(19) 日本国特許庁(JP)　(12) 公 開 特 許 公 報(A)　(11) 特許出願公開番号

特開2014-109635
(P2014-109635A)

(43) 公開日 平成26年6月12日(2014.6.12)

(51) Int.Cl.		FI			テーマコード（参考）
G02B 1/11	(2006.01)	G02B 1/10		A	2K009
B32B 27/34	(2006.01)	B32B 27/34			4F100
B32B 5/18	(2006.01)	B32B 5/18	101		

審査請求 未請求 請求項の数 12 ＯＬ （全 30 頁）

(21) 出願番号 特願2012-263125 (P2012-263125)
(22) 出願日 平成24年11月30日 (2012.11.30)

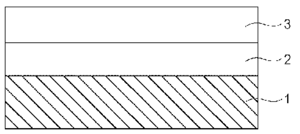
(71) 出願人 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号
(74) 代理人 100126240
弁理士 阿部 琢磨
(74) 代理人 100124442
弁理士 黒岩 創吾
(72) 発明者 中山 寛晴
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内
(72) 発明者 槇野 憲治
東京都大田区下丸子３丁目３０番２号キヤノン株式会社内

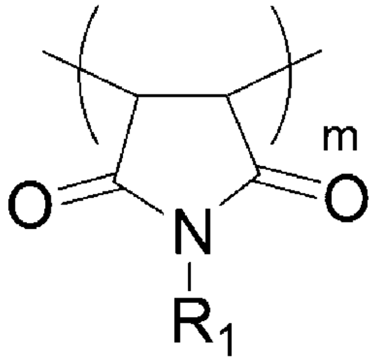
Ｆターム(参考) 2K009 AA01 AA02 CC03 CC09 CC21
DD02 DD06

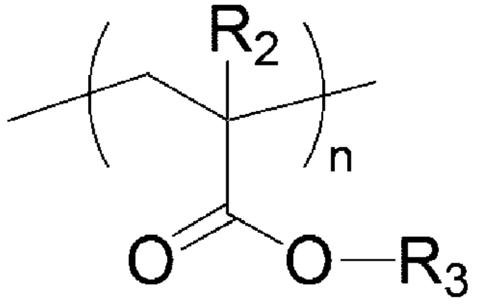
最終頁に続く

(54)【発明の名称】光学用部材及びその製造方法

(57)【要約】　（修正有）
【課題】低屈折率の基材上でも高い反射防止効果を有する光学用部材を提供する。
【解決手段】基材１表面に積層体が形成された光学用部材であって、前記積層体は、表面に多孔質層３又は凹凸構造を有する層を有し、前記多孔質層３又は前記凹凸構造を有する層と前記基材１との間に、層の厚みが１０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下でマレイミド共重合体比が０．５以上０．９７以下のマレイミド共重合体を含有するポリマー層２を有している。
【選択図】図１

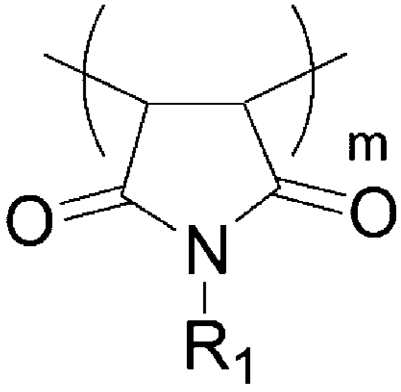


【特許請求の範囲】
【請求項１】
基材表面に積層体が形成された光学用部材であって、
前記積層体は、表面に多孔質層又は凹凸構造を有する層を有し、
前記多孔質層又は前記凹凸構造を有する層と前記基材との間に、層の厚みが１０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下のマレイミド共重合体を含有するポリマー層を有していることを特徴とする光学用部材。
【請求項２】
前記マレイミド共重合体は、マレイミド共重合比が０．５以上０．９７以下であることを特徴とする請求項１記載の光学用部材。
【請求項３】
前記マレイミド共重合体は、下記の一般式（１）で表されるマレイミド単位および下記の一般式（２）で表される（メタ）アクリレート単位を有する共重合体を含むことを特徴とする請求項１又は２に記載の光学用部材。
【化２】

（１）

（式（１）中、Ｒ１は、無置換あるいはフェニル基、水酸基、アルコキシル基、アセトキシル基、環状エーテル基、アミノ基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子が置換した炭素数１～８の線状、分岐状、環状いずれかのアルキル基、アルケニル基である。ｍは、１以上の整数である。）
【化２】

（２）

（式（２）中、Ｒ２は、水素またはメチル基であり、Ｒ３は無置換あるいは水酸基、アルコキシル基、アセトキシル基、環状エーテル基、アミノ基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子が置換した炭素数１～８の線状、分岐状、環状いずれかのアルキル基、アルケニル基である。ｍは、１以上の整数である。）
【請求項４】
前記ポリマー層は、屈折率が１．４３以上１．５未満であることを特徴とする請求項１乃至３のいずれか一項に記載の光学用部材。
【請求項５】
前記基材の屈折率をｎｂ、前記ポリマー層の屈折率をｎｉ、前記多孔質層あるいは凹凸

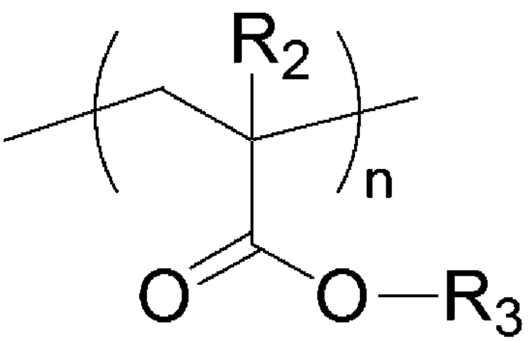
構造を有する層の屈折率ｎｓとしたときに、
前記光学部材は、ｎｂ＞ｎｉ＞ｎｓを満たすことを特徴とする請求項１乃至４のいずれか一項に記載の光学用部材。
【請求項６】
前記凹凸構造を有する層は、酸化アルミニウムを主成分とする結晶から形成されていることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか一項に記載の光学用部材。
【請求項７】
前記多孔質層は、酸化ケイ素の微粒子が堆積した層であることを特徴とする請求項１乃至５のいずれか一項に記載の光学用部材。
【請求項８】
基材表面に積層体が形成された光学用部材の製造方法において、
マレイミド共重合体を含むポリマー溶液を基材上または基材上に設けられた薄膜上に塗布する工程と、
前記塗布したポリマー溶液を２３℃以上１８０℃以下で乾燥および／又は焼成し、前記マレイミド共重合体を含有するポリマー層を形成する工程と、
前記ポリマー層上に多孔質層又は凹凸構造を有する層を形成する工程と、
を有することを特徴とする光学用部材の製造方法。
【請求項９】
前記マレイミド共重合体は、マレイミド共重合比が０．５以上０．９７以下であることを特徴とする請求項８記載の光学用部材の製造方法。
【請求項１０】
前記マレイミド共重合体は、下記の一般式（１）で表されるマレイミド単位および一般式（２）で表される（メタ）アクリレート単位を有する共重合体を含むことを特徴とする請求項８又は９に記載の光学用部材の製造方法。
【化３】



（１）

（式（１）中、Ｒ１は無置換あるいはフェニル基、水酸基、アルコキシル基、アセトキシル基、環状エーテル基、アミノ基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子が置換した炭素数１～８の線状、分岐状、環状いずれかのアルキル基、アルケニル基であり、ｍは１以上の整数である。）

【化４】



（２）

（式（２）中、Ｒ２は水素またはメチル基であり、Ｒ３は無置換あるいは水酸基、アルコキシル基、アセトキシル基、環状エーテル基、アミノ基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子が置換した炭素数１～８の線状、分岐状、環状いずれかのアルキル基、アルケニル基であり、ｍは１以上の整数である。）

【請求項１１】

前記凹凸構造を有する層を形成する工程は、

酸化アルミニウム前駆体ゾルを塗布する工程と、

前記塗布した酸化アルミニウム前駆体ゾルを５０℃以上２５０℃以下で乾燥および／又は焼成して酸化アルミニウム膜を形成する工程と、

前記酸化アルミニウム膜を温水に浸漬することで酸化アルミニウムを主成分とする結晶から形成された凹凸構造を有する層を形成する工程と、

を有する請求項８乃至１０のいずれか一項に記載の光学用部材の製造方法。

【請求項１２】

前記多孔質層を形成する工程は、

個数平均粒径が１ｎｍ以上１００ｎｍ以下の酸化ケイ素の粒子を含有する溶液を塗布して前記酸化ケイ素の微粒子が堆積した膜を作製する工程と、

前記酸化ケイ素の微粒子が堆積した膜を５０℃以上２５０℃以下で乾燥および／又は焼成して酸化ケイ素の多孔質層を形成する工程と、

を有する請求項８乃至１０のいずれか一項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、反射防止性能を有する光学用部材およびその製造方法に関し、具体的には、可視領域から近赤外領域で高い反射防止性能を示す光学用部材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

光学用部材の反射防止膜として、ベーマイトを基材上に成長させて反射防止効果を得る方法が知られている。非特許文献１は、液相法（ゾルゲル法）により成膜した酸化アルミニウムの膜を水蒸気処理あるいは温水に浸漬処理することにより、表層をベーマイトなどの結晶からなる微細周期構造を形成した反射防止膜を開示している。

【０００３】

基材の屈折率が高い場合、酸化アルミニウムの結晶からなる微細周期構造だけでは十分な反射防止効果が得られない。このため基材と反射防止膜との間に、基材と反射防止膜の中間の屈折率を持った中間層を設けることで、反射防止効果を高める方法が見出された。特許文献１は、芳香環やイミド環を有する有機樹脂を用いた中間層を反射防止膜と基材との間に有する光学部材を開示している。特許文献１に開示されている中間層は、反射防止効果に加えて、水分や水蒸気によるダメージからガラス基材を保護する効果を有している

。低屈折率のガラス基材の場合においても、水分や水蒸気によるダメージから基材を保護するとともに、反射防止効果を有する中間層が求められていた。しかし、芳香環やイミド環を有する有機樹脂の屈折率は高いため、より高い反射防止効果が求められていた。特許文献２は、低屈折率のガラス基材においても反射防止効果を有する反射防止膜の中間層として、無機骨格を有する中間層を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【０００４】

【特許文献１】特開２００８－２３３８８０号公報

【特許文献２】特開２０１０－２５６８７１号公報

【非特許文献】

【０００５】

【非特許文献１】Ｋ．Ｔａｄａｎａｇａ，Ｎ．Ｋａｔａｔａ，ａｎｄ Ｔ．Ｍｉｎａｍｉ：“Super-Water-Repellent Al2O3 Coating Films with High Transparency，”Ｊ．Am. Ｃｅｒａｍ．Ｓｏｃ．，８０［4］１０４０-４２（１９９７）

【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、無機骨格を有する材料を中間層に設けた反射防止膜は、硬化に高い温度が必要なため、レンズのように厚みが均一でない基材上では硬化不良による光学特性のムラが発生し易いという課題を有していた。

【０００７】

本発明は、この様な背景技術に鑑みてなされたものであり、基材に低屈折率のガラスを用いた場合でも、反射防止効果を有する良好な光学特性を有する光学用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】

【０００８】

上記目的を達成するために、本発明は、基材表面に積層体が形成された光学用部材であって、前記積層体は、表面に多孔質層又は凹凸構造を有する層を有し、前記多孔質層又は前記凹凸構造を有する層と前記基材との間に、層の厚みが１０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下のマレイミド共重合体を含有するポリマー層を有していることを特徴とする光学用部材に関する。

【０００９】

また、本発明は、基材表面に積層体が形成された光学用部材の製造方法において、マレイミド共重合体を含むポリマー溶液を基材上または基材上に設けられた薄膜上に塗布する工程と、前記塗布したポリマー溶液を２３℃以上１８０℃以下で乾燥および／又は焼成し、前記マレイミド共重合体を含有するポリマー層を形成する工程と、前記ポリマー層上に多孔質層又は凹凸構造を有する層を形成する工程と、を有することを特徴とする光学用部材の製造方法に関する。

【発明の効果】

【００１０】

本発明によれば、低屈折率の基材上でも高い反射防止効果を有する光学用部材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。

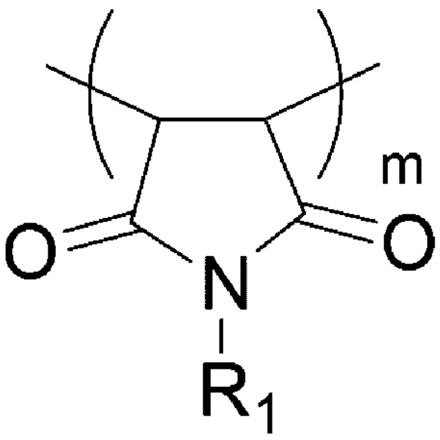
【図２】本発明の光学用部材の一実施態様を示す概略図である。

【図３】本発明の光学用部材の一実施態様の屈折率分布を示す概略図である。

【図４】本発明の光学用部材の一実施態様を示す概略図である。

【図５】本発明の光学用部材の一実施態様を示す概略図である。
【図６】実施例１のマレイミド共重合体１の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。
【図７】実施例４のマレイミド共重合体４の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。
【図８】実施例５のマレイミド共重合体５の赤外吸収スペクトルを示すグラフである。
【図９】比較例２及び５のマレイミドホモポリマーの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。
【図１０】実施例１のフッ素ポリメタクリレートの赤外吸収スペクトルを示すグラフである。
【図１１】実施例１のガラス基板表面の絶対反射率を示すグラフである。
【図１２】実施例６のガラス基板表面の絶対反射率を示すグラフである。
【発明を実施するための形態】
【００１２】
以下、本発明を詳細に説明する。
【００１３】
（光学用部材）
図１は、本発明の第１の実施形態に係る光学用部材を示す模式的な断面図である。第１の実施形態では、積層体の表面に多孔質層を用いる。図１において、本発明の光学用部材は、基材１表面に、マレイミド共重合体を含有するポリマー層２と多孔質層３が順に積層された積層体を有している。
【００１４】
本発明の光学部材は、基材１と多孔質層３との間にマレイミド共重合体を有するポリマー層２を少なくとも一層有することにより、基材１上に直接多孔質層３を形成した場合に比べて、高い反射防止効果が得られる。マレイミド共重合体を有するポリマー層２の厚さは１０ｎｍ以上１５０ｎｍ以下であり、基材の屈折率などに合わせてこの範囲で変化させることができる。膜の厚さが１０ｎｍ未満では、ポリマー層２がない場合と反射防止効果は変わらず、膜の厚さが１５０ｎｍを超えると反射防止効果は著しく低下する。
【００１５】
本発明の光学部材は、ポリマー層２にマレイミド共重合体を有するポリマー層を有する。マレイミドポリマーは、イミド環同士の配向が薄膜形成時に大きな効果を発揮する一方、屈折率を高める。そのため、マレイミドのみの付加重合体であるマレイミドホモポリマーの屈折率は、一般的な脂肪族ポリイミドと大差のない１．５１～１．５２程度である。一方、ポリ（メタ）アクリレートやポリアリルエーテルなどは加工性に優れ、屈折率も低く、様々な光学材料に応用される。しかし、耐溶剤性が低く、繰り返し塗布して形成する積層体用途には不向きである。また、ポリ（メタ）アクリレートはエステル結合が加水分解し易いために高温高湿環境に晒されたり、ガラス基材からの成分溶出があったりする薄膜への適用は困難である。マレイミドは他のモノマーと共重合することで、マレイミドポリマーの特徴は維持され、耐溶剤性にも優れたマレイミド共重合体の薄膜が形成できる。その上低屈折率も実現できる。これによりポリマー層２にマレイミド共重合体を用いると低屈折率でかつ高温高湿環境下での反射率変動の小さい光学部材が形成できる。
【００１６】
マレイミド共重合体は、マレイミド共重合比が０．５以上０．９７以下であることが好ましい。マレイミド共重合比が０．５未満であると、高温高湿環境下での反射率変動が大きくなり、０．９７を超えると低屈折率の膜が得られない。マレイミド共重合体は、マレイミド共重合比が０．５以上０．８未満であることがより好ましい。
【００１７】
マレイミド共重合体は、下記の一般式（１）で表されるマレイミド単位および下記の一般式（２）で表される（メタ）アクリレート単位を有する共重合体であることが好ましい。
【００１８】

【化１】

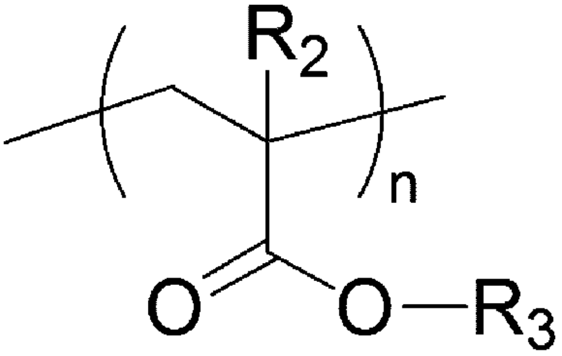


（１）

（式（１）中、Ｒ１は、無置換あるいはフェニル基、水酸基、アルコキシル基、アセトキシル基、環状エーテル基、アミノ基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子が置換した炭素数１～８の線状、分岐状、環状いずれかのアルキル基、アルケニル基である。ｍは、１以上の整数である。）

【００１９】

【化２】



（２）

（式（２）中、Ｒ２は、水素またはメチル基であり、Ｒ３は無置換あるいは水酸基、アルコキシル基、アセトキシル基、環状エーテル基、アミノ基、アルコキシシリル基、ハロゲン原子が置換した炭素数１～８の線状、分岐状、環状いずれかのアルキル基、アルケニル基である。ｍは、１以上の整数である。）

本発明のマレイミド共重合体の分子量は数平均分子量で３，０００以上１００，０００以下が好ましい。数平均分子量が３，０００未満だと膜の強度が不足することがあり、１００，０００を超えると溶液にした時の粘度が高過ぎて薄膜形成に適さない。マレイミド共重合体の数平均分子量は、５，０００以上５０，０００以下であることがより好ましい。

【００２０】

ポリマー層２の屈折率は、１．４３以上１．５未満が好ましい。屈折率が１．４３未満では膜密度が低く膜の強度が不十分でクラックが発生することがあり、１．５以上では低屈折率のガラス基材と組み合わせた時に十分な反射防止性能が得られ難い。

【００２１】

本発明のポリマー層２上に形成された多孔質層３は、屈折率が１．４以下であることが好ましい。ポリマー層２は、屈折率を下げるために、金属酸化物、金属ハロゲン化物、フッ素ポリマーなどを含有することができる。多孔質層を有する層としては、酸化ケイ素又はフッ化マグネシウムの微粒子が堆積した膜を用いることができる。微粒子には、中空の微粒子も含まれる。これらの中でも、酸化ケイ素の微粒子が体積した層を用いることが好

ましい。

【００２２】

本発明の基材の屈折率は、１．４５以上１．７以下が好ましく、１．５以上１．７以下がより好ましい。

【００２３】

また、基材の屈折率をｎｂ、ポリマー層の屈折率をｎｉ、多孔質層の屈折率ｎｓとしたときに、光学部材は、ｎｂ＞ｎｉ＞ｎｓを満たすことが好ましい。この条件を満たす場合には、光学部材は、高い反射防止性能を有する。

【００２４】

図２は、本発明の第２の実施形態に係る光学用部材を示す模式的な断面図である。第２の実施形態は、積層体の表面が凹凸を有する層を用いる。第２の実施形態では、積層体の表面を凹凸を有する層に変更する以外、第１の実施形態で記載した物性・条件等を用いることができる。図２において、本発明の光学用部材は、基材１表面に、ポリマー層２と凹凸を有する層４が順に積層されている。凹凸を有する層４は、突起５を有していても良い。突起５は、酸化アルミニウムを主成分とする結晶から形成されていることが好ましい。本明細書において、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膜を温水に浸漬することより、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、成長した結晶のことを言う。

【００２５】

凹凸を有する層４は、表層側から基材側に向かって屈折率が連続的に上昇する層であることが好ましく、図３に示すように膜厚に対する屈折率変化が（ａ）のような直線または（ｂ）（ｃ）のような曲線で表すことができる。表層側から基材側に向かって屈折率が連続的に上昇することで、表層側から順に屈折率の高い層を積層した時に比べ反射率低減効果が大きい。

【００２６】

突起を有する層４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ることが好ましい。特に好ましい結晶としてベーマイトである。本明細書では、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酸化アルミニウムと称する。また、突起を有する層４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５を形成する。そのため突起５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。突起を有する層４は、突起５とその下部層に分かれる場合がある。このような下部層は、酸化アルミニウム単独もしくは酸化アルミニウムにZrO_2、SiO_2、TiO_2、ＺｎＯ、ＭｇＯの何れかを３０モル％以下含む層であることが好ましい。

【００２７】

基材１の表面が平板、フィルムないしシートなどの平面の場合を、図４に示す。突起５は基材の表面に対して、すなわち突起５の傾斜方向６と基材表面との間の角度θ１（鋭角）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好ましい。

【００２８】

また、基材１の表面が二次元あるいは三次元の曲面を有する場合を、図５に示す。突起５の傾斜方向７と基材表面の接線８との間の角度θ２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好ましい。なお、上記の角度θ１およびθ２の値は、突起５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。

【００２９】

突起を有する層４の層の厚みは、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。突起を有する層４の層の厚みが２０ｎｍ以上１０００ｎｍ以下では、突起５による反射防止性能が効果的であり、また突起５の機械的強度が損なわれる恐れが無くなり、突起５の製造コストも有利になる。また、層

の厚みが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。

【００３０】

本発明の凹凸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Ｒａ’値が５ｎｍ以上、より好ましく１０ｎｍ以上、さらに好ましくは１５ｎｍ以上１００ｎｍ以下、また表面積比Ｓｒが１．１以上である。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。

【００３１】

凹凸の面密度は走査型プローブ顕微鏡（ＳＰＭ）を用いて評価できる。ＳＰＭ観察により突起を有する層４の中心線平均粗さＲａを面拡張した平均面粗さＲａ’値と表面積比Ｓｒが求められる。すなわち、平均面粗さＲａ’値（ｎｍ）は、ＪＩＳ　Ｂ　０６０１で定義されている中心線平均粗さＲａ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。

【００３２】

【数１】

$$Ra' = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} \left| F(X,Y) - Z_0 \right| d_X \, d_Y \qquad (1)$$

Ｒａ’：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、$|X_R - X_L| \times |Y_T - Y_B|$、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からX_R：測定面のＸ座標の範囲、

Y_BからY_T：測定面のＹ座標の範囲、

Z_0：測定面内の平均の高さ

【００３３】

また、表面積比Ｓｒは、$Sr = S / S_0$〔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。先ず、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。突起５の面密度がＲａ’が５ｎｍ以上で、Ｓｒが１．１以上になると、突起５による反射防止を発現することができる。また、Ｒａ’が１０ｎｍ以上で、Ｓｒ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Ｒａ’が１５ｎｍ以上で、Ｓｒ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Ｒａ’が１００ｎｍ以上で、Ｓｒが３．５以上になると反射防止効果よりも突起５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。

【００３４】

本発明の光学用部材は、以上説明した層の他に、各種機能を付与するための層を更に設けることができる。例えば、膜硬度を向上させるために、突起を有する層４上にハードコート層を設けたり、汚れの付着を防止する目的などのためにフルオロアルキルシランやアルキルシランなどの撥水性膜層を設けたりすることができる。一方、基材とポリイミドを主成分とする層との密着性を向上させるために接着剤層やプライマー層を設けたりすることができる。

【００３５】

（光学部材の製造方法）

本発明の光学部材の製造方法は、マレイミド共重合体を含むポリマー溶液を基材上また

は基材上に設けられた薄膜上に塗布する工程と、塗布したポリマー溶液を２３℃以上１８０℃以下で乾燥および／又は焼成し、前記マレイミド共重合体を含有するポリマー層を形成する工程と、ポリマー層上に多孔質層又は凹凸構造を有する層を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【００３６】

マレイミド共重合体はマレイミドモノマーとその他のモノマーを溶液中で重合開始剤存在下付加重合することによって合成することができる。

【００３７】

以下にマレイミド共重合体の合成に用いられるマレイミドモノマーの例を挙げる。Ｎ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－イソプロピルマレイミド、Ｎ－ブチルマレイミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルマレイミド、Ｎ－（１－プレニル）マレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミド、Ｎ－（１－フェニルエチル）マレイミド、Ｎ－（２－フリルメチル）マレイミド、Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）マレイミド、Ｎ－（２－メトキシエチル）マレイミド、Ｎ－（２－アセトキシエチル）マレイミド、Ｎ－（２－アミノエチル）マレイミド、Ｎ－（２－アミノプロピル）マレイミド、Ｎ－（３－クロロプロピル）マレイミドなどである。

【００３８】

これらのマレイミドモノマーは各々１種単独または２種以上組み合わせても使用することができる。ポリマーの加工性、屈折率、薄膜時の耐性の観点からＮ－メチルマレイミド、Ｎ－エチルマレイミド、Ｎ－プロピルマレイミド、Ｎ－ｔｅｒｔ－ブチルマレイミド、Ｎ－シクロヘキシルマレイミド、Ｎ－ベンジルマレイミドなどが好ましい。

【００３９】

以下にマレイミド共重合体に用いられるマレイミド以外のモノマーの例を挙げる。

【００４０】

メチルアクリレート、エチルアクリレート、ビニルアクリレート、アリルアクリレート、ブチルアクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、イソアミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、２－ヒドロキシプロピルアクリレート、４－ヒドロキシブチルアクリレート、２－メトキシエチルアクリレート、２－メトキシプロピルアクリレート、２－アセトキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、グリシジルアクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルアクリレート、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロピルアクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピルアクリレート、３－（アクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、３－（アクリロイルオキシ）プロピルトリエトキシシランなどのアクリレート類、

メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ビニルメタクリレート、アリルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ｔｅｒｔ－ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、イソアミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、２－ヒドロキシプロピルメタクリレート、４－ヒドロキシブチルメタクリレート、２－メトキシエチルメタクリレート、２－アセトキシエチルメタクリレート、２－メトキシプロピルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロプロピルメタクリレート、２，２，３，３－テトラフルオロプロピルメタクリレート、３－（メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、３－（メタクリロイルオキシ）プロピルトリエトキシシランなどのメタクリレート類、

アクリルアミド、Ｎ－メチロールアクリルアミド、Ｎ－メトキシメチルアクリルアミド、Ｎ－ブトキシメチルアクリルアミドなどのアクリルアミド類、

メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、ｎ－プロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ｎ－ブチルビニルエーテル、ｔｅｒｔ－ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ｎ－ペンチルビニルエーテル、ｎ－ヘキシルビニルエーテル

、ｎ－オクチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、２－ヒドロキシエチルビニルエーテル、３－ヒドロキシプロピルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、

エチレン、イソブテン、１－ペンテン、１－ヘキセン、１－オクテン、ジイソブチレン、２－メチル－１－ブテン、２－メチル－１－ペンテン、２－メチル－１－ヘキセン、１－メチル－１－ヘプテン、１－イソオクテン、２－メチル－１－オクテン、２－エチル－１－ペンテン、２－メチル－２－ブテン、２－メチル－２－ペンテン、２－メチル－２－ヘキセン等のオレフィン類、などである。

【００４１】

これらのモノマーは各々１種単独または２種以上組み合わせても使用することができる。重合性の観点からマレイミドと共重合するのにより適したモノマーはアクリレート類およびメタクリレート類である。その中でもさらにポリマーの加工性および屈折率、密着性の観点からメチルアクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルアクリレート、３－（アクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン、メチルメタクリレート、２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート、３－（メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシランがより好ましい。

【００４２】

使用される重合開始剤としてはラジカル重合開始剤が好ましい。以下にラジカル開始剤の例を挙げる。ジベンゾイルパーオキサイド、ジイソブチロイルパーオキサイド、ビス（２，４－ジクロロベンゾイル）パーオキサイド、（３，５，５－トリメチルヘキサノイル）パーオキサイド、ジオクタノイルパーオキサイド、ジラウロイルパーオキサイド、ジステアロイルパーオキサイド、過酸化水素、ｔｅｒｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、ｐ－メンタンハイドロパーオキサイド、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド、１，１，３，３、－テトラメチルブチルハイドロパーオキサイド、ｔｅｒｔ－ヘキシルハイドロパーオキサイド、ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、ジラウリルパーオキサイド、パーオキサイド、α、α‘－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ジイソプロピルベン、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔ－ブチルパーオキシ）ヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルクミルパーオキサイド、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）ヘキシン、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシピバレート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシピバレート、１，１，３，３、－テトラメチルブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（２－エチルヘキサノイルパーオキシ）ヘキサン、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ２－エチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシマレエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ３，５，５－トリメチルヘキサノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシラウレート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ｍ－トルオイルパーオキシ）ヘキサン、α、α‘－ビス（ネオデカノイルパーオキシ）ジイソプロピルベンゼン、クミルパーオキシネオデカノエート、１，１，３，３、－テトラメチルブチルパーオキシネオデカノエート、１－シクロヘキシル－１－メチルエチルパーオキシネオデカノエート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシネオデカノエート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシネオドデカノエート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシベンゾエート、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシベンゾエート、ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）イソフタレート、２，５－ジメチル－２，５－ビス（ベンゾイルパーオキシ）ヘキサン、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシｍ－トルオイルベンゾエート、３，２’，４，４‘，－テトラ（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシカルボニル）ベンゾフェノン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）３，３，５－トリメチルシクロヘキサン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）シクロヘキサン、１，１－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）シクロドデカン、２，２－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパ

ーオキシ）ブタン、ｎ－ブチル４，４－ビス（ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ）バレレート、２，２－ビス（４，４－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシシクロヘキシル）ピロパン、ｔｅｒｔ－ヘキシルパーオキシイソプロピルカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシ－２－エチルヘキシルカーボネート、ｔｅｒｔ－ブチルパーオキシアリルカーボネート、ジ－ｎ－プロピルパーオキシカーボネート、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ビス（４－ｔｅｒｔ－ブチルシクロヘキシル）パーオキシカーボネート、ジ－２－エトキシエチルパーオキシカーボネート、ジ－２－エチルヘキシルパーオキシカーボネート、ジ－２－メトキシブチルパーオキシカーボネート、ジ（３－メチル－３－メトキシブチル）パーオキシカーボネート等の有機過酸化物、

アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリル、２，２－アゾビス（４－メトキシ－２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２－アゾビス（２，４－ジメチルバレロニトリル）、２，２－アゾビス（２－メチルブチロニトリル）、１，１‘－アゾビス（シクロヘキサン－１－カルボニトリル）、２－（カルボモイルアゾ）イソブチロニトリル、２，２－アゾビス〔２－メチル－Ｎ－［１、１ビス（ヒドロキシルメチル）－２－ヒドロキシルエチル］プロピオンアミド〕、２，２－アゾビス〔２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシルエチル）プロピオンアミド〕、２，２－アゾビス〔Ｎ－（２－プロペニル）２－メチルプロピオンアミド〕、２，２－アゾビス（Ｎ－ブチル－２－メチルプロピオンアミド）、２，２－アゾビス（Ｎ－シクロヘキシル－２－メチルプロピオンアミド）、２，２－アゾビ〔２－（５－メチル－２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕ジハイドロクロライド、２，２－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕ジハイドロクロライド、２，２－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕ジサルフェート・ジハイドレート、２，２－アゾビス〔２－（３，４，５，６－テトラヒドロピリミジン－２－イル）プロパン〕ジハイドロクロライド、２，２－アゾビス〔２－［１－（２－ヒドロキシエチル）２－イミダゾリン－２－イル］プロパン〕ジハイドロクロライド、２，２－アゾビス〔２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン〕、２，２－アゾビス（２－メチルプロピオンアミジン）ジハイドロクロライド、２，２－アゾビス〔Ｎ－（２－カルボキシエチル）２－メチルプロピオンアミジン〕、２，２－アゾビス（２－メチルプロピオンアミドキシム）、ジメチル－２，２‘－アゾビスブチレート、４，４’－アゾビス（４－シアノペンタノイックアシッド）、２，２－アゾビス（２，４，４－トリメチルペンタン）などのアゾビス系ラジカル重合開始剤などである。

【００４３】

これらのラジカル重合開始剤の使用量は全モノマー合計１００モルに対して０．０００１以上１０モル以下であることが好ましい。ラジカル重合開始剤が０．０００１モル未満だと単量体の重合反応率が低くなり収率が低下し、一方１０モルを超えると共重合体の分子量が小さくなり必要な特性が得られないことがある。より好ましくは０．００１モル以上５モル以下の範囲である。

【００４４】

本発明のマレイミド共重合体を製造するには公知の重合法が採用できるが、溶液重合法が好ましい。溶液重合法に用いられる溶媒としては、メタノール、イソプロピルアルコール、イソブチルアルコール、１－メトキシ－２－プロパノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、１－メトキシ－２－アセトキシプロパン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ブチルセロソルブ、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ベンゼン、エチルベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、アセトニトリル等が挙げられる。これらの溶媒は１種単独でも２種以上組み合わせても使用することができる。なお、必要に応じて、これらの溶媒はあらかじめ脱水してから用いてもよい。

【００４５】

また、溶媒量は全単量体１００重量部に対して１００重量部以上６００重量部以下であることが好ましい。溶媒量が１００重量部未満であるとポリマーが析出したり、粘度の急

激な上昇により攪拌が困難なったりすることがある。６００重量部を超えると得られる共重合体の分子量が小さくなることがある。

【００４６】

上記重合原料を反応容器に装入して重合を行うが、重合に際しては予め真空脱気または窒素置換等により、反応系外に溶存酸素を除外しておくことが好ましい。

【００４７】

また、重合温度や時間はモノマーや開始剤の反応性を考慮して決めなければならない。重合温度はや－５０℃以上２００℃以下、重合時間は１時間以上１００時間以下の範囲が好ましい。重合制御のし易さと生産性より、重合温度は５０℃以上１００℃以下、重合時間は１時間以上５０時間以下の範囲がより好ましい。

【００４８】

マレイミド共重合体を含むポリマー溶液は、マレイド共重合体を含有するポリマーを溶媒に溶解させて作製する。溶媒としては、２－ブタノン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類。酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、１－メトキシ－２－アセトキシプロパン、乳酸エチル、γ－ブチロラクトンなどのエステル類。テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、シクロペンチルメチルエーテル、ジグライムなどのエーテル類。トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの各種の芳香族炭化水素類。クロロホルム、メチレンクロライド、テトラクロロエタンなどの塩素化炭化水素類。その他、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルフォルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホランなどの溶媒が挙げられる。さらに、エタノール、イソプロパノール、１－ブタノール、２－ブタノール、イソブタノール、２－メチル－１－ブタノール、２－エチル－１－ブタノール、１－ペンタノール、２－ペンタノール、４－メチル－２－ペンタノールなどのアルコール類、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、１－メトキシ－２－プロパノール、１－エトキシ－２－プロパノールなどのエーテルアルコール類も用いることができる。

【００４９】

ポリマー溶液には、マレイミド共重合体以外の成分を混合することができる。マレイミド共重合体以外の成分は、マレイミド共重合体１００重量部に対し２０重量部未満であることが好ましい。２０質量部より多く入れると、透明性や膜強度、膜厚の均一性が損なわれる。マレイミド共重合体以外の成分としては、密着性を改善するためのシランカップリング剤やリン酸エステル類を用いることができる。また、熱処理時の着色を抑える目的などでフェノール系酸化防止剤を添加することもできる。また、ポリマー層２の耐溶剤性を向上する目的でエポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂などの熱や光硬化性樹脂や架橋剤を混合することが出来る。屈折率の調整や膜の硬度を上げるためにSiO_2、TiO_2、ZrO_2、SiO_2、ＺｎＯ、ＭｇＯ、Al_2O_3などの無機微粒子を少量混ぜることができる。

【００５０】

ポリマー溶液を塗布する方法としては、例えばディッピング法、スピンコート法、スプレー法、印刷法、フローコート法、ならびにこれらの併用等、既知の塗布手段を適宜採用することができる。

【００５１】

マレイミド共重合体を含有するポリマー層を形成する工程では、塗布したポリマー溶液を２３℃以上２５０℃以下、常圧または減圧下で乾燥および／あるいは焼成する。ポリイミドを含む溶液の乾燥および／あるいは焼成は主に溶媒の除去のために行われ、時間は５分から２時間程度の加熱を行うことが好ましい。加熱の方法は熱風循環オーブン、マッフル炉、赤外線、マイクロ波などの光、放射線または電磁波照射を適宜選択して行うことが必要である。

【００５２】

本発明中の凹凸を有する層４を形成する方法は、酸化アルミニウムを主成分とする層を

形成する工程、塗布した酸化アルミニウム前駆体ゾルを５０℃以上２５０℃以下で乾燥および／又は焼成して酸化アルミニウム膜を形成する工程、前記酸化アルミニウム膜を温水に浸漬することで酸化アルミニウムを主成分とする結晶から形成された凹凸構造を有する層を形成する工程、を含むことが好ましい。酸化アルミニウムを主成分とする層は公知のＣＶＤ、ＰＶＤの気相法、及びゾルーゲル法などの液相法、無機塩を用いた水熱合成などによりポリマー層２上に形成する事ができる。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から、酸化アルミニウムを含む酸化アルミニウム前駆体ゾルを塗布して形成したゲル膜を温水で処理させて、突起状に酸化アルミニウム結晶を成長させる方法が好ましい。

【００５３】

酸化アルミニウム前駆体ゾルから得られるゲル膜の原料には、アルミニウム化合物を／或いはアルミニウム化合物とともにＺｒ、Ｓｉ、Ｔｉ、Ｚｎ、Ｍｇの各々の化合物の少なくとも１種の化合物とを用いる。Al_2O_3、ZrO_2、SiO_2、TiO_2、ＺｎＯ、ＭｇＯの原料として、各々の金属アルコキシドや塩化物や硝酸塩などの塩化合物を用いることができる。製膜性の観点から、特にZrO_2、SiO_2、TiO_2原料としては金属アルコキシドを用いるのが好ましい。

【００５４】

アルミニウム化合物としては、例えば、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソプロポキシド、アルミニウム－ｎ－ブトキシド、アルミニウム－ｓｅｃ－ブトキシド、アルミニウム－ｔｅｒｔ－ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート。またこれらのオリゴマー、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。

【００５５】

ジルコニウムアルコキシドの具体例として、以下のものが挙げられる。ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラｎ－プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラｎ－ブトキシド、ジルコニウムテトラｔ－ブトキシドなどが挙げられる。

【００５６】

シリコンアルコキシドとしては、一般式$Si(OR)_4$で表される各種のものを使用することができる。Ｒはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の同一または別異の低級アルキル基が挙げられる。

【００５７】

チタニウムアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラｎ－プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラｎ－ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン等が挙げられる。

【００５８】

亜鉛化合物としては、例えば酢酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛などが挙げられ、特に酢酸亜鉛、塩化亜鉛が好ましい。

マグネシウム化合物としてはジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム等のマグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトネート、塩化マグネシウム等が挙げられる。

【００５９】

有機溶媒としては、上記アルコキシドなどの原料をゲル化させないものであれば良い。例えばメタノール、エタノール、２－プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、もしくはエチレングリコール－モノ－ｎ－プロピルエーテルなどのアルコール類。ｎ－ヘキサン、ｎ－オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタンのような各種の脂肪族系ないしは脂環族系の炭化水素類。トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの各種の芳香族炭化水素類。ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸ｎ－ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの各種のエステル

類。アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどの各種のケトン類。ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテルのような各種のエーテル類。クロロホルム、メチレンクロライド、四塩化炭素、テトラクロロエタンのような、各種の塩素化炭化水素類。Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレンカーボネートのような、非プロトン性極性溶剤等が挙げられる。溶液の安定性の点から上述した各種の溶剤類のうちアルコール類を使用することが好ましい。

【００６０】

アルコキシド原料を用いる場合、特にアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムのアルコキシドは水に対する反応性が高く、空気中の水分や水の添加により急激に加水分解され溶液の白濁、沈殿を生じる。また、アルミニウム塩化合物、亜鉛塩化合物、マグネシウム塩化合物は有機溶媒のみでは溶解が困難で、溶液の安定性が低い。これらを防止するために安定化剤を添加し、溶液の安定化を図ることが好ましい。

【００６１】

安定化剤としては、例えば、アセチルアセトン、ジピロバイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、３－メチル－２，４－ペンタンジオン、３－エチル－２，４－ペンタンジオンなどのβ－ジケトン化合物類。アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸－ｉｓｏ－プロピル、アセト酢酸－ｔｅｒｔ－ブチル、アセト酢酸－ｉｓｏ－ブチル、アセト酢酸－２－メトキシエチル、３－ケト－ｎ－バレリック酸メチルなどの、β－ケトエステル化合物類。さらには、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの、アルカノールアミン類等を挙げることができる。安定化剤の添加量は、アルコキシドや塩化合物に対しモル比で１程度にすることが好ましい。また、安定化剤の添加後には、適当な前駆体を形成するために、反応の一部を促進する目的で触媒を加えることが好ましい。触媒としては、たとえば、硝酸、塩酸、硫酸、燐酸、酢酸、アンモニア等を例示することができる。

【００６２】

前記酸化アルミニウム前駆体ゾルはポリマー層２上またはポリマー層２よりも上の積層体表面に塗布することができる。塗布する方法は、例えばディッピング法、スピンコート法、スプレー法、印刷法、フローコート法、ならびにこれらの併用等、既知の塗布手段を適宜採用することができる。

【００６３】

塗布した酸化アルミニウム前駆体ゾル膜を６０℃以上２５０℃以下で乾燥および／あるいは焼成して酸化アルミニウム膜を形成することができる。熱処理温度は高いほど膜は高密度化しやすくなるが、熱処理温度が２５０℃を超えると基材に変形などのダメージが生じる。より好ましくは１００℃以上２００℃以下である。加熱時間は加熱温度にもよるが、１０分以上が好ましい。

【００６４】

上記方法でポリマー層２上に形成された酸化アルミニウムを主成分とする層は、温水に浸漬する／或いは水蒸気に晒されることで酸化アルミニウムの結晶を析出し、表面に突起５が形成される。このような方法では突起を有する層４中の突起５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。

【００６５】

酸化アルミニウムを主成分とする層を温水に浸漬することで、酸化アルミニウムを主成分とする層の表面が解膠作用等を受け、一部の成分は溶出する。各種水酸化物の温水への溶解度の違いにより、酸化アルミニウムを主成分とする結晶が表層に析出、成長する。なお、温水の温度は４０℃から１００℃とすることが好ましい。温水処理時間としては５分間ないし２４時間程度である。

【００６６】

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

た酸化アルミニウムを主成分とする層では、各成分の温水に対する溶解度の差を用いて結晶化を行っている。そのため酸化アルミニウム単成分の場合とは異なり、無機成分の組成を変化させることにより突起のサイズを広範な範囲にわたって制御することができる。その結果、結晶が形成する突起を前記の広範な範囲にわたって制御することが可能となる。さらに、副成分としてＺｎＯを用いた場合、酸化アルミニウムとの共析が可能となるため、屈折率の制御がさらに広範囲にわたって可能となり優れた反射防止性能を実現できる。

【００６７】

本発明で使用される基材１としては、ガラス、樹脂、ガラスミラー、樹脂製ミラー等が挙げられる。樹脂基材の代表的なものとしては以下のものが挙げられる。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、ポリスルホン、ポリメタクリレート、ポリメタクリレート、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、ポリシクロオレフィン、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。また、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も挙げられる。ガラスの具体例として、無アルカリガラス、アルミナケイ酸ガラスを挙げることができる。本発明に用いられる基材は、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。厚さは、適宜に決定でき５ｍｍ以下が一般的であるが、これに限定されない。

【００６８】

本発明の前記多孔質層を形成する工程は、個数平均粒径が１ｎｍ以上１００ｎｍ以下の酸化ケイ素の粒子を含有する溶液を塗布して酸化ケイ素の微粒子が堆積した膜を作製する工程と、酸化ケイ素の微粒子が堆積した膜を５０℃以上２５０℃以下で乾燥および／又は焼成して酸化ケイ素の多孔質層を形成する工程と、を有することが好ましい。酸化ケイ素の粒子を含有する溶液を塗布方法としは、上記のポリマー溶液を塗布する方法と同様なものを用いることができる。

【実施例】

【００６９】

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。各実施例、比較例で得られた、表面に酸化アルミニウムの結晶を含む微細な凹凸（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。

【００７０】

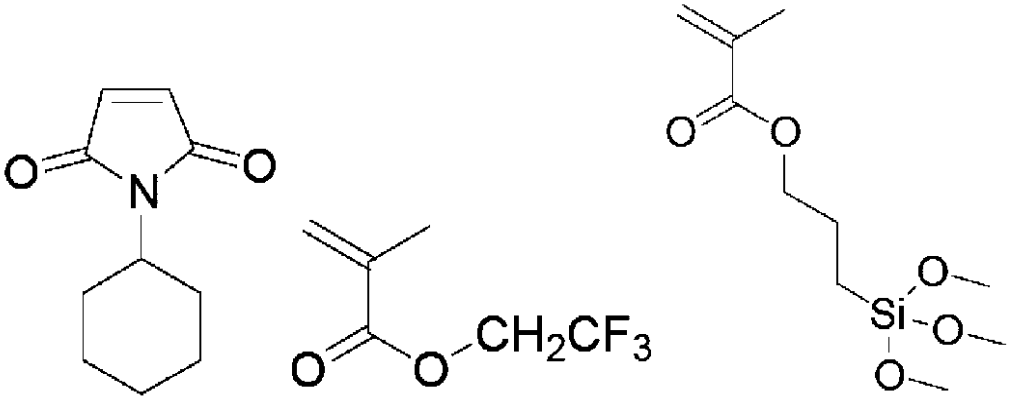
（１）　マレイミド共重合体１の合成と溶液調製

６．１ｇのＮ－シクロヘキシルマレイミド（以下、ＣＨＭＩと略す）、４．０ｇの２，２，２－トリフルオロエチルメタクリレート（製品名Ｍ－３Ｆ：共栄社化学製）、０．４５ｇの３－（メタクリロイルオキシ）プロピルトリメトキシシラン（製品名ＬＳ－３３８０：信越化学工業製）、および０．０８ｇの２，２’－アゾビス（イソブチロニトリル）（以下、ＡＩＢＮと略す）を２４．８ｇのトルエンに攪拌溶解した。この溶液を氷水冷しながら脱気と窒素置換を繰り返し行った後、窒素フローしながら６０～７０℃で７時間攪拌した。強攪拌したメタノール中にゆっくりと重合溶液を投入し析出させたポリマーを濾別してから、メタノール中で数回攪拌洗浄した。濾別回収したポリマーを８０～９０℃で真空乾燥を行った。白色粉末状でマレイミド共重合比が０．５７のマレイミド共重合体１を８．３ｇ（収率８１％）得た。ＧＰＣ測定により数平均分子量が１６，４００であった。表１に各ポリマーの合成結果を示した。ＩＲスペクトルから１７００ｃｍ$^{-1}$にイミド環のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収が、１７５０ｃｍ$^{-1}$にメタクリレート単位のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収がそれぞれ確認された。図６にＩＲスペクトルチャートを示した。

【００７１】

２．２ｇのマレイミド共重合体１の粉末を９７．８ｇのシクロペンタノン／シクロヘキサノン混合溶媒に溶解してマレイミド共重合体１の溶液を調製した。

【００７２】
【化３】



CHMI　M-3F　LS-3380

【００７３】

【表１】

表1

	マレイミドモノマー		メタクリレートモノマー		メタクリレートモノマー		収率 %	数平均分子量 g/モル	IRスペクトル (C=O伸縮振動由来) cm^{-1}		
	種類	共重合比	種類	共重合比	種類	共重合比			マレイミド構造		メタクリレート単位
マレイミド共重合体1	CHMI	0.57	M-3F	0.4	LS-3380	0.03	81	16400	1700	−	1750
マレイミド共重合体2	CHMI	0.67	M-3F	0.3	LS-3380	0.03	86	13200	1690	−	1750
マレイミド共重合体3	CHMI	0.77	M-3F	0.2	LS-3380	0.03	84	14000	1690	−	1750
マレイミド共重合体4	CHMI	0.5	MMA	0.5	LS-3380	0.03	96	17100	1690	1770	1750
マレイミド共重合体5	MeMI	0.67	M-3F	0.3	LS-3380	0.03	71	18500	1700	1770	1730
マレイミドホモポリマー	CHMI	1	−	−	−	−	88	20500	1690	1770	−
フッ素ポリメタクリレート	−	−	M-3F	1	−	−	79	6000	−	−	1750

【００７４】

（２）　マレイミド共重合体２の合成と溶液調製

７．２ｇのＣＨＭＩ、３．０ｇのＭ－３Ｆ、０．４５ｇのＬＳ－３３８０、０．０８ｇのＡＩＢＮ、および２４．９ｇのトルエンを用いてマレイミド共重合体１と同様の方法で重合、取り出しを行った。白色粉末状でマレイミド共重合比が０．６７のマレイミド共重合体２を９．１ｇ（収率８６％）得た。数平均分子量は１３，２００であった。ＩＲスペクトルから１６９０cm^{-1}にイミド環のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収が、１７５０cm^{-1}にメタクリレート単位のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収がそれぞれ確認された。

【００７５】

２．２ｇのマレイミド共重合体２の粉末を９７．８ｇのシクロペンタノン／シクロヘキ

サノン混合溶媒に溶解してマレイミド共重合体２の溶液を調製した。

【００７６】

（３）　マレイミド共重合体３の合成と溶液調製

８．３ｇのＣＨＭＩ、２．０ｇのＭ－３Ｆ、０．４５ｇのＬＳ－３３８０、０．０８ｇのＡＩＢＮ、および２５．１ｇのトルエンを用いてマレイミド共重合体１と同様の方法で重合、取り出しを行った。白色粉末状でマレイミド共重合比が０．７７のマレイミド共重合体３を９．０ｇ（収率８４％）得た。数平均分子量は１４，０００であった。ＩＲスペクトルから１６９０ｃｍ$^{-1}$にイミド環のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収が、１７５０ｃｍ$^{-1}$にメタクリレート単位のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収がそれぞれ確認された。

【００７７】

２．２ｇのマレイミド共重合体３の粉末を９７．８ｇのシクロペンタノン／シクロヘキサノン混合溶媒に溶解してマレイミド共重合体１の溶液を調製した。

【００７８】

（４）　マレイミド共重合体４の合成と溶液調製

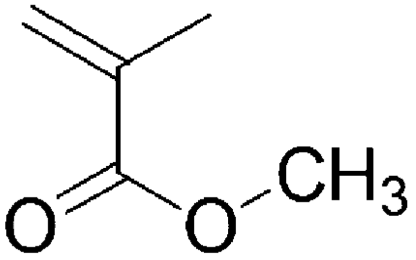
５．４ｇのＣＨＭＩ、２．８ｇのメチルメタクリレート（以下、ＭＭＡと略す）、０．４５ｇのＬＳ－３３８０、０．０８ｇのＡＩＢＮ、２０．２ｇのトルエンを用いてマレイミド共重合体１と同様の方法で重合、取り出しを行った。白色粉末状でマレイミド共重合比が０．６７のマレイミド共重合体４を８．３ｇ（収率９６％）得た。数平均分子量は１７，１００であった。ＩＲスペクトルから１６９０ｃｍ$^{-1}$および１７７０ｃｍ$^{-1}$にイミド環のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収が、１７５０ｃｍ$^{-1}$にメタクリレート単位のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収がそれぞれ確認された。図７にＩＲスペクトルチャートを示した。

【００７９】

２．２ｇのマレイミド共重合体４の粉末を９７．８ｇのシクロペンタノン／シクロヘキサノン混合溶媒に溶解してマレイミド共重合体１の溶液を調製した。

【００８０】

【化４】



MMA

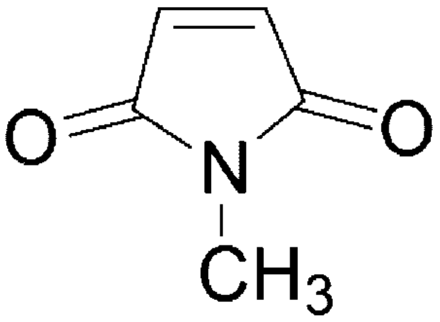
【００８１】

（５）　マレイミド共重合体５の合成と溶液調製

４．５ｇのＮ－メチルマレイミド（以下、ＭｅＭＩと略す）、３．０ｇのＭ－３Ｆ、０．４５ｇのＬＳ－３３８０、０．０８ｇのＡＩＢＮ、および１８．５ｇのトルエンを用いてマレイミド共重合体１と同様の方法で重合、取り出しを行った。白色粉末状でマレイミド共重合比が０．６７のマレイミド共重合体５を５．６ｇ（収率７１％）得た。数平均分子量は１８，５００であった。ＩＲスペクトルから１７００ｃｍ$^{-1}$および１７７０ｃｍ$^{-1}$にイミド環のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収が、１７３０ｃｍ$^{-1}$にメタクリレート単位のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収がそれぞれ確認された。図８にＩＲスペクトルチャートを示した。

【００８２】

２．０ｇのマレイミド共重合体５の粉末を９８。０ｇのシクロペンタノン／シクロヘキサノン混合溶媒に溶解してマレイミド共重合体５の溶液を調製した。

【００８３】
【化５】

MeMI

【００８４】
（６）　マレイミドホモポリマーの合成と溶液調製

１０．８ｇのＣＨＭＩ、０．０８ｇのＡＩＢＮ、３２．２ｇのトルエンを用いてマレイミド共重合体１と同様の方法で重合、取り出しを行った。淡黄色粉末状のマレイミドホモポリマーを８．４ｇ（収率８８％）得た。数平均分子量は２０，５００であった。ＩＲスペクトルから１６９０ｃｍ$^{-1}$および１７７０ｃｍ$^{-1}$にイミド環のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収が確認された。図９にＩＲスペクトルチャートを示した。

【００８５】
２．０ｇのマレイミドホモポリマーの粉末を９８．０ｇのシクロペンタノン／シクロヘキサノン混合溶媒に溶解してマレイミドホモポリマー溶液を調製した。

【００８６】
（７）　フッ素ポリメタクリレートの合成と溶液調製

１０．１ｇのＭ－３Ｆ、０．０８ｇのＡＩＢＮ、１５．１ｇのトルエンを用いてマレイミド共重合体１と同様の方法で重合、取り出しを行った。白色粉末状のフッ素ポリメタクリレートを８．０ｇ（収率７９％）得た。数平均分子量は６，０００であった。ＩＲスペクトルから１７５０ｃｍ$^{-1}$にメタクリレート単位のＣ＝Ｏ伸縮振動による吸収が確認された。図１０にＩＲスペクトルチャートを示した。

【００８７】
２．３ｇのフッ素ポリメタクリレートの粉末を９７．７ｇのシクロペンタノン／シクロヘキサノン混合溶媒に溶解してフッ素ポリメタクリレート溶液を調製した。

【００８８】
（８）　脂肪族ポリイミドの合成と溶液調製

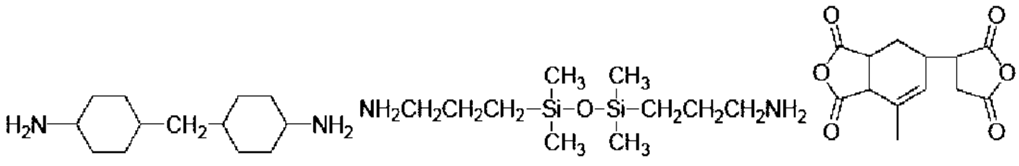
７．４ｇの４，４’－メチレンビス（アミノシクロヘキサン）（以下、ＤＡＤＣＭと略す）および３．９ｇの１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（製品名ＰＡＭ－Ｅ：信越化学工業製）を９７．１ｇのＮ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（以下、ＤＭＡｃと略す）に溶解した。このジアミン溶液を水冷攪拌しながら１３．０ｇの５－（２，５－ジオキソテトラヒドロフリル）－３－メチル－３－シクロヘキセン－１，２－ジカルボン酸無水物（製品名Ｂ－４４００：ＤＩＣ製）をゆっくり加えた。この溶液を１５時間室温で攪拌し、重合反応を行った。さらに、１８２ｇのＤＭＡｃで希釈してから７．４ｍｌのピリジンと３．８ｍｌの無水酢酸を加え、室温で１時間攪拌した。さらに、オイルバスで６０～７０℃に加熱しながら４時間攪拌した。強攪拌したメタノール中にゆっくりと重合溶液を投入し析出させたポリマーを濾別してから、メタノール中で数回攪拌洗浄した。濾別回収したポリマーを８０～９０℃で真空乾燥を行った。白色の粉末状の脂肪族ポリイミドを２１ｇ（収率：８７％）得た。数平均分子量は２３，２００であり、^{1}Ｈ－ＮＭＲスペクトルからイミド化率９８％であった。

【００８９】

１．７ｇの脂肪族ポリイミドの粉末を９８．３ｇのシクロペンタノン／シクロヘキサノン混合溶媒に溶解して脂肪族ポリイミド溶液を調製した。

【００９０】

【化６】



DADCM　　PAM-E　　B-4400

【００９１】

（９）　ポリ（メチルメタクリレート）（ＰＭＭＡ）の溶液調製

１．７ｇのポリ（メチルメタクリレート）（以下、ＰＭＭＡと略す：キシダ化学製）を９８．３ｇのシクロペンタノン／シクロヘキサノン混合溶媒に溶解してＰＭＭＡ溶液を調製した。

【００９２】

（１０）　酸化アルミニウム前駆体ゾルの調製

１４．８ｇのアルミニウムーｓｅｃーブトキシド（ＡＳＢＤ、川研ファインケミカル製）と、アルミニウムーｓｅｃーブトキシドに対して３．４２ｇの３ーメチルー２，４ーペンタンジオンと、２ーエチルブタノールとを均一になるまで混合攪拌した。１．６２ｇの０．０１Ｍ希塩酸を２ーエチルブタノール／１ーエトキシー２ープロパノールの混合溶媒に溶解してから、前記アルミニウムーｓｅｃーブトキシドの溶液にゆっくり加え、暫く攪拌した。溶媒は最終的に２ーエチルブタノールと１ーエトキシー２ープロパノールの混合比が７／３の混合溶媒になるように調製した。さらに１２０℃のオイルバス中で2から３時間以上攪拌することによって酸化アルミニウム前駆体ゾルを調製した。

【００９３】

（１０）　酸化ケイ素微粒子ゾルの調製

ケイ酸エチルの１０ｇを１００ｍｌのエタノールに溶解し、アンモニア水の３０ｍｌを加えて室温で８時間攪拌した。１ーブタノールの１００ｍｌを加えてからエバポレーターで水とエタノールを留去して酸化ケイ素微粒子ゾルを調製した。

【００９４】

（１１）　分子量測定

ゲルパーミエションクロマトグラフィー（Ｇｅｌ　Ｐｅｒｍｅａｔｉｏｎ　Ｃｈｒｏｍａｔｏｇｒａｐｈｙ、ＧＰＣ）装置（ウォーターズ（ＷＡＴＥＲＳ）社製）で、Ｓｈｏｄｅｘ　ＬＦ－８０４　カラム（昭和電工株式会社製）を２本直列に配置し、４０℃、展開溶媒としてＴＨＦを用い、ＲＩ（Ｒｅｆｒａｃｔｉｖｅ　Ｉｎｄｅｘ、示差屈折率）検出器により測定した。得られた数平均分子量は標準ポリスチレン換算値である。

【００９５】

（１２）　ポリマー粉末の赤外透過スペクトル測定

赤外分光スペクトル測定装置（Ｓｐｅｃｔｒｕｍ　Ｏｎｅ，パーキンエルマー製）と付属のユニバーサルＡＴＲを用いて６５０ｃｍ－１から４０００ｃｍ－１の範囲の赤外透過スペクトルを測定した。

【００９６】

（１３）　基板の洗浄

両面を研磨した大きさ約φ３０ｍｍ、厚さ約５ｍｍのガラス基板をアルカリ洗剤中で超音波洗浄し、純水でリンスした後、クリーンオーブン中で６０℃／３０分乾燥した。

【００９７】

（１４）　反射率測定

絶対反射率測定装置（ＵＳＰＭ－ＲＵ、オリンパス製）を用い、４００ｎｍから７００ｎｍの範囲の入射角０°時の反射率測定を行った。最小値は０．０５％未満を○、０．０

５％以上を×と判定した。平均値は０．１％未満を○、０．１％以上０．２％未満を△、０．２％以上を○と判定した。
【００９８】
（１５）　透過観察
スライドプロジェクターの光を透過させ、膜にクモリなどが無いか目視観察した。クモリが見られない場合を○、クモリが見られる場合を×と判定した。
【００９９】
（１６）　膜厚の測定
分光エリプソメータ（ＶＡＳＥ、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製）を用い、波長３８０ｎｍから８００ｎｍまで測定し、解析から膜厚を求めた。
【０１００】
（１７）　屈折率の測定
分光エリプソメータ（ＶＡＳＥ、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製）を用い、波長３８０ｎｍから８００ｎｍまで測定した。屈折率は波長５５０ｎｍの屈折率とした。
【０１０１】
（１８）　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。
【０１０２】
（実施例１）
洗浄したSiO_2とＢａＯを主成分とするｎｄ＝１．５８、νｄ＝５９のガラス基板上にマレイミド共重合体１の溶液を適量滴下し、さらに４０００ｒｐｍで２０秒スピンコートを行った。この基板を１４０℃で３０分間加熱し、膜厚４０ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率が１．４７２のマレイミド共重合体１膜の付いた基板を作製した。
【０１０３】
マレイミド共重合体１膜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。１４０℃で６０分間加熱し、マレイミド共重合体１膜と非晶性酸化アルミニウム膜が積層された基板を作製した。
【０１０４】
次に、基板を８０℃の温水中に２０分間浸漬したのち、６０℃で１５分間乾燥させた。得られた基板表面の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微細な突起状組織が観測された。
【０１０５】
次いで、基板表面の絶対反射率を測定し、波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．１０％、平均値が０．１９％の優れた反射防止膜付きガラス基板を得た。光の散乱によるクモリの発生もなかった。また６０℃／１００％ＲＨの高温高湿環境下で１０００時間放置しても絶対反射率の変化は０．１％未満でクモリも発生しなかった。結果を表２および図１１に示した。
【０１０６】

【表２】

表2

	ポリマー層			表層	絶対反射率 %		外観	高温高湿試験後	
	種類	膜厚 nm	550nmの屈折率		550nm	400~700nm平均		反射率変化 %	外観
実施例1	マレイミド共重合体1	40	1.472	酸化アルミの凹凸構造	○0.1	○0.19	○	○<0.1	○
実施例2	マレイミド共重合体2	40	1.483	酸化アルミの凹凸構造	○0.11	○0.21	○	○<0.1	○
実施例3	マレイミド共重合体3	41	1.495	酸化アルミの凹凸構造	○0.11	○0.25	○	○<0.1	○
実施例4	マレイミド共重合体4	40	1.497	酸化アルミの凹凸構造	○0.11	○0.24	○	○<0.1	○
実施例5	マレイミド共重合体5	40	1.478	酸化アルミの凹凸構造	○0.1	○0.2	○	○<0.1	○
比較例1	フッ素ポリメタクリレート	38	1.405	酸化アルミの凹凸構造	測定不可	測定不可	×	—	—
比較例2	マレイミドホモポリマー	41	1.52	酸化アルミの凹凸構造	×0.15	×0.32	○	△>0.1	△周辺部ブツ
比較例3	PMMA	40	1.492	酸化アルミの凹凸構造	○0.11	○0.23	×	×>0.2	×
比較例4	脂肪族ポリイミド	42	1.533	酸化アルミの凹凸構造	×0.17	×0.35	○	△>0.1	○
実施例6	マレイミド共重合体1	40	1.472	酸化ケイ素粒子の多孔質層	○0.01	○0.25	○	○<0.1	○
比較例5	マレイミドホモポリマー	41	1.52	酸化ケイ素粒子の多孔質層	○0.1	×0.32	○	△>0.1	△周辺部ブツ

【０１０７】

（実施例２）

ポリマー溶液をマレイミド共重合体１から２の溶液に変えた以外は実施例１と同様の方法で反射防止膜付き基板を作製した。途中マレイミド共重合体２膜の膜厚は４０ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率は１．４８３であった。微細な突起状組織形成後の波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．１１％、平均値が０．２１％の優れた反射防止膜付きガラス基板を得た。光の散乱によるクモリの発生もなかった。また６０℃／１００％ＲＨの高温高湿環境下で１０００時間放置しても絶対反射率の変化は０．１％未満でクモリも発生しなかった。

【０１０８】
（実施例３）
ポリマー溶液をマレイミド共重合体１から３の溶液に変えた以外は実施例１と同様の方法で反射防止膜付き基板を作製した。途中マレイミド共重合体２膜の膜厚は４１ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率は１．４９５であった。微細な突起状組織形成後の波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．１１％、平均値が０．２５％の優れた反射防止膜付きガラス基板を得た。光の散乱によるクモリの発生もなかった。また６０℃／１００％ＲＨの高温高湿環境下で１０００時間放置しても絶対反射率の変化は０．１％未満でクモリも発生しなかった。

【０１０９】
（実施例４）
ポリマー溶液をマレイミド共重合体１から４の溶液に変えた以外は実施例１と同様の方法で反射防止膜付き基板を作製した。途中マレイミド共重合体２膜の膜厚は４０ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率は１．４９７であった。微細な突起状組織形成後の波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．１１％、平均値が０．２４％の優れた反射防止膜付きガラス基板を得た。光の散乱によるクモリの発生もなかった。また６０℃／１００％ＲＨの高温高湿環境下で１０００時間放置しても絶対反射率の変化は０．１％未満でクモリも発生しなかった。

【０１１０】
（実施例５）
ポリマー溶液をマレイミド共重合体１から５の溶液に変えた以外は実施例１と同様の方法で反射防止膜付き基板を作製した。途中マレイミド共重合体２膜の膜厚は４０ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率は１．４７８であった。微細な突起状組織形成後の波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．１０％、平均値が０．２０％の優れた反射防止膜付きガラス基板を得た。光の散乱によるクモリの発生もなかった。また６０℃／１００％ＲＨの高温高湿環境下で１０００時間放置しても絶対反射率の変化は０．１％未満でクモリも発生しなかった。

【０１１１】
（比較例１）
ポリマー溶液をマレイミド共重合体１からフッ素ポリメタクリレートの溶液に変えた以外は実施例１と同様の方法で反射防止膜付き基板を作製した。途中フッ素ポリメタクリレート膜の膜厚は３８ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率は１．４０５であった。しかしながら、非晶性酸化アルミニウム膜を形成する際に無数のクラックが発生し、微細な突起状組織形成後の絶対反射率測定ができなかった。

【０１１２】
（比較例２）
ポリマー溶液をマレイミド共重合体１からマレイミドホモポリマーの溶液に変えた以外は実施例１と同様の方法で反射防止膜付き基板を作製した。マレイミドホモポリマー膜の膜厚は４１ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率は１．５２０であった。微細な突起状組織形成後の波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．１５％、平均値が０．３２％で反射防止特性が不十分であった。光の散乱によるクモリの発生はなかった。また６０℃／１００％ＲＨの高温高湿環境下で１０００時間放置したところ絶対反射率の変化は０．１％を僅かに超えた。周辺部に僅かに斑点が見られた。

【０１１３】
（比較例３）
ポリマー溶液をマレイミド共重合体１からＰＭＭＡの溶液に変えた以外は実施例１と同様の方法で反射防止膜付き基板を作製した。ＰＭＭＡ膜の膜厚は４０ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率は１．４９２であった。微細な突起状組織形成後の波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．１１％、平均値が０．２３％で反射防止特性が十分であった。しかしながら周辺部で剥離によるクモリの発生が見られた。また６０℃／１００％ＲＨの高温高湿環境下で

１０００時間放置したところ絶対反射率は大きく変化し、剥離がさらに進行した。

【０１１４】

（比較例４）

ポリマー溶液をマレイミド共重合体１からポリイミドの溶液に変えた以外は実施例１と同様の方法で反射防止膜付き基板を作製した。ポリイミド膜の膜厚は４２ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率は１．５３３であった。微細な突起状組織形成後の波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．１７％、平均値が０．３５％で反射防止特性が不十分であった。光の散乱によるクモリの発生はなかった。また６０℃／１００％ＲＨの高温高湿環境下で１０００時間放置したところ絶対反射率の変化は０．１％を僅かに超えた。ただしクモリなどの発生はなかった。

【０１１５】

（実施例６）

洗浄したSiO_2とＢａＯを主成分とするｎｄ＝１．５８、νｄ＝５９のガラス基板上にマレイミド共重合体１溶液を適量滴下し、さらに４０００ｒｐｍで２０秒スピンコートを行った。この基板を１４０℃で３０分間加熱し、膜厚４０ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率が１．４７２のマレイミド共重合体１膜の付いた基板を作製した。

【０１１６】

マレイミド共重合体１膜上に酸化ケイ素微粒子ゾルを適量滴下し、３０００ｒｐｍで２０秒スピンコートを行った後、１５０℃の熱風循環オーブンで１２０分間焼成し、ポリマー膜上に膜厚１００ｎｍで屈折率１．２５の酸化ケイ素の多孔質膜を形成した。

【０１１７】

多孔質膜形成後の波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．０１％、平均値が０．２５％の優れた反射防止膜付きガラス基板を得た（図１２）。

【０１１８】

（比較例５）

ポリマー溶液をマレイミド共重合体１からマレイミドホモポリマーの溶液に変えた以外は実施例６と同様の方法で反射防止膜付き基板を作製した。マレイミドホモポリマー膜の膜厚は４１ｎｍで波長５５０ｎｍの屈折率は１．５２０であった。多孔質膜形成後の波長５５０ｎｍの絶対反射率は０．１％、平均値が０．３２％で反射防止特性が不十分であった。光の散乱によるクモリの発生はなかった。また６０℃／１００％ＲＨの高温高湿環境下で１０００時間放置したところ絶対反射率の変化は０．１％を超えた。周辺部に僅かに斑点が見られた。

【産業上の利用可能性】

【０１１９】

本発明の光学用部材は、低屈折率の透明基材に対応でき、可視光に対して優れた反射防止効果を示す。それによりワープロ、コンピュータ、テレビ、プラズマディスプレイパネル等の各種ディスプレイ。液晶表示装置に用いる偏光板、各種光学硝材及び透明プラスチック類からなるサングラスレンズ、度付メガネレンズ、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、各種光学フィルター、センサーなどの光学部材。さらにはそれらを用いた撮影光学系、双眼鏡などの観察光学系、液晶プロジェクタなどに用いる投射光学系。レーザービームプリンターなどに用いる走査光学系等の各種光学レンズ。各種計器のカバー、自動車、電車等の窓ガラスなどの光学部材に利用することができる。

【符号の説明】

【０１２０】

１　基材

２　ポリマー層

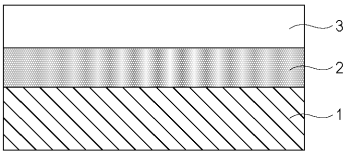
３　多孔質層

４　凹凸（突起）を有する層

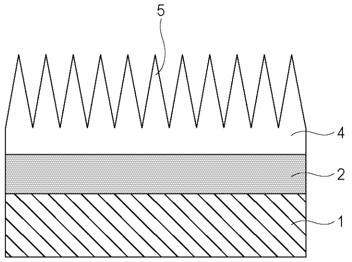
５　凹凸（突起）

6　突起の傾斜方向
7　突起の傾斜方向
8　基材表面の接線

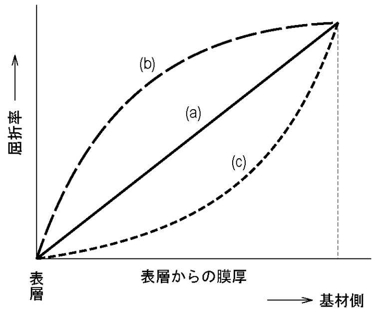
【図１】



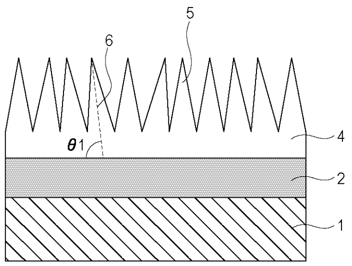
【図２】



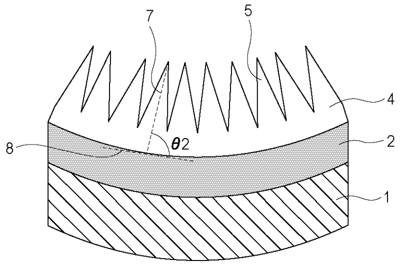
【図３】


屈折率
(a)
(b)
(c)
表層
表層からの膜厚
基材側

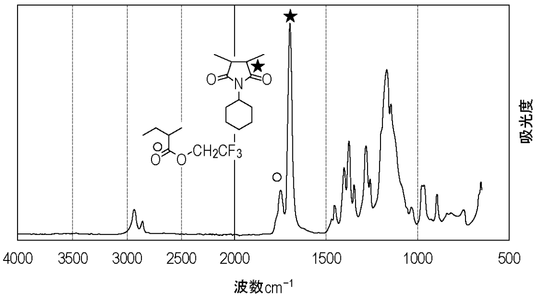
【図４】


5
6
θ1
4
2
1

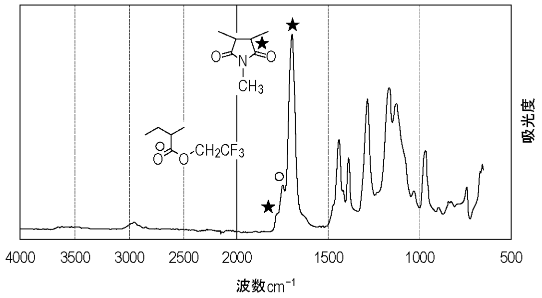
【図５】


7
5
4
8
θ2
2
1

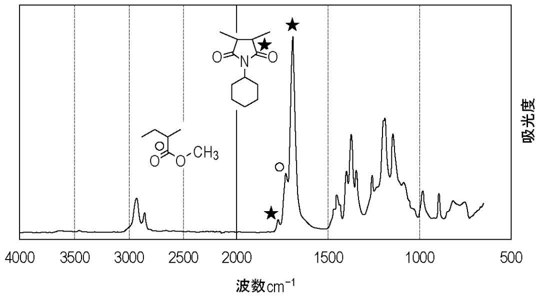
【図６】


★
CH2CF3
吸光度
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波数cm-1

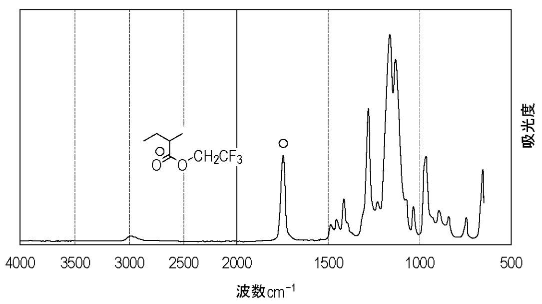
【図７】


CH3
CH2CF3
吸光度
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波数cm⁻¹

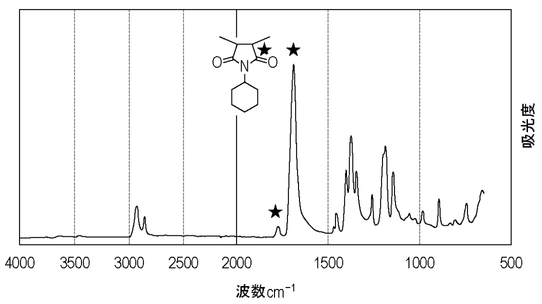
【図８】


CH3
吸光度
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波数cm⁻¹

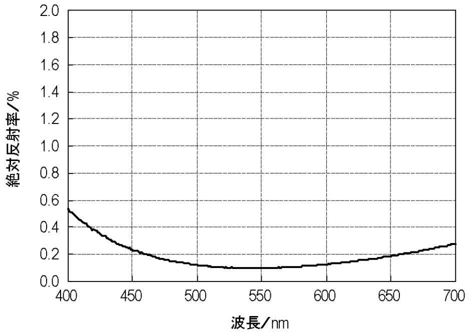
【図９】


CH2CF3
吸光度
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波数cm⁻¹

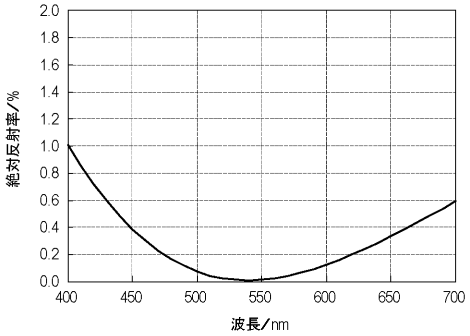
【図１０】


吸光度
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
波数cm⁻¹

【図１１】


2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
絶対反射率/%
400
450
500
550
600
650
700
波長/nm

【図１２】


2.0
1.8
1.6
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
絶対反射率/%
400
450
500
550
600
650
700
波長/nm

フロントページの続き

Ｆターム(参考) 4F100 AA19B AA20B AG00 AK25C AK49C AL01C AT00A BA03 BA07 BA10A
BA10B BA26 DD07B DE01B DJ00B JA11B JN06 JN18 JN18A JN18C
YY00C