

# サブ波長構造による高性能反射防止膜の開発とそのカメラ用レンズへの応用

奥野 丈晴

## The Development of Subwavelength Structure Coating and Its Application to Camera Lenses

Takeharu OKUNO

Canon Inc. released the new EF 24 mm F 1.4L II USM lens with a subwavelength structure coating (SWC), a new type of high performance anti-reflective coating, in December 2008. The subwavelength structure, which is made from microcrystalline alumina, can be formed on large, curved surfaces using a simple sol-gel process. Furthermore, by inserting a thin-film layer with an intermediate refractive index between the lens and the microcrystalline alumina, it is possible to achieve superb anti-reflection performance matching various lens refractive indexes. This report presents the principles and performance of SWC and describes the application of SWC to camera lenses.

**Key words:** subwavelength structure, anti-reflective coating, microcrystalline alumina, camera lens

近年のカメラ用レンズは高画質であることに加え、高いスペック（ズーム倍率や明るさなど）と携帯性（小型・軽量であること）を高度に両立する必要があることから、異常分散ガラスや非球面レンズ、大曲率の（開角の大きな）レンズなどを多用する傾向にある。特に大曲率のレンズでは、レンズ周辺部で大きな角度で光線が入射するため、フレアやゴーストなどの有害光の発生原因になりやすい。さらに、デジタルカメラに使用される CCD や CMOS などの撮像素子は、銀塩フィルムに比べて反射率が高く、デジタルゴーストとよばれる特有のゴースト光を発生させやすい傾向にある。こうした状況を背景として、高性能な反射防止膜の開発が望まれていた。

従来からカメラ用レンズに用いられてきたマルチコート（誘電体多層膜）は、物理的強度や化学的安定性を兼ね備えた優れた反射防止膜である。これは、屈折率の異なる薄膜を適切な厚さで積層することで、各膜の表面および界面で発生する反射波の振幅と位相を調整し、それらを干渉させることで反射光を低減させる、というのがその仕組みである。そのため、特定の波長・入射角の光線に対しては優

れた反射防止性能を発揮するものの、それ以外の光線では干渉条件が崩れてしまうため、広い波長帯域や広い入射角度範囲にわたって高い反射防止性能を実現することは困難であった。

一方、誘電体多層膜とは異なる反射防止手段として、サブ波長構造による反射防止膜が知られている。光の波長よりも小さな凹凸構造が反射防止機能をもつことは、1960年代に蛾の眼の研究を通して発見された<sup>1)</sup>。そのため、この構造は「モスアイ」(moth-eye)とよばれることも多い。さらにこの構造による反射防止膜は、その形状によっては優れた波長帯域特性や入射角度特性をもつことが報告されている<sup>2)</sup>。

本稿では、サブ波長構造による反射防止膜の仕組みを説明し、2008年にキヤノンが発売した一眼レフカメラ用交換レンズ「EF 24 mm F 1.4 L II USM」(図1)に搭載したSWC (subwavelength structure coating)の製法概略とその性能・効果について紹介する。

キヤノン(株)光学技術統括開発センター光学技術 21 開発室 (〒321-3298 宇都宮市清原工業団地 23-10) E-mail: okuno.takeharu@canon.co.jp



図1 EF 24 mm F 1.4 L II USM.

### 1. サブ波長構造による反射防止膜の原理

光は自らの波長よりも小さなピッチの周期構造に入射した場合、その構造の詳細を認識することができず、“平均値”として認識する性質がある。そのため、図2 (a) に示したような四角柱形状が波長以下の周期  $p$  で配列している場合、入射した光は四角柱の媒質と空気の平均屈折率 (= 有効屈折率) をもった薄膜が存在した場合とほぼ同じ振る舞いをする事となる。

基板および四角柱の媒質の屈折率  $n_{\text{sub}}$  が 1.5, 四角柱の空間占有率  $f$  が 48.6% の場合、有効屈折率  $n_{\text{eff}}$  は Lorentz-Lorenz の式

$$\frac{n_{\text{eff}}^2 - 1}{n_{\text{eff}}^2 + 2} = ff \frac{n_{\text{sub}}^2 - 1}{n_{\text{sub}}^2 + 2} \quad (1)$$

を用いて計算すると 1.225 となる。これは基板屈折率の平方根の値であるため、膜 (四角柱) の上部と下部で発生する反射波の振幅が一致し、四角柱の高さ  $h$  が  $\lambda/4n_{\text{eff}}$  のとき、位相のずれが  $180^\circ$  となり、波長  $\lambda$  の光線の反射率をゼロにすることができる。

図2 (b) に、波長 400 nm, 550 nm, 700 nm の3つの光線における四角柱の高さに対する反射率の変化の様子を示す。この図から、すべての波長、すなわち可視全域で反射率が 0.5% 以下となるような高さは存在しないことがわかる。かろうじて高さ 100 nm 付近で、可視全域で 1% 以下の反射率の領域が存在するが、高さが少しでも変化すると反射率が大きく悪化してしまう。このことは、干渉条件がずれた場合、すなわち入射角が変化して光路長が変わった場合、反射率が大きく悪化することを示している。

つづいて、図3 (a) に示すような四角錐形状が波長以下の周期  $p$  で敷き詰められている場合について考察する。四角錐形状の場合は、媒質の空間占有率が頂点から基板に向かって連続的に変化しているため、屈折率も連続的に変化することとなる。反射は屈折率の異なる界面に光線が入射した際に起こる物理現象であるが、屈折率が連続的に変化する場合では、図4に概念図を示したように、構造の高さ方向に各層が 10 nm 以下程度の厚さとなるような層数でス

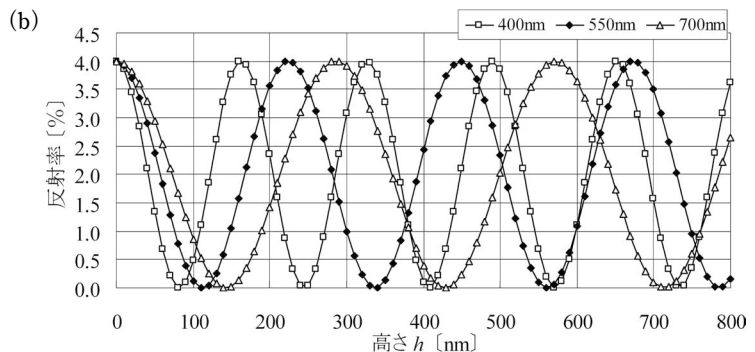
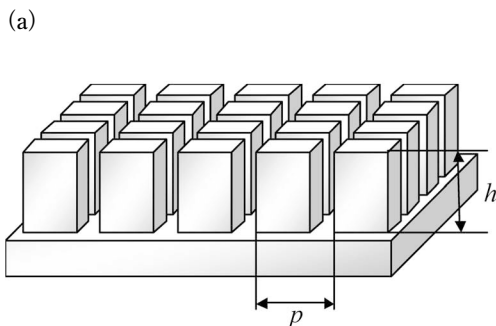


図2 サブ波長構造が四角柱形状の場合。(a) 模式図、(b) 反射率の構造高さ依存性。

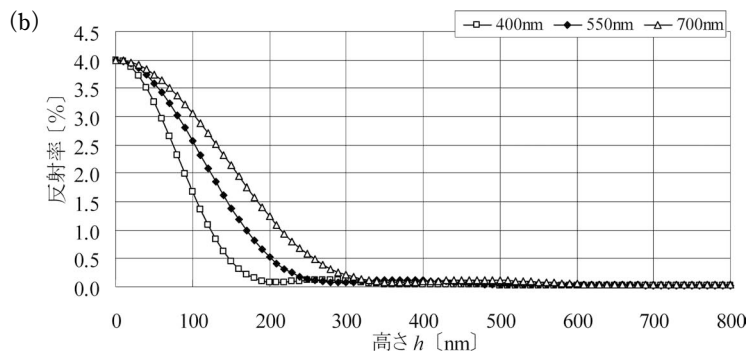
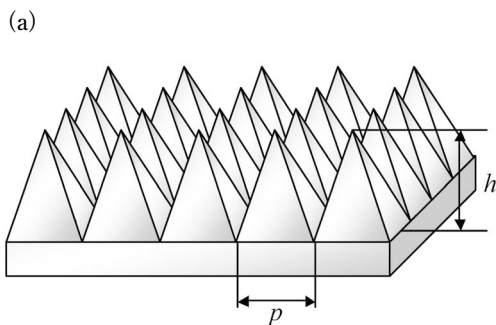


図3 サブ波長構造が四角錐形状の場合。(a) 模式図、(b) 反射率の構造高さ依存性。

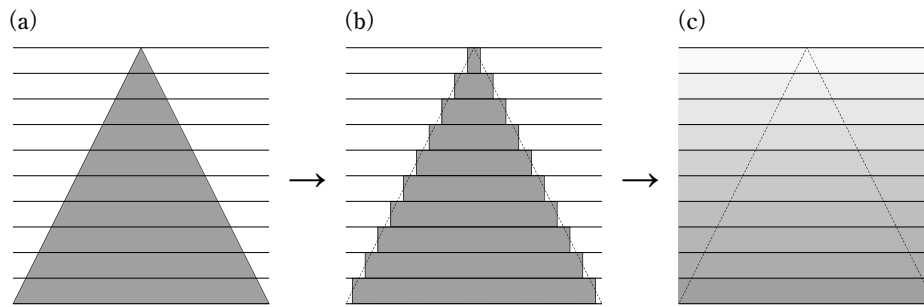


図4 四角錐を等価薄膜へ置換する方法を示した概念図。(a) 各層が10 nm程度の厚さになるような層数でスライス、(b) 各層を四角柱に置換、(c) 各層を有効屈折率の薄膜に置換。

表1 基板および四角錐の媒質の屈折率を1.5とし、四角錐を10層に分割したときの各層の空間占有率、有効屈折率、各界面のフレネル反射率。

層	空間占有率 (%)	有効屈折率 ( $n_{\text{eff}}$ )	各界面のフレネル反射率 (%)
0 (空気)	0	1.0000	—
1	0.826	1.0036	3.315E-04
2	3.306	1.0146	2.956E-03
3	7.438	1.0330	8.060E-03
4	13.223	1.0590	1.539E-02
5	20.661	1.0927	2.466E-02
6	29.752	1.1348	3.558E-02
7	40.496	1.1856	4.798E-02
8	52.893	1.2461	6.185E-02
9	66.942	1.3174	7.738E-02
10	82.645	1.4012	9.510E-02
11 (基板)	100	1.5000	1.159E-01

ライスし (a)、一辺の長さが各層における平均値となる四角柱に置き換えて (b)、各層の空間占有率から (1) 式を用いて求められる有効屈折率の薄膜に置換する (c) ことで、多層膜として反射率の概算やメカニズムの理解をすることができる。

基板および四角錐を形成している媒質の屈折率を 1.5 とし、四角錐を 10 層に分割したときの、各層の空間占有率、有効屈折率、各界面のフレネル反射率を表 1 に示す。この表からわかるように、各層は空気から基板に向かって占有率が 0% から 100% に連続的に変化していき、有効屈折率も 1.0 から 1.5 に連続的に変化していく。このとき、隣接する層との屈折率差は小さいために、各界面でのフレネル反射率も非常に小さな値となっている。

図 3 (b) に、波長 400 nm, 550 nm, 700 nm の 3 つの光線における四角錐の高さ  $h$  に対する反射率の変化の様子を示す。四角錐形状の場合では、高さがゼロから増加していくに従い反射率が徐々に低下していき、高さ 300 nm ではすべての波長、すなわち可視全域で 0.3% 以下の低い反射率となっている。特徴的なことは、いったん下がった反射率が、四角錐の高さがそれ以上に高くなっても低いまま維

持される、という点である。

これは、高さの増加に伴い各界面で発生する振幅の小さな合計 11 本の反射波 (実際の四角錐ではさらに振幅の小さな無数の反射波) の位相が徐々にずれていき、位相のずれが  $360^\circ$  以上になると干渉後の反射波の振幅が非常に小さくなるためである。高さがそれ以上になって、位相のずれ幅が変化しても干渉後の反射波の振幅が大きく増加することはない。このことは、高さが一定以上の四角錐形状では、干渉条件がずれた場合、すなわち入射角が変化した場合でも反射率が低いまま維持されることを意味しており、波長帯域特性・入射角度特性に優れた反射防止膜が得られることを示している。

## 2. 製 法

サブ波長構造による反射防止膜は、微細加工技術が急速に進歩した 1980 年代以降、活発に試作・研究されるようになった<sup>3-5)</sup>。しかし、それらの多くは、レーザー干渉露光や電子ビーム露光によってフォトレジストをパターンニングした後、ドライエッチングすることによって製作されたものである。したがって、小面積・平面での製作には適しているものの、大面積で、かつ曲率の大きなレンズ面に形成することは難しく、さらにはコンシューマー製品であるカメラ用レンズへの適用を考えると、量産性や製造コストの観点からも課題があった。

また、近年ではガラスモールド法を用いてレンズ表面にサブ波長構造を形成する方法も提案されている<sup>6)</sup>。この方法を用いれば、大面積・曲面へサブ波長構造を安価に形成できる可能性がある。しかし、カメラ用レンズにはさまざまな光学ガラスが使用されており、すべてがガラスモールド法で形成可能な低融点ガラスではない。また、表面にサブ波長構造を形成した金型は、耐久性やメンテナンス性についても課題があると考えられる。

そこでわれわれは、大面積・大曲率の面で、しかもさまざまなガラスに対しても簡便にサブ波長構造による反射防

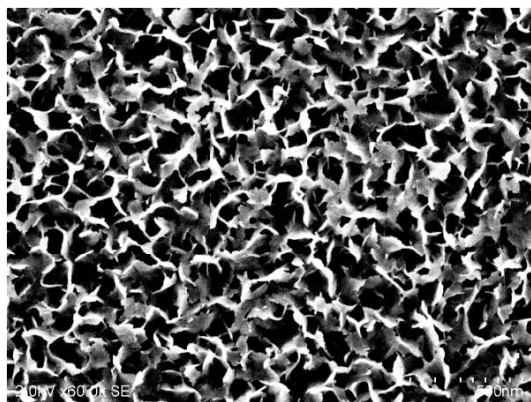


図5 アルミナ微結晶膜のFE-SEM写真.

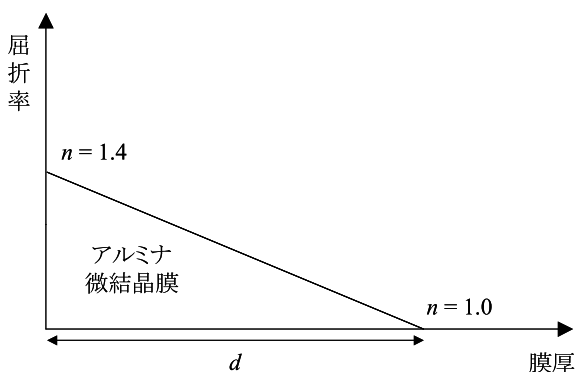


図6 アルミナ微結晶膜の屈折率構造.

止膜を形成する手法として、大阪府立大学で研究・開発されたアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 微結晶膜<sup>7)</sup>をベースとしたサブ波長構造体を用いることとした。

その製法概略を以下に示す。まず、洗浄したガラス基板(レンズ)に、アルミニウムアルコキシド、安定化剤、触媒からなるゾル・ゲルコーティング液をスピコート法で塗布し、オープン中で乾燥・焼結させる。次に、得られたアモルファス・アルミナ膜を温水に浸漬すると、アルミナと温水との反応により、平滑だった表層に可視光の波長よりも小さな凹凸構造をもったアルミナ微結晶膜が形成される。最後に温水から引き揚げ、乾燥させれば完成、という非常に簡便なプロセスである。

図5に、このようにして作製されたアルミナ微結晶膜の電子顕微鏡 (FE-SEM) 写真を示す。

アルミナ微結晶膜は、ランダムで複雑に入り組んだ形状となっているが、各凹凸構造の平均間隔は可視光波長に比べて十分小さく、空間占有率も基板に向かって連続的に変化していく構造となっている。

このアルミナ微結晶膜は、ゾル・ゲルコーティング液の固形分濃度や塗工条件を変えることで、凹凸構造の高さを制御することが可能である。また、このアルミナ微結晶膜

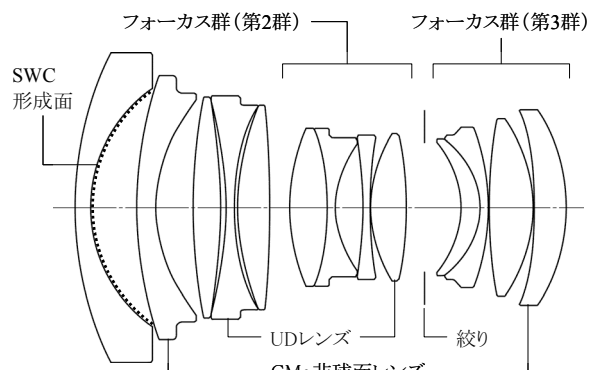


図7 EF 24 mm F 1.4 L II USM の光学断面図.

は、図6に示したように、高さ  $d$  にわたって屈折率が 1.4 から 1.0 に連続的に変化するような構造をもっているため、四角錐形状の場合と同様、波長帯域特性および入射角度特性に優れた反射防止性能を期待することができる。

### 3. カメラレンズへの応用とその効果

図7にEF 24 mm F 1.4 L II USMの光学断面図を示す。この図において、GMo非球面レンズはガラスモールド法で成形した非球面レンズ、UDレンズは異常分散ガラスからなるレンズである。

このレンズは、設計段階のシミュレーションで第1レンズの像側面(図中破線で示す)の反射に起因するゴーストが発生することがわかっていたため、この面をアルミナ微結晶膜形成面(以下「塗工面」とも表記する)に決定した。

しかし、先に述べたアルミナ微結晶膜を第1レンズ像側面に直接形成しても、高い反射防止性能は得られない。その理由は、第1レンズが屈折率1.84の高屈折率ガラスであるために、屈折率が1.4から連続的に変化するアルミナ微結晶膜を形成しても、レンズとアルミナ微結晶膜の界面の大きな屈折率差によって振幅の大きな反射波が発生してしまい、アルミナ微結晶膜で発生する振幅が小さく、位相のずれた無数の反射波では打ち消すことができないからである。

理想的な対策としては、アルミナ微結晶膜の屈折率構造を、第1レンズの屈折率と同じ1.84から連続的に変化するように変更することである。しかし、温水処理によるアルミナ微結晶膜の生成は、アルミナ固有の化学的性質によるものであり、高屈折率の別の物質では同様の微結晶化は期待できない。また、仮に屈折率が1.84から連続的に変化する微結晶膜ができたとしても、屈折率の異なる別のレンズへの適用が必要になった場合には、再びそのレンズ専用の微結晶膜を開発しなければならず、さまざまな屈折率のレンズに対応するには好ましい方法とはいえない。

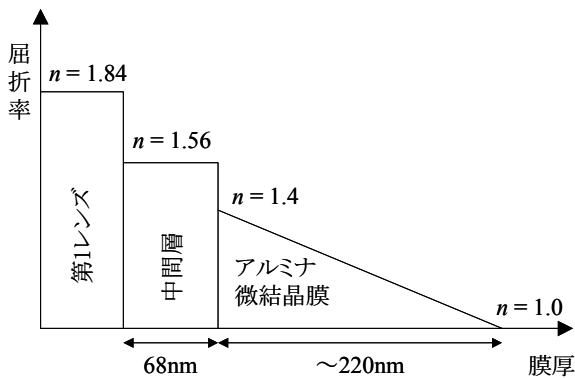


図8 サブ波長構造による高性能反射防止膜 (SWC) の屈折率構造。

そこでわれわれは、第1レンズとアルミナ微結晶膜の間に、屈折率が1.56、膜厚が68 nmの“中間層”を導入することで反射率低減を図ることとした。おおまかな概念としては、屈折率が1.0から1.4に変化することによって生じる反射は、アルミナ微結晶膜が防止し、屈折率が1.4から1.84に変化することによって生じる反射は、中間層が単層反射防止膜のように機能することで低減する、というものである。この方法を用いれば、中間層の屈折率および膜厚を変えることでさまざまな屈折率のレンズに対応することが可能となる。

中間層は、シリカ (SiO<sub>2</sub>) およびチタニア (TiO<sub>2</sub>) を含有するゾル・ゲルコーティング液を塗工し、アルミナ膜同様にオープンで乾燥・焼結することで形成した。屈折率1.56は、シリカとチタニアの混合比を変えることで実現し、膜厚68 nmはコーティング液の固形分濃度や塗工条件を調整することで実現した。中間層形成後は、先に説明したのと同様にアルミナ膜を塗工し、乾燥・焼結後、温水処理することで、図8に示した屈折率構造を塗工面全面に形成することができた。

図9に、(a) 屈折率1.84のレンズに高さ300 nmのアルミナ微結晶膜を直接形成した場合、(b) 同レンズと高さ300 nmのアルミナ微結晶膜の間に中間層 (屈折率1.56、膜厚68 nm) を挿入した場合、(c) 同レンズと高さ220 nmのアルミナ微結晶膜の間に同中間層を挿入した場合の反射率特性 (シミュレーション値、入射角0°) を示す。

この図からも明らかのように、高屈折率のレンズに直接アルミナ微結晶膜を形成しても高い反射防止性能は得られないが、中間層を導入することで反射率を大幅に低減することができる。しかしここで注目すべき点は、アルミナ微結晶膜の高さを220 nmと低くした (c) の反射防止性能が向上している点である。これは、中間層で発生 (残存) する反射波とアルミナ微結晶膜で発生する反射波とが、可視

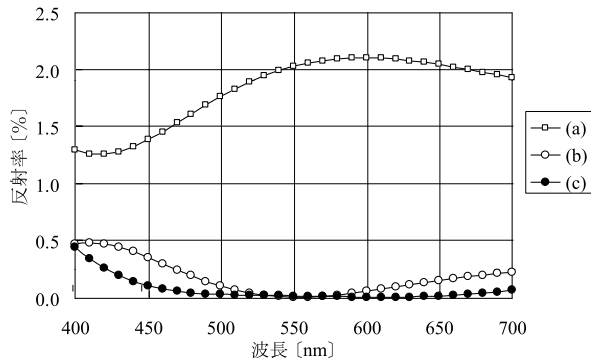


図9 反射率特性 (シミュレーション値, 入射角0°). (a) アルミナ微結晶膜 ( $h=300$  nm) のみ, (b) アルミナ微結晶膜 ( $h=300$  nm) + 中間層 ( $n=1.56, d=68$  nm), (c) アルミナ微結晶膜 ( $h=220$  nm) + 中間層 ( $n=1.56, d=68$  nm).

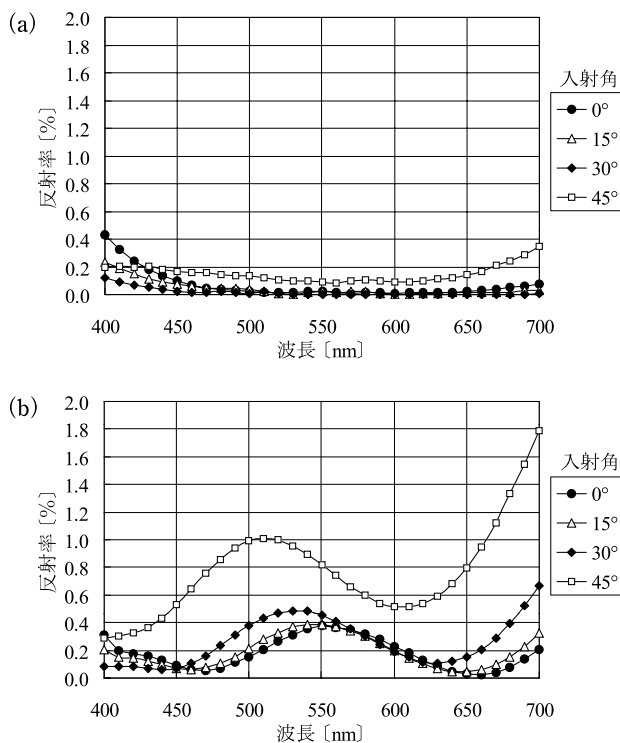


図10 反射率特性 (実測値). (a) サブ波長構造による高性能反射防止膜 (SWC), (b) マルチコート.

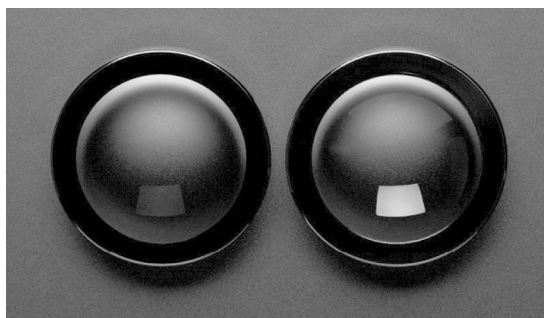


図11 レンズ外観写真. (左)サブ波長構造による高性能反射防止膜 (SWC), (右)マルチコート.

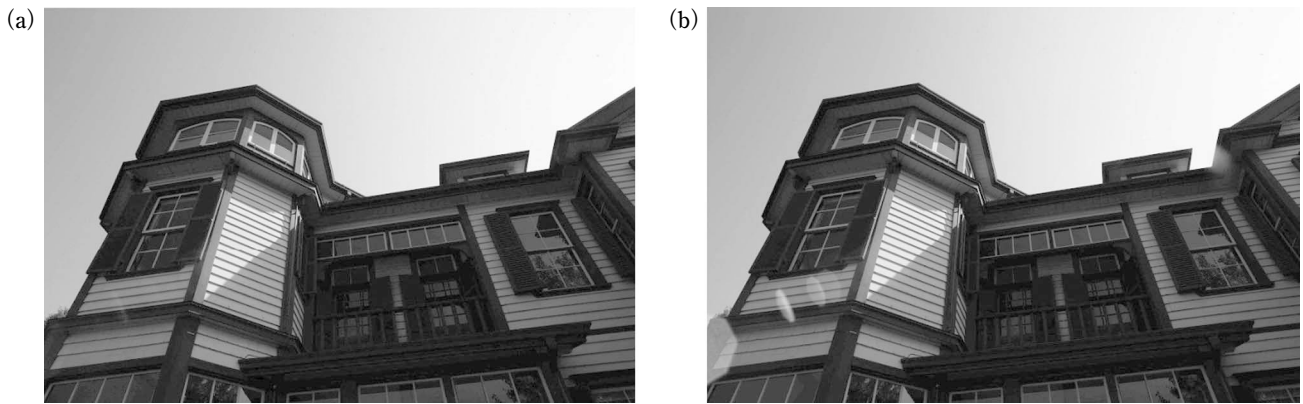


図 12 比較撮影写真。(a) サブ波長構造による高性能反射防止膜 (SWC), (b) マルチコート。

全域で広い入射角度範囲にわたってキャンセルする関係を良好に維持するためである。

図 10 (a) に中間層とアルミナ微結晶膜からなる反射防止膜 (以下, SWC) の反射防止特性 (実測値) を示す。比較のために示した一般的なマルチコートの反射率特性 (図 10 (b)) と比べると, SWC の反射率特性が絶対値として低だけでなく, 波長帯域特性, 入射角度特性にも優れており, 特に入射角  $45^\circ$  では顕著な優位性をもっていることがわかる。

図 11 に上記 2 種類の反射防止膜を施した 2 つのレンズの外観写真を示す。左が SWC, 右が一般的なマルチコートを施したレンズである。写真は 2 つのレンズを並べ, 光源の光を拡散する, いわゆるソフトボックスを用いて斜め上方から照明して撮影したものである。マルチコートのレンズでは, 四角いソフトボックスの反射光がはっきりと写りこんでいるが, SWC では写りこみが非常に薄く, 一見して反射率が低いことがわかる。

また, 図 12 に 2 つのレンズを EF 24 mm F 1.4 L II USM の光学系に組み込んで比較撮影した写真の一例を示す。(a) が SWC, (b) がマルチコートのレンズによるものである。マルチコートのレンズでは, 写真左下に太陽光 (右上画面外) による大きなゴーストが写っているが, SWC を組み込んだレンズではそれがほぼ消失しており, SWC がゴースト抑制に大きな効果を発揮していることがわかる。

サブ波長構造による反射防止膜の仕組みについて説明し, 四角錐形状のように空間占有率が連続的に変化する構造では波長帯域特性と入射角度特性に優れた反射防止性能が得られることを示した。

そして, 大面積, かつ, 曲率の大きなレンズ面にも簡便な方法で形成可能なサブ波長構造体であるアルミナ微結晶膜の製法概略とその屈折率構造を示し, さらに中間層を導

入することで, さまざまな屈折率のレンズに対しても高い反射防止性能が実現可能であることを示した。

EF 24 mm F 1.4 L II USM はカメラ用レンズとして世界ではじめてサブ波長構造による反射防止膜を用いたものであり, 製品搭載にあたり名称を “SWC” とした。さらに 2009 年 6 月には, TS-E 17 mm F 4 L, TS-E 24 mm F 3.5 L II の 2 本のレンズを加え, 現在 3 本の SWC 搭載レンズを発売している。

高性能な反射防止膜の実現はレンズ設計における自由度拡大をもたらし, 従来であれば設計段階で断念したり, スペック変更を余儀なくされていたような高スペックのレンズも実現可能となる。今後も SWC の適用拡大を図ることで, プロ・アマを問わず多くのカメラマンたちの創造意欲を刺激するような, 魅力的なレンズ製品を提供していきたいと考えている。

## 文 献

- 1) C. G. Bernhard: “Structural and functional adaptation in a visual system,” *Endeavour*, **26** (1967) 79–84.
- 2) H. Toyota, K. Takahara, M. Okano, T. Yotsuya and H. Kikuta: “Fabrication of microcone array for antireflection structured surface using metal dotted pattern,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **40** (2001) L747–L749.
- 3) S. J. Wilson and M. C. Hutley: “The optical properties of ‘moth eye’ antireflection surfaces,” *Opt. Acta*, **29** (1982) 993–1009.
- 4) Y. Ono, Y. Kimura, Y. Ohta and N. Nishida: “Antireflection effect in ultrahigh spatial-frequency holographic relief gratings,” *Appl. Opt.*, **26** (1987) 1142–1146.
- 5) Y. Kanamori, H. Kikuta and K. Hane: “Broadband antireflection gratings for glass substrates fabricated by fast atom beam etching,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **39** (2000) L735–L737.
- 6) T. Mori, K. Hasegawa, T. Hatano, H. Kasa, K. Kintaka and J. Nishii: “Glass imprinting process for fabrication of sub-wavelength periodic structures,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, **47** (2008) 4746–4750.
- 7) K. Tadanaga, N. Katata and T. Minami: “Super-water-repellent  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coating films with high transparency,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **80** (1997) 1040–1042.

(2010 年 8 月 10 日受理)