¹	5.36 × 10 ¹¹	5.36 × 10 ¹¹	5.36 × 10 ¹¹	5.36 × 10 ¹¹
	ナノインデンテーション硬度 (GPa)		9.2	8.9	11.3	10.4	8	
積層数				11	11	11	11	11
熱処理				600℃ 3min	300℃ 3min	—	—	—
Arイオン照射 (印加電圧)				—	—	2500V	1250V	—
光学 フィルタ	ナノインデンテーション硬度 (GPa)			7.1	6.0	7.3	5.9	5.3
	分光特性	平均反射率R1525-1575(5deg)AVE (%)		0.1	0.1	0.1	0.1	0.2
		平均透過率T1525-1575(0deg)AVE (%)		99.1	99.1	99.1	99.1	97.0
		最大透過率T400-680(0deg)MAX (%)		0.47	0.67	0.73	0.658	0.1
		最大反射率R400-680(5deg)MAX (%)		17	17	12.89	17.89	4.3
		平均反射率R400-680(5deg)AVE (%)		5.44	3.98	3.68	4.16	1.8
		多層膜S1側の視感反射率Y (%)		4.3	2.5	3.5	3.7	2.5
		多層膜S1側の明度 L*		24.58	18.1	21.81	22.77	12.7
		多層膜S1側の反射色 a*		0.7	-2.2	-2.2	-2.2	-2.2
		多層膜S1側の反射色 b*		-4.0	-10.0	-10.0	-10.0	-10.0

10

20

30

【0075】

上記結果より、熱処理またはイオン照射により表面処理を行った誘電体多層膜を備える例1～4の光学フィルタは、表面処理を行わない例5の光学フィルタよりも、ナノインデンテーション硬度が増加した。また、特定の消衰係数を満たす誘電体多層膜を備えた例1～4の光学フィルタは、1525～1575nmの近赤外光透過性に優れ、また可視光の透過率および反射率が低い黒色を呈する光学フィルタであることが分かる。

【産業上の利用可能性】

【0076】

本発明の光学フィルタは、近赤外光の透過率および可視光の遮蔽性、さらに信頼性および意匠性に優れることから、近年、高性能化が進む、例えば、輸送機用のカメラやセンサ等、特にLiDARセンサ等の情報取得装置の用途に有用である。

40

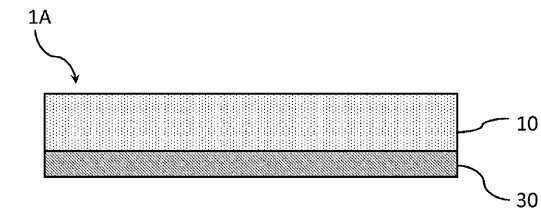
【符号の説明】

【0077】

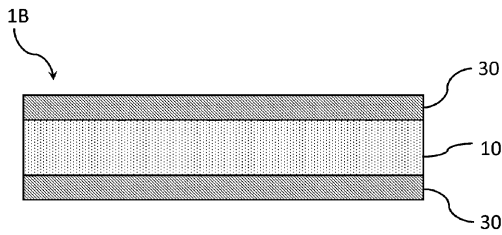
1A、1B...光学フィルタ、10...基材、30...誘電体多層膜

50

【 図 面 】
【 図 1 】

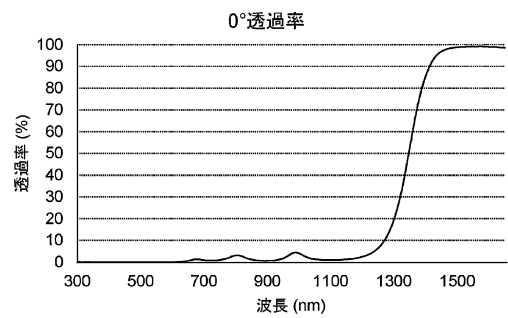


【 図 2 】

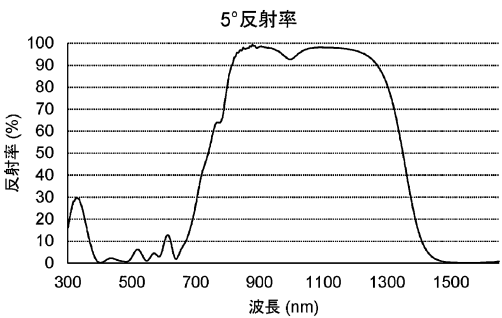


10

【 図 3 】

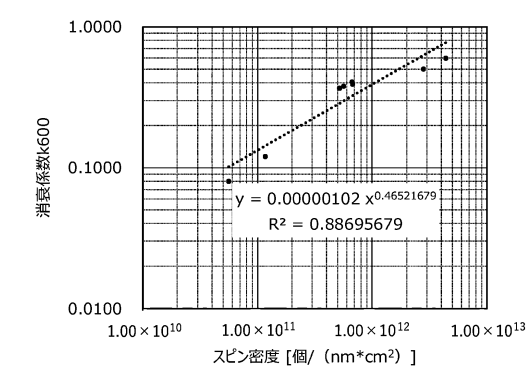


【 図 4 】



20

【 図 5 】



30

40

50

フロントページの続き

F ターム (参考) FA12 FA16 FA24 GA04 GA33 GA61
 5J084 BA20 BB20