



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115877494 A

(43) 申请公布日 2023.03.31

(21) 申请号 202211191005.8

(22) 申请日 2022.09.28

(30) 优先权数据

2021-159993 2021.09.29 JP

(71) 申请人 AGC株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 高星英明 竹本和矢 河合启介

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

专利代理人 李书慧

(51) Int.Cl.

G02B 5/28 (2006.01)

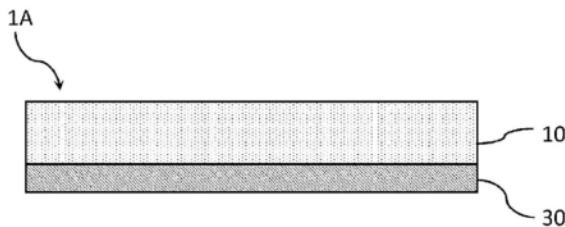
权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

光学滤波器

(57) 摘要

本发明涉及一种光学滤波器，具备基材、以及在上述基材的至少一个主面侧作为最外层而层叠的电介质多层膜的光学滤波器，上述电介质多层膜为层叠低折射率膜与高折射率膜而成的层叠体，上述低折射率膜和上述高折射率膜中的任一者的波长600nm的消光系数 k_{600} 为0.12以上且800~1570nm的波长区域的最小消光系数 $k_{800-1570\text{MIN}}$ 为0.01以下，或者自旋密度为 5.0×10^{10} (个/(nm*cm²))以上，上述光学滤波器满足所有特定的光谱特性(ii-1)~(ii-3)，纳米压痕硬度在测定载荷1mN时为5.5GPa以上。



1. 一种光学滤波器,具备基材、以及在所述基材的至少一个主面侧作为最外层而层叠的电介质多层膜,

所述电介质多层膜为低折射率膜与高折射率膜层叠而成的层叠体,

所述低折射率膜和所述高折射率膜中的任一者满足下述光谱特性(i-1)和(i-2),

所述光学滤波器满足所有下述光谱特性(ii-1)~(ii-3),

纳米压痕硬度在测定载荷1mN时为5.5GPa以上;

(i-1) 波长600nm处的消光系数 k_{600} 为0.12以上,

(i-2) 800~1570nm的波长区域的最小消光系数 $k_{800-1570\text{MIN}}$ 为0.01以下,

(ii-1) 400~680nm的波长区域的入射角0度时的最大透射率 $T_{400-680(0\text{deg})\text{MAX}}$ 为6%以下,

(ii-2) 400~680nm的波长区域的入射角5度时的最大反射率 $R_{400-680(5\text{deg})\text{MAX}}$ 为20%以下,

(ii-3) X~Ynm的波长区域的入射角0度时的平均透射率 $T_{X-Y(0\text{deg})\text{AVE}}$ 为90%以上,其中, X=800~1530nm, Y=850~1580nm, Y-X=50nm。

2. 一种光学滤波器,具备基材、以及在所述基材的至少一个主面侧作为最外层而层叠的电介质多层膜,

所述电介质多层膜为低折射率膜与高折射率膜层叠而成的层叠体,

所述低折射率膜和所述高折射率膜中的任一者的自旋密度为 5.0×10^{10} 个/(nm*cm²)以上,

所述光学滤波器满足所有下述光谱特性(ii-1)~(ii-3),

纳米压痕硬度在测定载荷1mN时为5.5GPa以上;

(ii-1) 400~680nm的波长区域的入射角0度时的最大透射率 $T_{400-680(0\text{deg})\text{MAX}}$ 为6%以下,

(ii-2) 400~680nm的波长区域的入射角5度时的最大反射率 $R_{400-680(5\text{deg})\text{MAX}}$ 为20%以下,

(ii-3) X~Ynm的波长区域的入射角0度时的平均透射率 $T_{X-Y(0\text{deg})\text{AVE}}$ 为90%以上,其中, X=800~1530nm, Y=850~1580nm, Y-X=50nm。

3. 根据权利要求1或2所述的光学滤波器,其中,进一步满足下述光谱特性(ii-4),

(ii-4) 光反射率Y为5%以下。

4. 根据权利要求1或2所述的光学滤波器,其中,进一步满足下述光谱特性(ii-3A),

(ii-3A) 1525~1575nm的波长区域的入射角0°时的平均透射率 $T_{1525-1575(0\text{deg})\text{AVE}}$ 为90%以上。

5. 根据权利要求1或2所述的光学滤波器,其中,所述电介质多层膜的总膜厚为2.0μm以下。

6. 根据权利要求1或2所述的光学滤波器,其中,所述高折射率膜为硅膜,所述低折射率膜为氧化硅膜。

7. 根据权利要求1或2所述的光学滤波器,其中,所述高折射率膜为硅膜,所述高折射率膜的自旋密度为 5.0×10^{10} 个/(nm*cm²)以上。

8. 一种LiDAR传感器,具备权利要求1或2所述的光学滤波器。

光学滤波器

技术领域

[0001] 本发明涉及一种阻挡可见光区域的光并透射近红外区域的光的光学滤波器。

背景技术

[0002] 对于光检测测距(LiDAR)传感器等使用近红外光的远程传感器模块的盖体,为了提高传感器的灵敏度,使用透射800nm以上的近红外光并阻挡作为外部干扰重要因素的可见光的光学滤波器。另外,作为车载用的盖体,从不易从外部看到传感器内的观点和使盖体外观为设计性高的黑色的观点出发,还优选光学滤波器的400~680nm的可见光区域的光的透射率较低。

[0003] 作为光学滤波器,例如,已知有在透明基板的单面或两面交替层叠折射率不同的电介质薄膜(电介质多层膜),利用光的干涉来反射想要遮蔽的光的反射型的滤波器等。

[0004] 作为光学滤波器,另外还已知有使用具有光学吸收性的材料作为多层膜的吸收型的滤波器。

[0005] 例如,专利文献1中记载了具有交替层叠有高折射率层和低折射率层的电介质多层膜的光学滤波器,在此,高折射率层为800~1100nm的波长范围的消光系数k小于0.0005的氢化硅层。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:美国专利第9354369号说明书

发明内容

[0009] 然而,在通过反射可见光而进行遮蔽的反射型的滤波器中,由于外观为镜面,因此难以确保设计性。

[0010] 另外,在吸收型的光学滤波器的情况下,根据可见光吸收特性,能够减少可见光透射性和可见光反射性,另一方面,由于吸收可见光的材料也容易吸收近红外区域,因此仅强化可见光吸收特性,难以维持近红外透射性。

[0011] 进而,在应用光学滤波器作为传感器模块的盖体的用途时,需要可靠性。具体而言,从在安装时、使用时光学滤波器不易产生裂纹、划伤的观点出发,要求光学滤波器的表面为高硬度。

[0012] 应予说明,专利文献1记载的光学滤波器虽然使用了可见光吸收性材料,但由于高折射率层的800~1100nm的消光系数小,因此推测包含可见光区域的600~680nm的消光系数也小,即该波长范围的透射率高。另外,如果为了用多层膜的反射能力来补偿600~680nm的遮蔽性而提高该范围的反射率,则反射颜色呈红色,设计性降低。

[0013] 本发明的目的在于提供一种光学滤波器,其400~680nm的可见光的遮蔽性和800nm以上的近红外光的透射性优异,具有可靠性,呈现黑色。

[0014] 本发明提供具有以下的构成的光学滤波器。

- [0015] (1)一种光学滤波器,具备基材、以及在上述基材的至少一个主面侧作为最外层而层叠的电介质多层膜,
- [0016] 上述电介质多层膜为低折射率膜与高折射率膜层叠而成的层叠体,
- [0017] 上述低折射率膜和上述高折射率膜中的任一者满足下述光谱特性(i-1)和(i-2),
- [0018] 上述光学滤波器满足所有下述光谱特性(ii-1)~(ii-3),
- [0019] 纳米压痕硬度在测定载荷1mN时为5.5GPa以上。
- [0020] (i-1)波长600nm的消光系数 k_{600} 为0.12以上
- [0021] (i-2)800~1570nm的波长区域的最小消光系数 $k_{800-1570MIN}$ 为0.01以下
- [0022] (ii-1)400~680nm的波长区域的入射角0度时的最大透射率 $T_{400-680(0deg)MAX}$ 为6%以下
- [0023] (ii-2)400~680nm的波长区域的入射角5度时的最大反射率 $R_{400-680(5deg)MAX}$ 为20%以下
- [0024] (ii-3)X~Ynm的波长区域的入射角0度时的平均透射率 $T_{X-Y(0deg)AVE}$ 为90%以上(其中X=800~1530nm,Y=850~1580nm,Y-X=50nm)
- [0025] (2)一种光学滤波器,具备基材、以及在上述基材的至少一个主面侧作为最外层而层叠的电介质多层膜,
- [0026] 上述电介质多层膜为低折射率膜与高折射率膜层叠而成的层叠体,
- [0027] 上述低折射率膜和上述高折射率膜中的任一者的自旋密度为 5.0×10^{10} (个/(nm*cm²))以上,
- [0028] 上述光学滤波器满足所有下述光谱特性(ii-1)~(ii-3),
- [0029] 纳米压痕硬度在测定载荷1mN时为5.5GPa以上。
- [0030] (ii-1)400~680nm的波长区域的入射角0度时的最大透射率 $T_{400-680(0deg)MAX}$ 为6%以下
- [0031] (ii-2)400~680nm的波长区域的入射角5度时的最大反射率 $R_{400-680(5deg)MAX}$ 为20%以下
- [0032] (ii-3)X~Ynm的波长区域的入射角0度时的平均透射率 $T_{X-Y(0deg)AVE}$ 为90%以上(其中X=800~1530nm,Y=850~1580nm,Y-X=50nm)
- [0033] 根据本发明,可以提供一种光学滤波器,其400~680nm的可见光的遮蔽性和800nm以上的近红外光的透射性优异,具有可靠性,呈现黑色。

附图说明

- [0034] 图1为示意性地表示一个实施方式的光学滤波器的一个例子的截面图。
- [0035] 图2为示意性地表示一个实施方式的光学滤波器的另一个例子的截面图。
- [0036] 图3为表示例2的光学滤波器的入射角0度时的光谱透射率曲线的图。
- [0037] 图4为表示例2的光学滤波器的入射角5度时的光谱反射率曲线的图。
- [0038] 图5为表示自旋密度与消光系数 k_{600} 的关系的图。
- [0039] 符号说明
- [0040] 1A、1B···光学滤波器、10···基材、30···电介质多层膜

具体实施方式

[0041] 本说明书中,对于特定的波长区域,透射率例如为90%以上是指在其整个波长区域中透射率不低于90%、即该波长区域中最小透射率为90%以上。同样地,对于特定的波长区域,透射率例如为1%以下是指在其整个波长区域中透射率不超过1%、即该波长区域中最大透射率为1%以下。特定的波长区域的平均透射率为该波长区域的每1nm的透射率的算术平均值。应予说明,只要没有特别限定,折射率就是指20℃时对波长1550nm的光的折射率。

[0042] 光谱特性可以使用光谱光度计进行测定。

[0043] 消光系数可以测定成膜于石英基板的单层膜的反射率、透射率以及膜厚,并使用光学薄膜计算软件而算出。

[0044] 可见光反射率设为基于CIE表色系统的光反射率Y值。

[0045] 纳米压痕硬度可以基于ISO14577,在测定载荷1mN的条件下使用硬度计进行测定。

[0046] 本说明书中,表示数值范围的“~”包含上下限。

[0047] 自旋密度可以使用电子自旋共振波谱仪进行测定。可以由电子自旋共振波谱仪测定的自旋密度除了硅的悬空键以外,还包括二氧化硅膜的悬空键、玻璃中的过渡金属离子等,因此需要测定前的试样的加工和测定后的峰分离。

[0048] 对于试样的加工而言,将包含多层膜的光学滤波器适当切断后,通过研磨而尽量除去赋予了多层膜的基材玻璃。由此能够减少来自基材玻璃的自旋信号的影响。另外,测定后的峰分离例如可以通过曲线拟合来进行。硅悬空键的信号作为 $g=2.004\sim 2.007$ 、线宽4~8gauss的各向同性信号而被观测,通过曲线拟合而以峰分离的结果的形式得到该参数,所述曲线拟合使用了使线宽一致的高斯函数与洛伦兹函数的线性组合函数。在此所谓的线宽是指以微分形式得到的电子自旋共振谱的峰顶与峰底的磁场之差。

[0049] 自旋密度由于还与消光系数存在相关关系,因此也可以由消光系数而算出。例如非晶硅的自旋密度可以基于消光系数 k_{600} 使用图5的近似式而算出。

[0050] <光学滤波器>

[0051] 本发明的一个实施方式的光学滤波器(以下,也称为“本滤波器”)是具备基材以及在基材的至少一个主面侧作为最外层而层叠的电介质多层膜的光学滤波器。

[0052] 使用附图对本滤波器的构成例进行说明。图1~2是示意地表示一个实施方式的光学滤波器的一个例子的截面图。

[0053] 图1所示的光学滤波器1A是在基材10的一个主面侧具有电介质多层膜30的例子。应予说明,“在基材的主面侧具有特定的层”不限于与基材的主面接触而具备该层的情况,还包括在基材与该层之间具备其它功能层的情况。

[0054] 图2所示的光学滤波器1B是在基材10的两个主面侧具有电介质多层膜30的例子。

[0055] 应予说明,安装本发明的光学滤波器时,在仅一个面具有电介质多层膜的滤波器的情况下,优选将电介质多层膜侧作为外部侧并将相反的一侧作为传感器侧。在两面具有电介质多层膜的滤波器的情况下,优选将满足后述的特定的光谱特性的电介质多层膜侧作为外部侧并将另一电介质多层膜侧作为传感器侧。

[0056] <电介质多层膜>

[0057] 本滤波器中,电介质多层膜层叠于基材的至少一个主面侧作为最外层。

[0058] 电介质多层膜设计成具有波长选择性,且至少一方为主要通过吸收来阻挡可见光并透射近红外光的可见光吸收层。另外,在基材的双面层叠电介质多层膜的情况下,可以两个电介质多层膜为可见光吸收层,也可以仅一个为可见光吸收层。另外,在一个为可见光吸收层的情况下,另一个电介质多层膜也可以设计为防反射层等具有其它目的的层。

[0059] 电介质多层膜为低折射率膜与高折射率膜层叠而成的层叠体。通过层叠折射率不同的薄膜,可以利用光的干涉作用来增加或降低反射率。反射率越大,透射率越低。低折射率膜与高折射率膜也可以交替层叠。

[0060] 另外,消光系数或自旋密度根据构成多层膜的材料而不同。消光系数越大,光的吸收越大,透射率越降低。自旋密度越大,光的吸收越高。

[0061] 本发明中,通过考虑各多层膜的折射率和消光系数或自旋密度来设计具有目标光谱特性的光学滤波器。

[0062] 本发明中,高折射率膜和低折射率膜中的任一者满足下述光谱特性(i-1)且满足光谱特性(i-2)。或者,本发明中高折射率膜和低折射率膜中的任一者的自旋密度为 5.0×10^{10} (个/ (nm*cm²)) 以上。

[0063] (i-1) 波长600nm的消光系数 k_{600} 为0.12以上

[0064] (i-2) 800~1570nm的波长区域的最小消光系数 $k_{800-1570MIN}$ 为0.01以下

[0065] 光谱特性(i-1)为规定波长600nm的红色光的吸收性的特性。关于光谱特性(i-1),通过使高折射率膜或低折射率膜的 k_{600} 为0.12以上,能够不借助反射地通过吸收来阻挡600nm附近的红色光。由此,无需提高600nm附近的反射率,因此,可得到反射色不易呈现红色的光学滤波器。 k_{600} 优选为0.18以上,另外,优选为1.00以下。

[0066] 为了使高折射率膜或低折射率膜的 k_{600} 为上述范围,例如,可举出使用未掺杂氢的非晶硅、或者即使在掺杂的情况下氢掺杂量也为20sccm以下的非晶硅作为高折射率膜材料。另外,也可以通过多层膜的成膜方法来控制 k_{600} 。

[0067] 光谱特性(i-2)为规定800nm以上的近红外区域的光的吸收性的特性。

[0068] 关于光谱特性(i-2),意味着通过800~1570nm的波长区域的最小消光系数 $k_{800-1570MIN}$ 为0.01以下,800~1570nm区域的近红外光的吸收性小。

[0069] 为了使高折射率膜或低折射率膜的 $k_{800-1570MIN}$ 为上述范围,例如,可举出使用未掺杂氢的非晶硅、或者即使在掺杂的情况下氢掺杂量也为20sccm以下的非晶硅作为高折射率膜材料。另外,也可以通过多层膜的成膜方法来控制 $k_{800-1570MIN}$ 。

[0070] 通过使用消光系数 k_{600} 、最小消光系数 $k_{800-1570MIN}$ 为上述特定的范围的高折射率膜或低折射率膜,可得到可见光的吸收性大、近红外光的吸收性小的电介质多层膜。

[0071] 自旋密度表示膜中的悬空键的量。本发明中,通过高折射率膜和低折射率膜中的任一者的自旋密度为 5.0×10^{10} (个/ (nm*cm²)) 以上,容易实现上述特定的消光系数 k_{600} 。即可得到可见光的吸收性大的电介质多层膜。高折射率膜和低折射率膜中的任一者的自旋密度优选为 1.0×10^{12} (个/ (nm*cm²)) 以上。

[0072] 为了使高折射率膜和低折射率膜中的任一者的自旋密度为上述范围,例如,可举出使用未掺杂氢的非晶硅、或者即使在掺杂的情况下氢掺杂量也为20sccm以下的非晶硅作为高折射率膜材料。

[0073] 本发明中,高折射率膜优选折射率为3.0以上,更优选为4.0以上。作为高折射率膜

的材料,例如可举出硅(Si)、Ge、ZnSe、Ta₂O₅、TiO₂、Nb₂O₅、SiN等。这些之中,从容易实现上述特定的消光系数或自旋密度的观点出发,优选为硅,特别优选为非晶硅。

[0074] 另外,作为硅,从使 k_{600} 为0.12以上的观点或使自旋密度为 5.0×10^{10} (个/(nm*cm²))以上的观点出发,进一步优选未掺杂氢的硅或氢的掺杂量得到抑制的硅。氢可以通过公知的方法而掺杂,另外,掺杂量优选为20sccm以下,特别优选未掺杂的硅。

[0075] 低折射率膜只要是折射率比上述高折射率膜低的膜即可,作为低折射率膜的材料,例如可举出SiO₂、SiO_xN_y、Ta₂O₅、TiO₂、SiO等,这些之中,可以组合使用折射率比高折射率膜材料低的材料。在组合使用低折射率膜材料的情况下,可以将折射率相对高的膜作为中折射率膜并将折射率相对低的膜作为低折射率膜进行层叠。低折射率膜的折射率优选为2.5以下,更优选为1.5以下。从生产率的观点出发,优选为SiO₂。

[0076] 在将电介质多层膜设计成可见光吸收层的情况下,从可见光区域的遮光性的观点出发,电介质多层膜的合计层叠数优选为10层以上,更优选为20层以上,进一步优选为30层以上。但是,如果合计层叠数变多,则产生翘曲等,或者膜厚增加,因此,合计层叠数优选为70层以下,更优选为60层以下,进一步优选为50层以下。

[0077] 另外,从生产率的观点出发,电介质多层膜的膜厚优选为1.5μm以下,更优选为1.0μm以下。应予说明,在具有2个以上的电介质多层膜的情况下,膜厚的总厚优选为2.0μm以下。

[0078] 本发明中,即使电介质多层膜的层叠数、膜厚小,也能够充分地遮蔽可见光区域。这是因为本发明的电介质多层膜的可见光区域的消光系数大,能够通过吸收来遮蔽可见光。

[0079] 另外,本发明的电介质多层膜还优选最表层为特定密度的氧化物层。由此,可得到硬度大的光学滤波器。电介质多层膜的最表层更优选为低密度的SiO₂层,特别优选为最表层密度是2.20g/cc以下的SiO₂层。

[0080] 为了使电介质多层膜的最表层为特定密度的氧化物层,例如可通过在高折射率膜与低折射率膜的层叠中或层叠后,对电介质多层膜进行表面处理而实现。

[0081] 作为表面处理的方法,例如可举出加热电介质多层膜的方法、对电介质多层膜进行离子照射的方法。

[0082] 上述表面处理后,电介质多层膜的最表层低密度化且高硬度化。认为Si等非氧化物的电介质膜通过将最表层氧化,从而密度降低,并且变为硬度高的SiO₂,硬度增加。认为SiO₂等氧化物的电介质膜通过键弱的OH部位被破坏而H脱离,由此密度降低,键合基团部分成为键强的Si—O键,从而硬度增加。

[0083] 另外,最表层的密度可以通过测定电介质多层膜表面的X射线反射率(XRR)而算出。

[0084] 作为表面处理,在加热电介质多层膜的情况下,作为加热条件,具体而言,优选为300℃以上,更优选为550℃以上,另外,优选为700℃以下,另外,优选为3分钟以上,优选为3小时以下。

[0085] 加热工序可以在电介质多层膜的成膜中进行,也可以在成膜后进行。

[0086] 另外,加热气氛可以为大气中,也可以为氮气氛下。

[0087] 作为表面处理,作为对电介质多层膜进行离子照射的方法,例如可举出在电介质

多层膜的成膜中或成膜后,在真空气氛下对Ar等稀有气体施加电压,使其电离(离子化)的方法。通过施加高频,能够促进电离。作为高频的产生方法,可使用ECR、ICP、RF等。对于离子的产生和照射,可电控制,优选恒定电压的控制。本发明中,作为离子照射条件,具体而言,优选离子种为Ar,施加电压优选为1000V以上,更优选为2000V以上,另外,优选为3000V以下而进行照射。

[0088] 电介质多层膜的形成例如可以使用CVD法、溅射法、真空蒸镀法等干式成膜工艺,喷涂法、浸渍法等湿式成膜工艺等。其中,从容易得到上述薄膜层得到控制的高折射率膜的观点出发,优选干式成膜工艺。

[0089] 本发明中,在电介质多层膜的层叠中或层叠后,进行上述的表面处理。

[0090] 电介质多层膜可以由1层来提供规定的光谱特性,或者由2层以上来提供规定的光谱特性。在具有2层以上的情况下,各电介质多层膜可以为相同的构成,也可以为不同的构成。在设置2层的电介质多层膜的情况下,可以使一方为透射近红外区域并遮蔽可见光区域的光的可见光吸收层,使另一方为透射近红外区域和可见光区域的可见光·近红外光透射层。

[0091] 将电介质多层膜设计成防反射层的情况时,也可与可见光吸收层同样地层叠折射率不同的电介质膜而得到。应予说明,防反射层除电介质多层膜以外,还可以由中间折射率介质、折射率逐渐变化的蛾眼结构等形成。

[0092] <基材>

[0093] 本滤波器中的基材可以为单层结构,也可以为多层结构。另外,作为基材的材质,只要是透射近红外光的透明性材料即可,可以为有机材料,也可以为无机材料,没有特别限定。另外,也可以将不同的多种材料复合使用。

[0094] 作为透明性无机材料,优选玻璃、晶体材料。

[0095] 作为玻璃,可举出钠钙玻璃、硼硅酸盐玻璃、无碱玻璃、石英玻璃、铝硅酸盐玻璃等。

[0096] 作为玻璃,也可以使用在玻璃化转变温度以下的温度通过离子交换将存在于玻璃板正面的离子半径小的碱金属离子(例如,Li离子、Na离子)交换为离子半径更大的碱离子(例如,相对于Li离子为Na离子或K离子,相对于Na离子为K离子)而得到的化学强化玻璃。

[0097] 作为晶体材料,可举出水晶、铌酸锂、蓝宝石等双折射性晶体。

[0098] 基材的形状没有特别限定,可以为块状、板状、膜状。

[0099] 另外,从电介质多层膜成膜时的翘曲减少、光学滤波器小型化、抑制裂纹的观点出发,基材的厚度优选为0.1~5mm,更优选为2~4mm。

[0100] <光学滤波器的特性>

[0101] 具备上述基材和电介质多层膜的本发明的光学滤波器作为阻挡可见光并透射近红外光的IR带通滤波器而发挥作用。

[0102] 光学滤波器满足所有下述光谱特性(ii-1)~(ii-3)。

[0103] (ii-1) 400~680nm的波长区域的入射角0度时的最大透射率 $T_{400-680(0\text{deg})\text{MAX}}$ 为6%以下

[0104] (ii-2) 400~680nm的波长区域的入射角5度时的最大反射率 $R_{400-680(5\text{deg})\text{MAX}}$ 为20%以下

[0105] (ii-3) X~Ynm的波长区域的入射角0度时的平均透射率 $T_{X-Y(0deg)AVE}$ 为90%以上 (其中X=800~1530nm, Y=850~1580nm, Y-X=50nm)

[0106] 光谱特性(ii-1)是指400~680nm的可见光区域的透射性低,光谱特性(ii-2)是指可见光区域的反射率低。通过满足光谱特性(ii-1)~(ii-2),从而可得到透射色和反射色均成为黑色、设计性高的光学滤波器。光谱特性(ii-1)例如可以通过使用如上述特性(i-1)所记载的那样消光系数 k_{600} 为特定以上或者自旋密度为特定以上、即可见光区域的吸收性大的高折射率膜或低折射率膜而实现。光谱特性(ii-2)可以通过以成为期望的可见光反射率的方式设计电介质多层膜来实现。通过如光谱特性(ii-1)所示可见光区域的透射率低,从而如光谱特性(ii-2)所示即使不提高反射率,也能够对可见光区域充分地遮光。

[0107] 最大透射率 $T_{400-680(0deg)MAX}$ 优选为5%以下。

[0108] 最大反射率 $R_{400-680(5deg)MAX}$ 优选为10%以下。

[0109] 应予说明,特性(ii-2)的反射率为从具有满足上述光谱特性(i-1)和(i-2)、或者上述自旋密度为特定以上的高折射率膜或低折射率膜的电介质多层膜侧测定的值。

[0110] 光谱特性(ii-3)是指800~1580nm的近红外区域内的任意的50nm波长宽度区域的平均透射率良好。

[0111] 通过满足光谱特性(ii-3),从而在安装光学滤波器时,能够提高传感器的灵敏度。

[0112] 为了使特性(ii-3)所示的 $T_{X-Y(0deg)AVE}$ 为上述范围,例如可以通过使用上述特性(i-2)所示的最小消光系数 $k_{800-1570MIN}$ 为特定以下、即近红外光区域的吸收性小的高折射率膜或低折射率膜作为电介质多层膜,且将X~Ynm的波长区域的反射率设计得较低而实现。

[0113] 任意的50nm波长宽度区域(X~Ynm)可以根据传感器灵敏度而选择。另外,X~Ynm以外的近红外区域也可以根据需要以能够通过反射来遮光的方式设计电介质多层膜。

[0114] X~Ynm优选为1305~1355nm或1525~1575nm。

[0115] 即,光学滤波器优选进一步满足下述光谱特性(ii-3A)或下述光谱特性(ii-3B)。

[0116] (ii-3A) 1525~1575nm的波长区域的入射角0°时的平均透射率 $T_{1525-1575(0deg)AVE}$ 为90%以上

[0117] (ii-3B) 1305~1355nm的波长区域的入射角0°时的平均透射率 $T_{1305-1355(0deg)AVE}$ 为90%以上

[0118] 光谱特性(ii-3A)是指1525~1575nm的近红外区域的透射性优异。

[0119] 光谱特性(ii-3B)是指1305~1355nm的近红外区域的透射性优异。

[0120] 通过满足光谱特性(ii-3A)或光谱特性(ii-3B),从而在安装光学滤波器时,能够提高传感器的灵敏度。

[0121] 平均透射率 $T_{1525-1575(0deg)AVE}$ 更优选为95%以上。

[0122] 平均透射率 $T_{1305-1355(0deg)AVE}$ 更优选为92%以上。

[0123] 光学滤波器优选满足下述光谱特性(ii-4)。

[0124] (ii-4) 光反射率Y为5%以下

[0125] 通过满足光谱特性(ii-4),从而可见光区域的反射率进一步降低,由此可得到反射色成为黑色、设计性优异的光学滤波器。

[0126] 光反射率Y优选为4%以下。

[0127] 本发明的光学滤波器优选进一步满足光谱特性(ii-5)和(ii-6)。

[0128] (ii-5)反射色a*为±30以内

[0129] (ii-6)反射色b*为±30以内

[0130] 通过满足光谱特性(ii-5)和(ii-6),从而容易得到反射色为黑色的设计性高的光学滤波器。

[0131] 应予说明,颜色指标使用基于JIS Z 8781-4:2013的L*a*b*。

[0132] 反射色a*更优选为±10以内。反射色b*更优选为±10以内。

[0133] 本发明的光学滤波器满足上述光谱特性,进而可靠性优异。

[0134] 具体而言,本发明的光学滤波器的纳米压痕硬度为5.5GPa以上。纳米压痕硬度是压入硬度的指标,本发明中是在测定载荷1mN时测定的值。通过纳米压痕硬度为上述范围,从而光学滤波器表面具有充分的硬度,能够防止在向传感器安装时、使用时的光学滤波器的表面产生裂纹、划伤。纳米压痕硬度优选为7GPa以上。另外,从不易使光学滤波器变脆的观点和不易碎裂的观点出发,光学滤波器的纳米压痕硬度优选为20GPa以下。应予说明,纳米压痕硬度从电介质多层膜侧进行测定。

[0135] 上述特定的纳米压痕硬度例如通过对电介质多层膜进行上述表面处理而实现。

[0136] 根据以上说明的实施方式,可得到可见光区域的遮蔽性和近红外光的透射性优异、具有可靠性且呈现黑色的光学滤波器。

[0137] 另外,本发明的LiDAR传感器具备上述本发明的光学滤波器。由此,可得到灵敏度和外观优异的传感器。

[0138] 本说明书如上所述,公开了下述所示的光学滤波器和LiDAR传感器。

[0139] (1)一种光学滤波器,具备基材、以及在上述基材的至少一个主面侧作为最外层而层叠的电介质多层膜,

[0140] 上述电介质多层膜为低折射率膜与高折射率膜层叠而成的层叠体,

[0141] 上述低折射率膜和上述高折射率膜中的任一者满足下述光谱特性(i-1)和(i-2),

[0142] 上述光学滤波器满足所有下述光谱特性(ii-1)~(ii-3),

[0143] 纳米压痕硬度在测定载荷1mN时为5.5GPa以上。

[0144] (i-1)波长600nm的消光系数k₆₀₀为0.12以上

[0145] (i-2)800~1570nm的波长区域的最小消光系数k_{800~1570MIN}为0.01以下

[0146] (ii-1)400~680nm的波长区域的入射角0度时的最大透射率T_{400~680 (0deg) MAX}为6%以下

[0147] (ii-2)400~680nm的波长区域的入射角5度时的最大反射率R_{400~680 (5deg) MAX}为20%以下

[0148] (ii-3)X~Ynm的波长区域的入射角0度时的平均透射率T_{X~Y (0deg) AVE}为90%以上(其中X=800~1530nm,Y=850~1580nm,Y-X=50nm)

- [0149] (2)一种光学滤波器,具备基材以及在上述基材的至少一个主面侧作为最外层而层叠的电介质多层膜,
- [0150] 上述电介质多层膜为低折射率膜与高折射率膜层叠而成的层叠体,
- [0151] 上述低折射率膜和上述高折射率膜中的任一者的自旋密度为 5.0×10^{10} (个/(nm*cm²))以上,
- [0152] 上述光学滤波器满足所有下述光谱特性(ii-1)~(ii-3),
- [0153] 纳米压痕硬度在测定载荷1mN时为5.5GPa以上。
- [0154] (ii-1)400~680nm的波长区域的入射角0度时的最大透射率T_{400~680 (0deg) MAX}为6%以下
- [0155] (ii-2)400~680nm的波长区域的入射角5度时的最大反射率R_{400~680 (5deg) MAX}为20%以下
- [0156] (ii-3)X~Ynm的波长区域的入射角0度时的平均透射率T_{X~Y (0deg) AVE}为90%以上(其中X=800~1530nm,Y=850~1580nm,Y-X=50nm)
- [0157] (3)根据(1)或(2)所述的光学滤波器,其中,进一步满足下述光谱特性(ii-4)。
- [0158] (ii-4)光反射率Y为5%以下
- [0159] (4)根据(1)~(3)中任一项所述的光学滤波器,其中,进一步满足下述光谱特性(ii-3A)。
- [0160] (ii-3A)1525~1575nm的波长区域的入射角0°时的平均透射率T_{1525~1575 (0deg) AVE}为90%以上
- [0161] (5)根据(1)~(4)中任一项所述的光学滤波器,其中,上述电介质多层膜的总膜厚为2.0μm以下。
- [0162] (6)根据(1)~(5)中任一项所述的光学滤波器,其中,上述高折射率膜为硅膜,上述低折射率膜为氧化硅膜。
- [0163] (7)根据(1)~(6)中任一项所述的光学滤波器,其中,上述高折射率膜为硅膜,上述高折射率膜的自旋密度为 5.0×10^{10} (个/(nm*cm²))以上。
- [0164] (8)一种LiDAR传感器,具备(1)~(7)中任一项所述的光学滤波器。
- [0165] 实施例
- [0166] 接下来,通过实施例对本发明进行更详细的说明。
- [0167] 电介质膜的消光系数是测定成膜于石英基板的单层膜的反射率、透射率以及膜厚,并使用光学薄膜计算软件而算出的。
- [0168] 电介质膜的自旋密度基于消光系数使用图5所示的近似式而算出。应予说明,图5所示的近似式由成膜于石英基板的氢导入量、悬空键不同的多个Si单层膜的消光系数和自旋密度而算出。Si单层膜的消光系数利用上述方法而算出,自旋密度使用电子自旋共振波谱仪(Bruker制EMX-nano)进行测定。
- [0169] 光谱特性使用光谱光度计(岛津制作所公司制Solid Spec-3700)而测定。
- [0170] 关于光谱特性,在没有特地标记入射角的情况下为0°(与光学滤波器主面垂直的方向)时的测定值。
- [0171] 可见波长区域的色度评价使用KONICA MINOLTA公司制(CM-26d)而测定。
- [0172] 颜色指标使用基于JIS Z 8789:2000的L*a*b*进行评价。

- [0173] 可见光反射率为基于CIE表色系统的光反射率Y值。
- [0174] 纳米压痕硬度使用ELIONIX公司制ESF-5000plus而测定。
- [0175] 作为透明玻璃基板,使用纵100mm×横100mm×厚3.3mm的钠玻璃板(AGC公司制Wideye(注册商标))。
- [0176] 电介质多层膜的形成使用折射率3.5的Si(未掺杂氢的非晶硅)作为高折射率膜材料,使用折射率1.47的SiO₂作为低折射率膜材料。应予说明,SiO₂使用Si靶材,在氧气气氛中通过反应性溅射而成膜。
- [0177] <光学滤波器>
- [0178] (例1)
- [0179] 在透明玻璃基板的一个主面,使用DC磁控溅射法,使初始层为SiO₂,使最表层为SiO₂,将Si和SiO₂交替层叠23层,形成电介质多层膜(S1-1)。
- [0180] 接下来,在透明玻璃基板的另一个主面,通过DC磁控溅射法,使初始层为SiO₂,使最表层为SiO₂,将Si和SiO₂交替层叠11层,形成电介质多层膜(S2-1)。
- [0181] 接下来,进行600°C、3分钟的热处理。
- [0182] 根据上述操作,得到例1的光学滤波器。
- [0183] (例2)
- [0184] 使热处理条件为300°C、3分钟,除此以外,与例1同样地得到例2的光学滤波器。
- [0185] (例3)
- [0186] 不进行热处理,在各电介质多层膜的成膜中,在真空环境下进行Ar离子照射(LIS-Ar),除此以外,与例1同样地得到例3的光学滤波器。
- [0187] 离子照射条件:设为恒电压控制下施加电压2500V。
- [0188] (例4)
- [0189] 将离子照射条件设为恒电压控制下施加电压1250V,除此以外,与例3同样地得到例4的光学滤波器。
- [0190] (例5)
- [0191] 不进行热处理和Ar离子照射,除此以外,与例1同样地得到例5的光学滤波器。
- [0192] 将上述各例的光学滤波器的特性、高折射率膜(Si层)的特性示于下述表。光学滤波器的纳米压痕硬度为多层膜S1侧的测定值。
- [0193] 另外,将上述例2中得到的光学滤波器的光谱透射率曲线(入射角0度)示于图3,将光谱反射率曲线(入射角5度)示于图4。应予说明,反射特性为多层膜S1侧的测定值。
- [0194] 例1~4为实施例,例5为比较例。
- [0195] [表1]

| | | | 例1 | 例2 | 例3 | 例4 | 例5 | | |
|------------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|--|--|
| 电介质 多层膜 S1 | 低折射率膜 (SiO_2) | 总厚度 (μm) | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | 1.5 | | |
| | 高折射率膜 (Si) | 总厚度 (μm) | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | | |
| | | 消光系数 k600 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | | |
| | | | k800-1570MIN | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 自旋密度 (个/ nm^2) | 5.36×10^{11} | | |
| | | 纳米压痕硬度 (GPa) | 9.2 | 8.9 | 11.3 | 10.4 | 8 | | |
| | 层叠数 | | 23 | 23 | 23 | 23 | 23 | | |
| 电介质 多层膜 S2 | 低折射率膜 (SiO_2) | 总厚度 (μm) | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | 1.1 | | |
| | 高折射率膜 (Si) | 总厚度 (μm) | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | | |
| | | 消光系数 k600 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | 0.29 | | |
| | | | k800-1570MIN | 0 | 0 | 0 | 0 | | |
| | | 自旋密度 (个/ nm^2) | 5.36×10^{11} | | |
| | | 纳米压痕硬度 (GPa) | 9.2 | 8.9 | 11.3 | 10.4 | 8 | | |
| | 层叠数 | | 11 | 11 | 11 | 11 | 11 | | |
| 热处理 | | | 600°C 3min | 300°C 3min | - | - | - | | |
| Ar离子照射 (施加电压) | | | - | - | 2500V | 1250V | - | | |
| 光学 滤波器 | 纳米压痕硬度 (GPa) | | 7.1 | 6.0 | 7.3 | 5.9 | 5.3 | | |
| | 光谱特性 | 平均反射率 R1525-1575(5deg)AVE (%) | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.1 | 0.2 | | |
| | | 平均透射率 T1525-1575(0deg)AVE (%) | 99.1 | 99.1 | 99.1 | 99.1 | 97.0 | | |
| | | 最大透射率 T400-680(0deg)MAX (%) | 0.47 | 0.67 | 0.73 | 0.658 | 0.1 | | |
| | | 最大反射率 R400-680(5deg)MAX (%) | 17 | 17 | 12.89 | 17.89 | 4.3 | | |
| | | 平均反射率 R400-680(5deg)AVE (%) | 5.44 | 3.98 | 3.68 | 4.16 | 1.8 | | |
| | | 多层膜S1侧的光反射率 Y (%) | 4.3 | 2.5 | 3.5 | 3.7 | 2.5 | | |
| | | 多层膜S1侧的亮度 L* | 24.58 | 18.1 | 21.81 | 22.77 | 12.7 | | |
| | | 多层膜S1侧的反射色 a* | 0.7 | -2.2 | -2.2 | -2.2 | -2.2 | | |
| | | 多层膜S1侧的反射色 b* | -4.0 | -10.0 | -10.0 | -10.0 | -10.0 | | |

[0197] 根据上述结果,具备利用热处理或离子照射进行了表面处理的电介质多层膜的例1~4的光学滤波器与未进行表面处理的例5的光学滤波器相比,纳米压痕硬度增加。另外可知,具备满足特定的消光系数的电介质多层膜的例1~4的光学滤波器为1525~1575nm的近红外光透射性优异且可见光的透射率和反射率低的呈现黑色的光学滤波器。

[0198] 虽然参照特定的实施方式对本发明进行了详细说明,但在不脱离本发明的精神和范围的情况下可以加入各种变更、修正,这对本领域技术人员而言是清楚的。本申请基于2021年9月29日申请的日本专利申请(日本特愿2021-159993),并将其内容作为参照并入于此。

[0199] 产业上的可利用性

[0200] 本发明的光学滤波器由于近红外光的透射性和可见光的遮蔽性、进而可靠性和设计性优异,因此,在近年来推进高性能化的例如传输机用的摄像头、传感器等、特别是LiDAR传感器等信息获取装置的用途中有用。

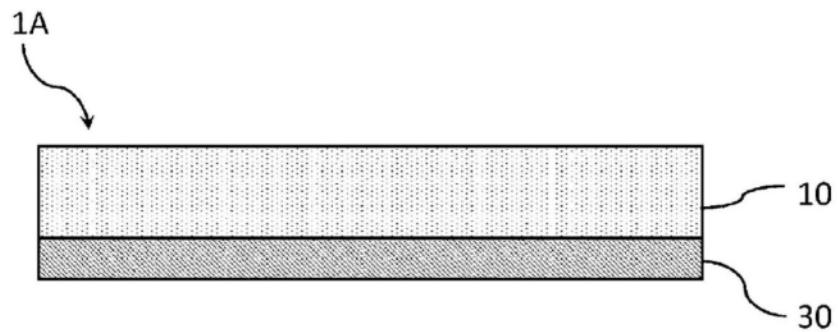


图1

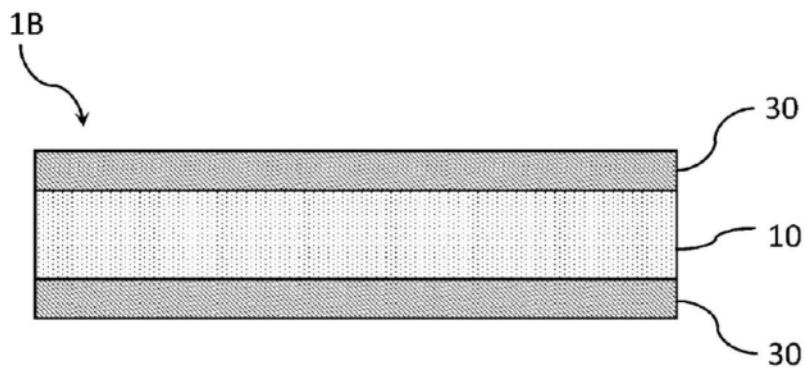


图2

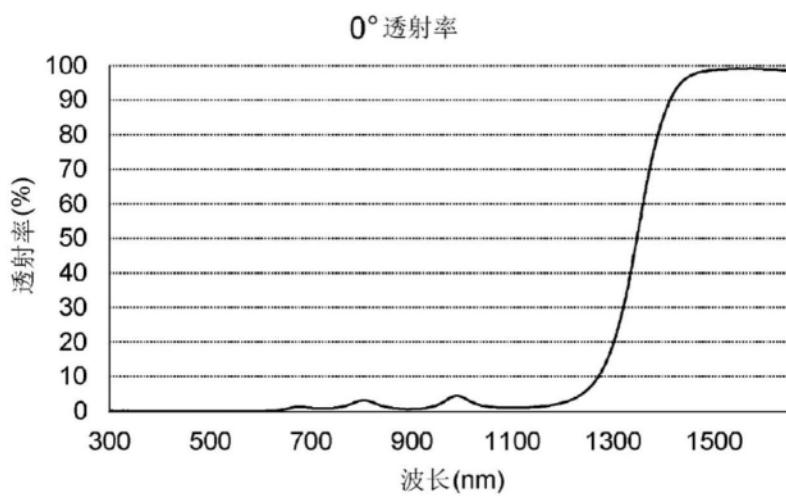


图3

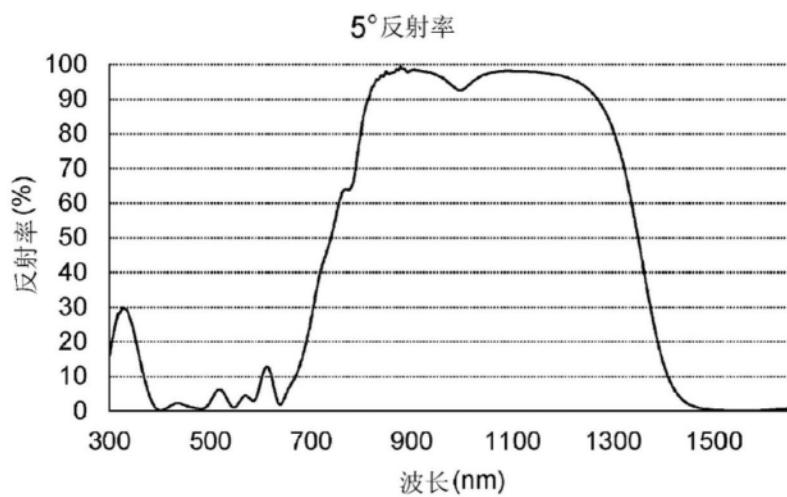


图4

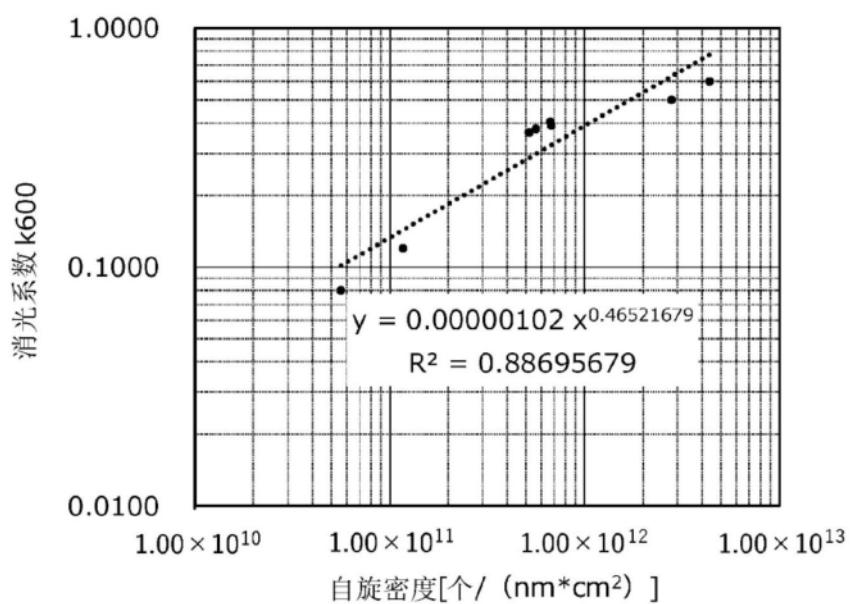


图5