

ゾルーゲル法による微細な凹凸構造をもつ 低反射コーティング膜の形成

北海道大学大学院工学研究院

忠 永 清 治

Formation of Anti-reflective Coating with Small Roughness using Sol-gel Process

Kiyoharu Tadanaga

Faculty of Engineering, Hokkaido University

1. はじめに

ガラス表面の機能化を行う手法の一つとして、ゾルーゲル法による薄膜形成は非常に有効な手段である。一方、光学用材料としてガラスを用いる場合、その表面の低反射化は重要であることは言うまでもない。ゾルーゲル法では比較的屈折率の低い多孔質薄膜を形成できることから、これまで、ゾルーゲル法を用いた低屈折率膜による干渉を用いた低反射コーティングが多く検討されてきた。

近年、基材の低反射化技術の一つとして、「モス・アイ効果」として知られている表面の微細な凹凸による基材表面の低反射化の研究・実用化が進んでいる¹⁾。これは、蛾の目の角膜表面に高さ 100 nm 程度の円錐状の凹凸が存在し、この凹凸構造によって低反射化が達成されていることに基づいている。通常、基材と空気の界面では屈折率は不連続であるために一部の光が反射される。これに対して、基材表面に光

の波長以下の凹凸構造が形成された「モス・アイ構造」を有する界面では、空気から基材方向に光が進行する際、屈折率が連続的に変化する系とみなすことができるので、不連続に屈折率に変化する界面で発生する光の反射が起らない。このモス・アイ構造は、基材を様々な手法でエッチングすることによって周期構造を作製する手法や、ガラス成型のモールドに凹凸構造を形成し、ガラスに転写する方法などが試みられている¹⁾。また、高分子フィルムの場合には、陽極酸化 Al_2O_3 の微細な孔を鋳型に用い、凹凸構造をフィルム表面に形成する作製する手法が用いられている。

我々のグループでは、1996 年頃、ゾルーゲル法により作製した Al_2O_3 ゲル膜を温水処理することにより微細な凹凸構造が形成され、これを撥水处理することにより、透明な超撥水コーティング膜が得られることを見出し²⁾、本誌においてもその概要を紹介した³⁾。当時、微細な凹凸構造を持つ Al_2O_3 薄膜を超撥水コーティング、あるいは超親水、防曇コーティングなどに用いることを主に検討を進めていたが、ある時期から低反射コーティングへの応用について検討を進めた。この経緯については、この NEW

〒060-8628 札幌市北区北 13 条西 8 丁目

TEL 011-706-6572

FAX 011-706-6572

E-mail: tadanaga@eng.hokudai.ac.jp

GLASSでも一部紹介されているのでご参照頂きたい⁴⁾。この微細な凹凸構造を有する Al_2O_3 薄膜の低反射コーティングへの応用に関しては、キヤノン社において研究開発が進められ、2008年より“SWC” (Subwavelength Structure Coating) という名称で、キヤノン社のレンズの一部に搭載されている⁵⁾。

本稿では、ガラス基材への微細な凹凸構造持つ Al_2O_3 薄膜の形成による低反射化に関してその作製法および基本的な性質を紹介する。また、最近の展開についても紹介する。

2. 表面に微細凹凸組織を有する Al_2O_3 薄膜の作製

アルミニウムアルコキシドを出発原料に用いて、前駆体ゾルを作製した。得られた前駆体ゾルを、ガラス基板あるいはポリマー基板上にディップコートし、乾燥・熱処理することにより Al_2O_3 多孔質ゲル薄膜を作製した。我々は、このゲル膜を短時間、温水中に浸漬することによって、表面にペーマイト (AlOOH) の微細な結晶が析出することを見出した。図1に一例として、ガラス基板上に形成した Al_2O_3 ゲル薄膜を、約100℃の温水に15分間浸漬した後の表面の走査型電子顕微鏡写真を示す²⁾。温水処理前の Al_2O_3 ゲル薄膜の表面は平滑であったが、15分の温水処理によって、微細な凹凸をもつ

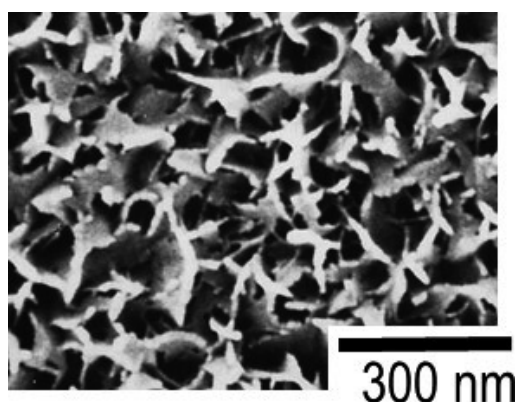


図1 ガラス基板上に形成した Al_2O_3 ゲル薄膜を、約100℃の温水に15分間浸漬した後の表面SEM写真

た組織が形成されている。この凹凸は可視光の波長以下の大きさなので膜は透明である。

形成された微細凹凸構造によって Al_2O_3 の親水性が強調され、この薄膜は水に対する接触角が5°以下の超親水性を示す。一方、フルオロアルキルシランを用いて撥水処理を行った薄膜は、極めて高い撥水性を示し、水に対する接触角約150°の透明な超撥水膜となった²⁾。

3. 表面に微細凹凸組織を有する Al_2O_3 薄膜の低反射特性

この微細な凹凸が形成された Al_2O_3 ゲル薄膜をコーティングしたガラス、有機高分子などの基板の透過率・反射率を測定したところ、いずれの基板においても幅広い波長範囲で高い透過率（小さな反射率）を示すことがわかった²⁾。一例として、 SiO_2 基板のみ、および SiO_2 基板に微細な凹凸を有する Al_2O_3 ゲル膜をコートした場合の反射率の波長依存性を図2に示す。図2より、可視光領域の幅広い波長範囲で反射率が0.5%以下となることがわかった。また、透過率の角度依存性の測定結果から、低反射効果が幅広い入射角において達成されていることが確認された²⁾。これは、前述の「モス・アイ効果」と同様の機構による低反射化によるものと考えられる。通常モス・アイ構造は、周期的な円錐構造が表面に形成され、空気側から基材

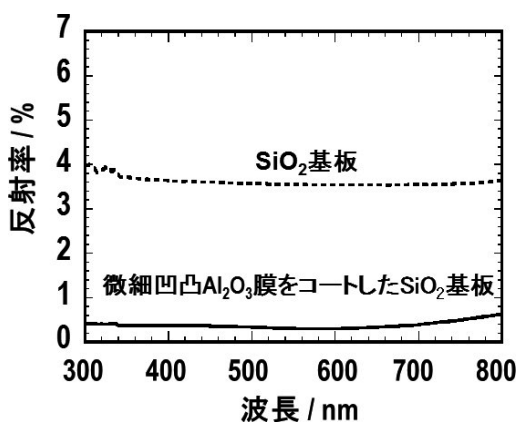


図2 SiO_2 基板および微細な凹凸を有する Al_2O_3 膜を形成した SiO_2 基板の反射率の波長依存性

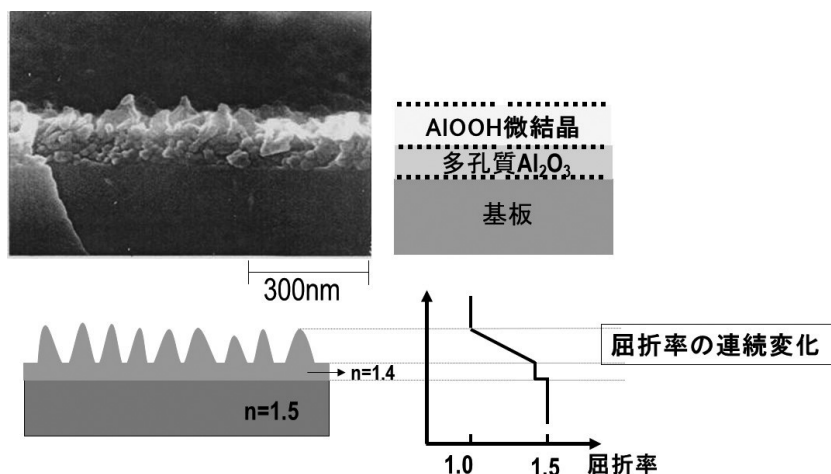


図3 微細な凹凸組織を有する Al_2O_3 膜による低反射効果のモデル図

側に近づくにつれて基材物質の体積が増加する構造を有している。一方、本手法では、基板上の Al_2O_3 前駆体薄膜を温水処理することによって、表面に微細な結晶がランダムな方向で成長している。この組織は、いわゆるモス・アイ構造の様な周期構造ではないが、空気側から基板側に近づくにつれて、微結晶の占める体積が順次増加する構造になっていると考えられ、モス・アイ構造と同様の効果を示したと考えられる（図3）。

ゾル・ゲル法によるコーティングは曲面などにも適用できるため、様々な形状の光学部品などを容易に低反射化できる。実際、上述したように、キヤノン社においてこの手法をベースとしたコーティング膜の研究開発が進められた結果、2008年に“SWC”という名称でカメラレンズ用低反射コーティングとして実用化され、キヤノン社の一眼レフ用レンズの一部に搭載されている⁵⁾。この際、カメラ用レンズには高屈折率材料が用いられているために、 Al_2O_3 膜をガラスに直接コーティングするのではなく、 Al_2O_3 とガラスの間にそれぞれの屈折率の中間の値を持つ中間層が形成されている⁵⁾。

4. その他の展開とまとめ

藤原らは、 YVO_4 系蛍光体薄膜の表面に同様

の微細凹凸構造を形成することにより、薄膜内での発光が薄膜表面から効率的に取り出せることを報告している⁶⁾。一方、我々は $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$ 系前駆体膜を温水に浸漬すると、表面に Zn-Al 系層状複水酸化物 (LDH) の微結晶が生成することを見出している²⁾。LDH は様々な陰イオンを層間に含むことができるので、例えば最近では、色素増感太陽電池用の増感色素として知られているエオシン Y を層間に含む Zn-Al 系 LDH 微結晶が析出した薄膜を作製し、低反射機能と有機色素による機能をあわせ持つ薄膜の形成に取り組んでいる⁷⁾。

ゾル・ゲル法によるコーティングと温水処理という非常に単純なプロセスで低反射機能を容易に基材に付与できる本手法を用いれば、様々な光学素子への応用が期待できる。

参考文献

- 1) 田中康弘, *NEW GLASS*, 23 [4], 32 (2008).
- 2) K. Tadanaga, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 121, 819 (2013).
- 3) 南 努, 忠永清治, *NEW GLASS*, 12 [2], 42 (1996).
- 4) 中本奈緒子, *NEW GLASS*, 22 [4], 17 (2007).
- 5) 小谷佳範, 山田雅之, 日本ゾル・ゲル学会第7回討論会講演予稿集, 115 (2009).
- 6) S. Tanaka and S. Fujihara, *Langmuir*, 27, 2929 (2011).
- 7) 忠永清治, 大井隼一郎, 樋口幹雄, 日本セラミックス協会 2014 年年会講演要旨集 2 F 25 (2014).