

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

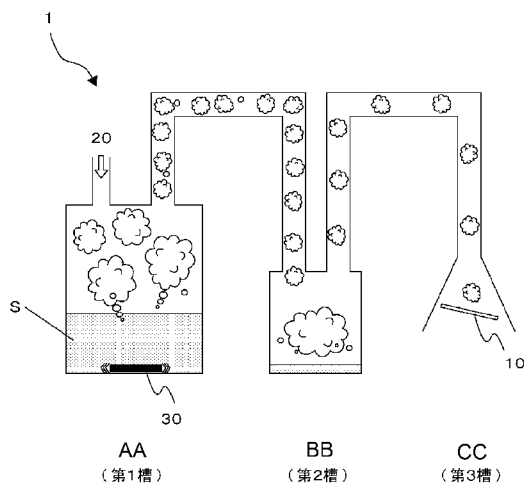
WO 2021/187412 A1

- (51) 国際特許分類:
C01G 35/00 (2006.01) G02B 1/111 (2015.01)
G02B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010351
- (22) 国際出願日: 2021年3月15日(15.03.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-049969 2020年3月19日(19.03.2020) JP
- (71) 出願人: 株式会社ニコン (NIKON CORPORATION) [JP/JP]; 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 Tokyo (JP). 国立大学法人東北大学 (TOHOKU UNIVERSITY) [JP/JP]; 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 Miyagi (JP).
- (72) 発明者: 西 康孝 (NISHI Yasutaka); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP). 鈴木 涼子 (SUZUKI Ryoko); 〒1086290 東京都港区港南二丁目15番3号 株式会社ニコン内 Tokyo (JP). 蟹江 澄志 (KANIE Kiyoshi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP). 村松 淳司 (MURAMATSU Atsushi); 〒9808577 宮城県仙台市青葉区片平二丁目1番1号 国立大学法人東北大学内 Miyagi (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 湘洋内外特許事務所 (SHOYO INTELLECTUAL PROPERTY FIRM); 〒2200004 神奈川県横浜市西区北幸二丁目15番1号 東武横浜第2ビル6階 Kanagawa (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING POTASSIUM TANTALATE PARTICLES, METHOD FOR PRODUCING FILM, POTASSIUM TANTALATE PARTICLES, FILM, ANTIREFLECTIVE FILM, OPTICAL ELEMENT, AND OPTICAL APPARATUS

(54) 発明の名称: タンタル酸カリウム粒子の製造方法、及び膜の製造方法、並びにタンタル酸カリウム粒子、膜、反射防止膜、光学素子、及び光学装置

図 1



AA First tank
BB Second tank
CC Third tank

(57) Abstract: Provided is a method for producing potassium tantalate particles, the method including a heating step for heating a mixture containing (A) an oxide including tantalum, (B) a potassium compound which is potassium hydroxide and/or potassium chloride, (C) at least one alcohol selected from the group consisting of ethylene glycol, methanol, ethanol, 1-propanol, and 2-propanol, and (D) water.

(57) 要約: (A) タンタルを含む酸化物と、(B) 水酸化カリウム又は塩化カリウムの少なくともいずれかであるカリウム化合物と、(C) エチレングリコール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及び2-プロパノールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコール類と、(D) 水と、を含む混合物を加熱する加熱工程を含む、タンタル酸カリウム粒子の製造方法の提供。

BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

タンタル酸カリウム粒子の製造方法、及び膜の製造方法、並びにタンタル酸カリウム粒子、膜、反射防止膜、光学素子、及び光学装置

技術分野

[0001] 本発明は、タンタル酸カリウム粒子の製造方法、及び膜の製造方法、並びにタンタル酸

カリウム粒子、膜、反射防止膜、光学素子、及び光学装置に関する。本発明は2020年3月19日に出願された日本国特許の出願番号2020-049969の優先権を主張し、文献の参照による織り込みが認められる指定国については、その出願に記載された内容は参照により本出願に織り込まれる。

背景技術

[0002] タンタル酸カリウムは、光学材料としての使用が期待されており、例えば、ペロブスカイト型の結晶構造を有するものが挙げられる（特許文献1等）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-076926号公報

発明の概要

[0004] 本発明の第一の態様は、（A）タンタルを含む酸化物と、（B）水酸化カリウム又は塩化カリウムの少なくともいずれかであるカリウム化合物と、（C）エチレングリコール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及び2-プロパノールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコール類と、（D）水と、を含む混合物を加熱する加熱工程を含む、タンタル酸カリウム粒子の製造方法である。

[0005] 本発明の第二の態様は、上述した製造方法によりタンタル酸カリウム粒子を得る工程と、タンタル酸カリウム粒子を含む分散液をミスト化するミスト

化工程と、ミスト化した分散液を基板に供給する供給工程と、供給工程後に、基板上に存在する分散液を乾燥させる乾燥工程と、を含む、タンタル酸カリウム粒子を含む膜の製造方法である。

[0006] 本発明の第三の態様は、平均粒子径が、100nm以下である、タンタル酸カリウム粒子である。

[0007] 本発明の第四の態様は、上述したタンタル酸カリウム粒子を含む、膜である。

[0008] 本発明の第五の態様は、上述した膜を少なくとも1層含む、反射防止膜である。

[0009] 本発明の第六の態様は、上述した反射防止膜を備える、光学素子である。

[0010] 本発明の第七の態様は、上述した光学素子を備える、光学装置である。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態におけるミスト法を用いた成膜装置の一例を示す概念図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明を以下の内容に限定する趣旨ではない。なお、図面中、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0013] <タンタル酸カリウム粒子の製造方法、タンタル酸カリウム粒子>

[0014] 本実施形態に係るタンタル酸カリウム（ KTaO_3 ）粒子（以下、単に「粒子」と呼ぶ場合がある。）の製造方法は、（A）タンタルを含む酸化物と、（B）水酸化カリウム又は塩化カリウムの少なくともいずれかであるカリウム化合物と、（C）エチレングリコール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及び2-プロパノールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコール類と、（D）水と、を含む混合物を加熱する加熱工程を含むも

のである。

[0015] 従来から、光散乱の抑制等を目的とする光学薄膜や、大きい比表面積を必要とする触媒材料等への適用のため、平均粒子径の小さいタンタル酸カリウムが求められている。しかし、従来の製造方法では、平均粒子径の小さいタンタル酸カリウムを得ることが困難であった。

[0016] 本実施形態に係る製造方法によれば、平均粒子径が100nm以下のタンタル酸カリウムのナノ粒子を効率よく製造することができる。このようなタンタル酸カリウムのナノ粒子は、後述するミスト法による成膜技術に使用可能であるだけでなく、ミスト法により成膜した際には粒子を均一かつ密に配置することができるため、光散乱を抑制でき、高屈折率の膜とすることができる。したがって、本実施形態に係るタンタル酸カリウム粒子は、光散乱を抑制する光学薄膜等として好適に使用できる。

[0017] また、本実施形態に係る製造方法によって得られるタンタル酸カリウム粒子は、触媒材料等としても好適に使用できる。タンタル酸カリウムは有機合成反応や光反応等の各種反応の触媒としての用途も期待されるところ、100nm以下の平均粒子径であるタンタル酸カリウム粒子は比表面積が大きいため、系中の反応物質や基質等との接触効率が高い。したがって、本実施形態に係るタンタル酸カリウム粒子は、触媒能が高い触媒として好適に使用できる。

[0018] そして、本実施形態に係る製造方法の好適な態様の一つとして、ソルボサーマル合成法によるものが挙げられる。かかる製造方法によって作製されたタンタル酸カリウム粒子は、水等の分散媒に対してある程度の分散性を有する。よって、本実施形態に係るタンタル酸カリウム粒子は、ミスト法による成膜技術等に応用することができる。

[0019] 以下、本実施形態に係る製造方法において使用可能な成分や製造条件等を説明する。

[0020] (A) タンタルを含む酸化物としては、特に限定されないが、入手容易性や反応効率等の観点から、酸化タンタル（五酸化タンタル、 Ta_2O_5 ）が好

ましい。

[0021] 混合液における（Ａ）成分の割合は、特に限定されないが、０．０１Ｍ以上１Ｍ以下であることが好ましい。また、その下限は０．０３Ｍであることがより好ましく、０．０５Ｍであることが更に好ましい。また、その上限は０．５Ｍであることがより好ましく、０．３Ｍであることが更に好ましい。なお、本実施形態における「Ｍ」はモル濃度（ mol/L ）のことを意味する。

[0022] （Ｂ）カリウム化合物としては、水酸化カリウム又は塩化カリウムの少なくともいずれかを用いればよい。これらは１種単独で用いてもよいし、併用してもよい。これらの中では、塩基性の強さの観点から、水酸化カリウムが好ましい。

[0023] （Ａ）成分に対する（Ｂ）成分のモル比（ B/A ）は、特に限定されないが、タンタル酸カリウム粒子の反応効率や反応コストの観点から、５以上３００以下であることが好ましい。また、その下限は１０であることがより好ましく、２０であることが更に好ましく、３０であることがより更に好ましい。また、その上限は２８０であることがより好ましく、２５０であることが更に好ましく、２２０であることがより更に好ましい。

[0024] （Ｃ）アルコール類としては、エチレングリコール、メタノール、エタノール、１－プロパノール、及び２－プロパノールからなる群より選ばれる少なくとも１種を用いればよい。これらは１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。（Ｃ）成分を用いることで、（Ｂ）成分の溶解性を高めるとともに、反応系中のカチオン成分等の反応物質を捕捉し、出発原料の過度な成長（例えば、タンタル酸カリウム粒子の核生成密度等）を制御し、タンタル酸カリウムの粒子径の増大を抑制できる。このような観点から、（Ｃ）成分の中では、エチレングリコールが好ましい。

[0025] なお、上述した観点から、混合液における（Ｃ）成分の割合を増やせば、タンタル酸カリウムの粒子径を小さくできる傾向にあり、（Ｃ）成分の割合を減らせば、タンタル酸カリウムの粒子径を大きくできる傾向にある（ただ

し、本実施形態の作用はこれに限定されない。)。

[0026] 混合液における(C)成分の割合は、特に限定されないが、0.1 M以上1.7 M以下であることが好ましい。また、その下限は1 Mであることがより好ましい。また、その上限は8 Mであることがより好ましい。(C)成分の割合をこのような範囲にすることで、上述したタンタル酸カリウムの平均粒子径を一層効果的に制御できる。

[0027] 本実施形態に係る製造方法では、溶媒として、少なくとも(D)水を用いる。すなわち、水性溶媒中で加熱工程を行うものである。

[0028] 本実施形態に係る製造方法では、上述した(A)～(D)成分以外にも、タンタル酸カリウムの合成を阻害しない程度であれば、適宜公知の成分を添加してもよい。例えば、反応速度や溶液の塩基性等を制御する各種触媒等が挙げられる。

[0029] 加熱工程における加熱温度は、特に限定されないが、反応速度やタンタル酸カリウムの収率の観点から、150℃以上であることが好ましく、150℃以上300℃以下であることがより好ましい。また、その下限は160℃であることがより好ましく、170℃であることが更に好ましく、200℃であることがより更に好ましい。また、その上限は、295℃であることがより好ましく、270℃であることが更に好ましく、260℃であることがより更に好ましい。

[0030] 加熱工程における加熱時間は、特に限定されないが、反応速度やタンタル酸カリウムの収率の観点から、30分以上210分以下であることが好ましい。また、その下限は40分であることがより好ましく、50分であることが更に好ましい。また、その上限は、180分であることがより好ましく、150分であることが更に好ましい。

[0031] 加熱工程における圧力は、とくに限定されないが、反応速度やタンタル酸カリウムの収率の観点から、常圧よりも高い圧力であることが好ましい。常圧よりも高い圧力で加熱を行う場合、オートクレーブ等を用いて加熱工程を行うことが好ましい。具体的には、例えば、高温加熱酸分解容器等を使用す

ることができる。

[0032] なお、本実施形態に係る製造方法は、必要に応じて、加熱工程の後に、混合液を冷却する冷却工程を行ってもよい。冷却手段としては、特に限定されず、水冷、空冷等の公知の手法を採用することができる。

[0033] 本実施形態に係る製造方法によって得られるタンタル酸カリウム粒子は、その平均粒子径を100nm以下とすることができる。また、その平均粒子径は、用途に応じて80nm以下としてよく、50nm以下としてもよい。

[0034] 本実施形態でいう「平均粒子径」とは、倍率120k倍（12万倍）のTEM（透過型電子顕微鏡）によって観察した場合に、その1視野に存在する粒子を測定の対象とし、各粒子の長軸と短軸の算術平均を当該粒子の粒子径とし、各粒子の粒子径の算術平均を「平均粒子径」とする。なお、「長軸」とは、当該粒子の最も長い軸をいい、「短軸」とは、当該粒子の最も短い軸をいう。また、1視野中に粒子の一部分のみが視認される粒子は、対象から除外するものとする。

[0035] <タンタル酸カリウム粒子を含む膜の製造方法、膜>

[0036] 本実施形態に係るタンタル酸カリウム粒子を含む膜（以下、単に「膜」と呼ぶ場合がある。）の製造方法は、（A）タンタルを含む酸化物と、（B）水酸化カリウム又は塩化カリウムの少なくともいずれかであるカリウム化合物と、（C）エチレングリコール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及び2-プロパノールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコール類と、（D）水と、を含む混合物を加熱して、タンタル酸カリウム粒子を得る加熱工程と、タンタル酸カリウム粒子を含む分散液をミスト化するミスト化工程と、ミスト化した分散液を基板に供給する供給工程と、供給工程後に、基板上に存在する分散液を乾燥させる乾燥工程と、を含むものである。

[0037] 本実施形態に係るタンタル酸カリウム粒子は、水性溶媒に対して高い分散性を有するため、上述したような手法でナノ粒子膜を成膜することが可能である。ナノ粒子膜の作製方法については、例えば、MHz帯の超音波振子の

振動によりタンタル酸カリウム粒子を含む分散液をミスト化（霧化）させたナノ粒子含有ミストを基材に吹き付けることにより達成できる。

[0038] また、上述した手法によれば、基板を高温で熱処理する必要がないため、基板の材質に関する制限を緩和することができる。例えば、軟化点の低い樹脂材料からなるフレキシブル基板に対しても成膜が可能である。

[0039] 以下、各工程について説明する。

[0040] （１）加熱工程については、上述したタンタル酸カリウム粒子の製造方法で行われる加熱工程で述べた条件を採用することができる。

[0041] （２）ミスト化工程としては、（１）工程で得られたタンタル酸カリウム粒子を含む分散液をミスト化（霧化）する手法であればよい。なお、このミスト化工程において、（１）工程で得られたタンタル酸カリウム粒子を分散媒に加えて分散液を準備する操作を行ってもよい。

[0042] ミストの発生手法としては、公知の手法を採用することができ、例えば、加圧式、回転ディスク式、超音波式、静電式、オリフィス振動式、スチーム式等を採用することができる。本実施形態では、タンタル酸カリウム粒子の分散液であることから、物理的にミスト化（霧化）する手法が好ましい。これにより、液体の温度制御や液滴のサイズ制御が容易となる。

[0043] ミスト化工程では、キャリアガスを用いることで、続く供給工程まで分散液のミストを運ぶことができる。キャリアガスとしては、例えば、アルゴン、ヘリウム、窒素等の不活性ガスを用いることができる。

[0044] また、（２）工程と（３）工程の間に、ミストトラップによるミストを均一化させる工程や、ミストの滞留期間（滞留部）を設ける滞留工程を行ってもよい。

[0045] 分散媒については、水の外、エタノール、メタノール、プロパノール等の有機系の溶媒を用いてもよい。例えば、分散媒として、上述した（Ｃ）成分や（Ｄ）成分を用いることができる。分散媒は、１種単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。また、霧化を行う周波数帯域については各分散媒に適したものであればよく、上記の帯域に限定されない。基材について

は、ガラス、樹脂、金属等、材質は限定されず、UV照射等、表面を親水化処理可能な工程を設けることがなお望ましい。

[0046] (3) 供給工程については、ミストを基板に供給させる手法であれば特に限定されず、公知の技術を採用することができる。例えば、ミスト法によりミスト化工程で得られた微小液滴を基板上に噴霧する方法が挙げられる。ミスト法としては、例えば、超音波噴霧、ミストCVD法、ソニアソース式、ホットウォール式等が挙げられる。これらの手法は、基板上に形成させる膜の膜厚、噴霧する液滴のサイズ等を考慮して、選択することができる。

[0047] 供給工程は、大気圧下、減圧下、真空下のいずれであってもよいが、簡便性の観点から大気圧下であることが好ましい。

[0048] また、ミスト化した分散液を所定のパターンに対応してマスキングされた基板上に噴霧することで、タンタル酸カリウム粒子を含む膜のパターニングを行ってもよい。これにより、高い精度で寸法制御ができる。

[0049] 例えば、マスキング材料として、光照射により相対的に親水化する材料を用いてもよい。当該材料に所定のパターンに対応する光を照射することで相対的に親水性を有する領域と撥水性を有する領域が形成され、この状態でミスト化した分散液を噴霧することにより親液性を有する領域にのみミスト化した分散液を配置させることができる。

[0050] さらに、基材に対する材料の制約が緩和されるため、基材として、薄く、かつ、高いフレキシビリティを有するフィルム基材（「シート基材」と呼ばれることもある）を使用することもできる。さらには、ロール・ツー・ロール（Roll to Roll）といった連続生産も可能となる。

[0051] 基材としては、例えば、公知の材料を用いることができる。例えば、ガラス、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリエチレンナフタレート（PEN）、ポリエーテルスルホン（PES）、ポリエーテルイミド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリレート、ポリイミド、ポリカーボネート（PC）、セルローストリアセテート（TAC）、セルロースアセテートプロピオネート（CAP）等が挙げられる。

- [0052] (4) 乾燥工程としては、基板に噴霧された分散液の分散媒を除去する。
例えば、赤外線等の光照射や加熱等によって、分散媒を気化させることによって、基板の表面上にタンタル酸カリウム粒子を含む膜を形成させる。加熱温度は、溶媒の沸点、基板の軟化点、膜の物性に影響するその他の物性を考慮して、設定することができる。ここでいう基板の軟化点とは、基板を加熱した場合に、基板が軟化して、変形を起こし始める温度をいい、例えば、J I S K 7 1 9 1 - 1 に準じた試験方法により求めることができる。
- [0053] (4) 工程の後、必要に応じて、親水性付与といった基材の改質を行う目的でUV照射工程等を行ってもよい。
- [0054] ここで、本実施形態に係る製造方法において使用できる成膜装置の一例を説明する。
- [0055] 図1は、本実施形態におけるミスト法を用いた成膜装置の一例を示す概念図である。
- [0056] 成膜装置1は、タンタル酸カリウム粒子を含む分散液をミスト化させる第1槽、ミストを均一化させるミストトラップである第2槽、基板10に対してミストを噴霧する第3槽を有する。
- [0057] 第1槽には、上述したタンタル酸カリウム粒子を含む分散液Sが収容される。
- [0058] 第1槽には、ミストの流路を形成するためのエア20がフローされている。
- [0059] 第1槽は、超音波振動子30を備える。超音波振動子30により、タンタル酸カリウム粒子を含む分散液がミスト化される。ミストの粒径は、特に限定されないが、 $10\mu\text{m}$ 以下（例えば $1\sim 10\mu\text{m}$ ）であることが好ましい。第1槽で発生したミストは、第1層に設けられた管を経由して第2槽に搬送される。第2槽では、余分なミストが槽の下部に溜まり、粒子径がより均一化されたミストが第2槽に設けられた管を経由して第3層に搬送される。第2槽から第3槽へは、 $5\mu\text{m}$ 以下（例えば $1\sim 5\mu\text{m}$ ）の粒子径のミストが搬送されるよう構成されることが好ましい。

[0060] 第3槽には基板10が配置され、第2槽から搬送されたミストが基板に噴霧される。第3槽では所定時間、基板10に対してミストが噴霧される。そして、基板10に付着したミストの分散媒が気化することによって、基板10の表面にタンタル酸カリウム粒子を含む膜が形成される。なお、噴霧後一定時間が経過すると、ミストが気化するよりも先に新たなミストが基板10上に付着することにより、液滴化した分散液が流れ落ち、基板10上に均一な膜が形成されなくなる。基板10に対してミストの噴霧を停止する時間は、タンタル酸カリウムの微粒子を含むミストが液化して基板10から流れ落ちる時点であってもよいし、所望する膜厚の膜が基板10上に形成された時点であってもよい。

[0061] 第3槽において、基板10を過度に加熱すると、軟化により変形してしまう可能性がある。そのため、第3槽では、基板の軟化点より低い温度の下でミストが噴霧され、膜が形成されることが好ましい。また、ミスト噴霧時に基板10を所定温度以上に加熱すると、基板10に付着したタンタル酸カリウムの微粒子が凝集して膜の均一性が悪化する。このため、さらに好ましくは、40℃以下（例えば10～40℃）の温度下でミストが噴霧され、膜が形成されるよう構成する。

[0062] 基板10に対し選択的に膜を形成する場合、予め基板10に対して選択的に撥水膜を形成することにより、相対的に親水性を有する領域にのみミストを配置させる。この際、基板10が水平に配置されていると、相対的に撥水性を有する領域に付着したミストが撥水されにくくなり、選択的に膜を形成させることができない場合がある。このため、第3槽では、水平面に対して傾斜した基板10に対してミストを噴霧させることが好ましい。

[0063] 同様に、第3槽では、ミストの噴霧方向に直交する面に対して傾斜した基板10に対してミストが噴霧されることが好ましい。ミストの噴霧の勢いで、相対的に撥水性を有する領域に付着した余分な微粒子を除去するためである。

[0064] なお、成膜装置は、第2槽のミストトラップを省略してもよい。

[0065] また、ミストの発生方法については、上述の超音波振動子30を用いて発生させるほか、液滴を噴霧する細管に直接電圧をかけてミストを発生させる静電式、圧力を加え流速を増加させたガスを液体と衝突させることによって、発生したミストを飛散させる加圧式、高速回転しているディスク上に液滴を滴下し、発生したミストを遠心力によって飛散させる回転ディスク式、マイクロサイズの孔を有するオリフィス板に液滴を通すが、その際に圧電素子等によって振動を加えることによって液滴を切断することで、マイクロサイズの液滴を発生させるオリフィス振動式等を用いることができる。ミストの発生方法については、コストやパフォーマンス等に応じて適宜これらの方法を選択する。また、上述した方法を複数組み合わせることでミストを発生させてもよい。

[0066] 上述した製造方法によって得られる膜の好適例は、平均粒子径が100nm以下であるタンタル酸カリウム粒子を含む膜である。かかる膜は、後述する反射防止膜等に好適に使用できる。

[0067] また、本実施形態に係る膜は、タンタル酸カリウム粒子が樹脂材料中に分散されてなる膜であってもよい。樹脂材料の成分は、膜の用途に応じて好適なものを選択することができる。樹脂材料としては、例えば、ポリメタクリル酸メチル樹脂等が挙げられる。

[0068] <反射防止膜>

[0069] 本実施形態に係る膜の好適例は、タンタル酸カリウム粒子を含む膜であることから、例えば、光の散乱を抑制する光学薄膜として好適に使用できる。よって、本実施形態に係る膜は、反射防止膜を構成する層として好適に使用できる。このような反射防止膜は、単層構造でもよいし、2層以上の多層構造であってもよい。例えば、本実施形態に係る膜を少なくとも1層含む反射防止膜としてもよい。

[0070] 本実施形態に係る反射防止膜は、例えば、カメラや顕微鏡等の各種光学装置の光学レンズなどの光学素子の表面に設けることができる。かかる反射防止膜を備えた光学レンズなどの光学素子は表面反射が抑制されるため、迷光

を除去できる。

実施例

[0071] 以下の実施例及び比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0072] <測定方法>

[0073] ・XRD測定：

測定装置として多目的X線回折装置（リガク社製「Ultima-IV」）を使用し、線源はCuK α 、出力は40kV、40mA、検出器は「D／teX Ultra」の条件で測定した。

[0074] ・ICP測定：

測定装置としてICP発光分光分析装置（パーキンエルマー社製「Optima 3300」）を使用した。

[0075] ・TEM測定：

測定装置として透過型電子顕微鏡（TEM；日立製作所社製「JEM-2100」）を使用し、120k（12万）倍の倍率条件で測定した。

[0076] ・粒子の形状評価：

粒子のTEM画像を、画像処理ソフトウェア「imageJ 1.51j8」を用いて画像処理した。具体的には、1ピクセルのスケールを実際の画像と対応するように処理し、画像を2値化した。

[0077] その上で、平均粒子径は以下の手法に準拠して求めた。まず、サンプルを遠心分離にかけて粒子を抽出した。そして、当該粒子を、倍率120k倍（12万倍）のTEMによって観察した場合に、その1視野に存在する粒子を測定の対象とし、各粒子の長軸と短軸の算術平均を当該粒子の粒子径とし、各粒子の粒子径の算術平均を「平均粒子径」とした。なお、「長軸」とは、当該粒子の最も長い軸をいい、「短軸」とは、当該粒子の最も短い軸をいう。また、1視野中に粒子の一部分のみが視認される粒子は、対象から除外した。

[0078] <実施例1～24>

10 Mの水酸化カリウム水溶液5 mLに、表1に示す濃度となるよう酸化タンタル（五酸化タンタル、 Ta_2O_5 ）及びエチレングリコール5 mLをさらに加えて、高温加圧酸分解容器（Parr社製）を用いて表1の条件で加熱した。加熱後、タンタル酸カリウム（ KTaO_3 ）が得られているかどうかを上述した測定によって確認するとともに、上述した方法に基づきその平均粒子径を求めた。

[0079] <比較例1>

エチレングリコールを加えなかった点以外は、実施例7と同様の条件で粒子の製造を試みた。その結果、タンタル酸カリウム粒子の平均粒径は101 nmであった。

[0080]

[表1]

【表 1】

実施例 No.	(A) 酸化タンタル 濃度 (M)	(B) 水酸化カリウム 濃度 (M)	(B)/(A) (モル比)	加熱温度 (℃)	加熱時間 (h)	平均粒子径 (nm)
1	0.05	10	200	250	1	10
2	0.05	10	200	230	1.5	18
3	0.05	10	200	240	1.5	19
4	0.05	10	200	250	1.5	18
5	0.05	10	200	200	2	18
6	0.05	10	200	210	2	19
7	0.05	10	200	220	2	46
8	0.05	10	200	230	2	47
9	0.05	10	200	240	2	96
10	0.05	10	200	250	2	95
11	0.1	10	100	230	2	18
12	0.1	10	100	240	1.5	19
13	0.1	10	100	240	2	19
14	0.1	10	100	250	1.5	19
15	0.1	10	100	200	2	45
16	0.1	10	100	210	2	45
17	0.1	10	100	220	2	48
18	0.25	10	40	230	2	18
19	0.25	10	40	240	1.5	19
20	0.25	10	40	240	1.5	19
21	0.25	10	40	250	2	20
22	0.25	10	40	210	2	43
23	0.25	10	40	220	2	44
24	0.25	10	40	230	2	44

[0081] 以上より、本実施例によれば、平均粒子径が小さいタンタル酸カリウム粒子を効率よく製造できることが少なくとも確認された。

符号の説明

[0082] 1…成膜装置、10…基板、20…エアー、30…超音波振動子、S…原料

溶液

請求の範囲

- [請求項1] (A) タンタルを含む酸化物と、(B) 水酸化カリウム又は塩化カリウムの少なくともいずれかであるカリウム化合物と、(C) エチレングリコール、メタノール、エタノール、1-プロパノール、及び2-プロパノールからなる群より選ばれる少なくとも1種のアルコール類と、(D) 水と、を含む混合物を加熱する加熱工程を含む、タンタル酸カリウム粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記加熱工程において、150℃以上で加熱する、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 前記加熱工程において、30分以上210分以下で加熱する、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 前記(A) タンタルを含む酸化物は、酸化タンタル(Ta_2O_5)である、請求項1～3のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項5] 前記(B) カリウム化合物は、水酸化カリウムである、請求項1～4のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項6] 前記(C) アルコール類は、エチレングリコールである、請求項1～5のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項7] 前記加熱工程は、常圧よりも高い圧力で行われる、請求項1～6のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項8] 前記(A) タンタルを含む酸化物に対する前記(B) カリウム化合物のモル比(B/A)が5以上300以下である、請求項1～7のいずれか一項に記載の製造方法。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の製造方法によりタンタル酸カリウム粒子を得る工程と、
前記タンタル酸カリウム粒子を含む分散液をミスト化するミスト化工程と、
ミスト化した前記分散液を基板に供給する供給工程と、

前記供給工程後に、前記基板上に存在する前記分散液を乾燥させる乾燥工程と、を含む、

タンタル酸カリウム粒子を含む膜の製造方法。

[請求項10] 平均粒子径が、100nm以下である、
タンタル酸カリウム粒子。

[請求項11] 請求項10に記載のタンタル酸カリウム粒子を含む、
膜。

[請求項12] 前記タンタル酸カリウム粒子が樹脂材料中に分散されてなる、
請求項11に記載の膜。

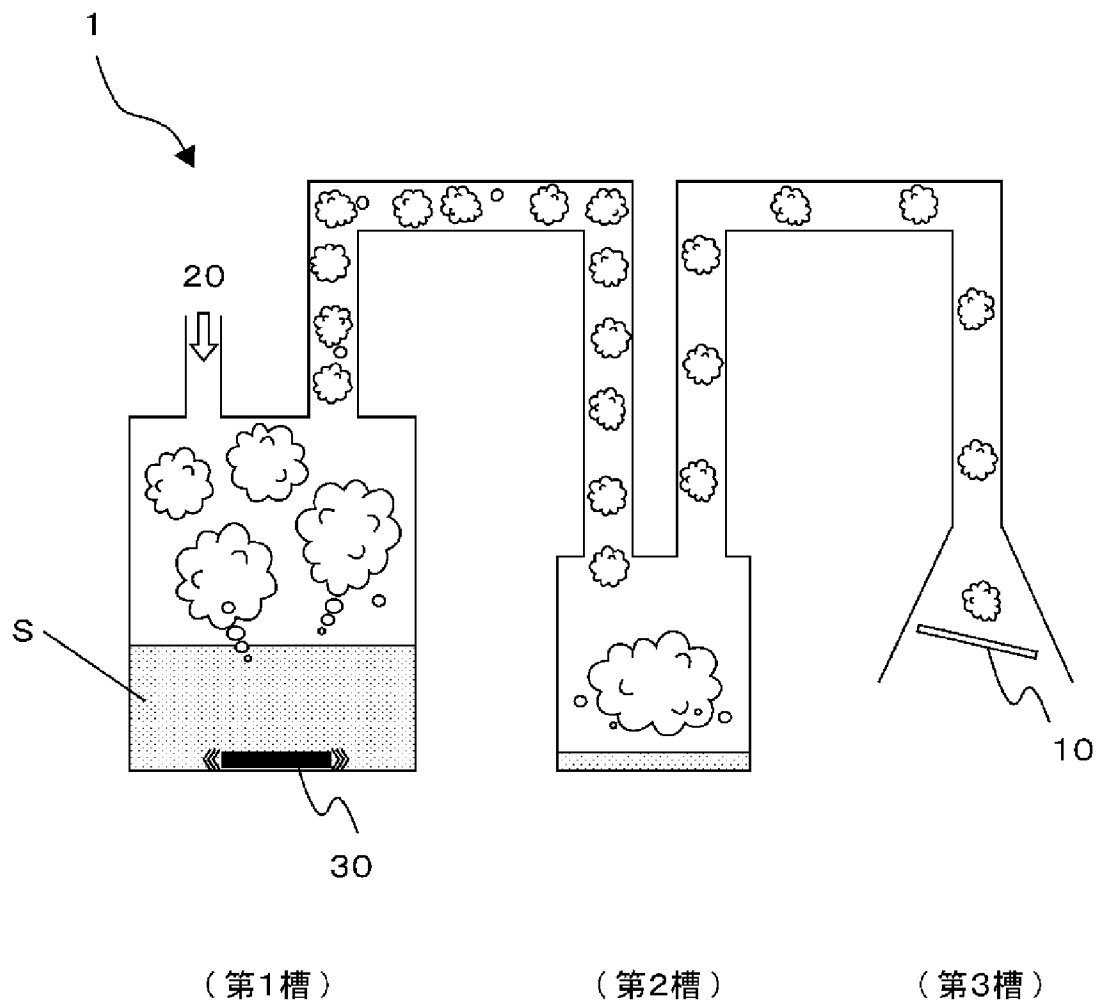
[請求項13] 請求項11又は12に記載の膜を少なくとも1層含む、
反射防止膜。

[請求項14] 請求項13に記載の反射防止膜を備える、光学素子。

[請求項15] 請求項14に記載の光学素子を備える、光学装置。

[図1]

図 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010351

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C01G35/00 (2006.01) i, G02B1/00 (2006.01) i, G02B1/111 (2015.01) i
FI: C01G35/00 C, G02B1/111, G02B1/00, C01G35/00 B

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. C01G35/00, G02B1/00, G02B1/111

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

GAPplus/REGISTRY (STN); JSTplus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	MAKAROVA, M, et al. Solvothermal synthesis of	10
Y	nanocrystalline KTaO ₃ : Effect of solvent	11-15
A	dielectric constant, Materials Research Bulletin	1-9
	2012, vol. 47, pp. 1768-1773, abstract, p. 1770,	
	right column, fig. 2, 3	
X	WANG, Xiaohui et al. A novel method to prepare	10
Y	ultrafine potassium tantalite powders, Materials	11-15
A	Letters, vol. 62, 2008, pp. 1212-1214, abstract,	1-9
	3. Results and discussion, fig. 2	
X	KR 10-2001-0079013 A (TAI, W. P.) 22 August 2001,	10
Y	examples	11-15
A		1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21.04.2021

Date of mailing of the international search report
18.05.2021

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2021/010351

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2011-247918 A (KRI INC.) 08 December 2011, paragraphs [0028]-[0031]	11-15
Y	JP 2015-124159 A (TOSOH CORP.) 06 July 2015, paragraphs [0048]-[0054]	11-15
A	JP 2017-178738 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 05 October 2017	1-15
A	CN 102854222 A (JILIN UNIVERSITY) 02 January 2013	1-15
A	CN 101602524 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 16 December 2009	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/010351

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
KR 10-2001-0079013 A	22.08.2001	(Family: none)	
JP 2011-247918 A	08.12.2011	(Family: none)	
JP 2015-124159 A	06.07.2015	(Family: none)	
JP 2017-178738 A	05.10.2017	(Family: none)	
CN 102854222 A	02.01.2013	(Family: none)	
CN 101602524 A	16.12.2009	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C01G 35/00(2006.01)i; G02B 1/00(2006.01)i; G02B 1/111(2015.01)i FI: C01G35/00 C; G02B1/111; G02B1/00; C01G35/00 B		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C01G35/00; G02B1/00; G02B1/111		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN); JSTPlus (JDreamIII); JST7580 (JDreamIII); JSTChina (JDreamIII)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	MAKAROVA, M. et al., Solvothermal synthesis of nanocrystalline KTaO ₃ : Effect of solvent dielectric constant, Materials Research Bulletin, 2012, Vol. 47, pp. 1768-1773 Abstract, p. 1770 右欄, Figs. 2,3	10
Y		11-15
A		1-9
X	WANG, Xiaohui et al., A novel method to prepare ultrafine potassium tantalate powders, Materials Letters, Vol. 62, 2008, pp. 1212-1214 Abstract, 3. Results and discussion, Fig. 2	10
Y		11-15
A		1-9
X	KR 10-2001-0079013 A (TAI, W. P.) 22.08.2001 (2001 - 08 - 22) 実施例	10
Y		11-15
A		1-9
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 21.04.2021		国際調査報告の発送日 18.05.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 小野 久子 4G 4035 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2011-247918 A (株式会社KR I) 08.12.2011 (2011 - 12 - 08) [0 0 2 8] - [0 0 3 1]	11-15
Y	JP 2015-124159 A (東ソー株式会社) 06.07.2015 (2015 - 07 - 06) [0 0 4 8] - [0 0 5 4]	11-15
A	JP 2017-178738 A (積水化学工業株式会社) 05.10.2017 (2017 - 10 - 05)	1-15
A	CN 102854222 A (JILIN UNIVERSITY) 02.01.2013 (2013 - 01 - 02)	1-15
A	CN 101602524 A (GUILIN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 16.12.2009 (2009 - 12 - 16)	1-15

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/010351

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
KR	10-2001-0079013	A	22.08.2001	(ファミリーなし)	
JP	2011-247918	A	08.12.2011	(ファミリーなし)	
JP	2015-124159	A	06.07.2015	(ファミリーなし)	
JP	2017-178738	A	05.10.2017	(ファミリーなし)	
CN	102854222	A	02.01.2013	(ファミリーなし)	
CN	101602524	A	16.12.2009	(ファミリーなし)	