

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6049401号
(P6049401)

(45) 発行日 平成28年12月21日 (2016.12.21)

(24) 登録日 平成28年12月2日 (2016.12.2)

(51) Int. Cl.		F I			
C O 3 C	17/04	(2006.01)	C O 3 C	17/04	A
G O 2 B	1/10	(2015.01)	G O 2 B	1/10	

請求項の数 15 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-237793 (P2012-237793)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成24年10月29日 (2012.10.29)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2013-126937 (P2013-126937A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成25年6月27日 (2013.6.27)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成27年10月6日 (2015.10.6)		弁理士 阿部 琢磨
(31) 優先権主張番号	特願2011-253071 (P2011-253071)	(74) 代理人	100124442
(32) 優先日	平成23年11月18日 (2011.11.18)		弁理士 黒岩 創吾
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	續織 直行
			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	張 祖依
			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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学部材、撮像装置及び光学部材の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材の上に配置された多孔質ガラス膜と、を備える光学部材であって、
前記多孔質ガラス膜は、前記基材から前記多孔質ガラス膜に向かう方向に第1の領域および第2の領域をこの順に有し、

前記第1の領域は前記基材から前記多孔質ガラス膜に向かう方向に空孔率が増加する領域であり、

前記第2の領域は空孔率が一定の領域であることを特徴とする光学部材。

【請求項 2】

前記光学部材において前記基材から前記多孔質ガラス膜の表面にわたって、前記光学部材の膜厚方向で空孔率が連続的であることを特徴とする請求項1に記載の光学部材。

【請求項 3】

前記第2の領域における前記多孔質ガラスの空孔率は、前記第1の領域における前記多孔質ガラスの空孔率の最大値であることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の光学部材。

【請求項 4】

前記多孔質ガラス膜が、前記第1の領域および前記第2の領域のみからなることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 5】

前記多孔質ガラス膜が、スピノーダル型の相分離由来の連続した孔を有することを特徴

10

20

とする請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 6】

前記基材の空孔率が、0 %であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 7】

前記第 1 の領域の前記多孔質ガラス膜の膜厚方向における厚さが、50 nm以上であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 8】

前記多孔質ガラス膜が、ホウ素を含有することを特徴とする請求項 1 乃至請求項 7 のいずれか一項に記載の光学部材。

10

【請求項 9】

前記基材が、石英ガラスであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 10】

前記基材が、クォーツであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 11】

基材と、前記基材の上に配置された多孔質ガラス膜と、を備える光学部材であって、
前記多孔質ガラス膜はスピノーダル型の相分離由来の連続した孔を有し、
前記基材と前記多孔質ガラスとの界面領域で、前記基材から前記多孔質ガラス膜に向かう方向に空孔率が増加することを特徴とする光学部材。

20

【請求項 12】

請求項 1 乃至請求項 11 のいずれか一項に記載の光学部材と、撮像素子と、を備えた撮像装置。

【請求項 13】

前記光学部材が、前記多孔質ガラス膜が前記基材よりも前記撮像素子から遠くなるように配置されていることを特徴とする請求項 12 に記載の撮像装置。

【請求項 14】

基材の上に多孔質ガラス膜を備える光学部材の製造方法であって、
基材の上にガラス粉体を含むガラス粉体膜を形成する工程と、
前記ガラス粉体膜の中心より前記基材側の温度の方が前記ガラス粉体膜の中心より前記基材とは反対側の温度よりも高くなるように加熱して、前記ガラス粉体を融着し、前記基材の上に相分離性の母体ガラス膜を形成する工程と、
前記母体ガラス膜を加熱して、前記基材の上に相分離ガラス膜を形成する工程と、
前記相分離ガラス膜をエッチング処理して前記基材の上に多孔質ガラス膜を形成する工程と、
を有することを特徴とする光学部材の製造方法。

30

【請求項 15】

前記母体ガラス膜を形成する工程は、赤外線を吸収する部材と前記基材とを接触させ、赤外線で加熱して前記ガラス粉体膜を融着する工程を含むことを特徴とする請求項 14 に記載の光学部材の製造方法。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材上に多孔質ガラス膜を備える光学部材、あるいはその光学部材を備える撮像装置に関する。また、本発明は、その光学部材の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、多孔質ガラスは、例えば吸着剤、マイクロキャリア担体、分離膜、光学材料等の工業的利用に期待されている。特に多孔質ガラスは、低屈折率であるという特性から光学

50

部材としての利用範囲が広い。

【0003】

多孔質ガラスの比較的な容易な製造法として相分離現象を利用する方法がある。相分離現象を利用する多孔質ガラスの母材は、酸化ケイ素、酸化ホウ素、アルカリ金属酸化物などを原料としたホウケイ酸塩ガラスが一般的である。成型されたホウケイ酸塩ガラスを一定温度で保持する熱処理により相分離現象を起こさせ（以下、相分離処理と言う）、酸溶液によるエッチングで可溶成分である非酸化ケイ素リッチ相を溶出させて製造する。このようにして製造された多孔質ガラスを構成する骨格は主に酸化ケイ素である。多孔質ガラスの骨格径や孔径、空孔率は、光の反射率、屈折率に影響する。

【0004】

10

非特許文献1では、エッチングにおいて非酸化ケイ素リッチ相の溶出を部分的に不十分にさせて、空孔率を制御し、表面から内部にわたって屈折率が大きくなる構成について開示されており、多孔質ガラスの表面での反射を低減している。

【0005】

一方、特許文献1には、基材上に多孔質ガラス膜を形成させる方法が開示されている。具体的には、基材上にホウケイ酸ガラス（相分離性ガラス）を含有する膜を印刷法により形成し、相分離処理と、エッチング処理とにより、基材上に多孔質ガラス膜を形成している。

【先行技術文献】

【特許文献】

20

【0006】

【特許文献1】特開平01-083583号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献1】J. Opt. Soc. Am., Vol. 66, No. 6, 1976

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献1のように基材上に多孔質ガラス膜を数 μm 形成した場合、多孔質ガラス表面に入射してきた光について、多孔質ガラス表面での反射光と、基材と多孔質ガラスとの界面での反射光とが干渉するため、リップル（干渉縞）が発生する。

30

【0009】

非特許文献1には、基材の上に多孔質ガラス層を形成する構成については何ら開示されていない。さらに、非特許文献1の方法では、エッチングの進行度合いの制御が困難であるため、屈折率の制御が困難であり、また可溶成分である非酸化ケイ素リッチ相が残るため耐水性が下がり、曇りなどの光学部材として使用する上での問題が生じてしまう。

【0010】

本発明の目的は、リップルが抑制された、基材上に多孔質ガラス膜を備えた光学部材を提供すること、およびその光学部材を容易に製造する方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

40

【0011】

また、本発明の光学部材は、基材と、前記基材の上に配置された多孔質ガラス膜と、を備える光学部材であって、前記多孔質ガラス膜は、前記基材から前記多孔質ガラス膜に向かう方向に第1の領域および第2の領域をこの順に有し、前記第1の領域は前記基材から前記多孔質ガラス膜に向かう方向に空孔率が増加する領域であり、前記第2の領域は空孔率が一定の領域であることを特徴とする。

【0012】

本発明の光学部材の製造方法は、基材の上に多孔質ガラス膜を備える光学部材の製造方法であって、基材の上にガラス粉体を含むガラス粉体膜を形成する工程と、前記ガラス粉

50

体膜の中心より前記基材側の温度の方が前記ガラス粉体膜の中心より前記基材とは反対側の温度よりも高くなるように加熱して、前記ガラス粉体を融着し、前記基材の上に相分離性の母体ガラス膜を形成する工程と、前記母体ガラス膜を加熱して、前記基材の上に相分離ガラス膜を形成する工程と、前記相分離ガラス膜をエッチング処理して前記基材の上に多孔質ガラス膜を形成する工程と、を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、リップルが抑制された、基材上に多孔質ガラス膜を備えた光学部材、およびその光学部材を容易に製造する方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

10

【0014】

【図1】本発明の光学部材の一例を示す断面模式図

【図2】空孔率を説明する図

【図3】平均孔径および平均骨格径を説明する図

【図4】本発明の光学部材を有する撮像装置の一例を示す模式図

【図5】本発明の光学部材の製造方法の一例を説明するための断面模式図

【図6】実施例2で作製した光学部材の断面の電子顕微鏡写真

【図7】実施例1乃至3、比較例1の反射率の波長依存性を示す図

【発明を実施するための形態】

【0015】

20

以下、本発明の実施の形態を示して、本発明を詳細に説明する。なお、本明細書で特に図示または記載されない部分に関しては、当該技術分野の周知または公知技術を適用する。

【0016】

< 光学部材 >

図1は、本発明の光学部材の断面模式図を示している。本発明の光学部材は、基材2上に、連続した孔であるスピノーダル型の相分離由来の多孔質構造を有する多孔質ガラス膜6を備えている。多孔質ガラス膜6は低屈折率な膜であるので、多孔質ガラス膜6と空気との界面（多孔質ガラス膜6の表面）での反射が抑制されて光学部材として利用が期待される。しかし、基材2の上に多孔質ガラス膜を備える光学部材では、多孔質ガラス膜6の表面での反射光と基材2と多孔質ガラス膜6との界面における反射光とで干渉効果によって反射光に干渉縞が現れるリップルという現象が生じてしまう。特に、多孔質ガラス膜6の厚みが光の波長以上数十 μm 以下である場合に、この干渉効果が強まるため顕著に表れる。リップルは、反射率を測定し、波長を横軸に、反射率を縦軸にとってグラフを作製した場合に、正弦波のように強弱を周期的に繰り返す形で表される（図7の比較例参照）。このようなリップルがあると反射率の波長依存性が強くなり、光学部材として適さない場合がある。

30

【0017】

そこで、本発明の光学部材は、基材2と多孔質ガラス膜6との界面領域4で、基材2から多孔質ガラス膜6に向かう方向に空孔率が増加し、光学部材において基材2から多孔質ガラス膜6の表面にわたって、膜厚方向で空孔率が連続的である構成を採っている。

40

【0018】

より具体的には、この界面領域4において凹凸を有する構成を採っている。この凹凸が形成された界面領域4においては、基材2と多孔質ガラス膜6との界面での凹の部分に多孔質ガラス膜6が形成されるために、光学部材の空孔率が上記のような傾斜となる。この構成により、基材2と多孔質ガラス膜6との界面での急峻な屈折率の変化が抑えられ、この界面での実質的な反射が抑えられる。この結果、多孔質ガラス膜6の表面での反射光と基材2と多孔質ガラス膜6との界面での反射光との干渉によるリップルを抑制することが可能となる。

【0019】

50

ここで、空孔率が連続的とは、4 nm刻みの領域で空孔率を算出した時、隣り合う2つの4 nm刻みの領域での空孔率の差が2.5%未満のことをいう。具体的には、基材2側から領域A、領域Bがあるとして、領域Aの空孔率をa%、領域Bの空孔率をb%としたとき、 $|b - a|$ のことを空孔率の差という。なお、領域Aとしては、基材2も含まれ、基材2の空孔率は実質的に0%である。ここでaやbの値としては0%（例えば、基材部分）の値も含む。界面領域4の空孔率は、0%から多孔質ガラス膜6に向かって連続的に空孔率が増加する。そして多孔質ガラス膜6が形成された領域では空孔率の急峻な変化はなく、多孔質ガラス膜6の表面にわたって、空孔率が連続的である。

【0020】

界面領域4の凸部は、溶解された基材2と同じ材料で構成され、凹部は多孔質ガラス膜6と同じ材料で構成される。つまり、この界面領域4の基材2の面内方向において、基材2と同じ材料、多孔質ガラス膜6と同じ材料の順に繰り返される材料構成となる。

【0021】

凹凸が形成された界面領域4の膜厚は、50 nm以上が好ましく、さらには100 nm以上であることが望ましい。50 nmよりも小さいと、基材2と多孔質ガラス膜6の界面での屈折率変化が急峻になり、この界面での反射が抑制されにくくなる。

【0022】

本発明の光学部材は、基材2から多孔質ガラス膜6に向かって、空孔率が0%である領域、空孔率が増加する界面領域4、孔を有して空孔率が0%でない一定の領域、に分けられる。

【0023】

本発明で多孔質構造を形成する「相分離」について、ガラス体に酸化ケイ素、酸化ホウ素、アルカリ金属を有する酸化物を含むホウケイ酸塩ガラスを用いた場合を例に説明する。「相分離」とは、ガラス内部でアルカリ金属を有する酸化物と酸化ホウ素を相分離前の組成より多く含有する相（非酸化ケイ素リッチ相）と、アルカリ金属を有する酸化物と酸化ホウ素を相分離前の組成より少なく含有する相（酸化ケイ素リッチ相）に、数nmから数十 μ mスケールの構造で分離することを意味する。そして、相分離させたガラスを酸処理して、非酸化ケイ素リッチ相を除去することでガラス体に多孔質構造を形成する。

【0024】

相分離には、スピノーダル型とバイノーダル型がある。スピノーダル型の相分離により得られる多孔質ガラスの細孔は表面から内部にまで連結した貫通孔である。より具体的には、スピノーダル型の相分離由来の構造は、3次的に孔が絡み合うような「アリの巣」状の構造であり、酸化ケイ素による骨格が「巣」で、貫通孔が「巣穴」にあたる。一方、バイノーダル型の相分離により得られる多孔質ガラスは、球形に近い閉曲面で囲まれた孔である独立孔が不連続に酸化ケイ素による骨格の中に存在している構造である。スピノーダル型の相分離由来の孔とバイノーダル型の相分離由来の孔は、電子顕微鏡による形態観察結果より判断され区別されうる。また、ガラス体の組成や相分離時の温度を制御することで、スピノーダル型の相分離かバイノーダル型の相分離が決まる。

【0025】

多孔質ガラス膜6の厚さは特に制限はしないが、好ましくは200 nm以上50.0 μ m以下であり、より好ましくは300 nm以上20.0 μ m以下である。50 nmより小さいと、リップルの抑制効果を持った高い表面強度と高い空孔率（低屈折率）の多孔質ガラス膜6が得られず、50.0 μ mよりも大きいと、ヘイズの影響が大きくなり光学部材として扱いにくくなる。

【0026】

多孔質ガラス膜6の厚さは、具体的には、走査電子顕微鏡（FE-SEM S-4800、日立製作所製）を用いて加速電圧5.0 kVにて、SEMの像（電子顕微鏡写真）を撮影した。撮影した画像から基材上のガラス膜部分の厚さを30点以上計測し、その平均値を用いる。

【0027】

多孔質ガラス膜 6 自体の空孔率は特に制限はしないが、好ましくは 30% 以上 70% 以下であり、より好ましくは 40% 以上 60% 以下である。空孔率が 30% よりも小さいと多孔質の利点を十分に活かすことができず、また、空孔率が 70% よりも大きいと、表面強度が低下する傾向にあるため好ましくない。また、光学部材の界面領域の空孔率は、上述したように基材 2 から多孔質ガラス膜 6 に向かって連続的に大きくなっていることが望ましい。

【0028】

電子顕微鏡写真の画像を骨格部分と孔部分とで 2 値化する処理を行う。具体的には走査電子顕微鏡 (FE-SEM S-4800、日立製作所製) を用いて加速電圧 5.0 kV にて骨格の濃淡観察が容易な 10 万倍 (場合によっては 5 万倍) の倍率で多孔質ガラスの表面観察を行う。なお、凹凸部分の骨格部分としては、多孔質ガラス膜の孔以外の部分の他に、基材の部分も含まれる。

10

【0029】

観察された像を画像として保存し、画像解析ソフトを使用して、SEM 画像を画像濃度ごとの頻度でグラフ化する。図 2 は、スピノーダル型多孔質構造の多孔質の画像濃度ごとの頻度を示す図である。図 2 の画像濃度の下向き矢印で示したピーク部分が前面に位置する骨格部分を示している。

【0030】

ピーク位置に近い変曲点を閾値にして明部 (骨格部分) と暗部 (孔部分) を白黒 2 値化する。黒色部分の面積の全体部分の面積 (白色と黒色部分の面積の和) における割合について全画像の平均値を取り、空孔率とする。

20

【0031】

多孔質ガラス膜 6 の平均孔径は、好ましくは 1 nm 以上 200 nm 以下であり、より好ましくは 5 nm 以上 100 nm 以下である。平均孔径が 1 nm よりも小さいと多孔質の構造の特徴を十分に活かすことができず、平均孔径が 100 nm よりも大きいと、表面強度が低下する傾向にあるため好ましくない。ただし、多孔質ガラス膜の厚さよりも小さいことが好ましい。

【0032】

本発明における平均孔径とは、多孔質体表面の孔を複数の楕円で近似し、近似したそれぞれの楕円における短径の平均値であると定義する。具体的には、例えば図 3 (a) に示すように、多孔質体表面の電子顕微鏡写真を用い、孔 10 を複数の楕円 11 で近似し、それぞれの楕円における短径 12 の平均値を求めることで得られる。少なくとも 30 点以上計測し、その平均値を求める。

30

【0033】

多孔質ガラス膜 6 の平均骨格径は、1 nm 以上 50 nm 以下が好ましい。平均骨格径が 50 nm よりも大きい場合は光の散乱が目立ち、透過率が大きく下がってしまう。また、平均骨格径が 1 nm よりも小さいと多孔質ガラス膜 6 の強度が小さくなる傾向にある。

【0034】

なお、本発明における平均骨格径とは、多孔質体表面の骨格を複数の楕円で近似し、近似したそれぞれの楕円における短径の平均値であると定義する。具体的には、例えば図 3 (b) に示すように、多孔質体表面の電子顕微鏡写真を用い、骨格 13 を複数の楕円 14 で近似し、それぞれの楕円における短径 15 の平均値を求めることで得られる。少なくとも 30 点以上計測し、その平均値を求める。

40

【0035】

多孔質ガラス膜 6 の孔径や骨格径は、原料となる材料やスピノーダル型の相分離させる際の熱処理条件などによって制御することができる。

【0036】

本発明の光学部材は、具体的にはテレビやコンピュータなどの各種ディスプレイ、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、トーリックレンズなどの光学部材に使用される。また、それらを用いた撮影光学系、双眼

50

鏡などの観察光学系、液晶プロジェクター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などの各種レンズなどに使用できる。

【0037】

本発明の光学部材は、デジタルカメラやデジタルビデオカメラのような撮像装置にも搭載されてもよい。図4は、本発明の光学部材203を用いたカメラ（撮像装置）、具体的には、レンズからの被写体像を、光学フィルタを通して撮像素子上に結像させるための撮像装置を示す断面模式図である。撮像装置300は、本体310と、取り外し可能なレンズ320と、を備えている。デジタル一眼レフカメラ等の撮像装置では、撮影に使用する撮影レンズを焦点距離の異なるレンズに交換することにより、様々な画角の撮影画面を得ることができる。本体310は、撮像素子311と、赤外線カットフィルタ312と、ローパスフィルタ313と、本発明の光学部材203と、を有している。なお、光学部材203は図1で示したように基材2の上に多孔質ガラス膜6を備えた構成である。

10

【0038】

また、光学部材203とローパスフィルタ313は一体で形成されていてもよいし別体であってもよい。また、光学部材203がローパスフィルタを兼ねる構成であってもよい。つまり、光学部材203の基材2がローパスフィルタであってもよい。

【0039】

撮像素子311は、パッケージ（不図示）に収納されており、このパッケージはカバーガラス（不図示）にて撮像素子311を密閉状態で保持している。なお、撮像素子はCMOS素子やCCD素子を用いることができる。

20

【0040】

また、ローパスフィルタ313や赤外線カットフィルタ312等の光学フィルタと、カバーガラスとの間は、両面テープ等の密封部材にて密封構造となっている（不図示）。なお、光学フィルタとして、ローパスフィルタ313および赤外線カットフィルタ312を両方備える例について記載するが、いずれか一方であってもよい。

【0041】

本発明の光学部材203は、基材が撮像素子311側に、多孔質ガラス膜がレンズ320側に、つまり、多孔質ガラス膜6が基材2よりも撮像素子311から遠くなるように配置されることが好ましい。

【0042】

30

< 光学部材の製造方法 >

図5は、本発明の光学部材の製造方法を示す模式図である。本発明の光学部材は、基材上に多孔質ガラス膜を有する構成であり、以下のように形成される。すなわち、基材上にガラス粉体を含むガラス粉体膜が形成され、ガラス粉体が加熱・融着されて母体ガラス膜とされ、母体ガラス膜が相分離処理、エッチング処理されて、基材上に多孔質ガラス膜が形成される。そして、本発明の製造方法では、ガラス粉体膜の中心より基材側の温度の方がガラス粉体膜の中心より基材とは反対側の温度よりも高くなるようにガラス粉体を加熱・融着している。光学部材の製造方法の詳細な説明は、図5を用いて以下で述べる。

【0043】

[ガラス粉体膜を形成する工程]

40

まず、図5(a)で示すように、基材2上にガラス粉体を含むガラス粉体膜1を形成する。本発明では、基材2上の多孔質ガラス膜6にスピノーダル型の相分離由来の孔構造を形成することが必須である。このためには、ガラスの緻密な組成制御が必要であり、一度ガラス組成を確定したのちに、相分離性を有するガラス粉体を作製し、そのガラス粉体を基材2上に塗布し、熔融して膜形成を行う方法が好ましい。

【0044】

相分離性とは、加熱処理によって相分離が生じる特性のことをいう。相分離性のガラスとしては、例えば、酸化ケイ素系ガラスI（酸化ケイ素 - 酸化ホウ素 - アルカリ金属酸化物）、酸化ケイ素系ガラスII（酸化ケイ素 - 酸化ホウ素 - アルカリ金属酸化物 - （アルカリ土類金属酸化物、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム））、酸化チタン

50

系ガラス（酸化ケイ素 - 酸化ホウ素 - 酸化カルシウム - 酸化マグネシウム - 酸化アルミニウム - 酸化チタン）などが挙げられる。それらの中でも、酸化ケイ素 - 酸化ホウ素 - アルカリ金属酸化物のホウケイ酸系ガラスが好ましい。さらには、ホウケイ酸系ガラスにおいて、酸化ケイ素の割合が55.0重量%以上95.0重量%以下、特に60.0重量%以上85.0重量%以下の組成のガラスが好ましい。酸化ケイ素の割合が上記の範囲であると、骨格強度が高い相分離ガラスを得やすい傾向にあり、強度が必要とされる場合に有用である。また、ホウ素のアルカリ成分に対するモル比が0.25以上0.4以下であることが好ましい。この比の範囲外であると、エッチング時に膨張、収縮により膜の破壊が発生してしまうことがある。

【0045】

10

相分離性のガラス粉体となる基礎ガラスの製造方法は、上述した相分離性のガラスの組成となるように原料を調製するほかは、公知の方法を用いて製造することができる。例えば、各成分の供給源を含む原料を加熱溶融し、必要に応じて所望の形態に成形することにより製造することができる。加熱溶融する場合の加熱温度は、原料組成等により適宜設定すれば良いが、通常は1350乃至1500の範囲で加熱溶融すればよい。

【0046】

その後、基礎ガラスを粉体化してガラス粉体を作製する。粉体化の方法は、特に方法を限定する必要がなく、公知の粉体化方法が使用可能である。粉体化方法の一例として、ビーズミルに代表される液相での粉碎方法や、ジェットミルなどに代表される気相での粉碎方法が挙げられる。

20

【0047】

ガラス粉体膜1を形成する方法の一例として、印刷法、スピンコート法、ディップコート法などが挙げられる。以下に、一般的なスクリーン印刷法を用いた方法を例示しながら説明する。スクリーン印刷法では、ガラス粉体をペースト化しスクリーン印刷機を使用して印刷されるため、ペーストの調整が必須である。ペーストには、上記ガラス粉体と共に、熱可塑性樹脂、可塑剤、溶剤等を含有する。

【0048】

ペーストに含有されるガラス粉体の割合としては、30.0重量%以上90.0重量%以下、好ましくは35.0重量%以上70.0重量%以下の範囲が望ましい。

【0049】

30

ペーストに含有される熱可塑性樹脂は、乾燥後の膜強度を高め、また柔軟性を付与する成分である。熱可塑性樹脂として、ポリブチルメタアクリレート、ポリビニルブチラル、ポリメチルメタアクリレート、ポリエチルメタアクリレート、エチルセルロース等が使用可能である。これら熱可塑性樹脂は、単独あるいは複数を混合して使用することが可能である。ペーストに含有される熱可塑性樹脂の含有量は、0.1重量%以上30.0重量%以下が好ましい。0.1重量%よりも小さい場合は乾燥後の膜強度が弱くなる傾向にある。30.0重量%よりも大きい場合は融着後の膜中に樹脂の残存成分が残りやすくなるため好ましくない。

【0050】

ペーストに含有される可塑剤として、ブチルベンジルフタレート、ジオクチルフタレート、ジイソオクチルフタレート、ジカプリルフタレート、ジブチルフタレート等があげられる。これらの可塑剤は、単独あるいは複数を混合して使用することが可能である。ペーストに含有される可塑剤の含有量は10.0重量%以下が好ましい。可塑剤を添加することで、乾燥速度をコントロールすると共に、乾燥膜に柔軟性を与えることができる。

40

【0051】

ペーストに含有される溶剤として、ターピネオール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールモノイソブチレート等が挙げられる。前記溶剤は単独あるいは複数を混合して使用することが可能である。ペーストに含有される溶剤の含有量は、10.0重量%以上90.0重量%以下が好ましい。10.0重量%よりも小さいと均一な膜が得難くなる傾向にある。また、90.0

50

0重量%を超えると均一な膜が得難くなる傾向にある。

【0052】

ペーストの作製は、上記の材料を所定の割合で混練することにより行うことができる。

【0053】

基材2上に、このようなペーストをスクリーン印刷法により塗布した後、ペーストの溶媒成分を乾燥・除去することで、ガラス粉体を含有するガラス粉体膜1を形成することができる。また、目的とする膜厚にするために任意の回数、ペーストを重ねて塗布、乾燥してもよい。

【0054】

また、基材2としては、石英ガラス、クォーツ（水晶）、サファイア、耐熱ガラス等が挙げられる。これらの中でも透明性、耐熱性、強度の観点から、特に石英ガラス、クォーツ（水晶）が好ましい。また、基材2がローパスフィルタやレンズの材料であってもよい。

【0055】

また、基材2は、酸化ケイ素を含み、相分離性でないものが好ましい。さらには、基材2は相分離ガラス膜のエッチングに対する耐性があることが好ましい。基材2の形状は、多孔質ガラス膜6が形成できるのであれば、いかなる形状の基材でも使用することが可能であり、基材2の形状は曲率を有しているものでもよい。

【0056】

〔ガラス粉体を融着する工程〕

続いて、図5（b）で示すように、ガラス粉体膜1のガラス粉体どうしを加熱・融着させて、基材2上に相分離性の母体ガラス膜3を形成する。この融着工程において、ガラス粉体膜1の中心より基材側の温度の方がガラス粉体膜の中心より基材2とは反対側の温度よりも高くなるように加熱する。

【0057】

ガラス粉体膜1の基材2との界面側を高温にすることで、基材2の表面を溶解させてガラス粉体膜1と基材2との界面でなじませることが可能となる。その結果、ガラス粉体膜1と基材2との界面領域4で凹凸が形成され、後に形成される多孔質ガラス膜6の孔構造によって、この界面領域4の空孔率に傾斜が生じる。このため、リップルの発生原因となる基材と多孔質ガラス膜との界面の屈折率の急峻な変化が抑制された光学部材を容易に得ることができる。凸部の領域は、溶解された基材2と同じ材料で構成され、凹部の領域は多孔質ガラス膜6となる母体ガラス膜3と同じ材料で構成される。つまり、この界面領域4の基材2の面内方向において、基材2と同じ材料、母体ガラス膜3と同じ材料の順に繰り返される材料構成となる。また、ガラス粉体膜1の表面の方が低温であるため、ホウ素やナトリウムの揮発を抑制している。ホウ素やナトリウムの揮発によって、組成の変化が生じて相分離性を得られなくなったり、最終的な多孔質ガラス膜6自体の空孔率が低下して多孔質ガラス表面での反射が大きくなることを抑制している。

【0058】

なお、基材2とガラス粉体膜1との間で相互に成分拡散が生じていてもよい。成分拡散の結果、界面領域4におけるガラス粉体膜1の組成が変化、より具体的には酸化ケイ素が増える場合が考えられる。この場合には、界面領域4における多孔質ガラス膜6の空孔率が表面に比べて小さくなる、あるいは、空孔率が基材2と多孔質ガラス膜6との界面から多孔質ガラス膜6の表面に向かって増加する構成となる。つまり、結果として、基材2と多孔質ガラス膜6との界面領域4で、基材2の中心から多孔質ガラス膜6の中心に向かう方向に空孔率が増加する構成が得られる。

【0059】

また、融着温度は、800 以上1100 以下の温度が好ましい。800 より低い温度であると、ガラス粉体膜1と基材2との界面領域4に凹凸ができず、結果として空孔率の傾斜は現れないため、リップル抑制の効果を持った光学部材が得られない。また、1100 より高い温度では、ガラス粉体膜1の表面からのナトリウムやホウ素などの揮発

10

20

30

40

50

を抑制する効果が十分得られなくなる。

【 0 0 6 0 】

加熱方法としては、赤外線ランプ加熱がある。具体的には、赤外線を吸収する部材、例えばシリコンカーバイド（SiC）、シリコンなどのセッターと基材2とを接触させ、赤外線を照射することで基材2側から加熱する方法が挙げられる。この方法であると、基材2側からガラス粉体膜1が加熱されるため、ガラス粉体膜1の中心より基材2側の温度の方がガラス粉体膜の中心より基材2とは反対側の温度よりも高くなる温度勾配を付けることが可能となる。また、加熱時間は、この温度勾配を発生する時間であればよい。しかし、加熱時間が長いと、ガラス粉体膜1の表面からホウ素やナトリウムの揮発が多くなるため、融着工程で形成された母体ガラス膜3が相分離性を有しなくなる場合がある。このため、加熱時間は母体ガラス膜3が相分離性を有する範囲に限られる。

10

【 0 0 6 1 】

ナトリウムやホウ素などの揮発をより抑制するために、空気より酸素濃度が高い雰囲気下、つまり、酸素濃度が20%より大きい雰囲気下で加熱することも同時に行ってもよい。

【 0 0 6 2 】

[相分離ガラス膜を形成する工程]

次に、図5(c)に示すように、基材2上に形成された相分離性の母体ガラス膜3を加熱して相分離ガラス膜5を形成する。ここでいう相分離ガラス膜5とは、酸化ケイ素リッチ相と非酸化ケイ素リッチ相とに相分離されたガラス膜のことである。

20

【 0 0 6 3 】

相分離の加熱処理は、500 以上700 以下の温度で、1時間乃至100時間保持して行われる。この温度や時間は、得られる多孔質ガラス膜の孔径等に応じて適宜設定することができる。特に、光の散乱を抑えるためには孔径を50nm以下にする必要があり、このために相分離温度を500 以上600 以下に調整することが好ましい。また、熱処理温度は一定温度である必要はなく、温度を連続的あるいは段階的に変化させてもよい。

【 0 0 6 4 】

[多孔質ガラス膜を形成する工程]

次に、図5(d)で示すように、基材2上に形成された相分離ガラス膜5をエッチング処理して、連続した孔を有する多孔質ガラス膜6を基材2上に形成する。エッチング処理によって、相分離ガラス膜5の酸化ケイ素リッチ相を残しながら、非酸化ケイ素リッチ相を除去することができ、残った部分が多孔質ガラス膜6の骨格に、除去された部分が多孔質ガラス膜6の孔になる。

30

【 0 0 6 5 】

非酸化ケイ素リッチ相を除去するエッチング処理は、水溶液に接触させることで可溶相である非酸化ケイ素リッチ相を溶出する処理が一般的である。水溶液をガラスに接触させる手段としては、水溶液中にガラスを浸漬させる手段が一般的であるが、ガラスに水溶液を塗布するなど、ガラスと水溶液が接触する手段であれば何ら限定されない。エッチング処理に必要な水溶液としては、水、酸溶液、アルカリ溶液など、非酸化ケイ素リッチ相を溶出可能な既存の溶液を使用することが可能である。また、用途に応じてこれらの水溶液に接触させる工程を複数種類選択してもよい。

40

【 0 0 6 6 】

一般的な相分離ガラスのエッチング処理では、非可溶相（酸化ケイ素リッチ相）部分への負荷の小ささと選択エッチングの度合いの観点から酸処理が好適に用いられる。酸溶液と接触させることによって、酸可溶成分である非酸化ケイ素リッチ相が溶出除去される一方で、酸化ケイ素リッチ相の侵食は比較的小さく、高い選択エッチング性が確保されている。

【 0 0 6 7 】

酸溶液としては、例えば塩酸、硝酸等の無機酸が好ましい。酸溶液は通常は水を溶媒と

50

した水溶液を用いるのが好ましい。酸溶液の濃度は、通常は0.1乃至2.0 mol/Lの範囲内で適宜設定すれば良い。酸処理工程では、酸溶液の温度を室温から100の範囲とし、処理時間は1乃至500時間程度とすれば良い。

【0068】

ガラス組成によって、相分離処理後のガラス表面にエッチングを阻害する酸化ケイ素層が数百nm程度発生する場合がある。この表面層を研磨やアルカリ処理などで除去することもできる。

【0069】

ガラス組成によって、骨格にゲル状の酸化ケイ素が堆積する場合がある。必要であれば、酸性度が異なる酸エッチング液又は水を用い、多段階でエッチングする方法を用いることができる。エッチング温度として、室温乃至95でエッチングを行うこともできる。また必要であれば、エッチング処理中に超音波を印加して行うこともできる。

【0070】

一般に、酸溶液やアルカリ溶液などで処理（エッチング工程1）をした後に水処理（エッチング工程2）をすることが好ましい。水処理を施すことで、多孔質ガラス骨格への残存成分の付着物を抑制することができ、より多孔度の高い多孔質ガラス膜が得られる傾向にある。

【0071】

水処理工程における温度は、一般的には室温から100の範囲が好ましい。水処理工程の時間は、対象となるガラスの組成、大きさ等に応じて適宜定めることができるが、通常は1時間乃至50時間程度とすれば良い。

【0072】

このようにして製造された光学部材の構造、つまり、基材2と多孔質ガラス膜6との界面付近の空孔率の変化は、走査型電子顕微鏡（SEM）や透過型電子顕微鏡（TEM）などの観察手法を用いて、ガラスの破断面から確認できる。

【実施例】

【0073】

以下に実施例について説明するが、本発明は実施例によって制限されるものではない。

【0074】

< 基材A >

基材Aとしては石英基材（株式会社飯山特殊硝子社製、軟化点1700、ヤング率72GPa）を用い、50mm×50mmの大きさに切断した厚さ0.5mmのもので、鏡面研磨したものを使用した。

【0075】

< ガラス粉体Aの作製例 >

仕込み組成が、SiO₂ 64重量%、B₂O₃ 27重量%、Na₂O 6重量%、Al₂O₃ 3重量%になるように酸化ケイ素粉体、酸化ホウ素、炭酸ナトリウム、及び酸化アルミニウムの混合粉体を白金るつぼ内で、1500で24時間熔融した。その後、熔融した原料の温度を1300に下げてからグラファイトの型に流し込んだ。その後、空气中で約20分間放冷した後、500の徐冷炉で5時間保持し、最後に24時間かけて冷却させてホウケイ酸塩ガラスを得た。このホウケイ酸塩ガラスのブロックをジェットミルを使用して、平均粒径が4.5μmになるまで粉碎し、ガラス粉体Aを得た。なお、ガラス粉体Aの結晶化温度は800であった。

【0076】

< ガラスペーストAの作製例 >

ガラス粉体A 60質量部

α-ターピネオール 44質量部

エチルセルロース（商標 ETHOCCEL Std 200（ダウ・ケミカル社製））2質量部

上記原材料を攪拌混合し、ガラスペーストAを得た。ガラスペーストAの粘度は313

10

20

30

40

50

0 0 m P a ・ s であった。

【 0 0 7 7 】

< ガラス粉体膜 A の作製例 >

ガラスペースト A を基材 A 上にスクリーン印刷により塗布した。印刷機はマイクロテック社製、MT - 3 2 0 TV を使用した。また、# 5 0 0 の 3 0 m m × 3 0 m m の版を使用した。次いで、1 0 0 の乾燥炉に 1 0 分間静置し、溶剤分を乾燥させた。ガラス粉体膜 A を形成した。

【 0 0 7 8 】

(実施例 1)

まず、基材 A の下に Si C を接するように敷き、ガラス粉体膜 A を 1 0 / m i n で 8 0 0 まで昇温し、1 時間熱処理して融着させ、基材 A 上に母体ガラス膜を形成した。焼成炉としてアルバック理工製、赤外線ゴールドイメージ炉 Q H C - P 6 1 0 を使用した。また、焼成雰囲気酸素濃度 5 0 % 以上にするため酸素フローを昇温前に 1 0 分行き、酸素フローした状態で熱処理した。続いて、室温まで冷却した後 6 0 0 で 5 0 時間、相分離処理を行った。そして、最表面を研磨し相分離ガラス膜を形成した。

【 0 0 7 9 】

相分離ガラス膜を、8 0 に加熱した 1 . 0 m o l / L の硝酸水溶液中に浸漬し、8 0 にて 2 4 時間静置した。次いで、8 0 に加熱した蒸留水中に浸漬し、2 4 時間静置した。溶液からガラス体を取り出し、室温にて 1 2 時間乾燥してサンプル 1 を得た。

【 0 0 8 0 】

サンプル 1 を S E M で観察したところ、基材上に膜厚が 4 . 0 μ m の多孔質ガラス膜が形成されていた。また、基材と多孔質ガラス膜との界面領域において凹凸が形成されていることが確認された。

【 0 0 8 1 】

(実施例 2)

本実施例は、融着時の熱処理温度を 9 0 0 にした以外は実施例 1 と同様の工程を行い、サンプル 2 を得た。図 6 は、サンプル 2 の基材と多孔質ガラス膜の断面の一部の電子顕微鏡観察図 (S E M 像) である。

サンプル 2 を S E M で観察したところ、基材上に膜厚が 4 . 0 μ m の多孔質ガラス膜が形成されていた。また、図 6 に示すように、基材と多孔質ガラス膜との界面領域において凹凸が形成されていることが確認された。これは融着工程において、高温による熱処理により基材 A とガラス粉体膜がなじみ、界面領域に凹凸が形成されたと考えられる。そのため、界面領域で空孔率の傾斜が生じたと考えられる。

【 0 0 8 2 】

(実施例 3)

本実施例は、融着時に熱処理温度を 1 0 0 0 、熱処理時間を 5 分とし、それ以外は実施例 1 と同様の工程を行い、サンプル 3 を得た。サンプル 3 を S E M で観察したところ、基材上に膜厚が 4 . 0 μ m の多孔質ガラス膜が形成されていた。また、基材と多孔質ガラス膜との界面領域において凹凸が形成されていることが確認された。さらに、基材と多孔質ガラス膜との界面領域は、サンプル 2 より広いことが確認された。

【 0 0 8 3 】

(比較例 1)

本比較例は、融着時の熱処理温度を 7 0 0 にした以外は実施例 1 と同様の工程を行いサンプル 4 を得た。サンプル 4 を S E M で観察したところ、基材上に膜厚が 4 . 0 μ m の多孔質ガラス膜が形成されていた。しかし、基材と多孔質ガラス膜との界面領域において凹凸は確認されなかった。

【 0 0 8 4 】

< 反射率の測定 >

続いて、実施例 1 乃至 3、比較例 1 について反射率の測定を行った。測定には、レンズ反射率測定機 (U S P M - R U、オリンパス製) を用いて、基材上の多孔質ガラス膜が存

10

20

30

40

50

在する側から光を入射させてその反射光の量を測定した。測定波長領域は400nmから750nmであった。

【0085】

実施例1乃至3、比較例1の各サンプルの反射率の波長依存性を図7に示す。この図から、実施例1乃至3の各サンプルにおいて、比較例1のサンプルよりも反射率の波長依存性が抑えられ、リップルが抑えられていると考えられる。また実施例1乃至3の各サンプルでは、比較例1のサンプル4よりも最大反射率も小さくなっていることが確認できる。

【0086】

(比較例2)

本比較例は、焼成炉としてマッフル炉を用い、ガラス粉体膜A全体を均一に昇温させたこと以外は、実施例2と同じ工程を行い、サンプル5を作製した。サンプル5は外観を目視で観察すると白色となり、失透が起こっていることが分かった。これは相分離ガラス膜の表面の温度が上昇し、揮発成分であるナトリウム、ホウ素が揮発し、シリカが結晶化してしまったことが原因と考えられる。

10

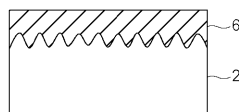
【符号の説明】

【0087】

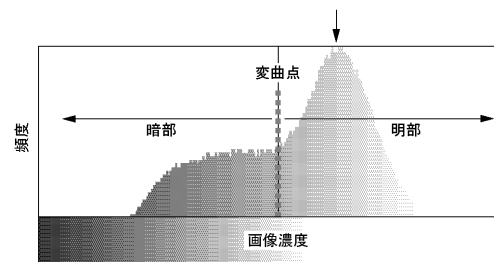
- 1 ガラス粉体
- 2 基材
- 3 母体ガラス膜
- 4 界面領域
- 5 相分離ガラス膜
- 6 多孔質ガラス膜

20

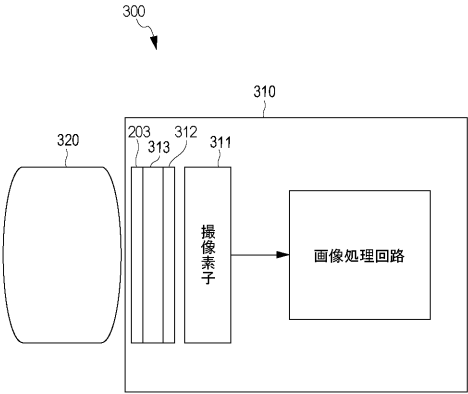
【図1】



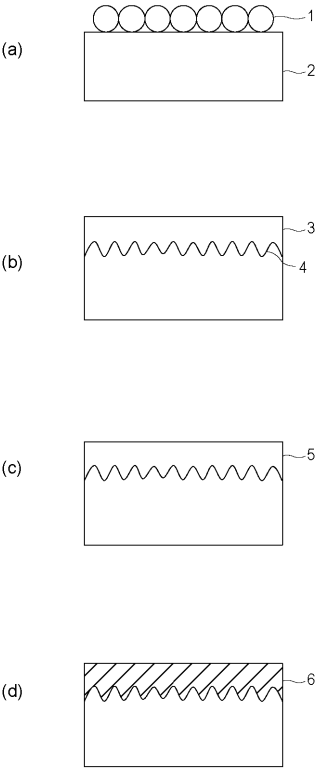
【図2】



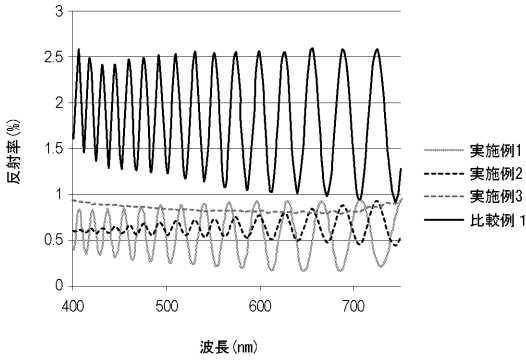
【 図 4 】



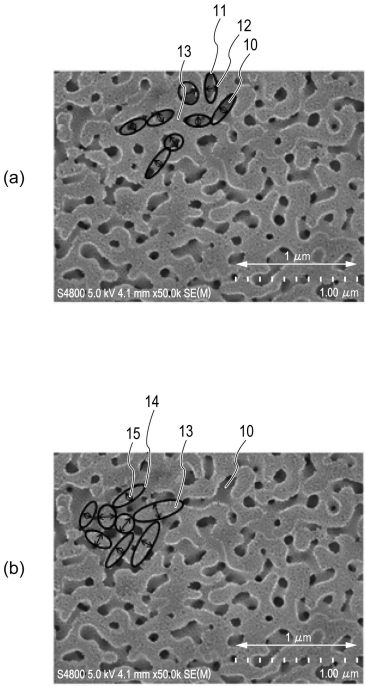
【 図 5 】



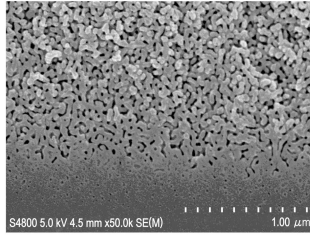
【 図 7 】



【 図 3 】



【図 6】



フロントページの続き

- (72)発明者 小谷 佳範
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 武井 明子
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 杉山 享
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 ▲高▼嶋 健二
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

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 特開昭56-092138(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 3 C	5 / 0 0 - 1 7 / 4 4
G 0 2 B	1 / 1 0