

明 細 書

発明の名称：光学製品及び光学製品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、微細な凹凸を有する膜が形成された光学製品、及びその光学製品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献1（特開2012-198330号公報）には、曲面を有する基材の最表面に、アルミニウム又はその化合物の微細な凹凸構造の層が、気相成膜及び60℃以上沸騰温度以下の水熱処理によって形成されることが記載されている。

その凹凸構造における凸部の平均高さは、5～1000nm（ナノメートル）程度である。

このような微細な凹凸構造の膜（モスアイ）における密度は、基材側から空気側に向かって低下する。よって、その膜の屈折率が徐々に変化する。従って、その膜は、光学的な界面を無くするような作用をしたり、低屈折率の薄膜と同様となるような作用をしたりする。その膜は、それらの作用により、反射防止効果を呈して、反射防止膜として使用可能である。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2012-198330号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述の通り、アルミニウム又はその化合物により、アルミニウム又はその化合物製の微細な凹凸構造が形成されることは知られている。

しかし、他の材質、特にシリカ（SiO₂）製の微細な凹凸構造の形成は、知られていない。

[0005] そこで、本開示の主な目的は、アルミニウム又はその化合物以外の材質に

係る微細な凹凸構造の膜を有する光学製品を提供することである。

又、本開示の他の主な目的は、アルミニウム又はその化合物以外の材質に係る微細な凹凸構造の膜を有する光学製品を容易に作成可能な光学製品の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] 上記目的を達成するために、基材と、前記基材の成膜面に直接又は間接的に形成される光学膜と、を備えており、前記光学膜は、前記基材側に配置された Al_2O_3 製の層である Al_2O_3 層と、微細な凹凸構造を有する SiO_2 製の層である SiO_2 層と、を有している光学製品が提供される。

又、上記目的を達成するために、アルミニウム、アルミニウム合金、又はアルミニウムの化合物である Al 系製造中間膜を、基材に成膜する工程と、前記 Al 系製造中間膜付きの前記基材を、シリカの水溶液に浸漬する工程と、を備えており、前記水溶液における前記シリカの濃度は、 10mg/l 以下である光学製品の製造方法が提供される。

発明の効果

[0007] 本開示の主な効果は、アルミニウム又はその化合物以外の材質に係る微細な凹凸構造の膜を有する光学製品が提供されることである。

又、本開示の他の主な効果は、アルミニウム又はその化合物以外の材質に係る微細な凹凸構造の膜を有する光学製品を容易に作成可能な光学製品の製造方法が提供されることである。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明に係る光学製品の模式的な断面図である。

[図2]図1の光学製品に係る製造中間体の模式的な断面図である。

[図3](A)～(F)は、図1の光学製品の製造方法に係る模式図である。

[図4]実施例1における垂直入射の片面反射率に係るグラフである。

[図5]実施例1における垂直入射の透過率に係るグラフである。

[図6]実施例1に対する各種の入射角 θ における光の両面反射率のグラフである。

[図7]実施例1における両面反射率の入射角度依存性に係るグラフである。

[図8]実施例1と同様の観察対象における特性X線に係るスペクトラムのグラフである。

[図9]図8の観察対象におけるTEMの観察像である。

[図10]図8の観察対象におけるC-K α 線オーバーラップ画像である。

[図11]図8の観察対象におけるO-K α 線オーバーラップ画像である。

[図12]図8の観察対象におけるAl-K α 線オーバーラップ画像である。

[図13]図8の観察対象におけるSi-K α 線オーバーラップ画像である。

[図14]実施例2～6における垂直入射の片面反射率に係るグラフである。

[図15]実施例7～11における図14同様図である。

[図16]実施例12～16における図14同様図である。

[図17]実施例17～20における図14同様図である。

[図18]実施例21～26における図14同様図である。

[図19]実施例27～31における図14同様図である。

[図20]実施例32～37及び比較例1における図14同様図である。

[図21]製造時の浸漬先である溶液の温度が互いに相違する実施例2, 7, 10, 15, 18における垂直入射の片面反射率に係るグラフである。

[図22]実施例2, 7, 10, 15, 18における平均反射率に係るグラフである。

[図23]実施例32～37及び比較例1における平均反射率（縦軸）と溶液のシリカ濃度（横軸）との関係が示されるグラフである。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明に係る実施の形態の例が、適宜図面を用いて説明される。

尚、本発明は、以下の例に限定されない。

[0010] [構成等]

図1に示されるように、本発明の光学製品1は、基材2と、基材2の成膜面F上に形成された光学膜4と、を備えている。尚、図面において、基材2の厚みに対して光学膜4の厚みが誇張されている。

光学製品 1 は、透光性を有する反射防止部材として用いられる。即ち、光学製品 1 において、光学膜 4 により、光学製品 1 への入射光 I 1（入射角 θ ）の強度に対する反射光 R 1 の強度が抑制される。

尚、図 1 では、入射面と対向する反対側の面において入射光 I 1 が透過する光である透過光 I 2 と、当該面において入射光 I 1 が反射する光である反射光 R 2 と、が合わせて示されている。又、光学製品 1 は、反射防止部材以外に用いられても良い。

[0011] 基材 2 は、光学製品 1 が形成されるベースであり、ここでは板状（基板）である。基材 2 は、透光性を有しており、基材 2 の可視域（ここでは 400 nm 以上 750 nm 以下）の波長を有する光である可視光の透過率は、ほぼ 100% となっている。尚、基材 2 の形状は、平板状であっても良いし、曲板状であっても良いし、ブロック状等の板状以外であっても良い。

基材 2 の材料（材質）として、プラスチックが用いられ、ここでは熱硬化性樹脂であるポリカーボネート樹脂（PC）が用いられる。尚、基材 2 の材料は PC に限られず、例えばポリウレタン樹脂、チオウレタン樹脂、エプスルフィド樹脂、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリ 4-メチルペンテン-1 樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂、あるいはこれらの組合せであっても良い。更に、基材 2 の材料は、ガラス等、プラスチック以外であっても良い。

[0012] 基材 2 の成膜面 F は、表面及び裏面に配置されており、光学膜 4 は、表面及び裏面に直接設けられている。尚、光学膜 4 は、表面及び裏面の一方に設けられても良いし、ブロック状の基材 2 等において 3 面以上設けられても良い。又、各光学膜 4 の少なくとも一方と基材 2 との間に、ハードコート膜等の中間膜が設けられても良い。かような中間膜が設けられた場合、光学膜 4 は、基材 2 に間接的に形成される。

裏面の光学膜 4 は、表面の光学膜 4 と同じ構成である。以下、表面の光学膜 4 が説明され、裏面の光学膜 4 の説明は、適宜省略される。

光学膜 4 は、基材 2 側から数えて（以下同様）1 層目にアルミナ製の Al_2O_3

O_3 層12を備え、2層目に微細な凹凸構造を有するシリカ製の SiO_2 層14を備えている。

あるいは、光学膜4は、1層目に、主成分が Al_2O_3 の層である Al_2O_3 層を備え、2層目に、微細な凹凸構造を有する、主成分が SiO_2 の層である SiO_2 層14を備えている。この場合、1層目と2層目の境界が不明瞭であることがある。又、典型的には、1層目の層において、基材2に近いほど Al_2O_3 の成分比が高く、基材2から離れるほど Al_2O_3 に対する SiO_2 の成分比が増加する。即ち、膜厚方向において、1層目の層の Al_2O_3 に対する SiO_2 の成分比は、基材2からの距離に対し比例的な関係となる。1層目の層は、材質の分布にかかわらず、微細な凹凸構造を有さない薄膜状である層と捉え得る。あるいは、1層目の層は、微細な凹凸構造の基礎（土台）と捉え得る。又は、1層目の層は、微細な凹凸構造を有さない薄膜状であり、層内で材質が徐々に変わる層と捉え得る。更に、2層目の層は、 Al_2O_3 を、主成分と成らない状態で含有し得る。例えば、2層目の層は、 Al_2O_3 を主成分とする微細な凹凸構造の核（骨子）と、その核の一部又は全部を覆う SiO_2 を主成分とするコートと、を有し得る。2層目の層は、材質の分布にかかわらず、微細な凹凸構造を有する層と捉え得る。

SiO_2 層14の高さは、例えば1nm以上1000nm以下程度（ナノサイズオーダー）である。 SiO_2 層14における微細な凹凸構造は、例えば毛羽状構造、ピラミッド群状構造、若しくは剣山状構造、又はこれらの組合せである。

[0013] [製造方法等]

光学製品1は、図2に示される製造中間体20から製造される。製造中間体20は、基材2と、成膜面Fにそれぞれ成膜されたAl系製造中間膜22と、を備える。

各Al系製造中間膜22は、ここではAlN（窒化アルミニウム）製である。窒化アルミニウムにおけるAlとNとの元素比は、安定して存在するものであればどのようなものであっても良い。

尚、少なくとも一方のAⅠ系製造中間膜22の材料(材質)は、AⅠN以外の、アルミニウム、アルミニウム合金、又はアルミニウムの化合物で良く、例えばAⅠ、 $AⅠ_2O_3$ 、AⅠON(酸窒化アルミニウム)、あるいはこれらとAⅠNとを含む群から少なくとも2つを選択した組合せであっても良い。酸窒化アルミニウムにおけるAⅠとNとの元素比、AⅠとOとの元素比、及びOとNとの元素比についても、窒化アルミニウムの場合と同様である。複数のAⅠ系製造中間膜22が存在する場合、一部のAⅠ系製造中間膜22の材質が他のAⅠ系製造中間膜22の材質と異なっても良い。

アルミニウム合金、アルミニウム化合物は、アルミニウムを主成分とした合金、化合物であっても良い。ここで、主成分は、他の成分に対して、重量比率で過半数となる成分であっても良いし、体積比率で過半数となる成分であっても良いし、元素比で過半数となる成分であっても良い。かような主成分に関する事項は、AⅠ系製造中間膜22以外についても、適宜妥当する。

[0014] 図3は、光学製品1の製造方法に係る模式図である。図3では、簡潔な説明のため、成膜面Fが片面のみとなっている。

図3(A)に示される基材2の成膜面Fに対し、図3(B)に示されるように、AⅠ系製造中間膜22が成膜される。AⅠ系製造中間膜22は、物理蒸着法(Physical Vapor Deposition(PVD)、真空蒸着及びスパッタリング等)により、基材2に直接形成される。尚、基材2の両面にAⅠ系製造中間膜22を成膜すれば、基材2の両面に光学膜4が形成される。

[0015] AⅠN製のAⅠ系製造中間膜22がDCスパッタ成膜装置でのDCスパッタにより形成される場合が、以下説明される。

即ち、まず、AⅠ製の板状のターゲットがセットされて成膜室が真空引きされ、前処理として、ラジカル源から、 O_2 ガスが、高周波電圧が印加されラジカル酸素となった状態で所定流量(例えば500ccm(Cubic Centimeter per Minute))で所定時間(例えば30秒間)成膜室に供給されることで、基材2のクリーニングが行われる。より詳しくは、かようなラジカル酸素

の照射により、基材2に有機物等が付着していたとしても、有機物等はラジカル酸素及びプラズマで発生する紫外線によって分解剥離される。かようなクリーニングにより、後に形成する膜の密着性が向上する。

そして、Al系製造中間膜22が、所定のプロセス条件でスパッタされる。ここでは、Alのスパッタ源がアルゴンガス（Arガス）の導入と共に作動し、ラジカル源として窒素ガス（N₂ガス）が成膜室に導入される。尚、スパッタ源に代えて、あるいはスパッタ源と共に、ラジカル源においてArガスが導入されても良い。Arガスは、Ar以外の希ガスに係るものとされても良い。かようなArガスに係る変更は、他の成膜においても適宜行われても良い。

[0016] 又、Al₂O₃製のAl系製造中間膜22は、蒸着により形成されても良い。

Al製のAl系製造中間膜22の蒸着においては、真空状態の成膜室内において、Alの顆粒が電子ビーム（EB）により加熱されても良い。

Al₂O₃製のAl系製造中間膜22の蒸着においては、真空状態の成膜室内において、O₂ガスが導入され、Alの顆粒がEBにより加熱されても良い。

[0017] かようなAl系製造中間膜22付きの基材2、即ち製造中間体20は、図3（C）に示されるように、槽T内の溶液SLに浸漬される。

溶液SLは、微量のSiO₂（シリカ）が水（H₂O）に溶けたものであり、換言すれば、微量のシリカの水溶液である。

すると、図3（D）に示されるように、Al系製造中間膜22は、Al₂O₃層12に変化しつつ、基材2と反対側に、微細な凹凸構造を有するSiO₂層14を発生させる。即ち、Al系製造中間膜22は、Al₂O₃層12及びSiO₂層14となる。

より詳しくは、Al系製造中間膜22は、溶液SLにおける水との部分的な溶解を伴った反応によりAl₂O₃層12に変化しつつ、溶液SLにおける微量のSiO₂を、基材2と反対側において徐々に吸着し、微細な凹凸構造を

有するように集める。A l 系製造中間膜 2 2 は、溶液 S L 中において、S i O₂製の多数の微細な毛羽、角錐、円錐、針状体等を、膜厚方向に成長させる。尚、浸漬時の製造中間体 2 0 の姿勢（向き）は、図 3 で示されるような水平姿勢に限られない。又、同時に浸漬される製造中間体 2 0 の個数は、複数であっても良い。

溶液 S L における S i O₂の濃度は、主に S i O₂層 1 4 をより良好に形成する観点から、例えば、1 0 m g / l（ミリグラム毎リットル）以下であり、更には 2 m g / l 以下である。

溶液 S L の温度は、毛羽状構造等をなるべく短時間で得る観点から、ここでは 9 0 °C である。又、溶液 S L の温度は、例えば 8 0 °C 以上 1 0 0 °C 以下であり、又は 9 0 °C 以上 1 0 0 °C 以下である。1 0 0 °C 以上とするには、加圧等の特殊な処理を水に施すか、水以外を用いるかしなければならず、手間がかかる。

又、溶液 S L への浸漬時間は、A l₂O₃層 1 2 及び S i O₂層 1 4 をなるべく短時間で得る観点から、例えば 2 秒間以上 1 0 分間以下であり、又は 5 秒間以上 5 分間以下であり、あるいは 1 5 秒間以上 3 分間以下である。浸漬時間が短いと、A l₂O₃層 1 2 及び S i O₂層 1 4 が十分に得られず、浸漬時間が長いと、処理時間が長くなり効率がその分悪くなる。

[0018] その後、図 3（E）に示されるように、A l₂O₃層 1 2 及び S i O₂層 1 4 付きの基材 2 が槽 T から取り出され、乾燥されることで、図 3（F）に示されるように、光学製品 1 が完成する。

実施例

[0019] 次いで、本発明の好適な実施例、及び本発明に属さない比較例が説明される。

尚、本発明は、以下の実施例に限定されない。又、本発明の捉え方により、下記の実施例が実質的には比較例となったり、下記の比較例が実質的には実施例となったりすることがある。

[0020] [実施例 1]

《実施例 1 の製造等》

実施例 1 は、上述の実施形態に対応する。

実施例 1 において、A I N製のA I系製造中間膜 2 2 は、次の表 1 における項目名の行を除いて最も上の行に示されるプロセス条件でのD Cスパッタにより、P C製の板状の基材 2 の両面に、それぞれ物理膜厚 7 2 n mで成膜された。

そして、製造中間体 2 0 は、0 . 0 6 m g / l のシリカを含有する 9 0 ℃ の溶液 S L に、3 分間浸漬され、乾燥を経て光学製品 1 に係る実施例 1 とされた。

特に、溶液 S L のシリカ濃度は、次のようにして把握された。即ち、モリブデン青吸光分光法の青発色原理に基づく株式会社共立理化学研究所製パックテストシリカ（低濃度）により、溶液 S L のシリカ濃度が測られた。このパックテストシリカ（低濃度）は、0 . 5 ~ 2 0 m g / l の範囲内で、サンプル中のシリカ濃度を測定可能である。シリカ濃度が 0 . 5 m g / l より低い場合は、サンプルとして取り分けた溶液 S L の溶媒（H₂O）が加熱蒸発により濃縮され、濃縮溶液の体積減少量が測定されると共に濃縮溶液のシリカ濃度が測定されて、その測定濃度に対し溶媒の体積減少分を加味した計算により濃縮前のサンプルに係る溶液 S L のシリカ濃度が把握された。

[0021] [表1]

材料	方式	材料形態	成膜条件	化合物反応の方式
AlN	DCスパッタ	板材のターゲット	放電出力： 4kW	窒素ラジカル照射しながらAlを成膜する
Al ₂ O ₃	DCスパッタ	板材のターゲット	放電出力： 4kW	酸素ラジカル照射しながらAlを成膜する
AlON	DCスパッタ	板材のターゲット	放電出力： 4kW	酸素、窒素ラジカルを照射しながら成膜
Al	DCスパッタ	板材のターゲット	放電出力： 4kW	未使用
Al	真空蒸着	粒	EB加熱： 7kV200mA	未使用
Al ₂ O ₃	真空蒸着	顆粒	EB加熱： 7kV200mA	酸素導入しながら成膜する

[0022] 《実施例 1 の特性等》

図4は、実施例1の基材2の成膜面Fに対して垂直に（入射角 $\theta = 0^\circ$ で）入射する可視域及び隣接域の光の片面反射率のグラフである。

図5は、実施例1の基材2の成膜面Fに対して垂直に入射する可視域及び隣接域の光の透過率（表面の光学膜4、基材2、裏面の光学膜4を透過した透過光I2の強度の入射光I1の強度に対する比率）のグラフである。

これらのグラフによれば、実施例1において、可視光に対する低反射（例えば可視域全域で1%以下）が実現していることが分かる。

[0023] 図6は、実施例1の基材2の成膜面Fに対する入射角 θ を様々に変化させた場合の可視域及び隣接域の光の両面反射率（主に反射光R1、R2の合計強度の入射光I1の強度に対する比率）のグラフである。

又、図7は、横軸を入射角 θ とし、縦軸を可視域内の特定域の反射率の平均（平均反射率）とした、両面反射率の入射角度依存性に係るグラフである。ここで、当該特定域は、420nm以上680nm以下である。以下、各種の平均反射率は、全てこの特定域で算出される。

これらのグラフによれば、実施例1において、入射角 $\theta = 45^\circ$ までは垂直入射と同程度で低反射（例えば可視域全域で2%以下）が実現し、入射角 $\theta = 50^\circ$ においても可視域での平均透過率が2%以下となる程度に低反射が実現していることが分かる。即ち、実施例1における低反射は、広範囲の入射角 θ において実現しており（モスアイの特徴）、実施例1における低反射の入射角依存性は、 0° 以上 50° 以下の範囲において低いと言える。

[0024] 更に、次の要領で、実施例1における光学膜4の構造及び成分が観察された。

即ち、PC製基板の片面に、実施例1と同じ製法で光学膜4を作製し、銅製の試料ホルダに入る大きさに、Ga（ガリウム）ビームでカットした（FILB（Focused Ion Beam）加工）。そして、光学膜4付き基板が試料ホルダに入れられ、光学膜4の構造を保存するため、光学膜4付きカット基板に、カーボン製の保護膜を被せて、観察対象が作成された。

この観察対象が、透過電子顕微鏡（TEM）で観察されると共に、この観

察対象への特性X線の照射により、光学膜4の元素分析が行われた。

[0025] 図8は、特性X線に係るスペクトラムのグラフである。

図8から、観察対象は、C（炭素原子）、O（酸素原子）、Cu（銅）、Ga（ガリウム）、Al（アルミニウム原子）、Si（ケイ素原子）を含有することが分かる。

これらのうち、Cuは、試料ホルダに由来する。又、Gaは、FIB加工に由来する。更に、Cは、保護膜に由来する。よって、光学膜4は、O、Al、Siを含有する。

[0026] 図9は、TEMの観察像である。図10は、図9の観察範囲に対し、CのK α 線の強度分布に応じ、画素の濃さをその画素の位置における強度が強いほど比例的に濃くした画像（C-K α 線オーバーラップ画像）である。図11は、OのK α 線についての図10同様図（O-K α 線オーバーラップ画像）である。図12は、AlのK α 線についての図10同様図（Al-K α 線オーバーラップ画像）である。図13は、SiのK α 線についての図10同様図（Si-K α 線オーバーラップ画像）である。

これらの図によれば、基板（画像最下部を占める横長矩形部）の上に層が存在し、その層の上に微細な凹凸構造が存在することが分かる。又、Cが、基板と、層及び微細な凹凸構造以外の部分（保護膜に相当）とに存在することが分かる。更に、Oが、層及び微細な凹凸構造に存在することが分かる。又更に、Alが、基板上の層に存在することが分かる。加えて、Siが、微細な凹凸構造に存在することが分かる。

[0027] そして、以上の観察事項を適宜合わせれば、基板上の層の主成分がAlの酸化物であり、微細な凹凸構造の主成分がSiの酸化物であることが分かる。更に、それらの安定性等の他の観察事項を考え合わせれば、基板上の層の主成分はAl₂O₃であり、微細な凹凸構造はSiO₂の主成分であると言える。

又、次より説明される実施例2～38等の観察結果を適宜考慮すると、Al系製造中間膜22の材質及び膜厚、溶液SLの温度等の各種の製造条件の

違いにより、基板上の Al_2O_3 の層（基板側の層）と微細な凹凸構造の SiO_2 の層（凹凸層）とは、明確に2層として分かれる場合があるし、厳密には2層に分かれず、成分が膜厚方向（膜に垂直な方向）の位置に応じて徐々に変化する場合もある、と言える。

後者の場合、各種の膜の境界が不明瞭であることがある。又、この場合、典型的には、基板側の層において、基板に近いほど Al_2O_3 の成分比が高く、基板から離れるほど Al_2O_3 に対する SiO_2 の成分比が増加する。即ち、膜厚方向において、 Al_2O_3 に対する SiO_2 の成分比は、基板からの距離に対し比例的な関係となる。

更に、凹凸層は、 Al_2O_3 を、主成分と成らない状態で含有し得る。例えば、凹凸層は、 Al_2O_3 を主成分とする微細な凹凸構造の核（骨子）と、その核の一部又は全部を覆う SiO_2 を主成分とするコートと、を有し得る。

[0028] [実施例2～38及び比較例1]

《実施例2～37の製造等》

実施例2～37及び比較例1は、実施例1と同様にそれぞれ製造された。但し、次の表2～表9に示されるように、実施例2～37及び比較例1は、溶液SLのシリカ濃度、Al系製造中間膜22の材質、基材2の材質、溶液SLの温度、及びAl系製造中間膜22の物理膜厚の少なくとも何れかが、実施例1と異なる。

実施例2～37及び比較例1のAl系製造中間膜22は全てDCスパッタにより形成され、それらのプロセス条件は、Al系製造中間膜22の材質毎に分かれており、上記の表1に示されている。尚、表1には、変更例として、蒸着の場合のプロセス条件が合わせて示されている。

[0029]

[表2]

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
シリカ濃度(mg/L)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Al系中間膜材料	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN
基板材料	PC	PC	PC	PC	PC
溶液温度(°C)	90	95	95	95	90
Al系中間膜厚(nm)	75	78.5	58.6	44.8	105.4
平均反射率(%)		0.5	1.31	1.38	1.43

[表3]

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例10
シリカ濃度(mg/L)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Al系中間膜材料	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN
基板材料	PC	PC	PC	PC	PC
溶液温度(°C)	90	90	90	90	85
Al系中間膜厚(nm)	90.85	78.5	58.5	44.8	78.51
平均反射率(%)	0.87	0.43	1.27	1.33	0.36

[表4]

	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15
シリカ濃度(mg/L)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Al系中間膜材料	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN
基板材料	PC	PC	PC	PC	PC
溶液温度(°C)	85	85	80	80	80
Al系中間膜厚(nm)	58.5	44.8	105.4	90.85	78.51
平均反射率(%)	1.35	1.33	1.7	1.11	0.43

[0030] [表5]

	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20
シリカ濃度(mg/L)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Al系中間膜材料	AIN	AIN	AIN	AIN	AIN
基板材料	PC	PC	PC	PC	PC
溶液温度(°C)	80	80	75	75	75
Al系中間膜厚(nm)	58.5	44.8	78.5	58.5	44.82
平均反射率(%)	1.7	1.33	1.87	1.94	1.33

[表6]

	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
シリカ濃度(mg/L)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Al系中間膜材料	AlN	AlN	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
基板材料	白板ガラス	白板ガラス	白板ガラス	白板ガラス	白板ガラス
溶液温度(°C)	90	90	90	98	90
Al系中間膜厚(nm)	48	80	64	133	133
平均反射率(%)	0.046	0.21	1.04	0.45	1.79

[表7]

	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30
シリカ濃度(mg/L)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
Al系中間膜材料	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Al	Al ₂ O ₃
基板材料	白板ガラス	白板ガラス	白板ガラス	白板ガラス	PC
溶液温度(°C)	95	95	90	90	90
Al系中間膜厚(nm)	133	198	198	10	74
平均反射率(%)	0.55	0.38	0.35	1.69	1.08

[0031] [表8]

	実施例31	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35
シリカ濃度(mg/L)	0.06	0.003	0.06	0.5	1
Al系中間膜材料	Al ₂ O ₃	AlN	AlN	AlN	AlN
基板材料	PC	PC	PC	PC	PC
溶液温度(°C)	80	90	90	90	90
Al系中間膜厚(nm)	75	78.5	78.5	78.5	78.5
平均反射率(%)	3.82	0.27	0.41	0.5	0.75

[表9]

	実施例36	実施例37	比較例1
シリカ濃度(mg/L)	2	10	20
Al系中間膜材料	AlN	AlN	AlN
基板材料	PC	PC	PC
溶液温度(°C)	90	90	90
Al系中間膜厚(nm)	78.5	78.5	78.5
平均反射率(%)	1.35	4.38	9.82

[0032] ≪実施例2～37及び比較例1の特性等≫

図 1 4 は、実施例 2 ～ 6 における可視域及び隣接域の光の垂直入射での片面反射率に係るグラフである。図 1 5 は、実施例 7 ～ 1 1 における図 1 4 同様図である。図 1 6 は、実施例 1 2 ～ 1 6 における図 1 4 同様図である。図 1 7 は、実施例 1 7 ～ 2 0 における図 1 4 同様図である。図 1 8 は、実施例 2 1 ～ 2 6 における図 1 4 同様図である。図 1 9 は、実施例 2 7 ～ 3 1 における図 1 4 同様図である。図 1 8 は、実施例 3 2 ～ 3 7 及び比較例 1 における図 1 4 同様図である。

又、表 2 ～ 表 9 の各最下行に、それぞれの平均反射率が示される。

これらのグラフ及び表によれば、比較例 1 では、平均反射率が 9 % を超えて 1 0 % に迫っており、可視光に対する反射の抑制が十分であるとは言い難いことが分かる。

これに対し、実施例 2 ～ 3 7 において、実施例 1 と同様に、可視光に対する低反射が実現していることが分かる。

そして、種々の観察により、実施例 2 ～ 3 7 においても、実施例 1 と同様に、入射角度依存性の低い状態で低反射が実現し、又微細な凹凸構造が SiO_2 製（微細な凹凸構造の主成分が SiO_2 の層）であり、更に微細な凹凸構造と基板との間に Al_2O_3 製の（主成分が Al_2O_3 の）層が存在することが確認された。

特に、 Al 系製造中間膜 2 2 が AlN である場合において、様々な Al 系製造中間膜 2 2 の物理膜厚、及び溶液 SL の温度で、反射防止に係る光学膜 4 が形成された（実施例 1 ～ 2 0）。

又、 Al 系製造中間膜 2 2 が Al_2O_3 （実施例 2 3 ～ 2 8, 3 0 ～ 3 1）、 Al （実施例 2 9）であっても、反射防止に係る光学膜 4 が形成された。

更に、基板が白板ガラスであっても、反射防止に係る光学膜 4 が形成された（実施例 2 1 ～ 2 9）。

[0033] 《溶液の温度等・実施例 2, 7, 1 0, 1 5, 1 8》

溶液 SL の温度の変化による特性の変化が、上述の実施例 2, 7, 1 0, 1 5, 1 8 の比較により見出される。

実施例 2, 7, 10, 15, 18 は、シリカ濃度 (0.06 mg/l)、A I 系製造中間膜 22 の材質 (A I N)、基板材料 (P C)、A I 系製造中間膜 22 の物理膜厚 ($78.5 \sim 78.51 \text{ nm}$) において共通し、溶液 S L の温度において、順に $95, 90, 85, 80, 75^\circ\text{C}$ となって互いに相違する。

[0034] 図 21 は、実施例 2, 7, 10, 15, 18 における垂直入射の片面反射率に係るグラフである。

図 22 は、実施例 2, 7, 10, 15, 18 における平均反射率に係るグラフである。

これらの図によれば、溶液 S L の温度が 80°C 以上であると、 80°C 未満の場合 (実施例 18) に比べて片面反射率の低減がより一層図られることが分かる。

[0035] 《溶液のシリカ濃度等・実施例 32～37, 比較例 1》

溶液 S L の温度の変化による特性の変化が、上述の実施例 32～37 及び比較例 1 の比較により見出される。

実施例 32～37 及び比較例 1 は、A I 系製造中間膜 22 の材質 (A I N)、基板材料 (P C)、溶液 S L の温度 (90°C)、A I 系製造中間膜 22 の物理膜厚 (78.5 nm) において共通し、溶液 S L のシリカ濃度において、順に $0.003, 0.06, 0.5, 1, 2, 10, 20 \text{ mg/l}$ となって互いに相違する。

溶液 S L のシリカ濃度は、純度の極めて高い純水 (実施例 32) 若しくは純度が通常程度である純水 (実施例 33) をそのまま用い、あるいは後者の純水に対し、適量のシリカゲルを投入したうえで十分に攪拌することで調整された。前者の純水及び後者の純水において、微量のシリカは完全に排除されずに残っている。

尚、シリカ濃度の把握は、実施例 1 の説明において述べた通りになされた。

[0036] 上述の図 20 は、丁度実施例 32～37 及び比較例 1 について示されてい

る。

図 2 3 は、実施例 3 2 ～ 3 7 及び比較例 1 における平均反射率（縦軸）と溶液 S L のシリカ濃度（横軸）との関係が示されるグラフである。

表 1 0 は、実施例 3 2 ～ 3 7 及び比較例 1 における溶液 S L のシリカ濃度と平均反射率との関係が示される表である。

[0037] [表10]

シリカ濃度(mg/L)	0.003	0.06	0.5	1	2	10	20
420-680nm平均反射率(%)	0.36	0.33	0.4	0.52	0.75	3.46	15.63

[0038] これらの図及び表によれば、溶液 S L の温度が 1 0 m g / l 以下であると、1 0 m g / l を超える場合（比較例 1）に比べて片面反射率の低減がより一層図られることが分かる。又、溶液 S L の温度が 2 m g / l 以下であると、2 m g / l を超える場合（実施例 3 7，比較例 1）に比べて片面反射率の低減が更に図られることが分かる。

尚、比較例 1 では、溶液 S L 中で A l 系製造中間膜 2 2 の変化が起こらず、A l 系製造中間膜 2 2 は層状の A l N のままであった。

又、上述の実施例及び比較例とは別に、参考例として、溶液 S L が 9 0 ℃ に加温された水道水とされたものに対し、実施例 3 2 ～ 3 7 及び比較例 1 と同様（溶液 S L のシリカ濃度を除く）である A l 系製造中間膜 2 2 が 3 分間浸漬された。この参考例は、比較例 1 と同様に、反射率の抑制効果を発揮せず、A l 系製造中間膜 2 2 の変化が起こらなかった。この水道水のシリカ濃度は、2 0 m g / l であった。

[0039] 《まとめ等》

実施例 1 ～ 3 7 は、基材 2（基板）と、その成膜面 F に直接形成される光学膜 4 と、を備えており、光学膜 4 は、基材 2 側に配置された A l ₂ O ₃ 製の層である A l ₂ O ₃ 層 1 2 と、微細な凹凸構造を有する S i O ₂ 製の層である S i O ₂ 層 1 4 と、を有しているか、あるいは基材 2（基板）と、その成膜面 F に直接形成される光学膜 4 と、を備えており、光学膜 4 は、基材 2 側に配置された、主成分が A l ₂ O ₃ の層である A l ₂ O ₃ 層 1 2 と、微細な凹凸構造を

有する、主成分が SiO_2 の層である SiO_2 層14と、を有している。

よって、入射角度依存性が低い状態で反射防止作用を呈する光学膜4付きの基材2（光学製品1）が提供される。

[0040] 実施例1～37の製造方法は、アルミニウム、アルミニウム合金、又はアルミニウムの化合物であるAl系製造中間膜22を、基材2（基板）に成膜する工程と、Al系製造中間膜22付きの基材2を、シリカの水溶液（溶液SL）に浸漬する工程と、を備えており、溶液SLにおけるシリカの濃度は、比較例1（ 20mg/l ）と異なり、 10mg/l 以下である。よって、入射角度依存性が低い状態で反射防止作用を呈する、 SiO_2 製の微細な凹凸構造を含む光学膜4を有する光学製品1が得られる。

又、実施例1～17, 21～37の製造方法において、溶液SL（水溶液）は、 80°C 以上 100°C 以下である。更に、実施例1～37の製造方法において、Al系製造中間膜22は、Al、 Al_2O_3 、AlN及びAlONの少なくとも何れかである。よって、より一層良好な反射防止作用を呈する光学膜4を有する光学製品1が得られる。

符号の説明

[0041] 1・・・光学製品、2・・・基材、12・・・ Al_2O_3 層、14・・・ SiO_2 層、22・・・Al系製造中間膜、F・・・成膜面、SL・・・溶液（水溶液）。

請求の範囲

- [請求項1] 基材と、
 前記基材の成膜面に直接又は間接的に形成される光学膜と、
 を備えており、
 前記光学膜は、
 前記基材側に配置された Al_2O_3 製の層である Al_2O_3 層と、
 微細な凹凸構造を有する SiO_2 製の層である SiO_2 層と、
 を有している
 ことを特徴とする光学製品。
- [請求項2] 基材と、
 前記基材の成膜面に直接又は間接的に形成される光学膜と、
 を備えており、
 前記光学膜は、
 前記基材側に配置された、主成分が Al_2O_3 の層である Al_2O_3
 層と、
 微細な凹凸構造を有する、主成分が SiO_2 の層である SiO_2 層
 と、
 を有している
 ことを特徴とする光学製品。
- [請求項3] 前記微細な凹凸構造は、毛羽状構造、ピラミッド群状構造、及び剣
 山状構造の少なくとも何れかである
 ことを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の光学製品。
- [請求項4] アルミニウム、アルミニウム合金、又はアルミニウムの化合物であ
 る Al 系製造中間膜を、基材に成膜する工程と、
 前記 Al 系製造中間膜付きの前記基材を、シリカの水溶液に浸漬す
 る工程と、
 を備えており、
 前記水溶液における前記シリカの濃度は、 10mg/l 以下である

ことを特徴とする光学製品の製造方法。

[請求項5] 前記水溶液は、 80°C 以上 100°C 以下である

ことを特徴とする請求項4に記載の光学製品の製造方法。

[請求項6] 前記AⅠ系製造中間膜は、AⅠ、 Al_2O_3 、AlN及びAlONの少なくとも何れかである

ことを特徴とする請求項4又は請求項5に記載の光学製品の製造方法。

[請求項7] 前記AⅠ系製造中間膜付きの前記基材を前記水溶液へ浸漬することにより、前記AⅠ系製造中間膜が光学膜に変化し、

前記光学膜は、

前記基材側に配置された、主成分が Al_2O_3 の層である Al_2O_3 層と、

微細な凹凸構造を有する、主成分が SiO_2 の層である SiO_2 層と、

を有している

ことを特徴とする請求項4ないし請求項6の何れかに記載の光学製品の製造方法。

[請求項8] 前記微細な凹凸構造は、毛羽状構造、ピラミッド群状構造、及び剣山状構造の少なくとも何れかである

ことを特徴とする請求項7に記載の光学製品の製造方法。