

(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2014-5193

(P2014-5193A)

(43) 公開日 平成26年1月16日(2014.1.16)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C03C 15/00 (2006.01)	C03C 15/00	G 4G059
C03C 17/04 (2006.01)	C03C 17/04	B
C03C 19/00 (2006.01)	C03C 19/00	Z
G02B 1/02 (2006.01)	G02B 1/02	

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号 特願2013-97078 (P2013-97078)
 (22) 出願日 平成25年5月2日 (2013.5.2)
 (31) 優先権主張番号 特願2012-123566 (P2012-123566)
 (32) 優先日 平成24年5月30日 (2012.5.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(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 ▲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
 (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

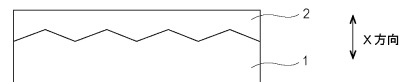
(54) 【発明の名称】 光学部材、撮像装置及び光学部材の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】リップルが抑制された、基材上に多孔質ガラス層を備えた光学部材、およびその光学部材を容易に製造する方法と該光学部材を透過する像を撮像する撮像素子と、を有することを特徴とする撮像装置を提供する。

【解決手段】基材1と、基材1の上に形成された多孔質ガラス層2と、を備えた光学部材であって、基材1の多孔質ガラス層2と接する界面に凹凸構造が形成され、凹凸構造の高さは100nm以上多孔質ガラス層2の厚さ以下である。前記凹凸構造の高さは250nm~1000nmであり、凹凸構造の幅は100nm~2000nmである。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材と、前記基材の上に形成された多孔質ガラス層と、を備えた光学部材であって、前記基材の前記多孔質ガラス層と接する界面に凹凸構造が形成されており、前記凹凸構造の高さは、100nm以上前記多孔質ガラス層の厚さ以下であることを特徴とする光学部材。

【請求項 2】

前記凹凸構造の高さは、250nm以上1000nm以下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】

前記凹凸構造の幅は、100nm以上2000nm以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の光学部材。

10

【請求項 4】

前記多孔質ガラス層は、3次元的に孔が絡み合った多孔構造を有することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の光学部材。

【請求項 5】

前記凹凸構造は微粒子によって形成されていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項に記載の光学部材。

【請求項 6】

前記微粒子の粒径は、100nm以上300nm以下であることを特徴とする請求項 5 に記載の光学部材。

20

【請求項 7】

請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 項に記載の光学部材と、前記光学部材を透過する像を撮像する撮像素子と、を有することを特徴とする撮像装置。

【請求項 8】

前記光学部材は、前記撮像素子側から順に、前記基材、前記多孔質ガラス層の順になるように配置されていることを特徴とする請求項 7 に記載の撮像装置。

【請求項 9】

基材と、前記基材の上に形成された多孔質ガラス層と、を備えた光学部材の製造方法であって、

30

凹凸構造を有する基材を得る工程と、

前記基材の前記凹凸構造の面に、多孔質ガラス層を形成する工程と、を有し、

前記凹凸構造は、前記凹凸構造の高さが100nm以上前記多孔質ガラス層の厚さ以下であることを特徴とする光学部材の製造方法。

【請求項 10】

前記凹凸構造の高さが、250nm以上1000nm以下であることを特徴とする請求項 9 に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 11】

前記凹凸構造の幅が100nm以上2000nm以下であることを特徴とする請求項 9 又は 10 に記載の光学部材の製造方法。

40

【請求項 12】

前記凹凸構造を有する基材を得る工程は、基材の上に凹凸構造を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 9 乃至 11 のいずれか 1 項に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 13】

前記凹凸構造を形成する工程は、前記基材の表面をウェットエッチング法でエッチングする工程を含むことを特徴とする請求項 12 に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 14】

前記凹凸構造を形成する工程は、前記基材の表面を研磨して前記凹凸構造を形成する工程を含むことを特徴とする請求項 12 に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 15】

50

前記凹凸構造を形成する工程は、前記基材の上に微粒子を配置する工程であることを特徴とする請求項 1 2 に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 1 6】

前記微粒子の粒径は、100nm以上300nm以下であることを特徴とする請求項 1 5 に記載の光学部材の製造方法。

【請求項 1 7】

前記多孔質ガラス層を形成する工程は、
前記凹凸構造の上に、複数のガラス粉体を含むガラス粉体層を形成する工程と、
前記ガラス粉体層の複数のガラス粉体どうしを融着させて相分離性の母体ガラス層を形成する工程と、

10

前記母体ガラス層を相分離して相分離ガラス層を形成する工程と、
前記相分離ガラス層をエッチングして前記多孔質ガラス層を形成する工程と、を有することを特徴とする請求項 9 乃至 1 6 のいずれか 1 項に記載の光学部材の製造方法。

【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層を備える光学部材、あるいはその光学部材を備える撮像装置、また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、光学部材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部材としての利用範囲が広い。

20

【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。このホウケイ酸塩ガラスを一定温度で熱処理して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せ（以下、相分離処理という）、酸溶液によって非酸化ケイ素リッチ相を溶出させて（以下、エッチング処理という）、多孔質ガラスを製造する。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。

30

【0004】

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、空孔率の制御を行い、表面から内部に向か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層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層を形成している。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献 1】特開平 0 1 - 0 8 3 5 8 3 号公報

【非特許文献】

【0007】

【非特許文献 1】J . O p t . S o c . A m . , V o l . 6 6 , N o . 6 , 1 9 7 6

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【0008】

特許文献1のように基材上に多孔質ガラス層を数 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。

【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層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】

【0011】

本発明の光学部材は、基材と、前記基材の上に形成された多孔質ガラス層と、を備えた光学部材であって、前記基材の前記多孔質ガラス層と接する界面に凹凸構造が形成されており、前記凹凸構造の高さは、100nm以上前記多孔質ガラス層の厚さ以下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、基材と、前記基材の上に形成された多孔質ガラス層と、を備えた光学部材の製造方法であって、凹凸構造を有する基材を準備する工程と、前記基材の前記凹凸構造の面に、多孔質ガラス層を形成する工程と、を有し、前記凹凸構造は、前記凹凸構造の高さが100nm以上前記多孔質ガラス層の厚さ以下であ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層を備えた光学部材、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】

【0014】

【図1】本発明の光学部材の一例を示す断面模式図

【図2】リップルを説明する図

【図3】空孔率を説明する図

【図4】平均孔径および平均骨格径を説明する図

【図5】本発明の撮像装置を示す概略図

【図6】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7】本発明の光学部材に設けられた凹凸構造の例を示す平面模式図

【図8】実施例1で作製した光学部材の断面SEM像

【図9】比較例1で作製した光学部材の断面SEM像

【図10】実施例1乃至9の反射率の波長依存性を示す図

【図11】比較例1乃至3の反射率の波長依存性を示す図

【図12】凹凸構造と、実施例、比較例との関係を示す図

【図13】スピノーダル型の相分離由来の多孔質構造の一例を示す図

【図14】バイノーダル型の相分離由来の多孔質構造の一例を示す図

【図15】基材上に凹凸構造を形成する工程の一例を説明するための断面模式図

【図16】実施例10で作製した光学部材の断面SEM像

【図17】実施例10乃至16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】

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。本明細書で特に図示ま

10

20

30

40

50

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】

なお、本発明での「相分離」を、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）に分離することを意味する。そして、相分離させたガラスをエッチング処理して、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構造を形成する。

【0017】

相分離には、スピノーダル型とバイノーダル型がある。相分離を利用した多孔質ガラス構造としてはスピノーダル型の相分離由来の多孔構造と、バイノーダル型の相分離由来の多孔構造が存在する。スピノーダル型の相分離由来の多孔構造とバイノーダル型の相分離由来の多孔構造は、走査型電子顕微鏡（SEM）による形態観察結果より判断され区別される。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5.0kVにて15万倍の倍率で多孔質ガラス層の断面観察を行う。

【0018】

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多孔構造は、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。すなわち、走査電子顕微鏡を用いて加速電圧5.0kVにて15万倍の倍率の視野で観察された多孔構造の孔が、図13に示すように、貫通孔である場合、スピノーダル型の相分離由来の多孔構造とする。

【0019】

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。すなわち、走査電子顕微鏡を用いて加速電圧5.0kVにて15万倍の倍率の視野で観察された多孔構造の孔が、図14で示したような独立孔である場合、バイノーダル型の相分離由来の多孔構造とする。

【0020】

バイノーダル型の相分離由来の多孔構造の孔の断面形状は、略円形をしている。一方、スピノーダル型の相分離由来の多孔構造の孔の断面形状は、円形とは異なり、分枝状の形状を有している。このため、スピノーダル型の相分離由来の多孔構造において、その骨格の断面形状も分枝状の形状を有している。なお、これらの断面形状は、走査電子顕微鏡を用いて加速電圧5.0kVにて15万倍の倍率の視野で観察した場合のものである。なお、ガラス体の組成や相分離時の温度を制御することで、それぞれの相分離による多孔構造は制御が可能である。

【0021】

本発明では、スピノーダル型の相分離を利用している。スピノーダル型の相分離由来の多孔構造は、表面から内部にまで連結した3次元網目状の貫通連続孔を有し、熱処理条件を変えることで任意に空孔率を制御することが可能である。この多孔構造では、3次的に複雑に曲がりながら繋がりあう骨格を有しているため、空孔率を高くしても高い強度を有することができる。したがって、高い空孔率を維持しながらも優れた表面強度を有することができるため、優れた反射防止性能を持ちながら、かつ表面に触れても傷がつきにくい強度をもつ光学部材を提供することが可能となる。

【0022】

<光学部材>

本発明の光学部材は、図1で示すように、基材1の上に、3次的に孔が絡み合うスピノーダル型の相分離由来の多孔構造を有する多孔質ガラス層2を備える構成である。多孔質ガラス層2は基材1よりも屈折率が小さい膜であるので、多孔質ガラス層2と空気との

10

20

30

40

50

界面（多孔質ガラス層 2 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。

【0023】

しかし、基材の上に多孔質ガラス層を備える光学部材では、多孔質ガラス層の表面での反射光と基材と多孔質ガラス層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、多孔質ガラス層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。

【0024】

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成した場合に、正弦波のように強弱をほぼ周期的に繰り返す形で表され、図 2 に示されている。図 2 は、石英ガラス基材上に多孔質ガラス層が $1\ \mu\text{m}$ の厚さで形成された構造体の反射率である。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。

10

【0025】

そこで、本発明の光学部材は、基材 1 と多孔質ガラス層 2 との界面付近で、多孔質ガラス層 2 の厚さ方向（図 1 の X 方向）において、基材 1 から多孔質ガラス層 2 に向かって実質的な空孔率が増加する構成を採っている。より具体的には、この基材 1 の多孔質ガラス層 2 側の界面において凹凸構造を有する構成を採っている。この凹凸構造の凹部の部分にも多孔質ガラス層 2 が形成されるために、X 方向で基材 1 から多孔質ガラス層 2 に向かって孔の数、体積が増加するため、実質的な空孔率が増加する構成となる。この構成により、基材 1 と多孔質ガラス層 2 との界面での急峻な屈折率の変化が抑えられ、この界面での反射が抑えられる。この結果、多孔質ガラス層 2 の表面での反射光と基材 1 と多孔質ガラス層 2 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。

20

【0026】

本発明の凹凸構造は、リップル抑制に効果のために凹凸構造の高さが $100\ \text{nm}$ 以上の構造のことをいう。また、本発明の凹凸構造は、凸部の幅が基材 1 側から基材 1 から離れるにつれて小さくなる構造である。凹凸構造の高さとは、多孔質ガラス層 2 の厚さ方向における、隣り合う凸部の頂点と凹部の頂点との間の距離である。凹凸構造の高さが $100\ \text{nm}$ よりも小さいと、基材 1 と多孔質ガラス層 2 との界面付近での屈折率の変化を緩和する効果が小さくなり、多孔質ガラス層 2 と基材 1 との界面での反射抑制効果が低減する。また、凹凸構造の高さは、より好ましくは $250\ \text{nm}$ 以上である。一方、凹凸構造の高さの上限は、その上に形成される多孔質ガラス層 2 の厚さ以下である。また、凹凸構造の高さが多孔質ガラス層 2 の厚さより大きい場合、基材 1 が表面に露出されるため、多孔質ガラス層 2 を設けたことによる、多孔質ガラス層 2 の表面での反射抑制効果が低減する。

30

【0027】

なお、多孔質ガラス層 2 の厚さは、以下のように測定する。まず、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 $5.0\ \text{kV}$ にて、SEM の像（電子顕微鏡写真）を撮影する。撮影した画像から基材 1 上の多孔質ガラス層 2 の表面から凹凸構造の凹部の頂点までの距離を 2 点以上計測し、その平均値を用いる。

【0028】

多孔質ガラス層 2 の厚さは特に制限はしないが、好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であり、より好ましくは $1\ \mu\text{m}$ 以上 $10\ \mu\text{m}$ 以下である。 $1\ \mu\text{m}$ より小さいと、高い空孔率（低屈折率）の効果が得られにくく、 $20\ \mu\text{m}$ よりも大きいと、散乱の影響が大きくなり光学部材として利用しにくくなる。

40

【0029】

また、凹凸構造の幅は、隣り合う 2 つの凸部の頂点間の距離を少なくとも 2 点以上測定した最小値とする。この凹凸構造の幅は、リップル抑制の効果があれば特に限定されないが、 $100\ \text{nm}$ 以上 $2000\ \text{nm}$ 以下であることが好ましい。凹凸構造の幅が $100\ \text{nm}$ より小さくなると後述する製造方法において、凹部にガラス粉体が入りにくくなり、空隙ができやすくなり、散乱が大きくなる。また、凹凸構造の幅が $2000\ \text{nm}$ ($2\ \mu\text{m}$) を

50

超えると光の散乱の影響が顕著になり、透過率が悪くなる。

【0030】

多孔質ガラス層2の空孔率は20%以上70%以下であることが好ましく、より好ましくは20%以上60%以下である。空孔率が20%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。なお、多孔質ガラス層2の空孔率が20%以上70%以下であることは、屈折率が1.10以上1.40以下に対応する。

【0031】

空孔率の測定には下記の測定方法を用いることができる。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5.0kV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層2の表面観察を行う。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3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3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。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。

10

【0032】

多孔質ガラス層2の孔径は、好ましくは1nm以上100nm以下であり、より好ましくは5nm以上50nm以下であり、さらに好ましくは5nm以上20nm以下である。孔径が1nm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、孔径が100nm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。さらに、孔径が20nm以下であると、光の散乱が著しく抑制されるので好ましい。また、孔径は、多孔質ガラス層2の厚さよりも小さいことが好ましい。

20

【0033】

本発明における孔径とは、多孔質体の任意の断面のうち5 μ m \times 5 μ mの領域内にある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4(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

【0034】

多孔質ガラス層2の骨格径は、1nm以上100nm以下が好ましく、さらには5nm以上50nm以下がより好ましく、さらに好ましくは5nm以上20nm以下である。骨格径が100nm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、骨格径が1nmよりも小さいと多孔質ガラス層2の強度が小さくなる傾向にある。さらに、骨格径が20nm以下であると、光の散乱が抑制されるので好ましい。

【0035】

なお、本発明における骨格径とは、多孔質体の任意の断面のうち5 μ m \times 5 μ mの領域内にある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4(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

【0036】

なお、光の散乱は、光学部材の厚さなどの影響を複合的に受けるため、孔径と骨格径だけで一義的に定まるものではない点に留意する。

【0037】

また、多孔質ガラス層2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。

【0038】

50

多孔質ガラス層 2 は、さらに、多孔質ガラス層 2 の上に一層、あるいは複数層の多孔質ガラス層を積層する構成でもよい。ただし、多孔質ガラス層 2 全体としては、基材 1 側から多孔質ガラス層の表面に向かって、空孔率が大きくなる構成であるとより低反射率の効果が得られるため好ましい。

【0039】

また、本発明の光学部材は、多孔質ガラス層 2 よりも屈折率の小さい非多孔質膜が多孔質ガラス層 2 の表面に設けられてもよい。

【0040】

基材 1 としては、目的に応じて任意の材料の基材を使用することができる。基材 1 の材料としては、例えば石英ガラス、水晶が透明性、耐熱性、強度の観点から好ましい。また、

10

【0041】

基材 1 は透明であることが好ましい。基材 1 の透過率は可視光領域 (450 nm 以上 750 nm 以下の波長領域) で 50% 以上であることが好ましく、さらに好ましくは 60% 以上がよい。透過率が 50% よりも小さい場合は光学部材として使用する際に問題が発生する場合がある。

【0042】

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、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が挙げられる。

20

【0043】

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 5 は、本発明の光学部材を用いたカメラ (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 314 と、を有している。なお、光学部材 314 は図 1 で示したように基材 1 と、多孔質ガラス層 2 とを備えている。

30

【0044】

また、光学部材 314 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 314 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 314 の基材 1 がローパスフィルタであってもよい。

【0045】

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。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。

40

【0046】

本発明の光学部材 314 の表面は多孔構造を有しているので、ゴミ付着抑制などの防塵性能に優れている。よって、光学部材 314 が光学フィルタの撮像素子 311 とは反対側に位置するように配置されている。そして、多孔質ガラス層 2 が基材 1 よりも撮像素子 311 から遠くなるように光学部材 314 が配置されている。言い換えれば、撮像素子 311 側から基材 1、多孔質ガラス層 2 の順に位置するように光学部材 314 が配置されるのが好ましい。また、光学部材 314 と撮像素子 311 とが、光学部材 314 を透過した像

50

を撮像素子 3 1 1 が撮像できるように互いに配置されている。

【 0 0 4 7 】

また、本発明の撮像装置 3 0 0 は、振動等を与えて異物を除去するための異物除去装置（不図示）を設けてもよい。異物除去装置は、振動部材、圧電素子などを有する構成である。

【 0 0 4 8 】

異物除去装置は、撮像素子 3 1 1 と、光学部材 3 1 4 との間であればどの位置に配置されていてもよい。例えば、光学部材 3 1 4 に振動部材が接触するように設けられていてもよいし、ローパスフィルタ 3 1 3 に振動部材が接触するように設けられていてもよいし、赤外線カットフィルタ 3 1 2 に振動部材が接触するように設けられていてもよい。特に、光学部材 3 1 4 に接触して設けられる場合には、本発明の光学部材 3 1 4 は、塵、埃、汚れ等の異物が付着しづらいので、より効率的に異物を除去することができる。

【 0 0 4 9 】

なお、異物除去装置の振動部材が光学部材 3 1 4 やローパスフィルタ 3 1 3、赤外線カットフィルタ 3 1 2 などの光学フィルタと一体形成されていてもよい。また、振動部材が光学部材 3 1 4 で構成されていてもよいし、ローパスフィルタ 3 1 3、赤外線カットフィルタ 3 1 2 などの機能を有していてもよい。

【 0 0 5 0 】

< 光学部材の製造方法 >

本発明の光学部材の製造方法は、凹凸構造を有する基材の上に複数のガラス粉体を含むガラス粉体層を形成し、ガラス粉体層のガラス粉体どうしを融着させて母体ガラス層を形成する。その後、母体ガラス層を相分離処理・エッチング処理することで、基材の上に多孔質ガラス層を形成している。なお、本発明では、以下では、凹凸構造を有する基材を得るために、基材の上に凹凸構造を形成する場合について述べるが、凹凸構造を有する基材を購入等で得て準備してもよい。

【 0 0 5 1 】

次に、本発明の光学部材の製造方法の各工程を図 6 を用いて詳細に述べる。

【 0 0 5 2 】

[基材の上に凹凸構造を形成する工程]

まず、図 6 (a) で示すように、基材 1 の上に凹凸構造を形成する。

【 0 0 5 3 】

また、基材 1 としては、目的に応じて任意の材料の基材を使用することができる。基材 1 の材料としては、石英、水晶等が挙げられる。また、基材 1 がローパスフィルタやレンズの材料であってもよい。また、基材 1 は、酸化ケイ素を含み、相分離性でないものが好ましい。基材 1 の形状は、多孔質ガラス層 2 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 1 の形状は曲率を有しているものでもよい。

【 0 0 5 4 】

基材 1 の上に凹凸構造を形成する方法は、ブラスト研磨やバレル研磨などの機械研磨法、腐食液などを用いたウェットエッチング法が挙げられる。その他に凹凸構造を形成する方法は、反応性ガスエッチングや反応性イオンエッチング、反応性イオンビームエッチング、イオンビームエッチング、反応性レーザービームエッチングなどのドライエッチング法などが挙げられる。本発明の構造を達成可能な製造方法であればいずれの製造方法を単独、あるいは組み合わせて用いることができる。

【 0 0 5 5 】

ウェットエッチング法では、フロステック Q E C - F G 3 (フロステック社製) などの腐食液を基材 1 の凹凸構造を形成しようとする面全体に塗布し、所定の時間が経過した後十分に水で洗浄すること、凹凸構造が形成される。なお、腐食液に基材 1 の表面が晒される時間は、腐食液の反応性、濃度などにおいて調製する必要がある。

【 0 0 5 6 】

また、機械研磨法では、例えば、レジノイドを用いて、重さを加えながらレジノイドを

回転させ、基材1の表面を研磨する方法が挙げられる。荷重、回転数、処理時間は、適宜設定すればよいが、0.3kg以上2.0kg以下の重さを加えて、30rpm以上80rpm以下の回転を与え、5分以上30分以下で処理することが望ましい。

【0057】

この他に、凹凸構造を形成する方法としては、基材1上に凸部となる構造物を蒸着法や塗布法で付着させる方法が挙げられる。

【0058】

凸部となる構造物としては、基材1上に配置された微粒子6が挙げられる。つまり、図15のように、基材1の上に凹凸構造を形成する工程としては、基材1の上に微粒子6を配置する工程が挙げられる。微粒子6としては、何ら限定するわけではないが、例えば、コロイダルシリカ、フッ化マグネシウム、ジルコニア、酸化アンチモン、酸化スズ、酸化インジウムが挙げられる。これらの中でも透明性、透光性の観点から、特にコロイダルシリカ、フッ化マグネシウムが好ましい。また、微粒子6の形状は、後の工程で多孔質ガラス層が形成できるものであれば、いかなる形状の微粒子6でも使用することが可能である。

10

【0059】

微粒子6の軟化温度は、後工程のスピンナーダル型の相分離処理の相分離温度以上であることが好ましく、さらに好ましくはその相分離温度に100を加算した温度以上であることが好ましい。微粒子6の軟化温度が、スピンナーダル型の相分離処理の加熱温度よりも低いと、相分離処理後に微粒子6が形状を残さず、凸部が形成されない可能性があるため好ましくない。なお、スピンナーダル型の相分離処理の相分離温度とは、スピンナーダル型の相分離由来のガラス層を形成する温度のうちで最大温度のことを指す。

20

【0060】

微粒子6の粒径は、100nm以上の高さを有する凸部が形成される範囲であればよく、具体的には、100nm以上300nm以下であればよい。粒径が100nmよりも小さい場合、リップル抑制の効果が低くなる。微粒子6の粒径が300nmよりも大きい場合、光の散乱が大きくなり光学部材が白濁する。この粒径領域の微粒子6であれば粒径が異なる複数種類の微粒子を混合させて凸部を形成してもよい。

【0061】

微粒子6どうしの間隔は、特に限定されないが、100nm以上500nm以下である。微粒子6どうしの間隔が100nmより小さい場合、後工程のガラス粉体層が微粒子6の間へ入り込まない部分が多くなり、微粒子6の間に空隙が生じるため、所望の屈折率傾斜が得られず、また空隙が散乱の要因となる。一方500nmより大きくなると平坦な部分が多くなり、所望の屈折率傾斜が得られなくなる。

30

【0062】

基材1上に微粒子6を配置する方法として、スピンコート法、ディップコート法、印刷法、真空蒸着法、スパッタリング法など微粒子6の分布形成が可能な方法が挙げられる。また、基材1の上に微粒子6を配置する工程において、微粒子6を凝集させずに分布させるために、溶媒成分だけでなく他成分と共に基材1の上へ形成させても良い。基材1へ共に分布させる他成分はリップル抑制に効果が得られるものであれば何ら限定されない。例えば、粒径がより小さな微粒子(補填微粒子)、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン、ポリスチレンなどの高分子化合物が好ましい。

40

【0063】

上述したように、凹凸構造の高さは、リップル抑制の効果のために100nm以上であり、より好ましくは250nm以上である。また、その上限は、多孔質ガラス層2の厚さ以下である。また、凹凸構造の製造を容易にする上で、凹凸構造の高さは1000nm以下が好ましい。つまり、凹凸構造の高さは、より好ましくは250nm以上1000nm以下である。また、凹凸構造の幅は、リップル抑制の効果があれば特に限定されないが、上述したように100nm以上2000nm以下であることが好ましい。

【0064】

50

図7は、基材1上に形成された凹凸構造の例を平面模式図で表している。図7(a)で示すように、凹凸構造の凸部が円錐状であってもよい。また、凹凸構造は、その凸部が基材1の表面に最密充填配置された構造であってもよい。また、図7(b)のように、凹凸構造は、円錐状の凸部が格子状に配置された構造であってもよい。他には、図7(c)のように、凹凸構造は周期的な構造ではなく、ランダムに配置された構造でもよい。図7(d)のように、凹凸構造の凸部は四角錐でもよく、凸部が格子状に配置された構造でもよい。また、この他に、凹凸構造の凸部は、三角錐、円錐台、四角錐台、三角錐台、円柱、四角柱、三角柱でもよい。

【0065】

ここで、凹凸構造の凸部が円柱、四角柱、三角柱の場合には、凹凸構造の高さが多孔質ガラス層2の厚さと同じであると、空孔率の傾斜構造が形成されないため、リップルの低減には至らない。そのため、このような構成においては、多孔質ガラス層2の厚さの半分以下とすることが多孔質ガラス層2の中で実質的な空孔率の勾配を付ける上で好ましい。

10

【0066】

つまり、本発明では、多孔質ガラス層2と基材1との界面付近での実質的な空孔率の変化が形成された構成となるように凹凸構造の形状と凹凸構造の高さが調整されている。

【0067】

[ガラス粉体層を形成する工程]

次に、図6(b)で示すように、基材1の凹凸構造が形成された面にガラス粉体を含むガラス粉体層3を形成する。

20

【0068】

本発明では、基材1上のスピノーダル型の相分離由来の多孔構造を有する多孔質ガラス層2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1上に塗布し、溶融して膜形成を行う方法が好ましい。

【0069】

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0.40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。

30

【0070】

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以上1500以下の範囲で加熱溶融すればよい。

40

【0071】

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。

50

【 0 0 7 2 】

ガラス粉体層3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、ペーストの調製が必須である。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。

【 0 0 7 3 】

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。

【 0 0 7 4 】

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、ポリビニルブチラール、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。

【 0 0 7 5 】

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。

【 0 0 7 6 】

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-ペンタン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重量%を超えると均一な膜が得難くなる傾向にある。

【 0 0 7 7 】

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。

【 0 0 7 8 】

基材1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層3を形成することができる。また、目的とする厚さ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。

【 0 0 7 9 】

[ガラス粉体を融着する工程]

続いて、図6(c)で示すように、ガラス粉体層3のガラス粉体どうしを加熱することにより融着させて、基材1上に相分離性の母体ガラス層4を形成する。

【 0 0 8 0 】

融着時の温度が高いほどガラスの粘度が低下し平坦な膜になりやすく、表面での散乱が少ない膜となる。しかし、融着時の温度がガラス粉体の結晶化温度以上であると、相分離性の母体ガラス層4が結晶化して、この結晶によって散乱が生じ、透過率の低下の原因になる。このため、本発明では、この融着工程を、ガラス転移温度以上結晶化温度以下で加熱して行うことで、結晶化させずにガラス粉体を融着させて母体ガラス層4を形成することができる。ガラス組成の違いや昇温レートにより異なるが、具体的には、500以上800以下の温度で加熱することが好ましい。加熱時間は、5分以上100時間以下の

10

20

30

40

50

保持が好ましい。

【0081】

また、形成された結晶を消失させるために、例えば、800 以上1300 以下の高温でガラス粉体を融着させる方法を探ってもよい。この場合には、昇温時に結晶が生じて、融着温度が高いため、結晶自体も溶融されるため、母体ガラス層4には結晶が残りにくくなる。加熱時間は、1分以上60分以下の保持が好ましい。

【0082】

なお、透過率が高い光学部材を得る観点から融着時の酸素濃度を20%よりも高くすることが好ましく、さらには酸素濃度が50%以上であることがさらに好ましい。

【0083】

融着時の加熱方法としては、電気炉、オープン、抵抗加熱、赤外線ランプ加熱などが挙げられる。特に赤外線ランプ加熱が好ましく、基材1の下にSiC、Siなどのセッターを設けることで基材1から加熱することが好ましい。

【0084】

[相分離ガラス層を形成する工程]

次に、図6(d)に示すように、基材1上に形成された相分離性の母体ガラス層4を加熱して相分離ガラス層5を形成する。ここでいう相分離ガラス層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層のことである。

【0085】

相分離の加熱処理は、500 以上700 以下の温度で、1時間以上100時間以下保持して行われる。この温度や時間は、得られる多孔質ガラス層2の孔径等に応じて適宜設定することができる。また、熱処理温度は一定温度である必要はなく、温度を連続的段階的に変化させてもよい。

【0086】

加熱方法は、ガラス粉体を融着する工程で挙げた方法を採用することができる。

【0087】

[多孔質ガラス層を形成する工程]

次に、図6(e)で示すように、基材1上に形成された相分離ガラス層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層2を基材1上に形成する。エッチング処理によって、相分離ガラス層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層2の骨格に、除去された部分が多孔質ガラス層2の孔になる。

【0088】

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。

【0089】

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)部分への負荷軽減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を行なうことができる。

【0090】

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0.1mol/L以上2.0mol/L以下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

10

20

30

40

50

ら 100 の範囲とし、処理時間は 1 時間以上 500 時間以下とすれば良い。

【0091】

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。

【0092】

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、15 以上 95 以下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。

10

【0093】

一般に、酸溶液やアルカリ溶液などで処理をした後に水処理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層 2 が得られる傾向にある。

【0094】

水処理工程における温度は、一般的には 15 以上 100 以下の範囲が好ましい。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 時間以上 50 時間以下とすれば良い。

【実施例】

【0095】

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。

20

【0096】

<ガラス粉体の作製例>

仕込み組成が、 SiO_2 64 重量%、 B_2O_3 27 重量%、 Na_2O 6 重量%、 Al_2O_3 3 重量%になるように、石英粉末、酸化ホウ素、酸化ナトリウム、及びアルミナの混合粉末を白金るつぼを用いて、1500、24 時間熔融した。その後、ガラスを 1300 に下げてから、グラファイトの型に流し込んだ。空気中で、約 20 分間放冷した後、500 の徐冷炉に 5 時間保持した後、24 時間かけて冷却させた。ガラス体を得た。得られた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 4.5 μm になるまで粉砕を行い、ガラス粉体を得た。

30

【0097】

<ガラスペーストの作製例>

上記ガラス粉体 60.0 質量部
 - ターピネオール 44.0 質量部
 エチルセルロース（登録商標 ETHOCCEL Std 200（ダウ・ケミカル社製））

2.0 質量部

【0098】

上記原材料を攪拌混合し、ガラスペーストを得た。ガラスペーストの粘度は 31300 mPa·s であった。

40

【0099】

（実施例 1）

基材は、石英基材（株式会社飯山特殊硝子社製、軟化点 1700、ヤング率 72 GPa）を、50 mm × 50 mm の大きさに切断した厚さ 1.1 mm のものを、鏡面研磨したものを使用した。

【0100】

まず、基材の表面にガラス用エッチングゾル溶液（腐食剤）であるフロステック QEC-FG3（フロステック社製）を塗布した。ゾル溶液を基材表面に接触させた状態で 30 分間、25 で放置し、その後、ゾル液を除去し、水で洗浄した。基材の表面に凹凸構造が形成された。

50

【0101】

続いて、上記ガラスペーストを基材の凹凸構造が形成された面の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-320TVを使用した。また、版は#500の30mm×30mmのベタ画像を使用した。

【0102】

次いで、100の乾燥炉に10分間静置し、溶剤分を乾燥させガラス粉体層を得た。成膜されたガラス粉体層の厚さは、SEMにて測定したところ10.00μmであった。

【0103】

このガラス粉体層を樹脂除去工程として5/minで350まで昇温し、3時間熱処理した。次に融着工程として昇温速度5/minで700まで昇温し、1時間熱処理し母体ガラス層を得た。

【0104】

その後、母体ガラス層を、相分離処理工程として降温速度10/minで600まで降温し、600、50時間で熱処理し、得られた膜の表面を研磨して相分離ガラス層を得た。

【0105】

相分離ガラス層を、80に加熱した1.0mol/Lの硝酸水溶液中に浸漬し、80にて24時間静置した。次いで、80に加熱した蒸留水中に浸漬し、24時間静置した。溶液からガラス体を取り出し、室温にて12時間乾燥してサンプル1を得た。

【0106】

図8は、サンプル1の断面SEM像の一部である。断面SEM像を解析したところ、多孔質ガラス層の空孔率は49%、孔径は45nm、骨格径は30nmであった。

【0107】

また、凹凸構造が形成されており、凹凸構造の高さは300nmであり、凹凸構造の間隔は900nmであった。また、多孔質ガラス層の厚みが4.0μmであった。

【0108】

(実施例2)

本実施例は、基材の表面に凹凸構造を形成する方法が実施例1とは異なる以外は実施例1と同様にしてサンプル2を得た。本実施例では、基材上の凹凸構造は研磨によって形成され、研磨にはレジノイドを用い、1.3kgの重りを加えて60rpmの回転しながら10分間処理した。

サンプル2の断面をSEMで観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認できた。凹凸構造の高さは850nmであり、凹凸構造の間隔は950nmであり、多孔質ガラス層の厚みが5.0μmであった。

また、多孔質ガラス層の空孔率は49%、孔径は45nm、骨格径は30nmであった。

【0109】

(実施例3)

本実施例は、ゾル溶液を基材表面に接触させる時間を60分とした点が実施例1と異なる。それ以外は、実施例1と同様にしてサンプル3を得た。

サンプル3の断面をSEMで観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認できた。凹凸構造の高さは500nmであり、凹凸構造の間隔は700nmであり、多孔質ガラス層の厚みが3.0μmであった。

また、多孔質ガラス層の空孔率は49%、孔径は44nm、骨格径は31nmであった。

【0110】

(実施例4)

本実施例は、ゾル溶液を基材表面に接触させる時間を10分とした点が実施例1と異なる。それ以外は、実施例1と同様にしてサンプル4を得た。

サンプル4の断面をSEMで観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認で

10

20

30

40

50

きた。凹凸構造の高さは250nmであり、凹凸構造の間隔は250nmであり、多孔質ガラス層の厚みが3.5μmであった。

また、多孔質ガラス層の空孔率は48%、孔径は44nm、骨格径は30nmであった。

【0111】

(実施例5)

本実施例は、ゾル溶液を基材表面に接触させる時間を5分とした点が実施例1と異なる。それ以外は、実施例1と同様にしてサンプル5を得た。

サンプル5の断面をSEMで観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認できた。凹凸構造の高さは100nmであり、凹凸構造の間隔は150nmであり、多孔質ガラス層の厚みが3.0μmであった。

10

また、多孔質ガラス層の空孔率は50%、孔径は45nm、骨格径は30nmであった。

【0112】

(実施例6)

本実施例は、実施例2とは1.3kgの重りを加えて60rpmの回転しながら15分間処理した点が異なる。それ以外は、実施例2と同様にしてサンプル6を得た。

サンプル6の断面をSEMで観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認できた。凹凸構造の高さは150nmであり、凹凸構造の間隔は2000nmであり、多孔質ガラス層の厚みが5.0μmであった。

20

また、多孔質ガラス層の空孔率は51%、孔径は46nm、骨格径は30nmであった。

【0113】

(実施例7)

本実施例は、実施例2とは0.7kgの重りを加えて60rpmの回転しながら15分間処理した点が異なる。それ以外は、実施例2と同様にしてサンプル7を得た。

サンプル7の断面をSEMで観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認できた。凹凸構造の高さは950nmであり、凹凸構造の間隔は1500nmであり、多孔質ガラス層の厚みが5.0μmであった。

30

また、多孔質ガラス層の空孔率は49%、孔径は44nm、骨格径は28nmであった。

【0114】

(実施例8)

本実施例は、実施例2とは0.8kgの重りを加えて40rpmの回転しながら15分間処理した点が異なる。それ以外は、実施例2と同様にしてサンプル8を得た。

サンプル8の断面をSEMで観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認できた。凹凸構造の高さは800nmであり、凹凸構造の間隔は2500nmであり、多孔質ガラス層の厚みが5.0μmであった。

また、多孔質ガラス層の空孔率は47%、孔径は43nm、骨格径は28nmであった。

40

【0115】

(実施例9)

本実施例は、ゾル溶液を基材表面に接触させる時間を60分とし、放置した温度を80とした点が実施例1と異なる。それ以外は、実施例1と同様にしてサンプル9を得た。サンプル9の断面をSEMで観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認できた。凹凸構造の高さは2000nmであり、凹凸構造の間隔は2200nmであり、多孔質ガラス層の厚みが3.0μmであった。

また、多孔質ガラス層の空孔率は48%、孔径は45nm、骨格径は29nmであった。

【0116】

50

(比較例 1)

本比較例は、基材の表面にゾル溶液による表面処理を行わなかった点以外は、実施例 1 と同様にしてサンプル 10 を得た。

図 9 は、サンプル 10 の断面 SEM 像である。図 9 で示すように、多孔質ガラス層が形成されていることが観察されたが、基材上に凹凸構造は形成されていなかった。サンプル 5 の断面像を SEM で観察したところ、厚さが 2.0 μm で均一な多孔質ガラス層が形成されていた。

また、多孔質ガラス層の空孔率は 48%、孔径は 46 nm、骨格径は 30 nm であった。

【0117】

10

(比較例 2)

本比較例は、ゾル溶液を基材表面に接触させる時間を 5 分とし、放置した温度を 0 とした点が実施例 1 と異なる。それ以外は、実施例 1 と同様にしてサンプル 11 を得た。

サンプル 11 の断面を SEM で観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認できた。凹凸構造の高さは 80 nm であり、凹凸構造の間隔は 30 nm であり、多孔質ガラス層の厚みが 2.5 μm であった。

また、多孔質ガラス層の空孔率は 48%、孔径は 46 nm、骨格径は 31 nm であった。

【0118】

20

(比較例 3)

本比較例は、実施例 2 とは 0.3 kg の重りを加えて 40 rpm の回転しながら 10 分間処理した点が異なる。それ以外は、実施例 2 と同様にしてサンプル 12 を得た。

サンプル 12 の断面を SEM で観察したところ、凹凸構造が形成されていることが確認できた。凹凸構造の高さは 800 nm であり、凹凸構造の間隔は 2500 nm であり、多孔質ガラス層の厚みが 5.0 μm であった。

また、多孔質ガラス層の空孔率は 48%、孔径は 45 nm、骨格径は 31 nm であった。

【0119】

<表面反射率の測定方法>

レンズ反射率測定機 (USPM-RU、オリンパス株式会社製) を用いて、波長領域 400 乃至 750 nm の範囲で 1 nm ごとに実施例 1 乃至 9、比較例 1 乃至 3 の各サンプルの表面反射率を測定した。

30

【0120】

実施例 1 乃至 9 の表面反射率の結果を図 10 に、比較例 1 乃至 3 の表面反射率を図 11 に示す。なお、基材に使用した石英ガラスの反射率が波長領域 400 乃至 750 nm の範囲にわたって約 3.3% であった。

【0121】

比較例 1 乃至 3 の各サンプルでは、上記の波長領域で表面反射率の最大値と最小値の差が 1.0 より大きいため、反射率の波長依存性が大きいことが分かる。これに対して、実施例 1 乃至 9 の各サンプルでは、上記の波長領域で表面反射率の最大値と最小値の差が 1.0 以下となり、反射率の波長依存性が小さい。

40

【0122】

比較例 1 では、基材と多孔質ガラス層との界面に凹凸構造が形成されていないため、基材と多孔質ガラス層との界面での反射が大きく、リップルが発生していると考えられる。

【0123】

また、比較例 2、3 では、凹凸構造を有する構成ではあるが、凹凸構造の高さが 100 nm より小さいために、基材と多孔質ガラス層との界面付近において、多孔質ガラス層の厚さ方向の実質的な空孔率の変化が急峻なために、リップルが抑制されなかったと考える。

【0124】

50

さらに、比較例 2 では、凹凸構造の幅が 100 nm より小さいために、ガラス粉体が凹凸構造の凹部にまで浸入されなかったと考える。そのため、多孔質ガラス層と基材との間に空隙ができ、空隙と基材との界面、多孔質ガラス層と空隙との界面での反射が大きくなり、上記波長領域で反射率が比較例 1 よりも大きくなったと考える。

【0125】

実施例 1 乃至 9 では、凹凸構造の高さが 100 nm 以上であるため、基材と多孔質ガラス層との界面付近において、多孔質ガラス層の厚さ方向の実質的な空孔率の変化が緩やかであるために、リップルが抑制されたと考える。

【0126】

<ヘイズ値の評価>

ヘイズメーター（NDH2000、日本電色工業株式会社製）を用いて、実施例 1 乃至 9、比較例 1 乃至 3 のヘイズ値を測定し、下記の表 1、表 2 にまとめた。

【0127】

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
ヘイズ値 (%)	16.01	16.44	14.79	15.32	14.97	19.85	19.47	22.74	32.05

【0128】

【表 2】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3
ヘイズ値 (%)	13.42	14.97	18.88

【0129】

また実施例 8、9 のサンプルでは、凹凸構造の幅が 2000 nm (2 μm) を超えるため、凹凸構造による散乱が大きくなっている。

【0130】

なお、横軸を凹凸構造の幅、縦軸を凹凸構造の高さとして、実施例の各サンプルと比較例の各サンプルをプロットしたものを図 12 で示す。図 12 の破線は、凹凸構造の高さが 100 nm の線である。

【0131】

(実施例 10 乃至 16)

基材は、実施例 1 と同じものを使用した。

【0132】

まず、イソプロピルアルコールを溶媒として、コロイダルシリカを含む溶液を作成し、スピンコート法により、5000 rpm、30 秒の成膜工程により基材上へ溶液を塗布し、基材上にコロイダルシリカを分布し配置させた。この際に各実施例で用いたコロイダルシリカの粒径は、表 3 に示されている。また、実施例 10 乃至 12、15、16 では、微粒子を凝集させずに分布させるために補填微粒子もしくはポリビニルピロリドンを添加させた。添加させた物とその物と主微粒子に対する重量比の値も、表 3 に記載した。

【0133】

続いて、実施例 1 と同様に、ガラス粉体層を形成した。成膜されたガラス粉体層の厚さを SEM にて測定したところ 4.00 μm であった。その後、実施例 1 と同様にして、多

10

20

30

40

50

孔質ガラス層を有するサンプル 10 乃至 16 を得た。

【0134】

SEM 観察したところ、サンプル 10 乃至 16 では、基材上に多孔質ガラス層が形成され、基材と多孔質ガラス層との界面には、高さが 100 nm 以上の凹凸構造が形成されていた。サンプル 10 乃至 16 において微粒子同士の間隔は界面近傍の SEM 写真からコロイダル粒子同士間隔を 40 点抽出し、最小・最大値を計測した。表 3 に記載した。

【0135】

【表 3】

	微粒子		添加物		
	粒径 (nm)	粒子間間隔 (nm)	種類	粒径 (nm)	主微粒子に対する添加物の重量比の値
実施例 10	100	150	コロイダルシリカ	20	0.5
実施例 11	120	250	コロイダルシリカ	40	0.5
実施例 12	200	300	コロイダルシリカ	30	2.0
実施例 13	100	400			
実施例 14	100	450			
実施例 15	100	150	ポリビニルピロリドン	-	4.0
実施例 16	120	200	ポリステレン	30	1.0

10

20

【0136】

図 16 は、サンプル 10 の断面 SEM 像の一部である。断面 SEM 像 F を解析したところ、多孔質ガラス層の空孔率は 52%、孔径は 41 nm、骨格径は 36 nm であった。

【0137】

レンズ反射率測定機 (USPM-RU、オリンパス株式会社製) を用いて、波長領域 400 乃至 750 nm の範囲で 1 nm ごとに実施例 10 乃至 16 の各サンプルの表面反射率を測定した。その結果を図 17 に示す。

【0138】

なお、基材に使用した石英ガラスの反射率は、上述したように波長領域 400 乃至 750 nm の範囲にわたって約 3.3% であった。

30

【0139】

実施例 10 乃至 16 の各サンプルでは、上記の波長領域で表面反射率の最大値と最小値の差が約 1.0 以下となり、反射率の波長依存性が小さい。

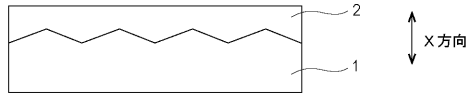
【符号の説明】

【0140】

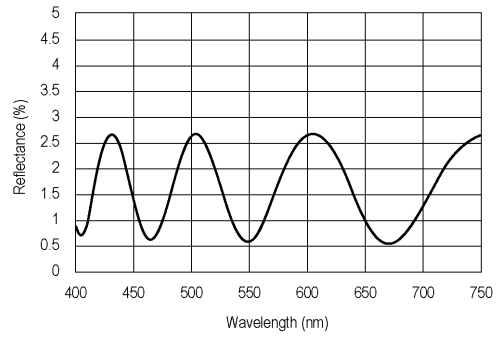
- 1 基材
- 2 多孔質ガラス層
- 3 ガラス粉体層
- 4 母体ガラス層
- 5 相分離ガラス層

40

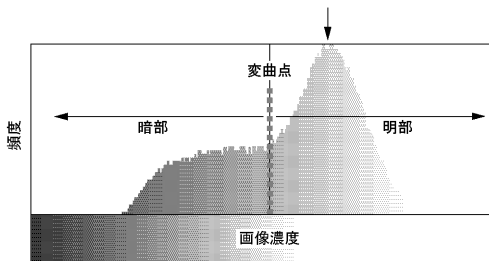
【 图 1 】



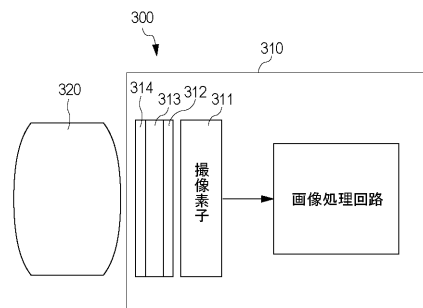
【 图 2 】



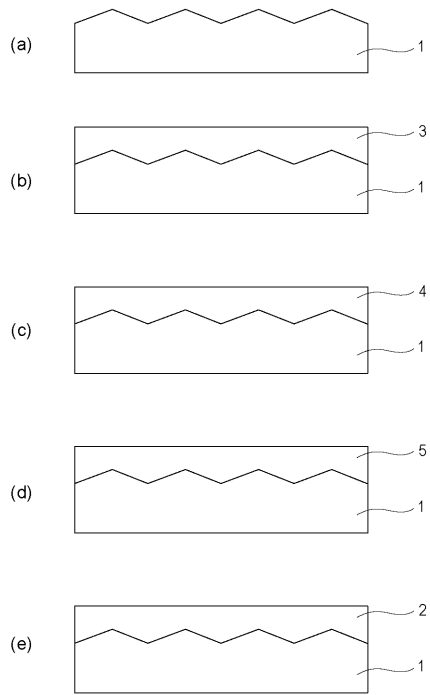
【 图 3 】



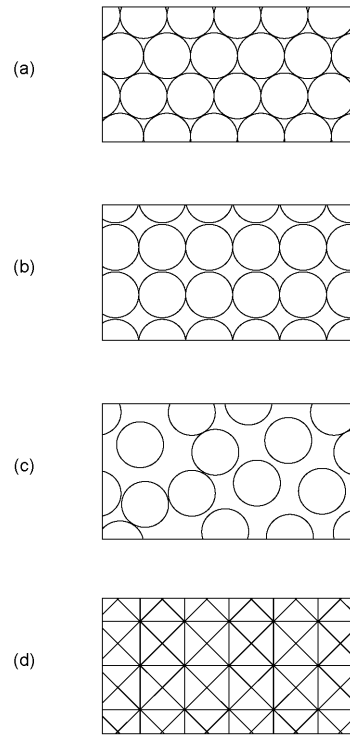
【 图 5 】



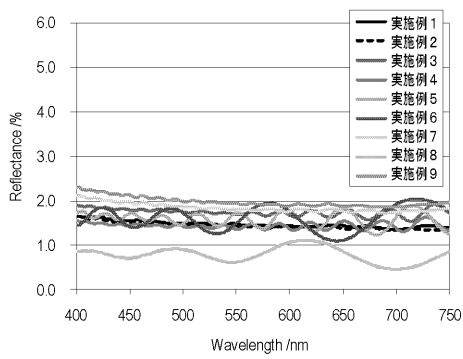
【 图 6 】



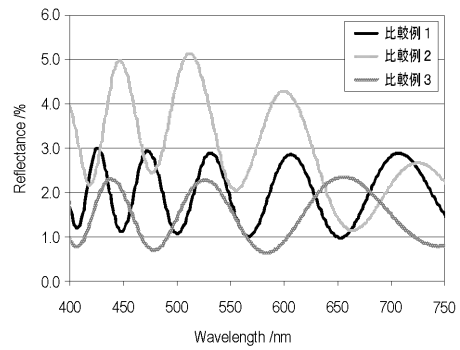
【 图 7 】



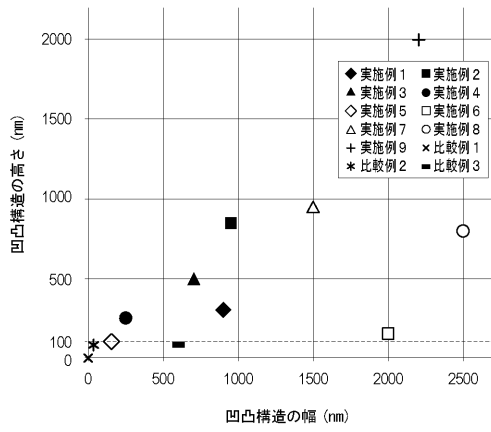
【 图 1 0 】



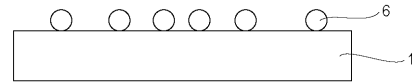
【 图 1 1 】



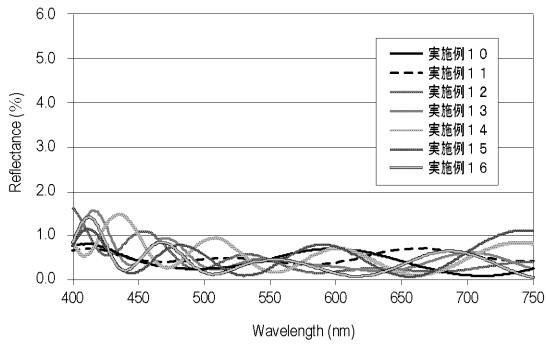
【 図 1 2 】



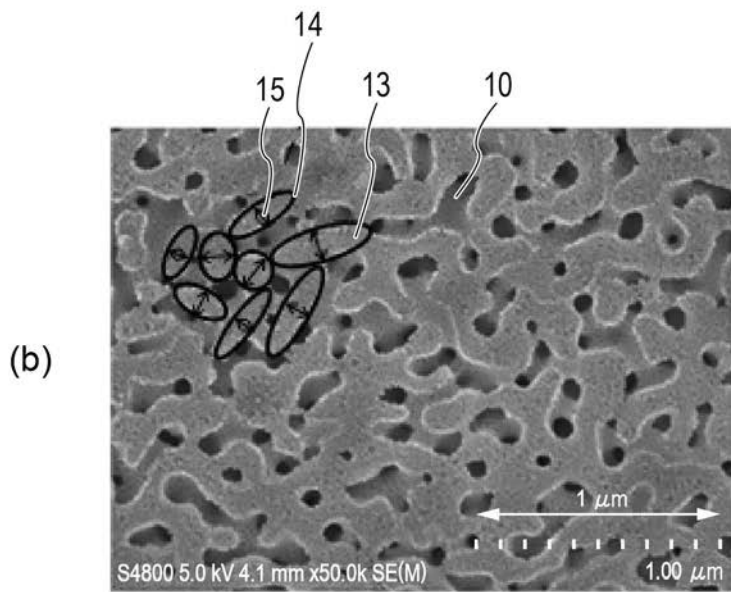
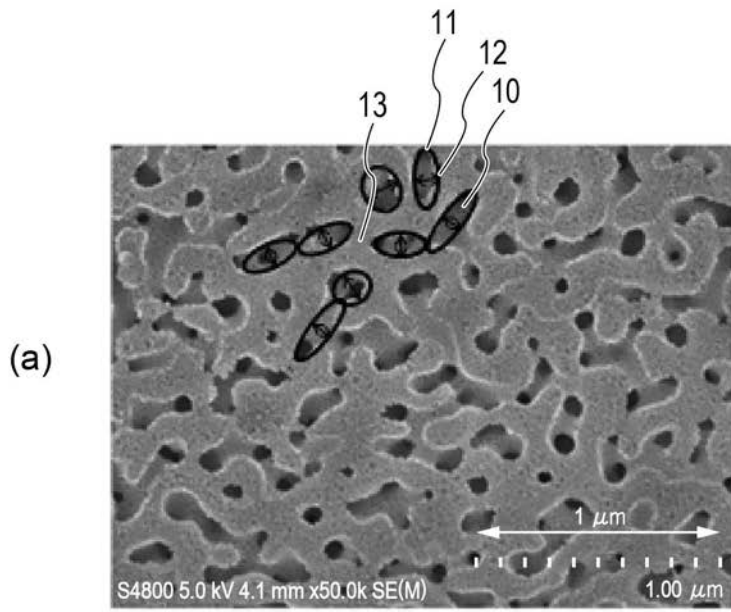
【 図 1 5 】



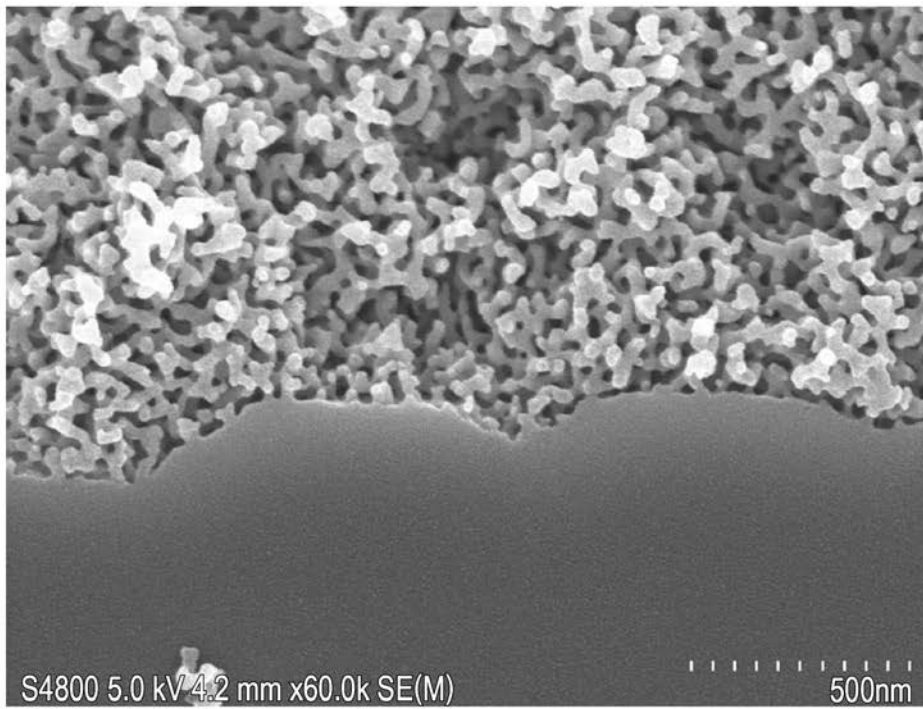
【 図 1 7 】



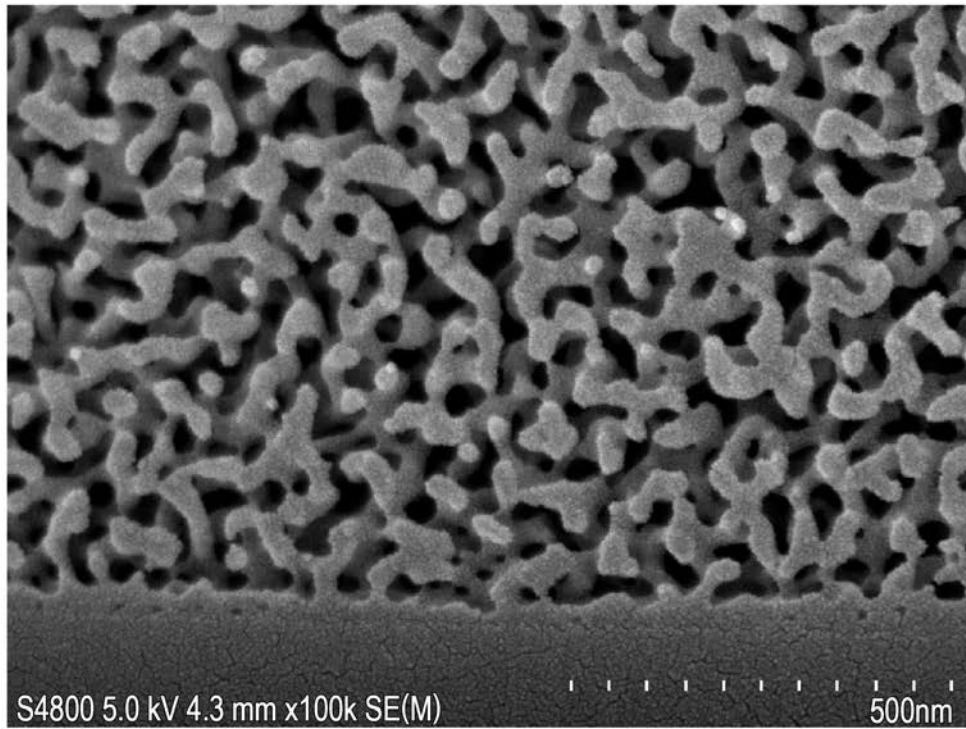
【 図 4 】



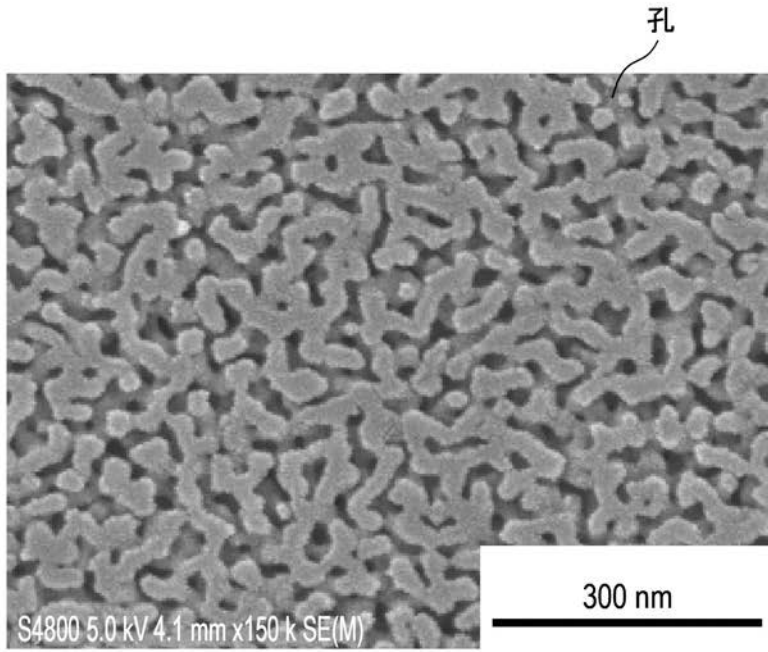
【 図 8 】



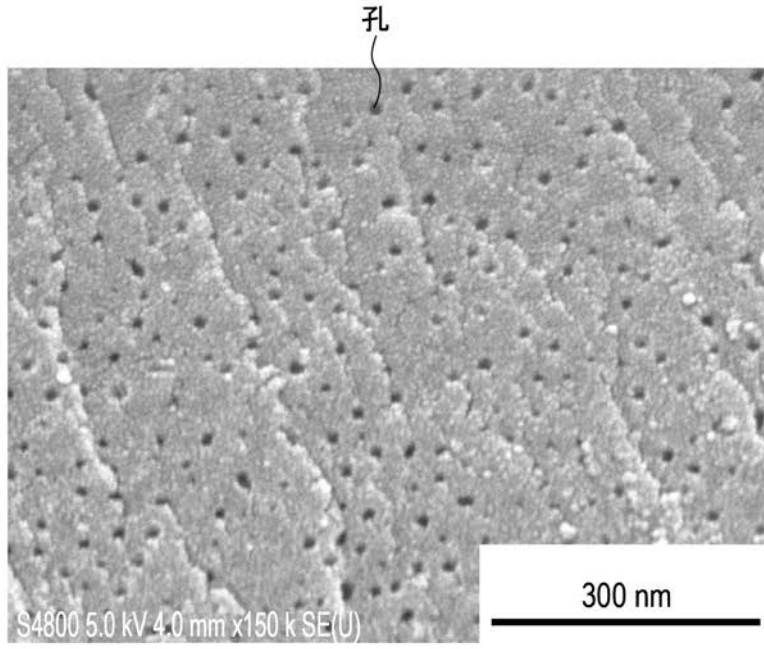
【 図 9 】



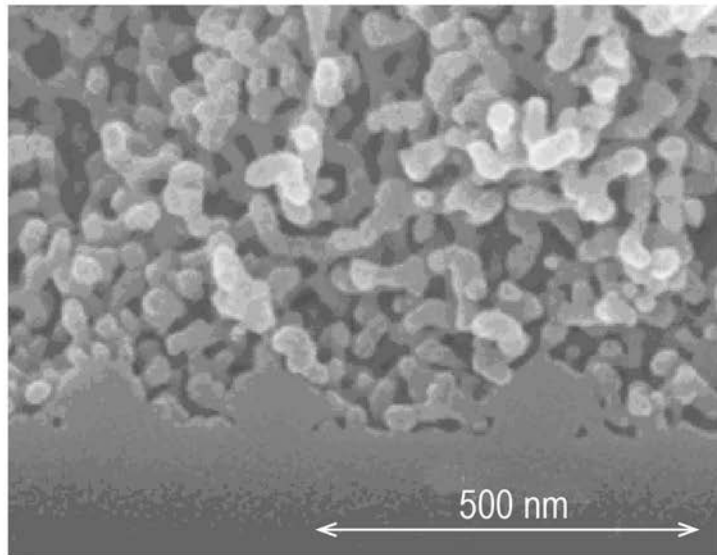
【 図 1 3 】



【 図 1 4 】



【 図 16 】



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 瀧瀬 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

Fターム(参考) 4G059 AA08 AA11 AB01 AB03 AB09 AB11 AC01 AC04 BB04 CA01
CA03 CB08 CB10