

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6292830号  
(P6292830)

(45) 発行日 平成30年3月14日(2018.3.14)

(24) 登録日 平成30年2月23日(2018.2.23)

(51) Int.Cl.

G02B 1/115 (2015.01)  
B32B 7/02 (2006.01)

F 1

G02B 1/115  
B32B 7/02 103

請求項の数 15 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2013-234892 (P2013-234892)  
 (22) 出願日 平成25年11月13日 (2013.11.13)  
 (65) 公開番号 特開2015-94885 (P2015-94885A)  
 (43) 公開日 平成27年5月18日 (2015.5.18)  
 審査請求日 平成28年10月27日 (2016.10.27)

前置審査

(73) 特許権者 000001007  
 キヤノン株式会社  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
 (74) 代理人 100110412  
 弁理士 藤元 亮輔  
 (74) 代理人 100104628  
 弁理士 水本 敦也  
 (74) 代理人 100121614  
 弁理士 平山 優也  
 (72) 発明者 山口 裕  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ャノン株式会社内  
 審査官 井上 徹

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学素子、光学系および光学機器

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

d 線に対して透明な基板と、該基板に形成された反射防止膜と、を有し、  
 前記反射防止膜は、複数の薄膜層を備え、  
 前記複数の薄膜層のうち、前記基板から最も離れた最表層の d 線に対する屈折率  $n_d$  は  
 1.20 以上 1.30 以下であり、  
前記最表層の厚さは 111.50 nm 以上 135.00 nm 以下であり、  
前記基板の d 線に対する屈折率は 1.60 以上 2.00 以下であり、  
前記基板から前記最表層に隣接する薄膜層までを下地層としたとき、該下地層は 9 層以  
 上の薄膜層を備え、

前記下地層の d 線に対する光学アドミタンスを Y ( , ) とするとき、入射角  $\theta$  が 0  
 ° 以上 60° 以下であって波長  $\lambda$  が 420 nm 以上 680 nm 以下である全ての範囲に対  
 して

$$n_d - 0.1 \leq Y(\theta, \lambda) \leq n_d$$

なる条件を満たすことを特徴とする光学素子。

## 【請求項 2】

前記最表層はシリカを主成分とし、平均粒径が 80 nm 以下の中空微粒子を有する層で  
 あることを特徴とする請求項 1 に記載の光学素子。

## 【請求項 3】

前記複数の薄膜層は、d 線に対する屈折率が 2.00 以上 2.40 以下である高屈折率

10

20

層を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学素子。

**【請求項 4】**

前記高屈折率層は、チタン、タンタル、ジルコニア、クロム、ニオブ、セリウム、ハフニウム、イットリウムの酸化物の単体または混合物からなることを特徴とする請求項 3 に記載の光学素子。

**【請求項 5】**

前記複数の薄膜層は、d 線に対する屈折率が 1.55 以上 1.70 以下である中屈折率層および d 線に対する屈折率が 1.40 以上 1.52 以下である低屈折率層の少なくとも一方を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のうちいずれか 1 項に記載の光学素子。

**【請求項 6】**

前記中屈折率層は、酸化アルミナの単体またはそれを含む混合物からなることを特徴とする請求項 5 に記載の光学素子。

**【請求項 7】**

前記低屈折率層は、シリコン酸化物の単体またはそれを含む混合物からなることを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の光学素子。

**【請求項 8】**

前記最表層は、シリコン酸化物の単体またはそれを含む混合物からなることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のうちいずれか 1 項に記載の光学素子。

**【請求項 9】**

前記複数の薄膜層のうち前記基板に最も近い層は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の単体またはそれを含む化合物からなることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のうちいずれか 1 項に記載の光学素子。

**【請求項 10】**

前記複数の薄膜層は、前記基板の側から順に配置される d 線に対する屈折率が 1.55 以上 1.70 以下である中屈折率層と d 線に対する屈折率が 2.00 以上 2.40 以下である高屈折率層とのペアを一つ以上含み、かつ最も前記最表層に近い前記高屈折率層と前記最表層の間に配置される屈折率が 1.40 以上 1.52 以下である低屈折率層を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 9 のうちいずれか 1 項に記載の光学素子。

**【請求項 11】**

前記複数の薄膜層は、前記ペアを複数含み、かつ隣接する二つの前記中屈折率層のいずれよりも厚い前記高屈折率層を含むことを特徴とする請求項 10 に記載の光学素子。

**【請求項 12】**

前記複数の薄膜層は、前記最表層よりも厚い前記高屈折率層を含むことを特徴とする請求項 10 または 11 に記載の光学素子。

**【請求項 13】**

前記最表層は、前記複数の薄膜層の中で最も厚いことを特徴とする請求項 1 乃至 12 のうちいずれか 1 項に記載の光学素子。

**【請求項 14】**

請求項 1 乃至 13 のうちいずれか 1 項に記載の光学素子を有する光学系。

**【請求項 15】**

請求項 14 に記載の光学系を有する光学機器。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、反射防止膜を有する光学素子、光学系および光学機器に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

従来、蒸着により透明部材の表面に薄膜の誘電体膜を複数層重ねた多層の反射防止膜や蒸着下地層の上に斜め蒸着やスピンドルコート等の方法でナノ構造膜、多孔質膜を形成することによって更に低反射な反射防止膜が知られている。例えば、特許文献 1 は、7 ~ 11 層の積層構造による反射防止膜が提案されている。

10

20

30

40

50

## 【0003】

なお、非特許文献1は光学アドミタンスについて説明している。

## 【先行技術文献】

## 【特許文献】

## 【0004】

【特許文献1】特開2012-141594号公報

## 【非特許文献】

## 【0005】

【非特許文献1】李正中著「光学薄膜と成膜技術」アグネ技術センター、2008年、  
第14、36~41、249頁

10

## 【発明の概要】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0006】

光学系内の迷光等がレンズ表面で反射される場合、その入射角度が60度以上と非常に大きくなることがある。一般に高入射角度での表面反射率は非常に高くなるが、高入射角度に最適な反射防止膜とした場合は垂直入射近傍の撮影光に対する反射防止性能が著しく低下する。

## 【0007】

本発明は、広い入射角度範囲で高い反射防止性能を維持することが可能な反射防止膜を有する光学素子、光学系および光学機器を提供することを例示的な目的とする。

20

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

本発明の光学素子は、d線に対して透明な基板と、該基板に形成された反射防止膜と、を有し、前記反射防止膜は、複数の薄膜層を備え、前記複数の薄膜層のうち、前記基板から最も離れた最表層のd線に対する屈折率ndは1.20以上1.30以下であり、前記最表層の厚さは111.50nm以上135.00nm以下であり、前記基板のd線に対する屈折率は1.60以上2.00以下であり、前記基板から前記最表層に隣接する薄膜層までを下地層としたとき、該下地層は9層以上の薄膜層を備え、前記下地層のd線に対する光学アドミタンスをY(、)とするとき、入射角θが0°以上60°以下であつて波長λが420nm以上680nm以下である全ての範囲に対してnd - 0.1 < Y(、)ndなる条件を満たすことを特徴とする。

30

## 【発明の効果】

## 【0009】

本発明によれば、広い入射角度範囲で高い反射防止性能を維持することが可能な反射防止膜を有する光学素子、光学系および光学機器を提供することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0010】

【図1】本実施形態の光学素子の概略断面図である。

【図2】薄膜層の等価光学アドミタンスを説明する図である。

【図3】本発明の代表的な実施例の分光光学アドミタンスおよび反射率を示す図である。

40

【図4】比較例の分光光学アドミタンスおよび反射率を示す図である。

【図5】本発明の分光光学アドミタンスおよび反射率を示す図である。(実施例1)

【図6】本発明の反射防止膜の構成概略図である。

【図7】本発明の分光光学アドミタンスおよび反射率を示す図である。(実施例2)

【図8】本発明の分光光学アドミタンスおよび反射率を示す図である。(実施例3)

【図9】本発明の分光光学アドミタンスおよび反射率を示す図である。(実施例3)

【図10】比較例2の分光光学アドミタンスおよび反射率を示す図である。

【図11】本発明の光学素子の一例を示す構成概略図である。(実施例4)

## 【発明を実施するための形態】

## 【0011】

50

図1は、本実施形態の光学素子の概略断面図を示す。反射防止膜100は10層の薄膜層1～10からなり、d線に対して透明な基板11に形成されたものである。薄膜層1、2、3、4、5、6、7、8、9、10は、それぞれ基板側から第1層、第2層、第3層、第4層、第5層、第6層、第7層、第8層、第9層、第10層である。

## 【0012】

薄膜層1、3、5、7は屈折率1.55～1.70を有する中屈折率層であり、薄膜層2、4、6、8は屈折率2.00～2.40を有する高屈折率層であり、薄膜層9は屈折率1.40～1.52を有する低屈折率層である。薄膜層10は薄膜層9の屈折率よりも低い屈折率1.20～1.30を有する。なお、本実施形態における屈折率は、d線に対する屈折率とする。このように、複数の薄膜層は中屈折率層および低屈折率層の少なくとも一方を含む。低屈折率層は、d線に対する屈折率が1.40～1.52であればよい。  
10

## 【0013】

このように、反射防止膜100のうち、基板11から最も離れた最表層である薄膜層10と基板11との間にある薄膜層1～9は少なくとも高屈折率層と中屈折率層を有する。中屈折率層は、低屈折率層よりも高い屈折率を有し、高屈折率層は、中屈折率層よりも高い屈折率を有する。本実施形態のように、最表層に最も近い高屈折率層と最表層との間に屈折率1.40～1.52を有する低屈折率層が設けられる場合があるが、これは必須ではない。

## 【0014】

反射防止膜100は、可視波長域において、入射角度0°～60°に亘って低反射率である。ここで、薄膜層10の屈折率nd、入射角度0°～60°までの任意の入射角度、波長420nm～680nmの任意の波長における、基板11から最表層に隣接する薄膜層9までの屈折率および膜厚から求まる下地層の光学アドミタンスY(，)とする。すると、以下の条件式が満足される。  
20

## 【0015】

$$nd - 0.1 \quad Y(, ) \quad nd \dots (1)$$

任意の入射角度、各波長で数式(1)なる条件を満たすことにより、広い入射角度範囲で低反射な反射防止膜を実現することができる。

## 【0016】

非特許文献1によれば、光学アドミタンスは、媒質中の電場と磁場強度の比であり、真空中の値である $Y_0 = E_0 / H_0$ を単位に取れば媒質の屈折率と等価に扱える量である。また、光学アドミタンスと特性マトリクスを用いることにより、入射媒質、薄膜層、基板で構成される2つの境界面を、等価光学アドミタンスで表現される1つの境界面に帰着させて薄膜計算を行うことができる。  
30

## 【0017】

例えば、図2(a)に示すように、基板11と薄膜層1の界面 $r_{0,1}$ 、薄膜層1と薄膜層2の界面 $r_{1,2}$ の界面に、光が垂直入射する場合を考える。界面 $r_{0,1}$ での電場、磁場強度をEt, Ht、界面 $r_{1,2}$ での電場、磁場強度をEi, Hiとし、薄膜層1での位相差、薄膜層1の光学アドミタンス(ここでは薄膜層1の屈折率n1と等価)を $\chi_1$ とすると、次式が成立する。  
40

## 【0018】

## 【数1】

$$\begin{bmatrix} Ei \\ Hi \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{n_1} \sin \delta \\ i n_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} Et \\ Ht \end{bmatrix} \dots (2)$$

## 【0019】

数式(2)は、基板の光学アドミタンス $Y = E_t / H_t (= n_s)$ を用いて次式で表わされる。  
50

【0020】

【数2】

$$\begin{bmatrix} B \\ C \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \cos \delta & \frac{i}{\eta_1} \sin \delta \\ i \eta_1 \sin \delta & \cos \delta \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} 1 \\ Y_t \end{bmatrix} \cdot \cdot \cdot \quad (3)$$

【0021】

$Y_1 = B / C$  とすると、 $Y_1$  は界面  $r_{0-1}, r_{1-2}$  と薄膜層1から求まる基板11と薄膜層1の等価光学アドミタンスとなり、結果として図1(a)の構成を図2(b)に示すように、界面  $r_{0-1}, r_{1-2}$  を等価屈折率  $Y_1$  の層12として扱うことができる。この手順を順次繰り返すことにより、最終的には最表層である薄膜層10が、基板11から薄膜層9までの層(以下、「下地層」とする)の等価光学アドミタンス  $Y$  を有する基板20上に積層された構造へと薄膜構造を簡易化して表現することができる。

10

【0022】

一般に、基板屈折率  $N$  の表面に単層反射防止膜を付与する際の、入射媒質が空気の場合における薄膜層の屈折率の最適条件は  $N$  であるため、下地層の等価光学アドミタンス  $Y$  と薄膜層の屈折率  $n_d$  は、 $n_d = Y$  となるように選択すればよい。

【0023】

しかし、斜入射光線においては、P偏光、S偏光で反射率が変化するように、光学アドミタンスも偏光により変化する。各薄膜層の屈折率を  $n_i$  ( $i$  は層番号)、スネルの法則から求まる各薄膜層中を進行する光の屈折角度  $i$  とすると、P偏光、S偏光に対する各層の光学アドミタンス  $i_p, i_s$  は次式で表わされる。

20

【0024】

$$P\text{ 偏光: } i_p = n_i * \cos i \quad \cdot \cdot \cdot \quad (4)$$

$$S\text{ 偏光: } i_s = n_i / \cos i \quad \cdot \cdot \cdot \quad (5)$$

自然光は無偏光光とみなしてよく、斜入射での光学アドミタンス  $Y$  は P偏光、S偏光の平均値として扱えばよい。但し、射入射では入射角度による光学アドミタンス  $i_p, i_s$  の変化が異なり、特に、S偏光ではブリュースター角の寄与がなく、入射角度の増大に従って光学アドミタンスが一様に増大する。このため、一般に垂直入射と斜入射、特に高入射角度における反射を同時に抑制することが難しくなる。

30

【0025】

積層薄膜の等価光学アドミタンスは、薄膜層の屈折率と厚みにより制御することができる。所定の波長領域、及び入射角度範囲において低反射な反射防止膜を得るために、薄膜層1への任意の入射角度  $\theta$ 、波長  $\lambda$  に対して下地層の等価光学アドミタンスの平方根  $Y(\theta, \lambda)$  が薄膜層10の屈折率  $n_d$  に対して所定の範囲内に収まるようにすればよい。より具体的には、 $\theta$  が  $0^\circ \sim 60^\circ$  の範囲で、可視域である  $420\text{ nm} \sim 680\text{ nm}$  のある波長  $\lambda$  において光学アドミタンス  $Y$  が  $n_d$  以下かつ  $n_d - 0.1$  以上、すなわち条件式(1)を満たすことが好ましい。

【0026】

40

また、条件式(1)を満たすと同時に薄膜層10の屈折率  $n_d$  を  $1.20 \sim 1.30$  の範囲にする必要がある。薄膜層10の屈折率を上記範囲に收めることで、製造プロセス上必要な膜強度を確保しつつ高い入射角度までの反射を抑えることができる。最表層の屈折率  $n_d$  が上記範囲よりも高い場合、斜入射時の光学アドミタンスの最適値  $Y$  が増大し、かつ入射角度による光学アドミタンスの変化が増大するために、垂直入射と斜入射での反射率特性を同時に良好に抑えることが難しくなる。反対に、最表層の屈折率が  $1.20$  以下の場合、一般に低屈折率化に伴う膜密度低下(または体積占有率低下)により膜強度が低下してしまい、製造工程における洗浄やハンドリングが困難となるため好ましくない。

【0027】

薄膜層10の材料としては、 $\text{SiO}_2, \text{MgF}_2$  のような屈折率の低い材料を用い、さ

50

らに低屈折率化のためにナノレベルの空隙を含むような低体積占有率の構造であることが好ましく、主成分がナノサイズの中空微粒子であることがより好ましい。中空微粒子はバインダーを用いて結合することにより膜強度と低屈折率を両立できるだけでなく、中空微粒子内部に含まれる空気（屈折率1.0）と中空微粒子およびバインダーの存在比を調整することで、1.20～1.30までの値を得ることができる。さらに、中空微粒子の内部に空隙があることで、内部空隙への水分や不純物の吸着を防ぐことができる。このため、耐環境性が良くなり、屈折率変化のない安定した特性を得ることができる。このとき中空微粒子の平均粒径は、光散乱抑制のために使用波長域の1/5以下であることが望ましく、可視光の最短波長である400nmの1/5である80nm以下であることが好ましい。

10

## 【0028】

中空微粒子はバインダーにより結合する必要があるため、ゾルゲル法で作製することが好ましい。塗工方法は特に限定されず、ディップコート法、スピンドルコート法、スプレーコート法、ロールコート法など液状塗工液の一般的な塗工方法を用いることができる。レンズのような曲面を有する基材へ膜厚を均一に成膜できる観点から、塗料をスピンドルコートで成膜することが好ましい。塗工後は乾燥を行う。乾燥は乾燥機、ホットプレート、電気炉などを用いることができる。乾燥条件は、基材に影響を与えることなく且つ中空粒子内の有機溶媒を蒸発できる程度の温度と時間とする。一般的には300以下の温度を用いることが好ましい。塗工回数は通常1回が好ましいが、乾燥と塗工を複数回繰り返してもよい。

## 【0029】

20

最表層以外の薄膜層1～9までは、膜密度の安定性と量産性の観点から、真空蒸着法またはスパッタリング法などのドライ成膜であることが好ましい。ドライ成膜で成膜する薄膜層1～9の材料としては可視波長域で透明な材料であればよく、様々な材料を使用することができる。

## 【0030】

薄膜層10に中空微粒子を用いる場合には、薄膜層10と隣接する薄膜層9は中空微粒子と同系の材料からなるように構成することが好ましい。例えば、中空シリカ微粒子の場合には薄膜層9はSiO<sub>2</sub>乃至はそれを有する化合物からなる層で構成されることが好ましく、バインダーも同系の材料を用いるとなお良い。同系の材料を用いた構成とすることで、密着性を高めつつ安定して塗工することができる。

30

## 【0031】

薄膜層2、4、6、8は、屈折率2.00～2.40程度を有し、反射防止膜100を構成する層の中で高い屈折率を有する。高屈折率層の材料としては、チタン、タンタル、ジルコニア、クロム、ニオブ、セリウム、ハフニウム、イットリウムの酸化物の単体乃至は混合物を用いることができる。

## 【0032】

また、薄膜層9および10は低屈折率を有し、低屈折率層の材料としてはシリコン酸化物の単体またはそれを含む混合物であることが好ましい。基板11に最も近い薄膜層1を含む、薄膜層3、5、7は、屈折率1.55～1.70の中程度の屈折率を有する。高屈折率層との繰り返し層として1.4～1.5の低屈折率ではなく、屈折率1.60程度の薄膜層を用いることで、リップルの発生を抑制し反射率の安定した膜とすることができる。

40

## 【0033】

中屈折率層の材料としては、アルミナ（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）またはそれを有する化合物からなる材料であることが好ましい。特に、薄膜層1は、基板保護の観点から酸化アルミナ単体とすることがより好ましい。このように、反射防止膜100は、少なくとも屈折率および材料の異なる3種類の積層膜であることが好ましい。また、反射防止膜100を成膜する基板としては、平面、曲面、および任意の屈折率のガラスやプラスチック、樹脂等を用いることができる。

## 【0034】

50

表1は、具体的な膜構成例を示し、図3(a)は、表1の膜構成における下地層の光学アドミタンスYの分光特性、角度特性を示す。横軸は波長(nm)で400nm~700nm、縦軸は光学アドミタンスを表し、線種の違いは入射角度：0, 15, 30, 45, 60°を表示している。つまり、図3(a)は、波長400nm~700nm、入射角度0, 15, 30, 45, 60°での下地層の光学アドミタンスYを求めた結果を示すグラフである。全ての入射角度、また420nm~680nmの波長範囲において条件式(1)である1.15~1.25の範囲(図3(a)の細線内)に収まっていることがわかる。図3(b)は、この時の分光反射率を示す。入射角度0°~60°まで低反射かつ平坦なプロファイルとなっていることがわかる。なお、図3の横軸と縦軸の説明については、図4以降の同様のグラフにも当てはまる。

10

#### 【0035】

表1では、基板のd線に対する屈折率は1.50~2.00(ここでは、1.80)であり、第10層の厚さは、110.00nm~135.00nm(ここでは、128.21)である。

#### 【0036】

また、薄膜層10を除く複数の薄膜層は、基板11から薄膜層10にむかって順に、屈折率1.61の中屈折率層と屈折率2.09の高屈折率層のペアを一以上含む(ここでは、4つのペア)。最も薄膜層10に近い高屈折率層である薄膜層8と薄膜層10の間には屈折率1.45の低屈折率層である薄膜層9が設けられている。また、複数の高屈折率層の一つである薄膜層6は上下の中屈折率層である薄膜層5、7のいずれよりも厚く、薄膜層10よりも厚い。

20

#### 【0037】

高入射角度による反射防止特性を確保する方法として、設計波長よりも広帯域な反射防止膜とする方法がある。反射防止膜は入射角度が大きくなるにつれて長波長側の反射率が増大するため、設計波長帯域よりも長波長帯域の反射率を低く抑えることで高入射角度でも可視域で低反射特性を維持することができる。

#### 【0038】

図4(a)(b)は、比較例として10層膜で400nm~1000nm程度まで反射率を抑制した設計例における光学アドミタンスの角度特性と分光反射率角度特性を示すグラフである。表示波長は700nmまでとする。

30

#### 【0039】

図4(a)より、比較例の光学アドミタンスは、60°において条件式(1)の範囲(図4(a)の細線内)を超えていていることがわかる。図4(b)より、0°~45°付近までは700nmでも良好な低反射特性を示すが、60°の高入射角では長波長側の反射の増大が生じることがわかる。そのため、例えば、光学装置などでこのような入射角度の迷光が生じ、検出器や撮像素子に到達した場合には赤色のゴーストやフレアとなって検出精度低下や撮像品位の低下につながる可能性がある。一方、反射防止膜100は60°ものの入射角度でも波長依存性が少なくかつ低反射が維持されるため、高品位の画像を得ることができる。

40

#### 【0040】

反射防止膜100は、図1に示す10層構成に限定されず、11層以上または9層以下であってもよいが、光学アドミタンスの変化を広い波長帯域かつ広い入射角度範囲で抑制するためには層数を増やす必要がある。このため、9層以上を備えた積層膜とすることが好ましい。

#### 【0041】

【表1】

	膜屈折率	実施例_膜厚
薄膜層10	1.25	128.21
薄膜層9	1.45	8.00
薄膜層8	2.09	8.75
薄膜層7	1.61	59.17
薄膜層6	2.09	141.12
薄膜層5	1.61	26.40
薄膜層4	2.09	29.30
薄膜層3	1.61	39.10
薄膜層2	2.09	16.78
薄膜層1	1.61	14.40
基板屈折率	1.80	

10

20

【0042】

【表2】

	膜屈折率	比較例_膜厚
薄膜層10	1.25	119.60
薄膜層9	1.45	10.00
薄膜層8	2.09	12.40
薄膜層7	1.61	51.10
薄膜層6	2.09	152.60
薄膜層5	1.61	30.00
薄膜層4	2.09	29.70
薄膜層3	1.61	56.80
薄膜層2	2.09	18.80
薄膜層1	1.61	33.20
基板屈折率	1.80	

30

40

【実施例1】

【0043】

実施例1の反射防止膜は、屈折率1.5～2.0を有するガラス基板上に、図1に示す

50

10層の反射防止膜を表3に示した膜構成および膜厚で成膜した。表の数値は物理膜厚 [nm]を示している。薄膜層1～9までは真空蒸着法により成膜し、薄膜層10は、屈折率が1.25になるように調整した中空SiO<sub>2</sub>の混合調整液をスピンドルコーターで塗工後、1時間の焼成により成膜した。

【0044】

表3では、基板のd線に対する屈折率は1.50～2.00まで分布している。第10層の厚さは、110.00nm～135.00nm（より詳細には、122.01nm～129.50nm）で分布している。

【0045】

また、薄膜層10を除く複数の薄膜層は、基板11から薄膜層10にむかって順に、屈折率1.61の中屈折率層と屈折率2.09の高屈折率層のペアを一以上含む（ここでは、4つのペア）。最も薄膜層10に近い高屈折率層である薄膜層8と薄膜層10の間には屈折率1.45の低屈折率層である薄膜層9が設けられている。また、複数の高屈折率層の一つである薄膜層6は上下の中屈折率層である薄膜層5、7のいずれよりも厚く、実施例1-3～1-6では、薄膜層10よりも厚い。10

【0046】

【表3】

	膜屈折率	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5	実施例1-6
薄膜層10	1.25	122.01	127.91	128.95	128.21	128.20	129.50
薄膜層9	1.45	23.34	10.00	8.00	8.00	8.00	8.00
薄膜層8	2.09	10.00	10.00	8.51	8.75	8.85	9.14
薄膜層7	1.61	54.33	56.84	58.20	59.17	58.86	59.34
薄膜層6	2.09	71.48	69.50	133.60	141.12	142.60	148.10
薄膜層5	1.61	10.00	10.04	26.25	26.40	24.98	22.98
薄膜層4	2.09	52.86	44.14	22.80	29.30	33.05	40.50
薄膜層3	1.61	40.06	40.68	43.70	39.10	34.56	27.90
薄膜層2	2.09	19.03	11.53	10.80	16.78	22.90	36.80
薄膜層1	1.61	116.61	61.27	21.70	14.40	13.47	10.74
基板屈折率		1.50	1.60	1.70	1.80	1.90	2.00

【0047】

40

図5(a)は、表3を代表して基板屈折率1.60の実施例1、2における、波長400nm～700nm、入射角度0, 15, 30, 45, 60°での下地層の光学アドミタンスYを求めた結果を示すグラフである。全ての入射角度、また420nm～680nmの波長範囲において条件式(1)である1.15～1.25の範囲(図5(a)の細線内)に収まっていることがわかる。

【0048】

50

図5(b)は、実施例1-2における400nm～700nm、各入射角度での分光反射率特性を示すグラフである。入射角度が45°までは約0.5%、60°でも2%の反射率に収まっており、かつ長波長側の持ちあがりも少なく可視波長帯域全域で低反射が維持されている。図3(a)(b)は、実施例1-4における結果と同一である。

10

20

30

**【 0 0 4 9 】**

表4は、実施例1-1～1-6までの各入射角度における420nm～680nmにおける光学アドミタンスの平均値、最大値、最小値、および平均反射率と最大反射率との差分値を示す。この表から全ての実施例において、光学アドミタンスが条件式1の範囲(1.15～1.25)に収まっており、かつ反射率の変動も0.4%以下に小さく抑えられていることがわかる。

**【 0 0 5 0 】**

比較例1として条件式(1)を満たさない場合の特性を示す。膜構成は表2、光学アドミタンスおよび分光反射率は図4(a)(b)と同様であるため詳細な説明は省略する。表5は、比較例1での各入射角度における420nm～680nmにおける光学アドミタンスの平均値、最大値、最小値、および平均反射率と最大反射率との差分値を示す。特に60°の斜入射において長波長側の反射が増大し、平均反射率と最大反射率の差が0.75%まで広がっている。10

**【 0 0 5 1 】**

以上から、本実施例の反射防止膜は広い入射角度において低反射かつ平坦な波長特性を有する高性能な反射防止膜であるといえる。

**【 0 0 5 2 】**

【表 4】

実施例1-1_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例1-1_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.18	1.18	1.19	1.20	1.23	0.37	0.34	0.31	0.47	0.31	0.47	2.02
Max	1.20	1.20	1.20	1.21	1.25	0.63	0.53	0.36	0.54	0.54	0.54	2.36
min	1.18	1.18	1.17	1.18	1.21	0.25	0.18	0.05	0.07	0.07	0.07	0.35
実施例1-2_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例1-2_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.18	1.18	1.18	1.20	1.23	0.39	0.36	0.34	0.51	0.51	0.51	2.04
Max	1.20	1.20	1.19	1.21	1.24	0.56	0.48	0.38	0.56	0.56	0.56	2.30
min	1.17	1.17	1.17	1.18	1.22	0.18	0.12	0.05	0.05	0.05	0.05	0.26
実施例1-3_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例1-3_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.19	1.19	1.19	1.20	1.23	0.46	0.43	0.38	0.51	0.51	0.51	1.94
Max	1.21	1.21	1.20	1.21	1.25	0.64	0.57	0.48	0.59	0.59	0.59	2.12
min	1.17	1.17	1.17	1.18	1.20	0.18	0.14	0.10	0.08	0.08	0.08	0.18
実施例1-4_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例1-4_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.19	1.18	1.18	1.19	1.23	0.41	0.38	0.34	0.49	0.49	0.49	1.97
Max	1.21	1.20	1.20	1.21	1.24	0.66	0.56	0.38	0.53	0.53	0.53	2.22
min	1.17	1.17	1.17	1.18	1.20	0.26	0.18	0.04	0.04	0.04	0.04	0.25
実施例1-5_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例1-5_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.19	1.19	1.19	1.20	1.23	0.42	0.38	0.34	0.48	0.48	0.48	1.97
Max	1.21	1.21	1.21	1.22	1.24	0.77	0.67	0.45	0.62	0.62	0.62	2.29
min	1.16	1.16	1.15	1.17	1.22	0.36	0.29	0.11	0.13	0.13	0.13	0.32
実施例1-6_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例1-6_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.19	1.19	1.19	1.20	1.23	0.41	0.37	0.33	0.48	0.48	0.48	1.95
Max	1.22	1.22	1.22	1.23	1.24	0.64	0.54	0.38	0.53	0.53	0.53	2.16
min	1.16	1.16	1.16	1.18	1.22	0.23	0.17	0.05	0.05	0.05	0.05	0.22

【0 0 5 3】

【表 5】

	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	平均反射率	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.20	1.20	1.21	1.23	1.26	0.12	0.11	0.13	0.42	0.42	2.30
Max	1.22	1.22	1.23	1.25	1.29	最大反射率	0.26	0.20	0.23	0.67	3.05
min	1.19	1.19	1.19	1.20	1.23	差分值	0.14	0.09	0.10	0.26	0.75

10

20

30

40

## 【実施例 2】

## 【0054】

実施例 2 の反射防止膜は、屈折率 1.5 ~ 2.0 を有するガラス基板上に、図 6 に示す 9 層の反射防止膜 200 を表 6 に示した膜構成および膜厚で成膜した。表の数値は物理膜厚 [nm] を示している。薄膜層 21 ~ 28 までは真空蒸着法により成膜し、その後、屈折率が 1.25 になるように調整した中空 SiO<sub>2</sub> の混合調整液をスピンドルコーターで塗工後、1 時間焼成することにより、薄膜層 29 を成膜した。

## 【0055】

50

【表6】

	膜屈折率	実施例1-1	実施例1-2	実施例1-3	実施例1-4	実施例1-5	実施例1-6
薄膜層9	1.25	132.57	133.60	129.90	130.88	131.01	132.71
薄膜層8	2.09	9.28	11.40	9.22	9.52	9.51	9.88
薄膜層7	1.61	65.26	54.93	60.01	59.92	60.06	60.51
薄膜層6	2.09	47.12	91.10	135.54	138.71	140.33	144.63
薄膜層5	1.61	14.72	8.00	29.97	27.90	27.55	25.15
薄膜層4	2.09	38.55	35.15	23.58	28.28	31.41	37.30
薄膜層3	1.61	24.49	42.16	54.97	44.33	40.71	31.98
薄膜層2	2.09	12.09	11.79	11.77	17.89	23.95	35.14
薄膜層1	1.61	77.42	124.20	28.08	19.59	17.99	13.20
基板屈折率		1.50	1.60	1.70	1.80	1.90	2.00

## 【0056】

表5では、基板のd線に対する屈折率は1.50～2.00まで分布している。最表層の第9層の厚さは、110.00nm～135.00nm(より詳細には、129.90nm～133.60nm)で分布している。

## 【0057】

また、薄膜層29を除く複数の薄膜層は、基板30から薄膜層29にむかって順に、屈折率1.61の中屈折率層と屈折率2.09の高屈折率層のペアを一以上含む(ここでは、4つのペア)。最も薄膜層29に近い高屈折率層である薄膜層28は薄膜層29と接触

している。

【0058】

図7(a)は、表6を代表して基板屈折率2.0の実施例2-6における、波長400 nm~700 nm、入射角度0, 15, 30, 45, 60°での下地層の光学アドミタンスYを求めた結果を示すグラフである。全ての入射角度、また420 nm~680 nmの波長範囲において条件式(1)である1.15~1.25の範囲(図7(a)の細線内)に収まっていることがわかる。

【0059】

図7(b)は、実施例2-6における、波長400 nm~700 nm、各入射角度での分光反射率特性を示すグラフである。入射角度が45°までは約0.5%、60°でも2%の反射率に収まっており、かつ長波長側の持ちあがりも少なく可視波長帯域全域で低反射が維持されていることがわかる。

10

【0060】

表7は、実施例1-1~1-6までの各入射角度における420 nm~680 nmにおける光学アドミタンスの平均値、最大値、最小値、および平均反射率と最大反射率との差分値を示す。この表～全ての実施例において、光学アドミタンスが条件式1の範囲(1.15~1.25)に収まっており、かつ反射率の変動も0.4%以下に小さく抑えられていることがわかる。

【0061】

以上から、本実施例の反射防止膜が広い入射角度において低反射かつフラットな波長特性を有する高性能な反射防止膜であるといえる。

20

【0062】

【表 7】

実施例2-1_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例2-1_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.17	1.17	1.18	1.20	1.23		平均反射率	0.39	0.36	0.33	0.50	2.02
Max	1.18	1.18	1.19	1.21	1.25		最大反射率	0.61	0.52	0.38	0.57	2.30
min	1.15	1.16	1.17	1.18	1.22		差分値	0.22	0.15	0.05	0.07	0.28
実施例2-2_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例2-2_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.17	1.17	1.18	1.20	1.23		平均反射率	0.40	0.37	0.33	0.46	1.90
Max	1.18	1.18	1.19	1.21	1.25		最大反射率	0.60	0.53	0.37	0.50	2.07
min	1.15	1.14	1.16	1.18	1.22		差分値	0.20	0.15	0.04	0.04	0.17
実施例2-3_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例2-3_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.17	1.17	1.18	1.20	1.24		平均反射率	0.38	0.36	0.34	0.52	2.02
Max	1.19	1.19	1.20	1.21	1.25		最大反射率	0.46	0.44	0.41	0.56	2.22
min	1.15	1.15	1.15	1.17	1.23		差分値	0.07	0.08	0.07	0.05	0.20
実施例2-4_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例2-4_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.17	1.17	1.18	1.20	1.24		平均反射率	0.38	0.35	0.33	0.50	2.01
Max	1.18	1.19	1.19	1.21	1.25		最大反射率	0.55	0.45	0.35	0.53	2.26
min	1.15	1.15	1.15	1.17	1.23		差分値	0.17	0.10	0.03	0.03	0.25
実施例2-5_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例2-5_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.17	1.18	1.18	1.20	1.23		平均反射率	0.39	0.36	0.33	0.49	2.01
Max	1.18	1.19	1.19	1.21	1.24		最大反射率	0.64	0.55	0.44	0.62	2.35
min	1.15	1.15	1.16	1.17	1.23		差分値	0.25	0.19	0.11	0.13	0.34
実施例2-6_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例2-6_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.17	1.17	1.18	1.20	1.23		平均反射率	0.38	0.35	0.32	0.49	2.00
Max	1.18	1.18	1.19	1.21	1.25		最大反射率	0.54	0.45	0.39	0.55	2.26
min	1.16	1.16	1.15	1.16	1.21		差分値	0.16	0.10	0.07	0.06	0.26

## 【実施例 3】

## 【0063】

実施例 3 の反射防止膜は、屈折率 1.80 を有するガラス基板上に、図 1 に示す 10 層の反射防止膜を表 8 に示した膜構成および膜厚で成膜した。表の数値は物理膜厚 [ nm ] を示している。実施例 3 では、実施例 1 と同様に、下地層を 9 層成膜した後、屈折率が 1.20、1.23、1.28、1.30 になるように調整した中空 SiO<sub>2</sub> の混合調整液をスピンドルコーターで塗工後、1 時間の焼成することにより第 10 層を成膜した。

## 【0064】

【表8】

	膜屈折率	実施例3-1	膜屈折率	実施例3-2	膜屈折率	実施例3-3	膜屈折率	実施例3-4
薄膜層10	1.20	112.30	1.23	124.60	1.28	111.50	1.30	121.20
薄膜層9	1.45	92.70	1.45	10.00	1.45	63.40	1.45	10.00
薄膜層8	2.09	15.40	2.09	14.30	2.09	10.00	2.09	17.20
薄膜層7	1.61	34.90	1.61	49.60	1.61	49.10	1.61	43.90
薄膜層6	2.09	31.90	2.09	68.90	2.09	45.10	2.09	73.20
薄膜層5	1.61	23.20	1.61	11.10	1.61	23.80	1.61	12.50
薄膜層4	2.09	41.30	2.09	52.10	2.09	45.80	2.09	48.40
薄膜層3	1.61	30.40	1.61	32.80	1.61	34.90	1.61	34.90
薄膜層2	2.09	24.10	2.09	24.30	2.09	23.80	2.09	23.70
薄膜層1	1.61	15.00	1.61	20.00	1.61	17.90	1.61	20.90
基板屈折率	1.80		1.80		1.80		1.80	

## 【0065】

表8では、基板のd線に対する屈折率は1.80である。最表層である第10層の厚さは、110.00nm~135.00nm(より詳細には、111.50nm~124.60nm)で分布している。

## 【0066】

また、薄膜層10を除く複数の薄膜層は、基板11から薄膜層10にむかって順に、屈折率1.61の中屈折率層と屈折率2.09の高屈折率層のペアを一以上含む(ここでは、4つのペア)。最も薄膜層10に近い高屈折率層である薄膜層8と薄膜層10の間には屈折率1.45の低屈折率層である薄膜層9が設けられている。実施例3では、薄膜層1

0は、複数の薄膜層の中で最も厚い。

**【0067】**

図8(a)は、表8を代表して第10層の屈折率が1.20の実施例3-1における、波長400nm~700nm、入射角度0, 15, 30, 45, 60°での下地層の光学アドミタンスYを求めた結果を示すグラフである。

**【0068】**

図8(a)、図9(a)は、表8を代表して第10層の屈折率が1.30の3-4における、波長400nm~700nm、入射角度0, 15, 30, 45, 60°での下地層の光学アドミタンスYを求めた結果を示すグラフである。

**【0069】**

全ての入射角度、また420nm~680nmの波長範囲において、実施例3-1では1.10~1.20の範囲(図8(a)の細線内)、実施例3-4では1.20~1.30の範囲(図9(a)の細線内)に収まっている。このため、条件式(1)を満足していることがわかる。

**【0070】**

図8(b)および9(b)は、実施例3-1および実施例3-4における、波長400nm~700nm、各入射角度での分光反射率特性を示すグラフである。入射角度が45°までは約0.5%、60°でも2%の反射率に収まっており、かつ長波長側の持ちあがりも少なく可視波長帯域全域で低反射が維持されていることがわかる。

**【0071】**

表8は、実施例3-1~実施例3-4までの各入射角度における420nm~680nmにおける光学アドミタンスの平均値、最大値、最小値、および平均反射率と最大反射率との差分値を示す。この表から全ての実施例において、光学アドミタンスが条件式1の範囲に収まっており、かつ反射率の変動も0.4%以下に小さく抑えられていることが判る。

**【0072】**

以上から、本実施例の反射防止膜が広い入射角度において低反射かつフラットな波長特性を有する高性能な反射防止膜であるといえる。

**【0073】**

表10は比較例2の膜構成を示す。第10層の屈折率が1.325の場合において同様に検討を行った結果を示す。

**【0074】**

図10(a)は、比較例2における波長400nm~700nm、入射角度0, 15, 30, 45, 60°での下地層の光学アドミタンスYを求めた結果を示すグラフである。

**【0075】**

図10(b)は、比較例2における、波長400nm~700nm、各入射角度での分光反射率特性を示すグラフである。

**【0076】**

表11は、比較例2での各入射角度における420nm~680nmにおける光学アドミタンスの平均値、最大値、最小値、および平均反射率と最大反射率との差分値を示す。比較例2では入射角度60°での特性が平坦化されているが、平均反射率は3%を超えている。また430nm付近かつ0°入射時における光学アドミタンスが条件式(1)の範囲外(図10(a)の細線外)となっており、その結果、0°入射時において430nm付近での反射率が1%近くまで増大している。

**【0077】**

このように最表層の反射率が1.30を超えると、高入射角における低反射化と波長特性の平坦化を両立することが難しい。反対に第10層の屈折率が1.20以下の場合については改めて図示しないが、設計上の特性は確保することができるものの、バインダーが十分でなく膜強度が不足するため好ましくない。

10

20

30

40

50

## 【0078】

このように、最表層である第10層の屈折率は1.20~1.30の範囲に収まっていることが好ましい。

## 【0079】

【表9】

実施例3-1_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例3-1_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.13	1.13	1.13	1.15	1.19		平均反射率	0.31	0.31	0.32	0.45	1.79
Max	1.14	1.14	1.15	1.16	1.20		最大反射率	0.43	0.44	0.47	0.60	2.04
min	1.12	1.12	1.13	1.14	1.17		差分値	0.12	0.13	0.16	0.15	0.24
実施例3-2_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例3-2_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.17	1.16	1.16	1.18	1.21		平均反射率	0.35	0.33	0.32	0.49	1.99
Max	1.19	1.19	1.19	1.20	1.22		最大反射率	0.48	0.43	0.36	0.54	2.21
min	1.14	1.14	1.14	1.16	1.20		差分値	0.12	0.10	0.04	0.05	0.22
実施例3-3_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例3-3_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.21	1.21	1.21	1.23	1.27		平均反射率	0.45	0.42	0.38	0.58	2.34
Max	1.22	1.22	1.22	1.24	1.28		最大反射率	0.67	0.60	0.46	0.62	2.58
min	1.19	1.20	1.21	1.22	1.24		差分値	0.22	0.18	0.08	0.04	0.24
実施例3-4_Y		0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	実施例3-4_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.22	1.23	1.23	1.25	1.29		平均反射率	0.49	0.45	0.41	0.65	2.61
Max	1.24	1.24	1.24	1.26	1.30		最大反射率	0.72	0.65	0.51	0.71	2.88
min	1.21	1.22	1.23	1.24	1.26		差分値	0.24	0.20	0.10	0.06	0.27

## 【0080】

【表 10】

	膜屈折率	比較例_膜厚
薄膜層10	1.325	119.60
薄膜層9	1.45	10.00
薄膜層8	2.09	12.40
薄膜層7	1.61	51.10
薄膜層6	2.09	152.60
薄膜層5	1.61	30.00
薄膜層4	2.09	29.70
薄膜層3	1.61	56.80
薄膜層2	2.09	18.80
薄膜層1	1.61	33.20
基板屈折率	1.80	

10

20

【0081】

【表 1 1】

比較例2_Y	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg	比較例2_R	0deg	15deg	30deg	45deg	60deg
Ave	1.24	1.24	1.25	1.27	1.30	平均反射率	0.59	0.55	0.51	0.81	3.02
Max	1.25	1.25	1.26	1.27	1.32	最大反射率	0.95	0.87	0.72	0.86	3.30
min	1.21	1.22	1.24	1.25	1.28	差分値	0.37	0.32	0.20	0.05	0.27

10

20

30

40

## 【実施例4】

## 【0082】

図11は、本発明の反射防止膜を付与した光学素子、およびそれを有する撮像光学系(結像光学系)300を示す。この撮像光学系300は、デジタルカメラ、ビデオカメラおよび交換レンズなどの光学機器に用いられる。図11において、103は撮像面であり、CCDセンサ又はCMOSセンサ等の固体撮像素子(光電変換素子)が配置される。102は絞りである。G101～G111は光学素子としてのレンズである。これらのレンズ

50

のうち、少なくとも一面に、本発明の反射防止膜が付与されている。

### 【0083】

以上説明した各実施例は代表的な例にすぎず、本発明の実施に際しては、各実施例に対して種々の変形や変更が可能である。

### 【産業上の利用可能性】

### 【0084】

本発明の光学素子は、カメラの撮影レンズや液晶プロジェクタの投射レンズに適用することができる。

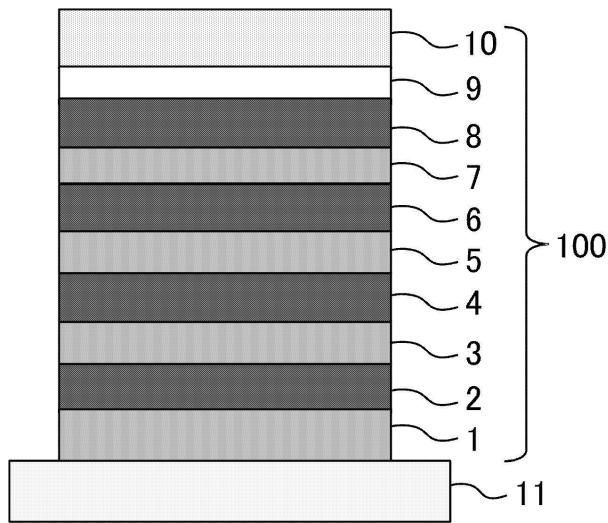
### 【符号の説明】

### 【0085】

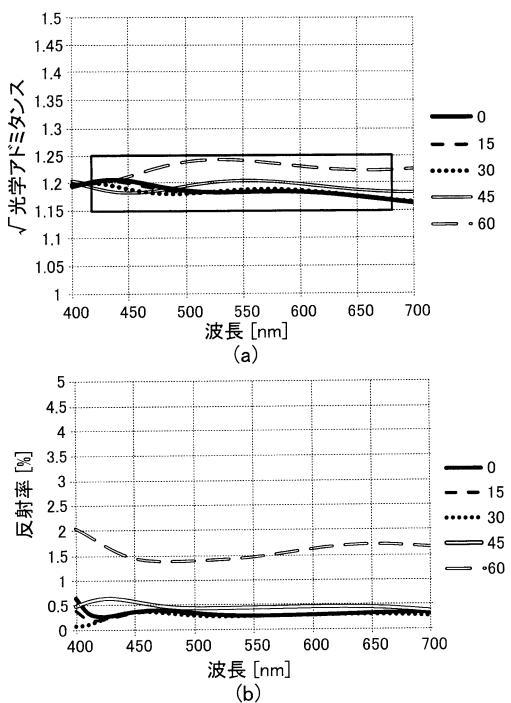
10 ... 第10層(最表層)、11...基板、100...反射防止膜

10

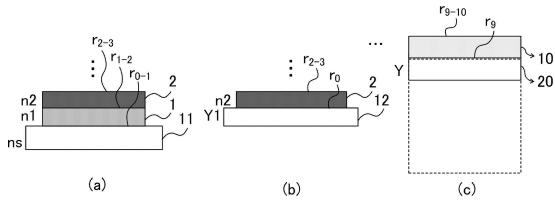
【図1】



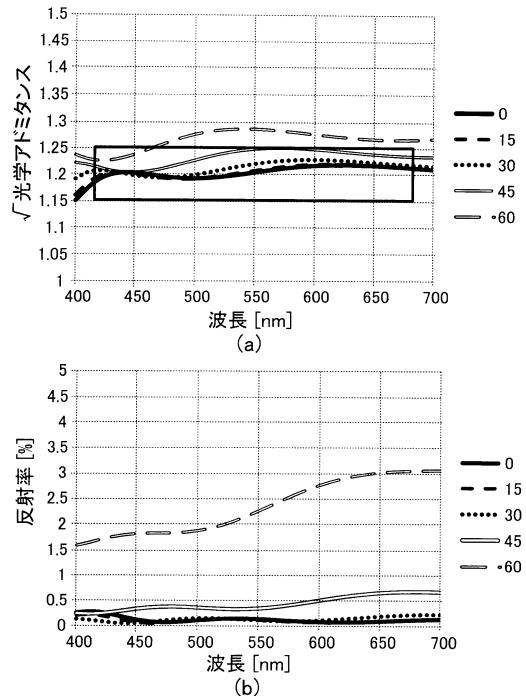
【図3】



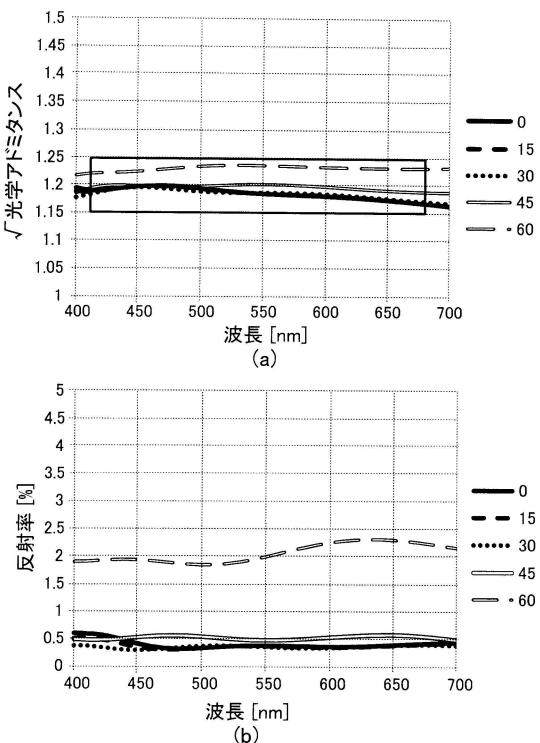
【図2】



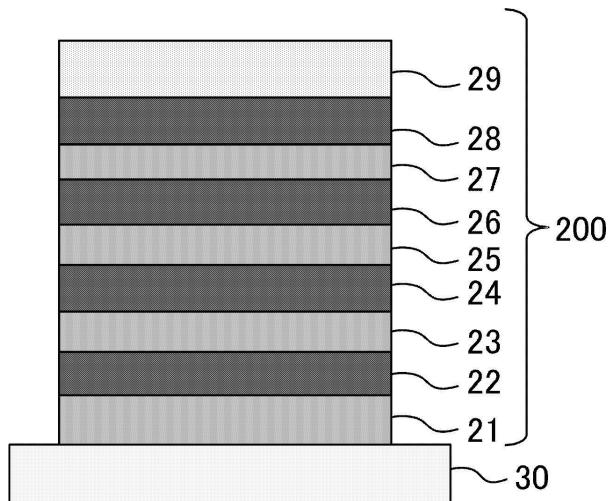
【図4】



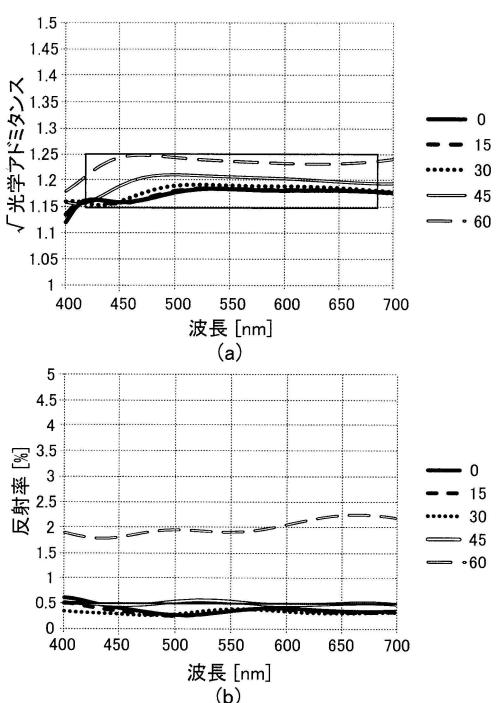
【図5】



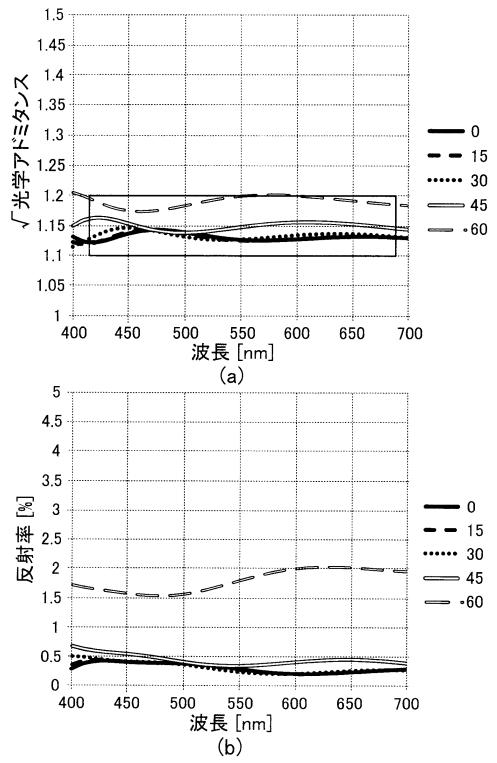
【図6】



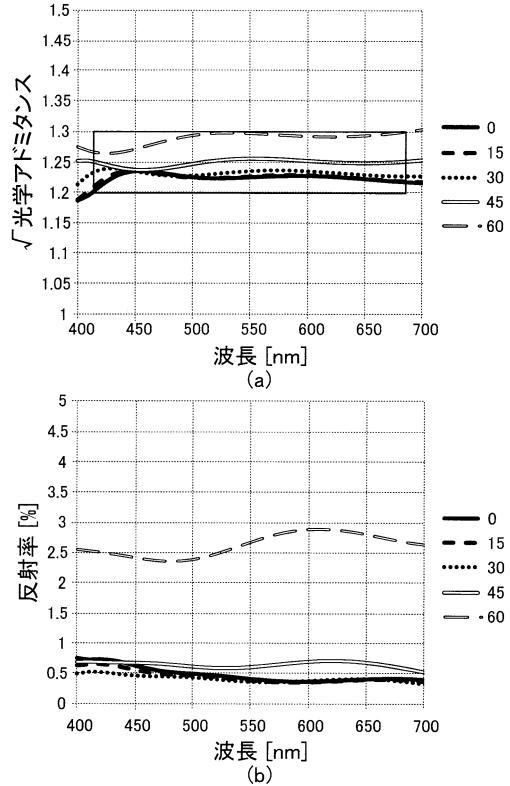
【図7】



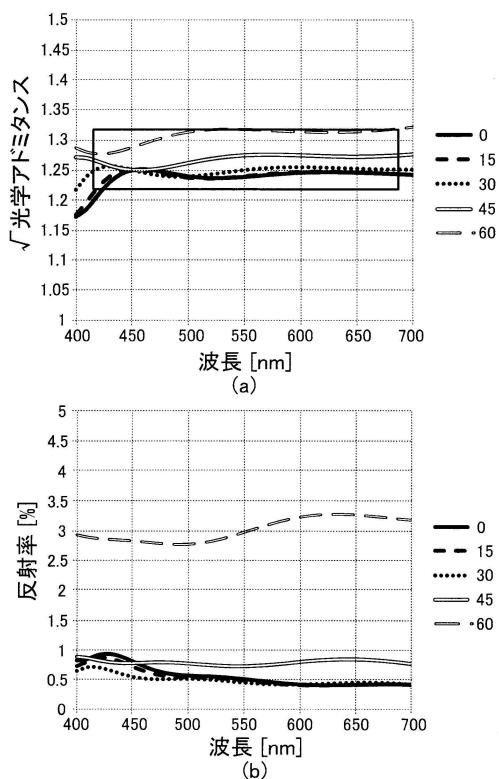
【図8】



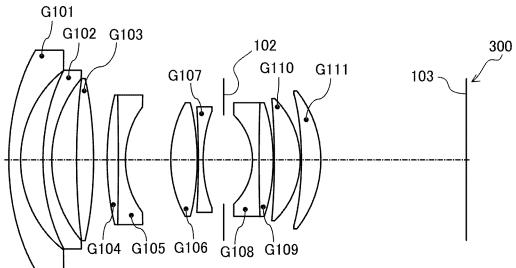
【図9】



【図10】



【図11】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2012-215790(JP,A)  
特開2013-152425(JP,A)  
特開平11-049532(JP,A)  
米国特許出願公開第2013/0209678(US,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/10 - 1/18  
B32B 1/00 - 43/00