

(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
2012 年 9 月 27 日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/127744 A1

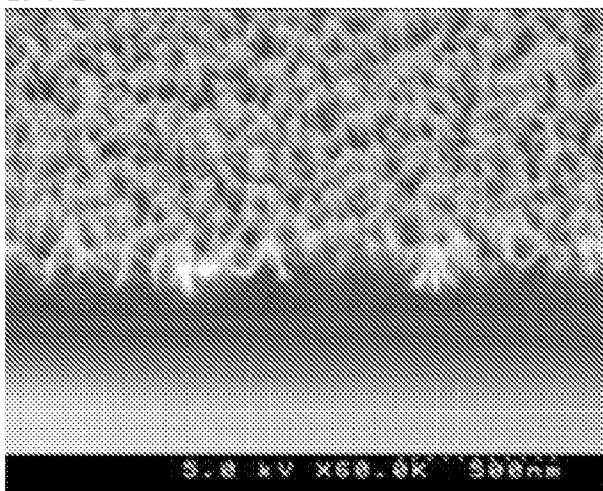
- (51) 国際特許分類:
G02B 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079017
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 15 日(15.12.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-061404 2011 年 3 月 18 日(18.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 富士フイルム株式会社(FUJIFILM Corporation) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布 2 丁目 2 6 番 3 0 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 白田 真也(HAKUTA, Shinya) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 園田 慎一郎(SONODA, Shinichiro) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP). 祐谷 重徳(YUUYA, Shigenori) [JP/JP]; 〒2588577 神奈川県足柄上郡開成町牛島 5 7 7 番地 富士フイルム株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 廣田 浩一, 外(HIROTA, Koichi et al.); 〒1510053 東京都渋谷区代々木 2-2-1 3 新宿 TRビル 4 階 山の手合同国際特許事務所 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, 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, IS, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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.

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 光学部材及びその製造方法

[図3]



(57) Abstract: Provided is an optical member, which comprises a substrate having at least a partially curved surface and a dielectric layer that has an irregular structure at the outermost surface as a result of hydrothermal treatment of a layer obtained by gas-phase deposition of aluminum alone and/or an aluminum-containing compound on the substrate. The dielectric layer formed by gas-phase deposition is between the substrate and the irregular structure.

(57) 要約: 少なくとも一部に曲面を有する基材と、該基材上に、アルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜した層を水熱処理して最表面に凹凸構造を有してなり、前記基材と前記凹凸構造の間に、気相成膜により形成された誘電体層を有する光学部材を提供する。

WO 2012/127744 A1



(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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：光学部材及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、光学部材及び光学部材の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 表面に微細な凹凸を有する膜については、数多くの提案があり、これらの中でも、反射防止材料の用途が多い。例えば、基材と、前記基材上に設けられた薄膜層により支持され、該薄膜層上に設けられた微細な凹凸を有する反射防止膜と、を備えた光学部材であって、前記微細な凹凸は、アルミナを主成分とする板状結晶によって形成されており、前記薄膜層は、ジルコニア、シリカ、チタニア、及び酸化亜鉛から選ばれた少なくとも１種を含有する酸化物からなる光学部材が提案されている（特許文献１参照）。

しかし、この提案では、微細な凹凸の形成方法が液相成膜（ゾルゲル法）であるため、従来レンズに用いられていた酸化物薄膜積層方法との親和性が低い。また、基材上に薄膜を形成する工程が増加している。更に、膜密着性、凹面等の液が溜まり易い構造への塗布性が悪いという問題があった。

[0003] また、特許文献２には、基材上にアルミニウム金属を真空蒸着し、水熱処理して、表面に微細凹凸構造を形成することが記載されている。しかし、前記特許文献２には、基材として曲率を有するレンズについて記載はなく、基材と微細凹凸構造の間に、誘電体層を形成することについても記載されていない。

[0004] したがって、少なくとも一部に曲面を有する基材の全面反射防止又は基材の特定部の反射防止を図れる光学部材、及び膜厚の制御が容易であり、膜密着性が高く、少なくとも一部に曲面を有する基材等の液相反応をさせにくい構造でも容易に形成が可能であり、誘電体層を気相成膜で形成した後に真空を破ることなくアルミニウム及びアルミナの少なくともいずれかを蒸着することができる光学部材の製造方法の提供が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特許第4 1 8 2 2 3 6 号公報

特許文献2：特公昭6 1 － 4 8 1 2 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明は、少なくとも一部に曲面を有する基材の全面反射防止又は基材の特定部の反射防止を図れる光学部材、及び膜厚の制御が容易であり、膜密着性が高く、少なくとも一部に曲面を有する基材等の液相反応をさせにくい構造でも容易に形成が可能であり、誘電体層を気相成膜で形成した後に真空を破ることなくアルミニウム及びアルミナの少なくともいずれかを蒸着することができる光学部材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] 前記課題を解決するための手段としては、以下の通りである。即ち、
本発明の光学部材は、少なくとも一部に曲面を有する基材と、該基材上に、アルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜した層を水熱処理して最表面に凹凸構造を有してなり、
前記基材と前記凹凸構造の間に、気相成膜により形成された誘電体層を有することを特徴とする。

発明の効果

[0008] 本発明によると、従来における諸問題を解決でき、少なくとも一部に曲面を有する基材の全面反射防止又は基材の特定部の反射防止を図れる光学部材、及び膜厚の制御が容易であり、膜密着性が高く、少なくとも一部に曲面を有する基材等の液相反応をさせにくい構造でも容易に形成が可能であり、誘電体層を気相成膜で形成した後に真空を破ることなくアルミニウム及びアルミナの少なくともいずれかを蒸着することができる光学部材の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]図1は、実施例1で用いた凹メニスカスレンズを示す概略図である。

[図2]図2は、実施例1の光学部材のF E - S E Mで観測した結果を示す写真である。

[図3]図3は、実施例1の光学部材の断面S E Mを示す写真である。

[図4]図4は、実施例1の光学部材における入射角度5度、12度、30度、及び45度における反射率を示すグラフである。

[図5]図5は、実施例2の光学部材における入射角度5度、12度、30度、及び45度における反射率を示すグラフである。

[図6]図6は、実施例12の光学部材における入射角度5度、12度、30度、及び45度における反射率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0010] (光学部材)

本発明の光学部材は、少なくとも一部に曲面を有する基材と、該基材上に、アルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜した層を水熱処理して最表面に凹凸構造を有してなり、誘電体層、更に必要に応じてその他の部材を有してなる。

[0011] <少なくとも一部に曲面を有する基材>

前記少なくとも一部に曲面を有する基材における基材としては、その材質、大きさ、構造などについては特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができる。

前記基材としては、例えば、透明ガラス基板、樹脂成型体、合成樹脂製シート、合成樹脂製フィルム、セラミック板、金属板などが挙げられる。これらの中でも、透明ガラス基板、合成樹脂製シート、合成樹脂製フィルムが特に好ましい。

前記透明ガラス基板の材質としては、例えば、白板ガラス、青板ガラス、グリーンガラス、シリカコート青板ガラスなどが挙げられる。また、ガラス内部に微粒子を分散させたような高屈折率ガラス、光拡散ガラスを用いるこ

ともできる。

前記樹脂成型体、合成樹脂製シート、及び合成樹脂製フィルムの材質としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリカーボネート、ポリエーテルスルホン、ポリエステル、アクリル樹脂、塩化ビニル樹脂、芳香族ポリアミド樹脂、ポリアミドイミド、ポリイミド、FRP（繊維強化プラスチック）、TAC（トリアセチルセルロース）、シクロオレフィンポリマー（日本ゼオン社製、商品名ゼオノア、商品名ゼオネックス）などが挙げられる。

前記少なくとも一部に曲面を有する基材の大きさ及び構造としては、特に制限はなく、用いる用途などに応じて適宜選定することができる。

前記曲面は、基材の少なくとも一部であればよく、基材全体として二次元又は三次元の曲面を有するものであってもよい。

[0012] 前記少なくとも一部に曲面を有する基材としては、曲率を有するレンズが好適である。前記レンズとしては、例えば、凹メニスカスレンズ、凹レンズ、凸レンズ、非球面レンズ、シリンドリカルレンズなどが挙げられる。前記少なくとも一部に曲面を有する基材としては、曲率が大きい構造、入射光に対して斜めに配置される光学部材（例えば、プリズムなど）のように高角度入射光も入ってくる光学部材の方が、微細凹凸構造による反射防止のメリットが大きい。

[0013] <アルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜した層>

前記アルミニウムを含む化合物としては、例えば、アルミニウム酸化物、アルミニウム酸化物に酸素欠損が生じた化合物などが挙げられる。

前記アルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜する方法としては、特に制限はなく、目的に応じて公知のものの中から適宜選択することができ、例えば、真空蒸着法があり、大きく分けると化学蒸着法と物理蒸着法とが挙げられる。前記化学蒸着法としては、例えば、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースC

V D法などが挙げられる。前記物理蒸着法としては、例えば、スパッタリング法、電子線ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着、分子線エピタキシー法などが挙げられる。これらの中でも、電子線ビーム蒸着法が特に好ましい。

なお、常圧気相成膜、例えば、常圧C V D法による成膜でも可能である。

前記気相成膜によれば、従来レンズの反射防止に用いられていた誘電体層の気相成膜法との親和性が高く、膜厚制御性、膜密着、また凹面等の複雑な基材形状にも容易に形成できるというメリットがある。

[0014] 気相成膜されたアルミニウムからなる最表層の平均厚みは、100nm以下が好ましく、1nm〜80nmがより好ましい。前記平均厚みが、100nmを超えると、微細凹凸構造の下に、微細凹凸構造にならずに緻密層として残るベーマイト層が厚く発生する(200nm程度以上)。このベーマイト層が、光学干渉を強く起こし可視光全体の広帯域の反射防止に対して悪影響を及ぼす。また、前記アルミニウムからなる最表層の平均厚みが、100nmを超えると、水熱処理に必要な時間が大きく(沸騰水を用いた際に、10分間程度以上)なり、処理に時間がかかると共に、基材等に水熱処理による影響が出る可能性が高くなることがある。

[0015] 気相成膜されたアルミナからなる最表層の平均厚みは、150nm以下が好ましく、2nm〜120nmがより好ましい。前記平均厚みが、150nmを超えると、アルミニウムの場合と同様に、微細凹凸構造の下に、微細凹凸構造にならずに緻密層として残るベーマイト層が厚く発生する(厚み200nm程度以上)。ベーマイト層が、光学干渉を強く起こし可視光全体の広帯域の反射防止に対して悪影響を及ぼす。また、前記アルミナからなる最表層の平均厚みが、150nmを超えると、水熱処理に必要な時間が大きく(沸騰水を用いた際に、10分間程度以上)なり、処理に時間がかかると共に、基材等に水熱処理による影響がでる可能性が高くなることがある。

[0016] <凹凸構造>

前記凹凸構造は、前記基材上に、アルミニウム及びアルミナの少なくともいずれかを気相成膜した最表層を水熱処理して形成される。前記最表層は、

上述したように、凹凸構造と緻密層とからなる。

[0017] ー水熱処理ー

前記水熱処理としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、（１）６０℃以上沸騰温度以下の温水（沸騰水も含む）に浸漬する方法、（２）６０℃以上沸騰温度以下のアルカリ水溶液に浸漬する方法、（３）水蒸気にさらす方法などが挙げられる。

前記基材上に形成したアルミニウム及びアルミナの少なくともいずれかを気相成膜した最表層を水熱処理することにより、最表層が解膠作用等を受け、アルミニウム及びアルミナとともに最表層がベーマイト（水和酸化アルミニウム、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})$ ）に転化される。前記ベーマイト層はごくわずかに水もしくは水溶液に溶ける作用を持っていて、溶ける際に水がベーマイト層を引っ張る力が働く（キャピテーション効果）。この力が全体にある程度均等に発生するため、平均１００nm程度のピッチで全体に微細凹凸構造が形成される。

[0018] 前記（１）の６０℃以上沸騰温度以下の温水に浸漬する方法において、温水の温度は、８０℃～１００℃が好ましい。温水の浸漬時間は、形成したアルミニウム及びアルミナ層の膜厚によって変化するが、１秒間～３０分間程度であり、１０秒間～１０分間程度が最も好ましい。３０分間以上浸漬していると、溶出のために微細凹凸構造における凸部の高さが小さくなってくることがある。また、微細凹凸構造の形成が終わった後に、更に沸騰水に漬けることは、他の基材、誘電体層に悪影響を与える可能性があるため、短い時間が好ましい。

前記（２）の６０℃以上沸騰温度以下のアルカリ水溶液におけるアルカリとしては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、トリエタノールアミン等のアミン系溶液、アンモニアなどが挙げられる。これらの中でも、アミン系の溶液を用いることが好ましく、トリエタノールアミンはキレート反応により、溶出したアルミニウムをガラス基板上に最析出する現象を防ぐ効果を持っているために特に好ましい。前記アルカリ水溶液の温度は、６０℃

～100℃が好ましい。アルカリ水溶液の浸漬時間は、1秒間～30分間程度であり、10秒間～10分間程度が最も好ましい。

前記(3)の水熱処理としては、水蒸気にさらす処理が好ましい。前記水蒸気にさらす処理の処理時間は、1分間～24時間程度である。

[0019] 前記凹凸構造における凸部の平均高さは、5nm～1,000nmが好ましく、20nm～500nmがより好ましい。前記凸部の平均高さが、5nm未満であると、可視光に対して薄すぎるために、微細凹凸によって屈折率が徐々に変化するという現象がほとんど効果がなくなることがあり、1,000nmを超えると、ピッチに対するアスペクト比が大きくなりすぎるために機械的強度、汚れに対して弱くなってしまうことがある。

前記凹凸構造における凸部の平均高さは、例えば、断面構造のSEM観察像により測定することができる。具体的には、試料をSEM観察する場合、ベーマイト自体が絶縁性であるため、金属(金、パラジウム等)をnmオーダーのごく薄く表面にスパッタを行い、伝導性を表面にもたせて観察する。このとき、先に金属スパッタを行い、次に断面を出すために基板ごと割る処理を行うと、金属はもともと表面に出ている部分のみに付き、断面部には付かない。

凹凸層は先端部も底部も表面に出ているため金属スパッタが行われ、緻密層として内部に入っている部分は金属スパッタが行われない。よって、金属スパッタされている部分の先端部と底部の距離を測ることで凹凸構造の厚み(凸部の高さ)を算出し、底部からガラス界面の距離を測定することで緻密層厚みを算出した。図3はこの方法で作製した試料(光学部材)のSEM断面像である。

また、他に凹凸構造の厚みを算出する方法としては、表面をAFM観察する方法もある。このとき、表面のピッチが非常に小さいため、特に底部についてAFMの針の太さ等がつくる誤差に注意する必要がある。

[0020] <誘電体層>

前記誘電体層は、前記基材と前記凹凸構造の間に、気相成膜により形成さ

れた膜である。

前記誘電体層は、基材上に気相成膜により形成され、屈折率及び材質については特に制限はない。例えば、基材と凹凸構造の中間の屈折率を選択することで反射防止効果をより向上させたり、 SiO_2 等の水を通しにくい性質を持つ誘電体層を形成することで水熱処理時の基材等に与える影響を緩和するなどの効果を発揮させるために用いることができる。

前記誘電体層の成膜方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、真空蒸着法（電子線ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法）、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビーム法、イオンアシスト法、レーザーアブレーション法等の物理的气相成長（PVD）法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法等の化学的气相成長（CVD）法などが挙げられる。これらの中でも、物理的气相成長（PVD）法が好ましく、従来から誘電体層反射防止構造に使用されることが多い方法としてスパッタリング法と真空蒸着法が特に好ましい。

[0021] 前記誘電体層は、該誘電体層が2層以上からなる誘電体多層膜であることが、1層膜に比べて反射面が多いために光学干渉の制御がしやすく、さまざまな光学特性（屈折率など）の基材に対して反射防止用途として適用しやすいこと、また、耐湿性と最適な屈折率を別の層にもたせることもできるため、誘電体層の選択範囲も広がる点で好ましい。

[0022] ー誘電体多層膜ー

前記誘電体多層膜は、前記基材上に形成され、互いに屈折率の異なる誘電体層を複数層積層してなり、高屈折率の誘電体層と低屈折率の誘電体層とを交互に複数層積層することが好ましいが、2種以上に限定されず、それ以上の種類であっても構わない。

前記積層数は、2層～20層が好ましく、2層～12層がより好ましく、4層～10層が更に好ましく、6層～8層が特に好ましい。前記積層数が、20層を超えると、多層蒸着により生産効率性が低下し、本発明の目的及び効果を達成できなくなることがある。

[0023] 前記誘電体層の積層順については、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、反射防止性能のさらなる向上が目的である場合、隣接する膜の屈折率が高い場合にはそれより低い屈折率の膜を最初に積層する。その逆に隣接する層の屈折率が低い場合にはそれより高い屈折率の膜を最初に積層する。前記屈折率が高いか低いかの境目は目安としては1.8程度を挟んで低屈折率と高屈折率材料が用いられることが多い。なお、屈折率が高いか低いかは絶対的なものではなく、高屈折率材料の中でも、相対的に屈折率の大きいものと小さいものとが存在してもよく、これらを交互に使用しても構わない。

[0024] 前記高屈折率の誘電体層の材料としては、例えば、 Sb_2O_3 、 Sb_2S_3 、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 CeF_3 、 HfO_2 、 La_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Pr_6O_{11} 、 Sc_2O_3 、 SiO 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 TiCl 、 Y_2O_3 、 ZnSe 、 ZnS 、 ZrO_2 などが挙げられる。これらの中でも、 Bi_2O_3 、 CeO_2 、 CeF_3 、 HfO_2 、 SiO 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnSe 、 ZnS 、 ZrO_2 が好ましく、 SiO 、 Ta_2O_5 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 ZnSe 、 ZnS 、 ZrO_2 が特に好ましい。

[0025] 前記低屈折率の誘電体層の材料としては、例えば、 Al_2O_3 、 BiF_3 、 CaF_2 、 LaF_3 、 PbCl_2 、 PbF_2 、 LiF 、 MgF_2 、 MgO 、 NdF_3 、 SiO_2 、 Si_2O_3 、 NaF 、 ThO_2 、 ThF_4 などが挙げられる。これらの中でも、 Al_2O_3 、 BiF_3 、 CaF_2 、 MgF_2 、 MgO 、 SiO_2 、 Si_2O_3 が好ましく、 Al_2O_3 、 CaF_2 、 MgF_2 、 MgO 、 SiO_2 、 Si_2O_3 が特に好ましい。

なお、前記誘電体層の材料においては、原子比についても特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、成膜時に雰囲気ガス濃度を変えることにより、原子比を調整することができる。

また、複数元素の化合物(例えば、 $\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 等)から調製したターゲット材料を用いることもできる。

[0026] 前記誘電体多層膜の成膜方法としては、特に制限はなく、目的に応じて適

宜選択することができ、例えば、真空蒸着法（電子線ビーム蒸着法、抵抗加熱蒸着法）、スパッタリング法、イオンプレーティング法、イオンビーム法、イオンアシスト法、レーザーアブレーション法等の物理的気相成長（PVD）法、熱CVD法、光CVD法、プラズマCVD法等の化学的気相成長（CVD）法などが挙げられる。これらの中でも、物理的気相成長（PVD）法が好ましく、従来、誘電体多層膜からなる反射防止構造に使用されることが多い方法として、スパッタリング法と真空蒸着法が特に好ましい。

前記スパッタリングとしては、成膜レートの高いDCスパッタリング法が好ましい。なお、DCスパッタリング法においては、導電性が高い材料を用いることが好ましい。また、前記スパッタリングにより多層成膜する方法としては、例えば、（１）１つのチャンバで複数のターゲットから交互又は順番に成膜する１チャンバ法と、（２）複数のチャンバで連続的に成膜するマルチチャンバ法とがある。これらの中でも、生産性及び材料コンタミネーションを防ぐ点から、マルチチャンバ法が特に好ましい。

前記真空蒸着法は、熱抵抗加熱と電子線ビーム蒸着があるが、電子線ビーム蒸着が高融点の酸化物も容易に飛ばせることから特に好ましい。

前記誘電体層の厚みとしては、反射防止のためには光学波長オーダーで、 $\lambda/16 \sim \lambda$ の厚みが好ましく、 $\lambda/8 \sim 3\lambda/4$ がより好ましく、 $\lambda/6 \sim 3\lambda/8$ が更に好ましい。

[0027] （光学部材の製造方法）

本発明の光学部材の製造方法は、誘電体層形成工程と、最表層形成工程と、水熱処理工程とを含み、更に必要に応じてその他の工程を含んでなる。

[0028] ＜誘電体層形成工程＞

前記誘電体層形成工程は、少なくとも一部に曲面を有する基材上に、気相成膜により誘電体層を形成する工程である。

[0029] 前記気相成膜としては、例えば、真空蒸着法があり、化学蒸着法、物理蒸着法などが挙げられる。前記化学蒸着法としては、例えば、プラズマCVD法、レーザーCVD法、熱CVD法、ガスソースCVD法などが挙げられる。

。前記物理蒸着法としては、例えば、スパッタリング法、抵抗加熱蒸着、電子線ビーム蒸着法、分子線エピタキシー法などが挙げられる。これらの中でも、電子線ビーム蒸着法が、（１）分子線エピタキシーなどと比較してランニングコストが低いこと、（２）抵抗加熱と違って酸化物などの高融点材料も飛ばすことが容易なこと、（３）スパッタリング法などと比較して１回の成膜プロセスの中で多種の材料を飛ばすこと、（４）材料の変更が容易であること、（５）従来の反射防止技術である誘電体層塗布でよく用いられている手法である点で特に好ましい。

前記電子線ビーム蒸着法の条件としては、材料、ハース、装置の選択によって異なり一概には規定できないが、真空度 3×10^{-6} Torr 程度以下まで真空を引き、 150°C 程度に基板加熱をしながら蒸着を行うと、膜密着がより強固になるので好ましい。

[0030] ＜最表層形成工程＞

前記最表層形成工程は、前記誘電体層上にアルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜により最表層を形成する工程である

前記気相成膜としては、前記誘電体層形成工程と同様の方法を用いることができる。

[0031] ＜水熱処理工程＞

前記水熱処理工程は、気相成膜で形成した最表層を水熱処理して凹凸構造を形成する工程である。

前記水熱処理としては、上述したように、（１） 60°C 以上沸騰温度以下の温水に浸漬する方法、（２） 60°C 以上沸騰温度以下のアルカリ水溶液に浸漬する方法、（３）水蒸気にさらす方法などが挙げられる。

[0032] 本発明においては、前記誘電体層形成工程及び前記最表層形成工程における気相成膜を、真空状態を維持したまま連続で行うことが、（１）真空を複数回引きなおすことに比べて、真空を用いる成膜法のタクトタイムの大半を占める真空引きの回数及び時間を減らすことができ、生産性が優位であるこ

と、（２）誘電体層の最表層の上に真空プロセスのままアルミニウム及びアルミナを気相成膜することで、誘電体層の最表層に有機物、水分などの汚れが発生せず、アルミニウム及びアルミナと誘電体層の膜密着を強固にできること、（３）前記（２）と同じ理由で、最表層のアルミニウム及びアルミナに汚れによる膜割れが発生しにくい点で好ましい。

[0033] 前記その他の工程としては、特に制限はなく、目的に応じて適宜選択することができ、例えば、非蒸着部へのマスク形成工程などが挙げられる。

[0034] 本発明の光学部材は、例えば、ガラス眼鏡、光学レンズ、太陽電池パネル、ブラウン管、フィルター、ワープロ、コンピュータ、テレビ、プラズマディスプレイパネル等のディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板、カメラ用ファインダーレンズ、プリズム、フライアイレンズ、トーリックレンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラスなどに幅広く用いることができる。

実施例

[0035] 以下、本発明の実施例を説明するが、本発明は、これらの実施例に何ら限定されるものではない。

[0036] ＜透過スペクトル及び反射スペクトルの測定方法＞

分光測定機（日立製作所製、U-4000）で350nm～800nmまでの透過率と反射率を入射角度5度、12度、30度、及び45度について測定し、透過スペクトル及び反射スペクトルを求めた。偏光は偏光子により無偏光になるように調整して測定を行った。

[0037] ＜屈折率分布の測定方法＞

分光エリプソメトリー（ウーラム社製、VASE）により、屈折率分布を測定した。

[0038] ＜光学部材の構造の観察＞

光学部材の構造は、電界放射型走査電子顕微鏡（FE-SEM、日立製作所製、S-4300）を用いて観察した。

また、光学部材の断面構造を、断面SEM（FE-SEM、日立製作所製

、S-4300)を用いて観察した。

[0039] (実施例1)

＜光学部材の作製＞

基材として、図1に示す凹メニスカスレンズ(材質S-TIH6、オハラ株式会社製)を用いた。この凹メニスカスレンズとしてはd線の屈折率が1.805のガラスを使用した。

次に、凹メニスカスレンズを純水で超音波洗浄(45kHz、3分間)を行い、スピンドライヤーと150℃ベークで乾燥を行った。

[0040] 次に、凹メニスカスレンズの凹面が蒸着される配置で、EB蒸着装置(アルバック社製、EBX-8)に設置を行った。真空度 2.0×10^{-6} Torrまで真空引きした。

次に、酸化アルミニウムを、水晶振動子を参考にして、厚みが58nmになるように電子線ビーム蒸着を行った。

次に、アルミニウム金属を厚みが5nmとなるように蒸着を行った。

[0041] 引き続き、凹メニスカスレンズの凸面が蒸着される配置で、EB蒸着装置(アルバック社製、EBX-8)に設置を行い、同様の手法で厚みが58nmの酸化アルミニウム蒸着と、厚みが5nmのアルミニウム蒸着を行った。

以上により、両面に酸化アルミニウム上にアルミニウムが蒸着された凹メニスカスレンズを得た。

[0042] 次に、ホットプレート上に純水が入ったステンレスバットを用意し、熱をかけて沸騰させた。

この沸騰水の中に、両面に酸化アルミニウム上にアルミニウムが蒸着された凹メニスカスレンズを投入した。アルミニウム光沢が10秒間ほどで透明になることが確認された。

沸騰水に20秒間つけたレンズを取り出し、N₂ブローで水分を飛ばした後スピンドライヤーと100℃ベークで乾燥を行った。

以上により、実施例1の光学部材としての反射防止機能が施された凹メニスカスレンズを作製した。

[0043] 得られた光学部材について、F E - S E Mで観測した結果、図2に示すように、アルミニウム酸化物とその水和物を主成分とする微細凹凸構造が形成されていることが確認できた。また、断面S E Mは図3に示す構造であり、酸化アルミニウムの蒸着層（誘電体層）は厚み58 nmで維持されており、誘電体層上に厚み44 nmの緻密層、該緻密層上に凸部の平均高さが100 nmの凹凸構造が形成されていることが分かった。凸部の高さ及び緻密層の厚みは、以下のようにして測定した。

[0044] <凸部の高さ、及び緻密層厚みの測定>

凹凸構造における凸部の高さ及び緻密層の厚みは、断面構造のS E M観察像により測定した。具体的には、試料をS E M観察する場合、ベーマイト自体が絶縁性であるため、金属(金、パラジウム等)をnmオーダーのごく薄く表面にスパッタを行い、伝導性を表面にもたせて観察した。このとき、先に金属スパッタを行い、次に断面を出すために基板ごと割る処理を行うと、金属はもともと表面に出ている部分のみに付き、断面部には付かない。

凹凸構造は先端部も底部も表面に出ているため金属スパッタが行われ、緻密層として内部に入っている部分は金属スパッタが行われない。よって、金属スパッタされている部分の先端部と底部の距離を測ることで凹凸構造の厚み（凸部の高さ）を算出し、底部からガラス界面の距離を測定することで緻密層の厚みを算出した。

[0045] 得られた光学部材の分光反射率を図4に示した。測定では、表面と裏面の両面からの反射率を測定した。図4中に、5度、12度、30度、及び45度の入射角度における反射率を示した。また、表1に5度、12度、30度、及び45度の入射角度における380 nm～780 nmの平均反射率を示した。

[表1]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.23
12度	0.24
30度	0.39
45度	0.93

図4及び表1の結果から、5度入射と45度入射の平均反射率は0.58%であり、正面から斜め方向の入射まで広く反射防止できることが分かった。

[0046] (実施例2)

実施例1において、酸化アルミニウムを厚み58nmに蒸着した代わりに、 SiO_2 を厚み53nmに蒸着した以外は、実施例1と同様にして、実施例2の光学部材を作製した。

得られた光学部材の分光反射率を図5に示した。測定では、表面と裏面の両面からの反射率を測定した。図5中に、5度、12度、30度、及び45度の入射角度における反射率を示した。また、表2に5度、12度、30度、及び45度の入射角度における380nm～780nmの平均反射率を示した。

[表2]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.40
12度	0.42
30度	0.59
45度	1.19

図5及び表2の結果から、5度入射と45度入射の平均反射率は0.80%であり、正面から斜め方向の入射まで広く反射防止できることが分かった。

[0047] (実施例3)

実施例 2 において、沸騰水による水熱処理の時間を 20 秒間から 60 分間に変えた以外は、実施例 2 と同様にして、実施例 3 の光学部材を作製した。このとき、長時間沸騰水処理をした効果により、最表面の凹凸構造における凸部のアルミナが少しずつ溶出し、凸部の平均高さが 50 nm まで小さくなった。このときの入射角度と反射率の関係を表 3 に示す。

[表3]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.90
12度	0.93
30度	1.25
45度	2.56

表 3 の結果から、比較例 1 と比較すると十分な反射防止効果を有していたが、凸部の平均高さが小さくなったので、実施例 2 と比較すると反射防止性能がやや低下することが分かった。

[0048] (実施例 4)

実施例 2 において、水熱処理として沸騰水中に 20 秒間を、沸騰水中で 5 分間に変えた以外は、実施例 2 と同様にして、実施例 4 の光学部材を作製した。この実施例 4 の光学部材は、実施例 2 と同等の性能を有していた。

[0049] (実施例 5)

実施例 4 において、 SiO_2 を厚み 30 nm に蒸着し、アルミニウムを厚み 10 nm に蒸着し、水熱処理として沸騰水中で 5 分間行った以外は、実施例 4 と同様にして、実施例 5 の光学部材を作製した。

得られた光学部材の 5 度、12 度、30 度、及び 45 度の入射角度における 380 nm ~ 780 nm の平均反射率を表 4 に示す。

[表4]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.41
12度	0.42
30度	0.60
45度	1.18

表4の結果から、5度入射と45度入射の平均反射率は0.80%であり、正面から斜め方向の入射まで広く反射防止できることが分かった。

[0050] (実施例6)

実施例2において、水熱処理として沸騰水中に20秒間浸漬を、オートクレーブ処理により2気圧、121℃の水中に20秒間浸漬した以外は、実施例2と同様にして、実施例6の光学部材を作製した。

[0051] (実施例7)

実施例2において、水熱処理として沸騰水中で20秒間浸漬を、100℃の加熱水蒸気で30分間処理した以外は、実施例2と同様にして、実施例7の光学部材を作製した。

[0052] (実施例8)

実施例2において、水熱処理として沸騰水中で20秒間浸漬を、100℃のアルカリ水溶液(0.5質量%トリエタノールアミン)中で5分間処理した以外は、実施例2と同様にして、実施例8の光学部材を作製した。

得られた光学部材の5度、12度、30度、及び45度の入射角度における380nm～780nmの平均反射率を表5に示す。

[表5]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.39
12度	0.40
30度	0.57
45度	1.14

表5の結果から、5度入射と45度入射の平均反射率は0.80%であり、正面から斜め方向の入射まで広く反射防止できることが分かった。

[0053] (実施例9)

実施例2において、アルミニウムを厚み5nmに蒸着する代わりにアルミニウムを厚み120nmに蒸着し、沸騰水処理を10分間行った以外は、実施例2と同様にして、実施例9の光学部材を作製した。

得られた光学部材の5度、12度、30度、及び45度の入射角度における380nm～780nmの平均反射率を表6に示す。

[表6]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.90
12度	0.93
30度	1.50
45度	3.12

表6の結果から、実施例9の光学部材は、比較例1と比較すると十分な反射防止効果を有していたが、実施例2と比較すると反射防止性能がやや劣ることが分かった。

[0054] (実施例10)

実施例2において、アルミニウムを厚み5nmに蒸着する代わりに酸化アルミニウムを厚み160nmに蒸着し、沸騰水処理を10分間行った以外は、実施例2と同様にして、実施例10の光学部材を作製した。

得られた光学部材の5度、12度、30度、及び45度の入射角度における380nm～780nmの平均反射率を表7に示す。

[表7]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	1.00
12度	1.05
30度	1.61
45度	3.40

表7の結果から、実施例10の光学部材は、比較例1と比較すると十分な反射防止効果を有していたが、実施例2と比較すると反射防止性能がやや劣ることが分かった。

[0055] (実施例11)

実施例2において、基材としてプラスチック凹メニスカスレンズ(ZEONEX 480R、屈折率1.525)を用い、 SiO_2 を厚みが30nm蒸着し、アルミニウムを厚みが10nm蒸着し、60℃の水中で5分間水熱処理した以外は、実施例2と同様にして、実施例11の光学部材を作製した。実施例11では、ベーマイト単体と比較して、シリカ層が形成されていることにより、水熱処理のプラスチック基材に与える影響が低減されていると考えられる。

得られた光学部材の5度、12度、30度、及び45度の入射角度における380nm～780nmの平均反射率を表8に示す。

[表8]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.40
12度	0.41
30度	0.92
45度	1.60

表8の結果から、5度入射と45度入射の平均反射率は1.0%であり、正面から斜め方向の入射まで広く反射防止できることが分かった。

[0056] (実施例 1 2)

凹メニスカスレンズの凹面が蒸着される配置で、EB蒸着装置(アルバック社製、EBX-8)に設置を行った。200℃に加熱した状態で、真空度 2.0×10^{-6} Torrまで真空引きした。

まず、SiO₂を、水晶振動子を参考にして、厚みが24 nmになるように電子線ビーム蒸着を行った。次に、ターゲットを切り替えてTiO₂を、水晶振動子を参考にして、厚みが16 nmになるように電子線ビーム蒸着を行った。

更に、アルミニウム金属を厚みが5 nmとなるように蒸着を行った。その後の処理は、実施例 1 と同様にして、実施例 1 2 の光学部材を作製した。

得られた光学部材の分光反射率を図 6 に示した。測定では、表面と裏面の両面からの反射率を測定した。図 6 中に、5 度、12 度、30 度、及び 45 度の入射角度における反射率を示した。また、表 9 に 5 度、12 度、30 度、及び 45 度の入射角度における 380 nm～780 nm の平均反射率を示した。

[表9]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.21
12度	0.22
30度	0.36
45度	0.90

図 6 及び表 9 の結果から、5 度入射と 45 度入射の平均反射率は 0.56 %であり、正面から斜め方向の入射まで広く反射防止できることが分かった。

[0057] (実施例 1 3)

ー光学部材の作製ー

実施例 1 2 において、基材として凹メニスカスレンズを、凹レンズ(材質 S-TIH6、オハラ株式会社製)に代えた以外は、実施例 1 2 と同様にし

て、実施例 1 3 の光学部材を作製した。

[0058] (実施例 1 4)

ー光学部材の作製ー

実施例 1 2 において、基材として凹メニスカスレンズを、凸レンズ（材質 S-T I H 6、オハラ株式会社製）に代えた以外は、実施例 1 2 と同様にして、実施例 1 4 の光学部材を作製した。

[0059] (実施例 1 5)

ー光学部材の作製ー

実施例 2 において、最表層である第 2 層を Al から Al_2O_3 に代えた以外は、実施例 2 と同様にして、実施例 1 5 の光学部材を作製した。

[0060] (実施例 1 6)

ー光学部材の作製ー

実施例 1 2 において、最表層である第 3 層を Al から Al_2O_3 に代えた以外は、実施例 1 2 と同様にして、実施例 1 6 の光学部材を作製した。

[0061] (実施例 1 7)

ー光学部材の作製ー

実施例 1 2 において、第 1 層に Al_2O_3 を厚み 60 nm、第 2 層に SiO_2 を厚み 3 nm、最表層のアルミニウム厚みを 15 nm として、水熱処理時間を 20 秒間ではなく 1 分間とした以外は、実施例 1 2 と同様にして、実施例 1 7 の光学部材を作製した。また、表 10 に 5 度、12 度、30 度、及び 45 度の入射角度における 380 nm～780 nm の平均反射率を示した。

[表10]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.22
12度	0.20
30度	0.16
45度	0.34

表 10 の結果から、5 度入射と 45 度入射の平均反射率は 0.31% であ

り、正面から斜め方向の入射まで広く反射防止できることが分かった。

[0062] (実施例 18)

－光学部材の作製－

実施例 17 において、水熱処理時間を 1 分間ではなく 5 分間行った以外は、実施例 17 と同様にして、実施例 18 の光学部材を作製した。

得られた光学部材は、下層に酸化アルミニウムが存在し、実施例 17 と水熱処理時間を変化させたにもかかわらず、同様の光学特性が得られた。誘電体層 (SiO_2 層) の耐透湿性及び耐透水性の効果により水熱処理に対する安定性が得られることが分かった。

[0063] (実施例 19)

－光学部材の作製－

実施例 1 において、各層の形成を EB 蒸着 (非連続) で行った以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 19 の光学部材を作製した。

[0064] (実施例 20)

－光学部材の作製－

実施例 2 において、各層の形成を EB 蒸着 (非連続) で行った以外は、実施例 2 と同様にして、実施例 20 の光学部材を作製した。

[0065] (実施例 21)

－光学部材の作製－

実施例 12 において、各層の形成を EB 蒸着 (非連続) で行った以外は、実施例 12 と同様にして、実施例 21 の光学部材を作製した。

[0066] (実施例 22)

－光学部材の作製－

実施例 1 において、酸化アルミニウムを厚み 58 nm に蒸着する代わりに、酸化アルミニウムを厚み 39 nm、酸化ジルコニウムを厚み 9 nm、 SiO_2 を厚み 15 nm にそれぞれ蒸着した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 22 の光学部材を作製した。

得られた光学部材の 5 度、12 度、30 度、及び 45 度の入射角度におけ

る 380 nm ～ 780 nm の平均反射率を表 11 に示す。

[表11]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.05
12度	0.04
30度	0.06
45度	0.21

表 11 の結果から、5 度入射と 45 度入射の平均反射率は 0.13 % であり、正面から斜め方向の入射まで広く反射防止できることが分かった。

[0067] (実施例 23)

—光学部材の作製—

実施例 22 において、水熱処理として沸騰水中で 20 秒間を、沸騰水中で 5 分間処理した以外は、実施例 22 と同様にして、実施例 23 の光学部材を作製した。

得られた光学部材は、実施例 22 と同等の光学特性が得られた。このことから、下層に酸化アルミニウム層があっても、誘電体層の耐透湿性及び耐透水性の効果により水熱処理に対する安定性が得られることが分かった。

[0068] (実施例 24)

—光学部材の作製—

実施例 1 において、酸化アルミニウムを厚み 58 nm に蒸着する代わりに、SiO₂ を厚み 20 nm、酸化ジルコニウムを厚み 17 nm、SiO₂ を厚み 19 nm に、それぞれ蒸着した以外は、実施例 1 と同様にして、実施例 24 の光学部材を作製した。

得られた光学部材の 5 度、12 度、30 度、及び 45 度の入射角度における 380 nm ～ 780 nm の平均反射率を表 12 に示す。

[表12]

入射角度	可視光平均反射率(%)
5度	0.05
12度	0.05
30度	0.06
45度	0.24

表12の結果から、5度入射と45度入射の平均反射率は0.15%であり、正面から斜め方向の入射まで広く反射防止できることが分かった。

[0069] (比較例1)

ー光学部材の作製ー

実施例1において、凹メニスカスレンズにアルミニウム蒸着膜を形成しない以外は、実施例1と同様にして、比較例1の光学部材を作製した。

[0070] (比較例2)

ー光学部材の作製ー

比較例2として、基材として平面ガラス(材質S-TIH6、オハラ株式会社製)を用い、特許第4182236号公報の実施例2を再現した光学部材を作製した。

[0071] (比較例3)

ー光学部材の作製ー

比較例3として、基材として凹メニスカスレンズを用い、特許第4182236号公報の実施例2を再現した光学部材を作製した。

このレンズは、凸部においてレンズ縁の方が中央部より膜厚が厚くなる現象が見られ、レンズの各部位によって反射率が異なるという現象が見られた。このような現象は、「第35回光学シンポジウム講演予稿集p67のFig2」に記載されている。

得られたレンズについて、実施例1と同様にして380nm~780nmの平均反射率の測定を行った。その結果、5度入射光の反射率と45度入射光の反射率が大きく異なることが分かった。

[0072] (比較例4)

—光学部材の作製—

実施例2において、誘電体層である SiO_2 の蒸着を行わずに、アルミニウム5nmの蒸着のみを行った以外は、実施例2と同様にして、比較例4の光学部材を作製した。

得られた光学部材は、反射防止効果が十分得られなかった。

[0073] 次に、実施例1～24及び比較例1～4について、製造条件及び評価結果を表13にまとめて示す。

[0074] <タクトタイムの測定>

真空蒸着については真空を破ってサンプルをセットする時点から、蒸着が終了し、サンプルを取り出すまでの時間を測定した。この間、真空度が目標に達成するまでの待ち時間がほとんどであった。水熱処理については、サンプルの治具への準備を開始時間として、サンプルの乾燥終了を終了時間として計測した。結果を表13-2に示す。

[0075]

[表13-1]

	基材	第1層		第2層		第3層		第4層		層の形成方法
		材質	厚み	材質	厚み	材質	厚み	材質	厚み	
実施例1	凹メニスカスレンズ	Al ₂ O ₃	58nm	Al	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例2	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例3	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例4	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例5	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	30nm	Al	10nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例6	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例7	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例8	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例9	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al	120nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例10	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al ₂ O ₃	160nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例11	プラスチック凹メニスカスレンズ	SiO ₂	30nm	Al	10nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例12	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	24nm	TiO ₂	16nm	Al	5nm	-	-	EB蒸着(連続)
実施例13	凹レンズ	SiO ₂	24nm	TiO ₂	16nm	Al	5nm	-	-	EB蒸着(連続)
実施例14	凸レンズ	SiO ₂	24nm	TiO ₂	16nm	Al	5nm	-	-	EB蒸着(連続)
実施例15	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al ₂ O ₃	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(連続)
実施例16	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	24nm	TiO ₂	16nm	Al ₂ O ₃	5nm	-	-	EB蒸着(連続)
実施例17	凹メニスカスレンズ	Al ₂ O ₃	60nm	SiO ₂	30nm	Al	15nm	-	-	EB蒸着(連続)
実施例18	凹メニスカスレンズ	Al ₂ O ₃	60nm	SiO ₂	30nm	Al	15nm	-	-	EB蒸着(連続)
実施例19	凹メニスカスレンズ	Al ₂ O ₃	58nm	Al	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(非連続)
実施例20	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al	5nm	-	-	-	-	EB蒸着(非連続)
実施例21	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	24nm	TiO ₂	16nm	Al	5nm	-	-	EB蒸着(非連続)
実施例22	凹メニスカスレンズ	Al ₂ O ₃	39nm	ZrO ₂	9nm	SiO ₂	15nm	Al	5nm	EB蒸着(連続)
実施例23	凹メニスカスレンズ	Al ₂ O ₃	39nm	ZrO ₂	9nm	SiO ₂	15nm	Al	5nm	EB蒸着(連続)
実施例24	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	20nm	ZrO ₂	17nm	SiO ₂	19nm	Al	5nm	EB蒸着(連続)
比較例1	凹メニスカスレンズ	無し								
比較例2	平板ガラス	SiO ₂	53nm	Al ₂ O ₃	30nm	-	-	-	-	液相成膜
比較例3	凹メニスカスレンズ	SiO ₂	53nm	Al ₂ O ₃	30nm	-	-	-	-	液相成膜
比較例4	凹メニスカスレンズ	Al	5nm	-	-	-	-	-	-	EB蒸着

[表13-2]

	水熱処理	凹凸構造	凸部の高さ	5度入射の平均反射率	45度入射の平均反射率	最表層の平均屈折率	タクトタイム	工程数
実施例1	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.23%	0.93%	1.2	2h	1
実施例2	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.40%	1.19%	1.2	2h	1
実施例3	沸騰水60分浸漬	有り	50nm	0.90%	2.56%	1.2	3h	1
実施例4	沸騰水5分浸漬	有り	100nm	0.40%	1.19%	1.2	2h	1
実施例5	沸騰水5分浸漬	有り	100nm	0.41%	1.18%	1.2	2h	1
実施例6	オートクレイブ2気圧、121℃、20秒浸漬	有り	100nm	0.40%	1.19%	1.2	2h	1
実施例7	100℃の水蒸気で30分間	有り	100nm	0.40%	1.19%	1.2	2h	1
実施例8	100℃のアルカリ水溶液中で5分間	有り	100nm	0.39%	1.14%	1.2	2h	1
実施例9	沸騰水10分浸漬	有り	100nm	0.90%	3.12%	1.2	2h	1
実施例10	沸騰水10分浸漬	有り	100nm	1.00%	3.40%	1.2	2h	1
実施例11	60℃の水中で5分間	有り	100nm	0.40%	1.60%	1.2	2h	1
実施例12	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.21%	0.90%	1.2	2h	1
実施例13	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.20%	0.88%	1.2	2h	1
実施例14	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.22%	0.92%	1.2	2h	1
実施例15	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.42%	1.23%	1.2	2h	1
実施例16	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.23%	0.93%	1.2	2h	1
実施例17	沸騰水1分浸漬	有り	100nm	0.22%	0.34%	1.2	2h	1
実施例18	沸騰水5分浸漬	有り	100nm	0.22%	0.34%	1.2	2h	1
実施例19	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.23%	0.93%	1.2	4h	2
実施例20	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.40%	1.19%	1.2	4h	2
実施例21	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.21%	0.90%	1.2	6h	3
実施例22	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.05%	0.21%	1.2	2h	1
実施例23	沸騰水5分浸漬	有り	100nm	0.05%	0.21%	1.2	2h	1
実施例24	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	0.05%	0.24%	1.2	2h	1
比較例1	なし	なし	なし	15.09%	17.10%	—		
比較例2	60℃の熱水に15分間浸漬後、400℃で30分間熱処理	有り	100nm	0.50%	1.30%	1.2	4h	2
比較例3	60℃の熱水に15分間浸漬後、400℃で30分間熱処理	有り	100nm	1.20%	3.20%	1.2	4h	2
比較例4	沸騰水20秒浸漬	有り	100nm	7.57%	11.82%	1.2	2h	1

産業上の利用可能性

[0076] 本発明の光学部材は、例えば、ガラス眼鏡、カメラレンズ、光学レンズ、

太陽電池パネル、ブラウン管、フィルター、ワープロ、コンピュータ、液晶テレビ、プラズマディスプレイパネル等のディスプレイ、液晶表示装置に用いる偏光板、カメラ用ファインダーレンズ、プリズム、フライアイレンズ、トーリックレンズ、各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラス、プロジェクター用レンズ、光学センサー等に用いられるマイクロレンズなどに好適に用いられる。

[0077] 本発明の態様としては以下のとおりである。

<1> 少なくとも一部に曲面を有する基材と、該基材上に、アルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜した層を水熱処理して最表面に凹凸構造を有してなり、

前記基材と前記凹凸構造の間に、気相成膜により形成された誘電体層を有することを特徴とする光学部材である。

<2> アルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜した層が、アルミニウム及びアルミナの少なくともいずれかからなる前記<1>に記載の光学部材である。

<3> 水熱処理が60℃以上沸騰温度以下の温水及び60℃以上沸騰温度以下のアルカリ水溶液のいずれかに浸漬する処理である前記<1>から<2>のいずれかに記載の光学部材である。

<4> 水熱処理が水蒸気にさらす処理である前記<1>から<2>のいずれかに記載の光学部材である。

<5> 凹凸構造における凸部の平均高さが5nm～1,000nmである前記<1>から<4>のいずれかに記載の光学部材である。

<6> 気相成膜されたアルミニウムからなる最表層の水熱処理前の平均厚みが100nm以下である前記<2>から<5>のいずれかに記載の光学部材である。

<7> 気相成膜されたアルミナからなる最表層の水熱処理前の平均厚みが150nm以下である前記<2>から<5>のいずれかに記載の光学部材である。

< 8 > 誘電体層が2層以上からなる誘電体多層膜である前記< 1 >から< 7 >のいずれかに記載の光学部材である。

< 9 > 基材が、曲率を有するレンズである前記< 1 >から< 8 >のいずれかに記載の光学部材である。

< 1 0 > 少なくとも一部に曲面を有する基材上に、気相成膜により誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、

前記誘電体層上にアルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜により最表層を形成する最表層形成工程と、

最表層を水熱処理して凹凸構造を形成する水熱処理工程と、
を含むことを特徴とする光学部材の製造方法である。

< 1 1 > 誘電体層形成工程及び最表層形成工程の気相成膜を、真空状態を維持したまま連続で行う前記< 1 0 >に記載の光学部材の製造方法である。
。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくとも一部に曲面を有する基材と、該基材上に、アルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜した層を水熱処理して最表面に凹凸構造を有してなり、
- 前記基材と前記凹凸構造の間に、気相成膜により形成された誘電体層を有することを特徴とする光学部材。
- [請求項2] アルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合物の少なくともいずれかを気相成膜した層が、アルミニウム及びアルミナの少なくともいずれかからなる請求項1に記載の光学部材。
- [請求項3] 水熱処理が60℃以上沸騰温度以下の温水及び60℃以上沸騰温度以下のアルカリ水溶液のいずれかに浸漬する処理である請求項1から2のいずれかに記載の光学部材。
- [請求項4] 水熱処理が水蒸気にさらす処理である請求項1から2のいずれかに記載の光学部材。
- [請求項5] 凹凸構造における凸部の平均高さが5nm～1,000nmである請求項1から4のいずれかに記載の光学部材。
- [請求項6] 気相成膜されたアルミニウムからなる最表層の水熱処理前の平均厚みが100nm以下である請求項2から5のいずれかに記載の光学部材。
- [請求項7] 気相成膜されたアルミナからなる最表層の水熱処理前の平均厚みが150nm以下である請求項2から5のいずれかに記載の光学部材。
- [請求項8] 誘電体層が2層以上からなる誘電体多層膜である請求項1から7のいずれかに記載の光学部材。
- [請求項9] 基材が、曲率を有するレンズである請求項1から8のいずれかに記載の光学部材。
- [請求項10] 少なくとも一部に曲面を有する基材上に、気相成膜により誘電体層を形成する誘電体層形成工程と、
- 前記誘電体層上にアルミニウム単体、及びアルミニウムを含む化合

物の少なくともいずれかを気相成膜により最表層を形成する最表層形成工程と、

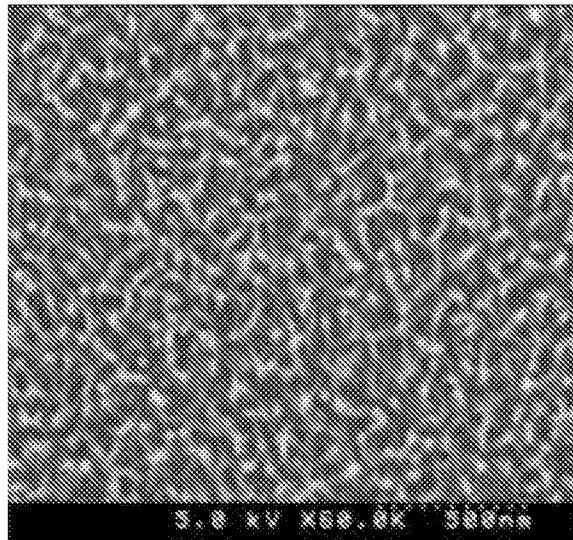
最表層を水熱処理して凹凸構造を形成する水熱処理工程と、
を含むことを特徴とする光学部材の製造方法。

[請求項11] 誘電体層形成工程及び最表層形成工程の気相成膜を、真空状態を維持したまま連続で行う請求項10に記載の光学部材の製造方法。

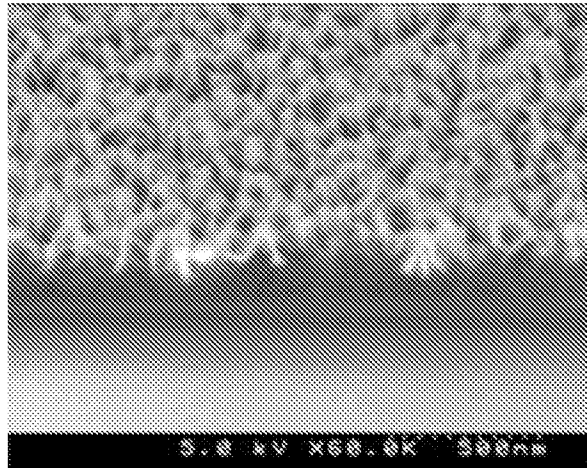
[図1]



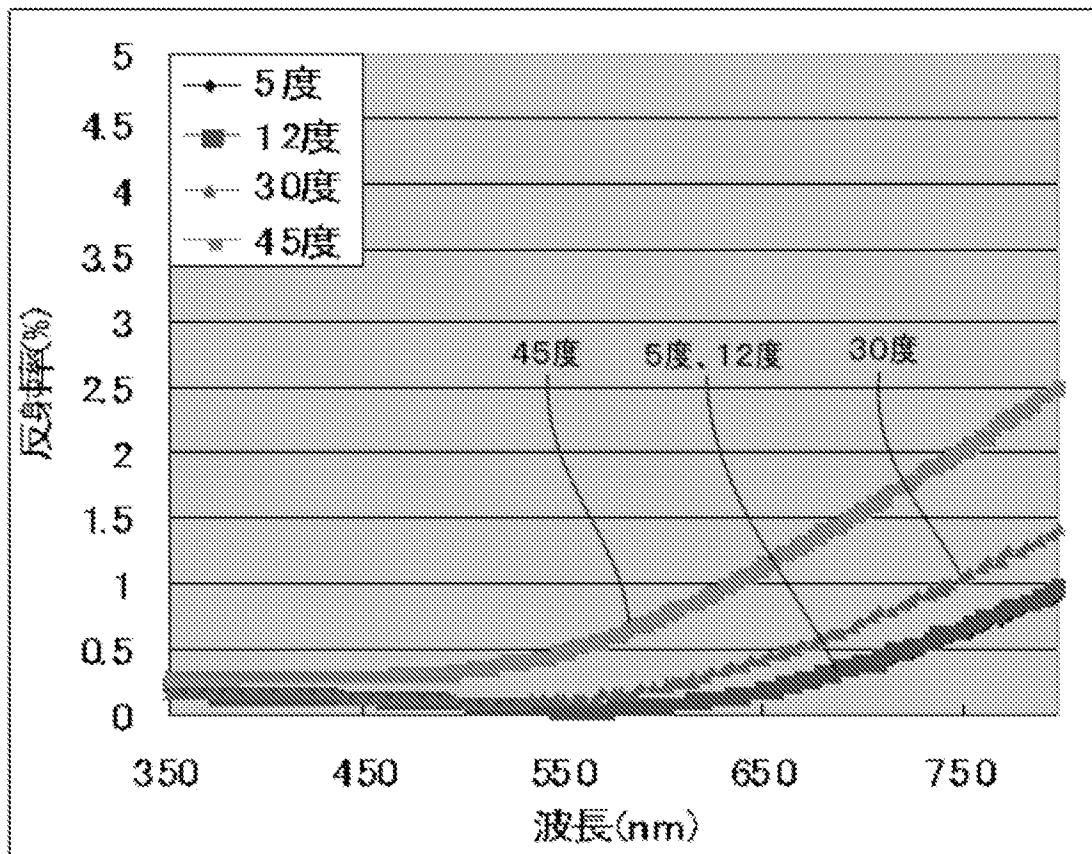
[図2]



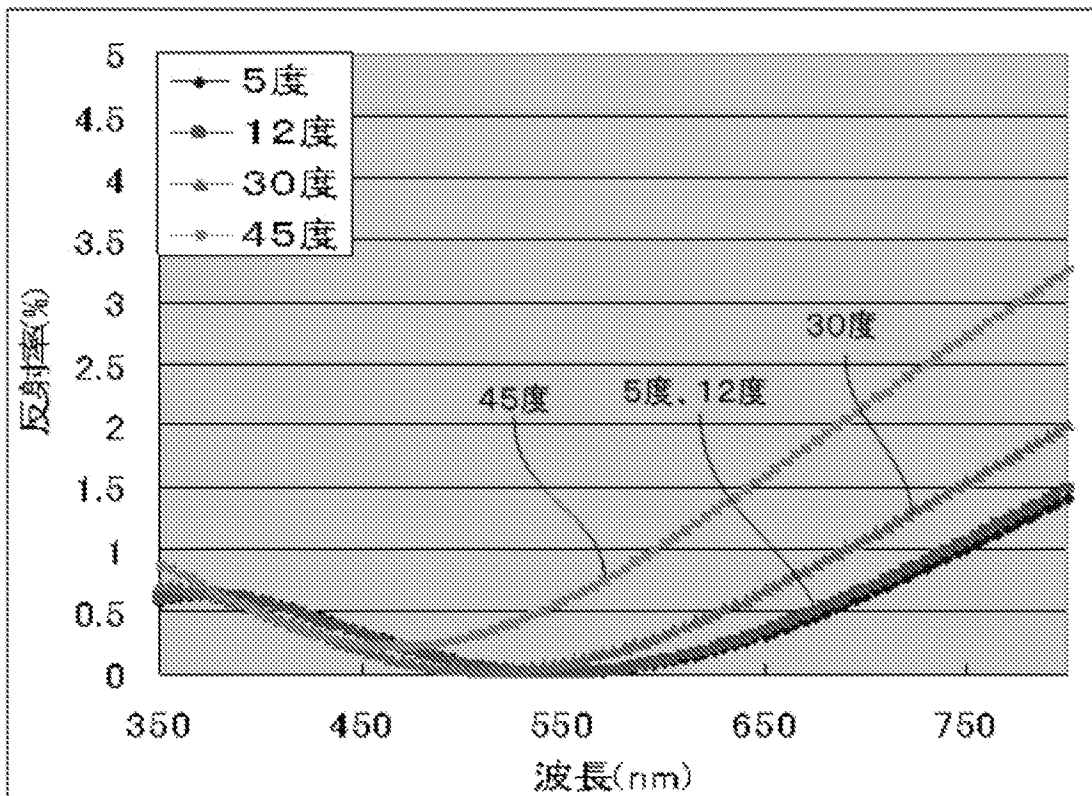
[図3]



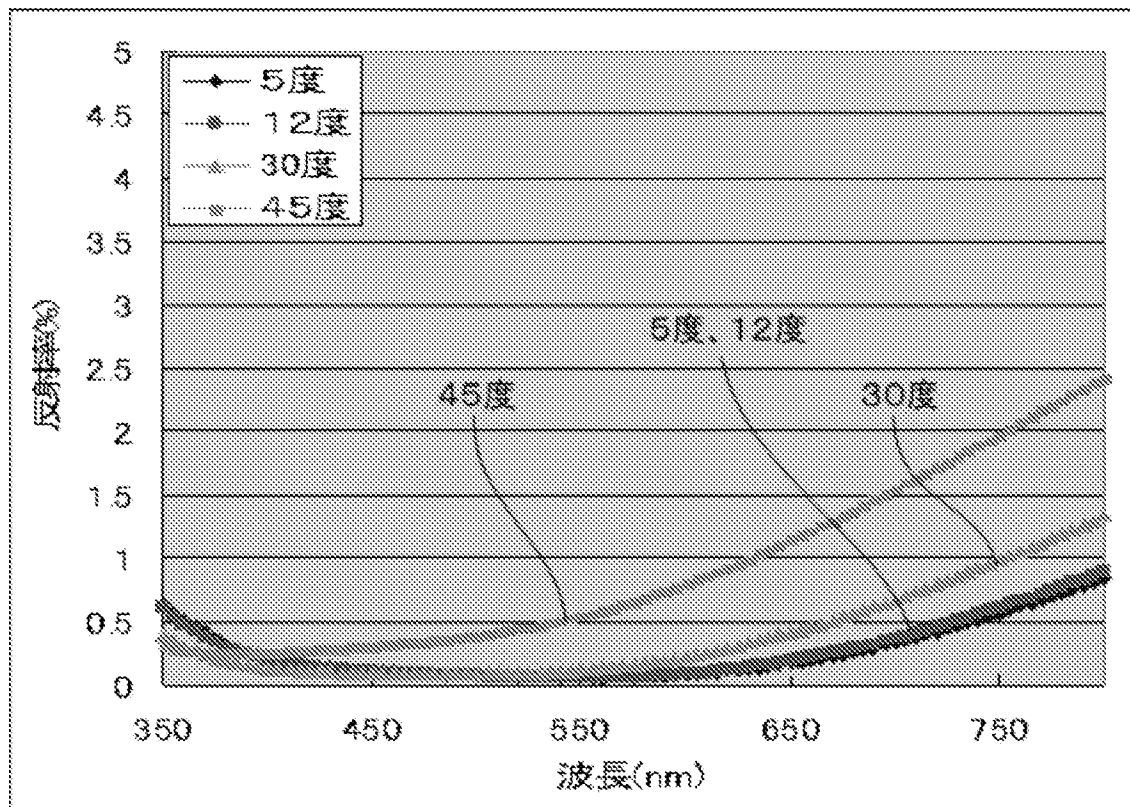
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B1/11 (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

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 Y	JP 2006-259711 A (Canon Inc.), 28 September 2006 (28.09.2006), claim 1; paragraphs [0024], [0031], [0032], [0091], [0092], [0113] to [0115]; fig. 1, 4, 5 & US 2006/0199040 A1 & US 2009/0081361 A1 & EP 001693689 A1 & DE 602006002286 D & CN 101241199 A & CN 001834693 A	1-6, 9-11 7, 8
Y	JP 4182236 B2 (Canon Inc.), 12 September 2008 (12.09.2008), paragraph [0031] & US 2005/0233113 A1 & US 2009/0022954 A1 & EP 001574881 A1 & DE 602005022006 D & CN 001661398 A & CN 101105542 A	7

☒ 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
08 February, 2012 (08.02.12)

Date of mailing of the international search report
21 February, 2012 (21.02.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079017

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-217049 A (Hoya Corp.), 24 September 2009 (24.09.2009), paragraphs [0036], [0045] (Family: none)	7, 8
A	JP 2006-297681 A (Japan Vilene Co., Ltd.), 02 November 2006 (02.11.2006), paragraph [0024] (Family: none)	1-11
A	JP 61-48124 B2 (Minnesota Mining and Manufacturing Co.), 22 October 1986 (22.10.1986), column 9, line 21 to column 10, line 16 & US 004190321 A1 & US 004252843 A1 & GB 001597646 A & DE 002807413 A & FR 002381322 A & AU 003339878 A & CA 001106668 A & IT 001104102 B	1-11
A	JP 2009-139775 A (Canon Inc.), 25 June 2009 (25.06.2009), paragraphs [0023], [0026] (Family: none)	1-11
A	JP 2007-213780 A (Pentax Corp.), 23 August 2007 (23.08.2007), claim 2; paragraphs [0023], [0024], [0027] & US 2008/0192350 A1 & DE 102007001686 A1 & KR 10-2007-0075296 A & CN 101000383 A	1-11

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

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

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 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 2006-259711 A (キヤノン株式会社) 2006.09.28, [請求項 1], [0024], [0031], [0032], [0091], [0092], [0113] - [0115], 図 1,	1-6, 9-11
Y	図 4, 図 5 & US 2006/0199040 A1 & US 2009/0081361 A1 & EP 001693689 A1 & DE 602006002286 D & CN 101241199 A & CN 001834693 A	7, 8
Y	JP 4182236 B2 (キヤノン株式会社) 2008.09.12, [0031] & US 2005/0233113 A1 & US 2009/0022954 A1 & EP 001574881 A1 & DE 602005022006 D & CN 001661398 A & CN 101105542 A	7

☒ 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

0 8 . 0 2 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 1 . 0 2 . 2 0 1 2

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 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

谷山 稔男

2 0

8 9 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1

C (続き) . 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
Y	JP 2009-217049 A (H O Y A株式会社) 2009. 09. 24, [0036], [0045] (ファミリーなし)	7, 8
A	JP 2006-297681 A (日本バイリーン株式会社) 2006. 11. 02, [0024] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 61-48124 B2 (ミネソタ・マイニング・アンド・マニユファクチュアリング・コンパニー) 1986. 10. 22, 第 9 欄 21 行ー第 10 欄 16 行 & US 004190321 A1 & US 004252843 A1 & GB 001597646 A & DE 002807413 A & FR 002381322 A & AU 003339878 A & CA 001106668 A & IT 001104102 B	1-11
A	JP 2009-139775 A (キヤノン株式会社) 2009. 06. 25, [0023], [0026] (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2007-213780 A (ペンタックス株式会社) 2007. 08. 23, [請求項 2], [0023], [0024], [0027] & US 2008/0192350 A1 & DE 102007001686 A1 & KR 10-2007-0075296 A & CN 101000383 A	1-11