

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4967563号  
(P4967563)

(45) 発行日 平成24年7月4日(2012.7.4)

(24) 登録日 平成24年4月13日(2012.4.13)

(51) Int.Cl.		F I
<b>G 0 2 B 5/30</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 2 B 5/30
<b>G 0 2 B 27/46</b>	<b>(2006.01)</b>	G 0 2 B 27/46

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2006-256721 (P2006-256721)	(73) 特許権者	000002886
(22) 出願日	平成18年9月22日(2006.9.22)		D I C株式会社
(65) 公開番号	特開2008-76789 (P2008-76789A)		東京都板橋区坂下3丁目35番58号
(43) 公開日	平成20年4月3日(2008.4.3)	(74) 代理人	100078754
審査請求日	平成21年5月22日(2009.5.22)		弁理士 大井 正彦
		(72) 発明者	町田 克一
			東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
			株式会社クレハ内
		(72) 発明者	庄司 益宏
			東京都中央区日本橋浜町三丁目3番2号
			株式会社クレハ内
		(72) 発明者	山▲崎▼ 修
			埼玉県北足立郡伊奈町小室4472-1
			大日本インキ化学工業株式会社 埼玉工場内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子製光学的ローパスフィルターおよびその製造方法

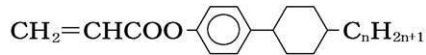
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記一般式(1)で表される化合物(A)10~60質量部、下記一般式(2)で表される化合物(B)30~80質量部、および下記一般式(3)で表される化合物(C)3~30質量部よりなる液晶性単量体と、重合調節剤とを含有してなる光重合性液晶組成物に対し、紫外線による光重合処理およびこれに続く加熱重合処理が行われることにより得られる共重合体よりなることを特徴とする高分子製光学的ローパスフィルター。

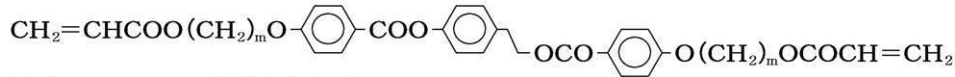
## 【化1】

一般式(1) 化合物(A)



〔式中、nは3～7の整数を表す。〕

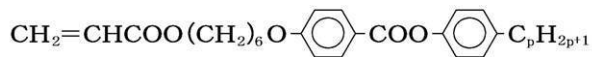
一般式(2) 化合物(B)



〔式中、mは3～6の整数を表す。〕

10

一般式(3) 化合物(C)



〔式中、pは1～3の整数を表す。〕

## 【請求項2】

高分子製光学的ローパスフィルターの像分離量をD(μm)、ヘイズ値をH(%)としたときにH/D(%/μm)で定義される規格化ヘイズ値が、0.15以下であることを特徴とする請求項1に記載の高分子製光学的ローパスフィルター。

20

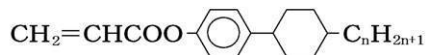
## 【請求項3】

下記一般式(1)で表される化合物(A)10～60質量部、下記一般式(2)で表される化合物(B)30～80質量部、および下記一般式(3)で表される化合物(C)3～30質量部よりなる液晶性単量体と、重合調節剤とを含有してなる光重合性液晶組成物に対し、紫外線による光重合処理およびこれに続く加熱重合処理を行うことにより、光学的ローパスフィルターを構成する共重合体を得ることを特徴とする高分子製光学的ローパスフィルターの製造方法。

## 【化2】

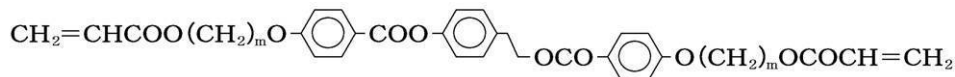
30

一般式(1) 化合物(A)



〔式中、nは3～7の整数を表す。〕

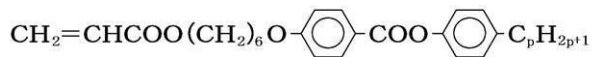
一般式(2) 化合物(B)



〔式中、mは3～6の整数を表す。〕

40

一般式(3) 化合物(C)



〔式中、pは1～3の整数を表す。〕

## 【請求項4】

光重合処理における光重合性液晶組成物の重合転換率が30～80質量%であることを特徴とする請求項3に記載の高分子製光学的ローパスフィルターの製造方法。

50

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、例えば、CCD素子（電荷結合素子）、MOS素子（金属 - 酸化物 - 半導体素子）などよりなる撮像素子を始めとする光像処理装置に好適に用いられる光学的ローパスフィルターに関し、特に複屈折型の高分子製光学的ローパスフィルターおよびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

10

## 【0002】

一般に、CCD素子やMOS素子などよりなる撮像素子を用いた撮像光学系においては、被写体光の高空間周波数成分を制限し、擬似信号の発生に伴う被写体による光とは異なる色光成分を除去するために、光学的ローパスフィルターが用いられている。

従来において、かかる光学的ローパスフィルターとしては、複屈折物質中における常光線と異常光線との分離による光学的ローパス特性を利用した、例えば水晶などによる複屈折型のものが多く使用されている。

## 【0003】

而して、複屈折型の光学的ローパスフィルターにおいて、目的とする空間遮断周波数を得るためには、常光線と異常光線との変位距離の設定が重要である。

20

常光線と異常光線との変位距離  $S$  は下記の数式(1)により表される（「結晶光学」p198：森北出版）。

## 【0004】

## 【数1】

$$\text{数式(1)} \quad S = \{ (b^2 - a^2) / 2c^2 \} \cdot \sin 2\phi \cdot e$$

[ここで、 $a = 1/n_o$ 、 $b = 1/n_e$ 、

$c^2 = a^2 \sin^2 \phi + b^2 \cos^2 \phi$  であり、 $n_e$  は異常光線屈折率、

$n_o$  は常光線屈折率を表し、 $\phi$  は被写体光線入射面の法線と当該光学的ロー

30

パスフィルターの光軸（遅相軸）とのなす角度を表し、 $e$  は当該ローパスフィルターの厚さを表す。]

## 【0005】

この数式(1)から明らかなように、一定の大きさの変位距離  $S$  を有する光学的ローパスフィルターにおいては、当該光学的ローパスフィルターを構成する材料が、屈折率の異方性 ( $n_e - n_o$ ) の程度が大きく、被写体光線の入射面の法線と当該光学的ローパスフィルターの光軸（遅相軸）とのなす角度（以下、「配向角」ともいう。）の大きさが45度またはその近傍のものである場合に、当該光学的ローパスフィルターは厚みが小さいものとなる。

40

従って、複屈折型の光学的ローパスフィルターであって小型化のものを得るためには、光学的ローパスフィルターの基材として、屈折率の異方性が大きく、配向度が45度またはその付近にあるものを用いることが望ましい。

## 【0006】

従来、光学的ローパスフィルターの基材の一つとして、水晶板が用いられている。この水晶板は、水晶の単結晶を合成し、これに切削加工、研磨加工などの後加工を施すことにより得られるものであるが、水晶の単結晶の合成およびその後加工には、それぞれ多大な時間と労力が必要である。しかも、水晶板は、屈折率の異方性がおよそ  $9 \times 10^{-3}$  と小さいものであるため、所定の空間遮断周波数を有するものとするためには、水晶板の厚さを1～2mmと相当に大きくすることが必要となり、その結果、光学的ローパスフィルター

50

の小型化および軽量化を図ることは困難であった。

【0007】

また、屈折率の異方性が大きい材料としては、方解石、ルチルなどが知られているが、これらは水晶と同様に無機材料であるため、単結晶の合成、後加工などに多大の時間と労力を要する問題がある。

【0008】

一方、有機材料、特に高分子材料を用いると、これに延伸処理を行うことによって複屈折性を有するフィルムを得ることができる。しかしながら、光学的に均一なフィルムが得られる延伸条件下では、水晶以上に高い複屈折性を有するものを得ることが困難であり、また、配向角を自由に設定することができず、実際上ほぼ0度に固定される、という問題点がある。

10

【0009】

更に、液晶性を有する液晶性単量体を用い、当該単量体の液晶分子を配向させた状態で重合させて硬化させることにより、複屈折性を有する重合体フィルムを得る方法が提案されている（例えば、特許文献1～4）。

【0010】

しかしながら、このような方法によって実際に得られるフィルムは、複屈折特性の点では満足すべきものであっても、殆ど不可避免的に透明性が低いものになってしまう、という問題点があり、そのために当該フィルムを光学装置に適用する場合に大きな制約が伴い、結局、水晶に匹敵する光学的ローパスフィルターを得ることができない。

20

【0011】

以上の問題点について本発明者らがその原因を究明する研究を重ねたところ、高い透明性を有する重合体フィルムが得られない理由の一つとして、液晶分子を配向させた後の重合反応において、単量体分子間に結合が形成されることに伴い、生成される重合体分子およびその周囲の単量体分子の配向状態が乱れたものになってしまうことが挙げられる、という結論が得られるに至った。

【0012】

【特許文献1】特開平5 - 215921号公報

【特許文献2】特開平8 - 122708号公報

【特許文献3】特開平8 - 283718号公報

【特許文献4】特開2000 - 178233号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0013】

本発明は、以上の事情を背景としてなされたものであって、その目的は、優れた複屈折性と、十分に高い透明性を有する高分子製光学的ローパスフィルターおよびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0014】

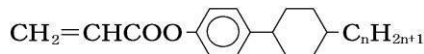
本発明の高分子製光学的ローパスフィルターは、下記一般式(1)で表される化合物(A)10～60質量部、下記一般式(2)で表される化合物(B)30～80質量部、および下記一般式(3)で表される化合物(C)3～30質量部よりなる液晶性単量体と、重合調節剤とを含有してなる光重合性液晶組成物に対し、紫外線による光重合処理およびこれに続く加熱重合処理が行われることにより得られる共重合体よりなることを特徴とする。

40

【0015】

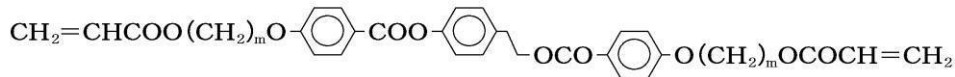
## 【化 1】

一般式(1) 化合物(A)



〔式中、nは3～7の整数を表す。〕

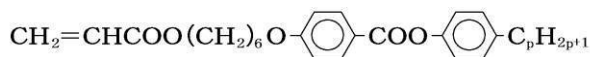
一般式(2) 化合物(B)



〔式中、mは3～6の整数を表す。〕

10

一般式(3) 化合物(C)



〔式中、pは1～3の整数を表す。〕

## 【0016】

本発明の高分子製光学的ローパスフィルターにおいては、当該高分子製光学的ローパスフィルター

20

【発明の効果】

## 【0017】

本発明の高分子製光学的ローパスフィルターによれば、ヘイズ値がきわめて小さく、非常に高い透明性が得られる。これは、光重合性液晶組成物が重合調節剤を含有するものであるために、光重合性液晶組成物の液晶分子を配向させた状態で光重合および加熱重合を行って硬化させると、光重合処理においては重合反応が十分に進行されずに重合転換率が適度の範囲に止められ、この光重合処理において生成された配向状態のメソゲンに規制された状態で、残余の重合性成分が加熱重合処理により重合されるので、生成される重合体

30

【発明を実施するための最良の形態】

## 【0018】

以下、本発明の高分子製光学的ローパスフィルターについて、具体的に説明する。

本発明の高分子製光学的ローパスフィルターは、上記一般式(1)で表される化合物(A) 10～60質量部、上記一般式(2)で表される化合物(B) 30～80質量部、および上記一般式(3)で表される化合物(C) 3～30質量部よりなる液晶性単量体と、重合調節剤とを含有してなる光重合性液晶組成物により得られる共重合体(以下、「特定の液晶共重合体」ともいう。)よりなるものである。

40

## 【0019】

上記一般式(1)においてnは3～7の整数を表し、上記一般式(2)においてmは3～6の整数を表し、上記一般式(3)においてpは1～3の整数を表す。

## 【0020】

光重合性液晶組成物の液晶性単量体成分を構成する化合物(A)および化合物(C)は、例えば室温またはその付近の温度において液晶相を示す単官能アクリレートである。

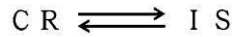
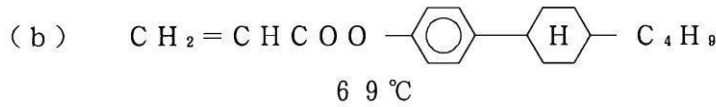
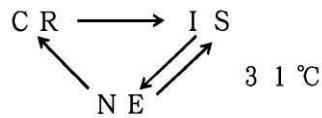
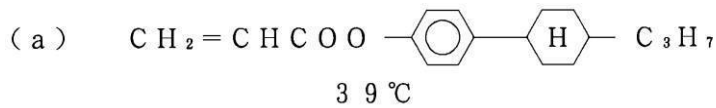
## 【0021】

化合物(A)の代表的な具体例およびその液晶の相転移温度を下記式(a)、(b)に示す。

## 【0022】

50

## 【化2】



10

## 【0023】

上記式(a), (b)において、シクロヘキサン環はトランスシクロヘキサン環を表し、相転移スキームのCRは結晶相、NEはネマチック相、ISは等方性液体相を表し、温度は相転移温度を表す。

化合物(A)としては、特に式(a)で示されるものを用いることが好ましい。

## 【0024】

20

光重合性液晶組成物の液晶性単量体成分を構成する化合物(B)は、複数の重合性官能基を有し、化合物(A)と共重合可能な多官能アクリレート化合物である。

## 【0025】

光重合性液晶組成物を構成する重合調節剤としては、特に限定されるものではないが、例えば連鎖移動剤などを用いることができ、具体的には、2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン、1,1-ジフェニルエチレンなどを好ましいものとして用いることができる。

光重合反応は、通常、きわめて迅速に生じて短時間のうちに完結するものであるところ、このような重合調節剤を含有する光重合性液晶組成物を後述する光重合処理に供することにより重合転換率を制御することができ、そして、後述するように、配向された状態で液晶性単量体を光重合させることによって、配向状態のメソゲンに規制された状態で残余の重合性成分が加熱重合処理に供されることとなり、その結果、生成される特定の液晶共重合体が、分離幅の大きい、きわめて優れた複屈折性を有するものとなると共に、配向メソゲンにより配向の乱れが小さく抑制されるために、ヘイズ値がきわめて小さく、非常に高い透明性を有する高分子製光学的ローパスフィルターを得ることができる。

30

重合調節剤の使用割合は、液晶性単量体に対して0.01~5.0質量%、特に0.02~1.0質量%であることが好ましい。

## 【0026】

以上のような光重合性液晶組成物は、その屈折率の異方性が0.07以上となるように調製されたものであることが好ましい。

40

また、光重合性液晶組成物の重合反応性を向上させることを目的として、光重合開始剤や増感剤を添加してもよい。

ここに、光重合開始剤としては、例えば、公知のベンゾインエーテル系化合物類、ベンゾフェノン化合物類、アセトフェノン化合物類、ベンジルケタール化合物類、ビスアシルホスフィンオキサイド化合物類などから選択したものを用いることができる。

光重合開始剤の使用割合は、光重合性液晶組成物に対して3質量%以下、特に2質量%以下であることが好ましい。

## 【0027】

本発明の高分子製光学的ローパスフィルターは、その像分離量をD(μm)、ヘイズ値をH(%)としたときにH/D(%/μm)で定義される規格化ヘイズ値が、0.15以

50

下であることが好ましい。

【0028】

高分子製光学的ローパスフィルターの像分離量Dは、例えば、高分子製光学的ローパスフィルターについて「MTF測定器」(オパール イメージサイエンス社製)を用いてカットオフ周波数fを測定し、式 $D = [1 / (2f)] \times 1000$ により、求めることができる。

また、高分子製光学的ローパスフィルターのヘイズ値Hは、例えば、濁度計「NDH2000」(日本電色工業株式会社製)を用いて測定することができる。

【0029】

このような高分子製光学的ローパスフィルターは、複屈折性、すなわち屈折率の異方性が大きいものであることが好ましく、具体的には、屈折率の異方性の下限値は、水晶の屈折率の異方性(0.009)より大きい値、例えば0.01以上、特に、0.02以上であることが好ましく、これにより、小型化が十分に図られ、撮像素子のための光学的ローパスフィルターとして好適なものとなる。

一方、当該屈折率の異方性の上限値は、液晶の安定性などの観点から0.35以下、特に、0.3以下であることが好ましい。

【0030】

高分子製光学的ローパスフィルターにおける常光線と異常光線との変位距離Sは、CCD素子、MOS素子などの撮像素子の1画素分程度以下の大きさに設定されることから、1~20 $\mu\text{m}$ 、好ましくは1~10 $\mu\text{m}$ の範囲とされ、これにより、当該高分子製光学的

【0031】

常光線と異常光線との変位距離S、すなわち光学的ローパスフィルターとしての空間遮断周波数は、高分子製光学的ローパスフィルターを構成する特定の液晶共重合体の屈折率の異方性、当該特定の液晶共重合体における厚み方向に対する遅相軸の角度すなわち配向角、および当該特定の液晶共重合体の厚みなどの条件を設定することにより定まる。

配向角は、その絶対値が10~80度の範囲、好ましくは20~70度の範囲、より好ましくは30~60度の範囲とされる。配向角の絶対値が過小または過大である場合には、必要な特性を得るために当該高分子製光学的ローパスフィルターの厚みを大きくすることが必要となる。

【0032】

また、高分子製光学的ローパスフィルターを構成する特定の液晶共重合体の厚みは、当該特定の液晶共重合体の配向角 および屈折率の異方性の程度によって異なるが、通常10~200 $\mu\text{m}$ とされる。高分子製光学的ローパスフィルターの厚みが大きくなると、光線透過率が低下する傾向があるので、この観点からは厚みが小さいことが好ましい。

【0033】

このような高分子製光学的ローパスフィルターは、例えば、以下に詳述するように製造することができる。

【0034】

〔成型用複合体の作製〕

<キャスト用セル>

図1は、本発明の高分子製光学的ローパスフィルターを得るための方法を実施するために好適に用いられるキャスト用セルの一例の構成を示す説明用断面図である。このキャスト用セル10は、一定の厚みの間隙Gを介して2枚の平板状の透明なガラスよりなる成型用基板12, 12を互いに対向するよう平行に配置し、その状態で当該2枚の成型用基板12, 12の外周面にわたってシール用テープ14を共通に貼り付けることにより作製され、内部にシールされた成型用空間が形成されている。

あるいは、キャスト用セルとしては、例えば、間隙を介して対向する平行に配置された少なくとも一方が透明な2枚の成型用基板の間にスペーサを配置し、当該2枚の成型用基板によって区画された成型用空間を有するものを用いることもできる。

10

20

30

40

50

## 【0035】

成型用基板12, 12を構成する材料としては、有機材料または無機材料を用いることができる。

ここに有機材料の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリイミド、ポリメタクリル酸メチル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロフルオロエチレン、ポリアリレート、ポリスルホン、セルロース、ポリエーテルケトンなどを挙げることができる。また、無機材料の具体例としては、シリコン、ガラスなどを挙げることができる。

## 【0036】

<光重合性液晶組成物の薄層>

図2に示すように、このキャスト用セル10における成型用基板12, 12間の間隙Gよりなる成型用空間内に光重合性液晶組成物を注入して保持させることにより、光重合性液晶組成物の薄層Lが形成された成型用複合体20を形成する。

以上において、2枚の成型用基板12, 12の間隙Gの大きさは、目的とする高分子製光学的ローパスフィルターの厚みの大きさに応じて設定され、通常、10~200μmである。

## 【0037】

〔配向処理〕

このようにして得られる、成型用基板12, 12と光重合性液晶組成物の薄層Lとよりなる成型用複合体20に対して、配向処理が行われる。

具体的には、図3に示すように、平行磁場が作用されている場において、成型用複合体20を、その成型用基板12の表面が磁力線の方向と特定の角度をなす方向に伸びる状態に保持することにより、光重合性液晶組成物の薄層Lに平行磁場を作用させ、これにより、液晶性単量体の液晶分子Mを磁力線の方向と直角な方向に配向させる。

## 【0038】

光重合性液晶組成物における液晶性単量体の液晶分子を配向した状態とする手段としては、上記のような光重合性液晶組成物に磁力線の方向が特定の方向となるよう平行磁場を印加することにより液晶分子を配向させる手段が用いられるが、他の公知の手段、例えば、基板上にプレチルト角を与えるポリイミド膜などよりなる配向膜を形成することにより液晶分子を配向させる手段などを併用することができる場合もある。

## 【0039】

平行磁場を印加することにより液晶分子を配向させる手段によれば、成型用複合体の面方向に対する磁力線の方向の角度を制御することにより、光重合性液晶組成物における液晶分子の配向角を制御することができ、その結果、得られる高分子製光学的ローパスフィルターにおける厚み方向に対する遅相軸の角度を、広い範囲において任意に調節することができる。

## 【0040】

この配向処理においては、光重合性液晶組成物の薄層Lに作用される平行磁場の強度は3テスラ以上とされることが好ましく、特に5テスラ以上であることが好ましい。このような高い強度の平行磁場は、例えば超伝導磁石を用いた平行磁場処理機構によって形成することができる。平行磁場の強度の上限は特に規定されるものではないが、實際上、20テスラ以下が好ましく、より好ましくは15テスラ以下である。

配向処理における平行磁場の強さが、3テスラ以上とされることにより、確実に、厚みが10~200μmであってヘイズ値が1.5%以下である高分子製光学的ローパスフィルターが得られる。

## 【0041】

配向処理を行うための配向処理装置としては、超伝導磁石により平行磁場が形成される配向処理領域を有する平行磁場形成機構と、この平行磁場形成機構における配向処理領域を通過するよう移動する搬送機構とを備えてなるものを用い、この配向処理装置において、前記搬送機構により、成型用複合体を、その薄層が平行磁場の磁力線の方向に対して所

10

20

30

40

50

定の角度で傾斜した状態で当該配向処理領域を通過するよう搬送する方法によって配向処理を行うことが好ましく、これにより、成型用複合体の薄層における液晶性単量体に対して高い効率で所期の配向処理を行うことができる。

【0042】

また、この配向処理においては、成型用複合体20の温度を、光重合性液晶組成物を構成する化合物(A)、(B)、(C)の各々が液晶性を示す状態に維持される温度である室温(例えば25)に維持することが必要である。

【0043】

平行磁場の磁力線の方向に対する角度の大きさは、用途によって適宜設定することができるが、45度またはその近傍であることが好ましい。

10

【0044】

配向処理のために成型用複合体に平行磁場が作用される時間は、光重合性液晶組成物の液晶分子Mが十分に配向された状態が得られるのであれば、特に限定されるものではないが、例えば1分間乃至10分間である。

【0045】

平行磁場の作用によって液晶分子を配向させる手段によれば、成型用複合体の面方向に対する磁力線の方向の角度を制御することにより、光重合性液晶組成物における液晶分子の配向角を十分に制御することができ、その結果、得られる特定の液晶共重合体における厚み方向に対する遅相軸の角度を、広い範囲において任意に調節することができるので、好ましい。

20

【0046】

〔重合工程〕

このようにして配向処理がなされた成型用複合体20の薄層Lに対して、紫外線による光重合処理およびこれに続く加熱重合処理が行われ、これにより、薄層Lを形成する光重合性液晶組成物が重合されて特定の液晶共重合体を得られる。

【0047】

<光重合処理>

配向処理がなされた成型用複合体20に対して、例えば紫外線放射ランプよりの紫外線を、キャスト用セル10における透明な成型用基板12を介して薄層Lに照射することにより、光重合性液晶組成物について光重合処理が行われる。

30

【0048】

この光重合処理は、光重合性液晶組成物の重合反応が十分に進行しない条件で行われることが必要であり、その重合の程度は、重合転換率が30~80質量%の範囲で止まる程度とされ、特に40~70質量%であることが好ましい。

【0049】

光重合性液晶組成物に含有される重合調節剤により上記のような重合転換率が達成されるが、確実に上記の重合転換率を得るために、光重合処理において照射される紫外線の強度および/または照射時間を制御する手段を併用することが好ましい。

【0050】

また、光重合処理において、成型用複合体に対する紫外線照射条件は、用いられる液晶性単量体の種類および量、光重合開始剤の種類および量、その他の条件によっても異なるが、紫外線の強度は例えば10~30mW/cm<sup>2</sup>の範囲において調整されて設定されることが好ましく、照射時間は例えば5~360秒間の範囲において調整されて設定されることが好ましい。

40

【0051】

光重合処理における成型用複合体の温度は、用いられる光重合性液晶組成物における液晶性単量体の液晶状態が保持される範囲の温度とする必要があるが、できるだけ室温に近い温度乃至は結晶が析出しない程度の低温を選択することが好ましい。

【0052】

以上のようにして光重合処理が行われることにより、成型用複合体20における薄層L

50

を形成する光重合性液晶組成物はその一部が重合されるが、配向状態の液晶性単量体の液晶分子が重合されるために、形成されるメソゲンも配向された状態のものとなる。

【 0 0 5 3 】

< 加熱重合処理 >

以上の光重合処理が終了した成型用複合体 20 は、続いて加熱重合処理に供される。この加熱重合処理においては、当該成型用複合体 20 を加熱することにより、薄層 L における残余の重合性成分、すなわち未反応の単量体やオリゴマーが重合され、これにより、硬化した特定の液晶共重合体が形成される。

【 0 0 5 4 】

加熱重合処理は、例えば、加熱温度 100 ~ 200 、加熱時間 1 ~ 30 時間の条件で行われることが好ましい。

この加熱重合処理においては、既に形成されている配向メソゲンによって規制された状態で残余の重合性成分が重合されるため、この加熱重合処理の後に得られる複合体は、高い配向状態が維持されたものとなり、その結果、優れた複屈折性を有する高分子製光学的ローパスフィルターが製造される。

【 0 0 5 5 】

もし、配向メソゲンが存在しない状態で加熱重合処理が行われた場合には、生成する複合体成分は、配向の点では全く無秩序な状態のものとなり、その場合には、優れた複屈折性を示すフィルターを得ることができない。

【 0 0 5 6 】

上記のようにキャスト用セルを用いる方法によっては、特定の液晶共重合体は、遅相軸が厚み方向に対して特定の角度をなしたものであって 2 枚の成型用基板の間に介在したセル複合体の状態得られる。

このセル複合体から、両方の成型用基板を除去することにより、特定の液晶共重合体を単独で取り出すことが可能であり、この特定の液晶共重合体はそのまま、または他の適宜の部材と共に、光学機器に、高分子製光学的ローパスフィルターとして適用することができる。

また、このセル複合体は、そのまま光学的ローパスフィルターとして適用することができる。

あるいは、上記のセル複合体から一方の成型用基板を除去することにより、特定の液晶共重合体と成型用基板とが積層された積層体得られるが、この積層体を、そのまままたは他の適宜の部材と共に、光学機器に、高分子製光学的ローパスフィルターとして適用することができる。

【 0 0 5 7 】

本発明の高分子製光学的ローパスフィルターは、単体でまたは必要に応じて複数重ねて用いることができる。また、セル複合体や積層体もその複数を積重して用いることが可能である。

【 0 0 5 8 】

このような高分子製光学的ローパスフィルターやその複合体を、例えば視感度補正用フィルターの表面に積層することにより、それぞれの機能の両方を備えた複合光学フィルターを得ることができる。

この複合光学フィルターに用いられる視感度補正用フィルターとしては、ガラス製またはプラスチック製のものを用いることができる。

ガラス製の視感度補正用フィルターとしては、例えば、リン酸ガラスに銅イオンが導入されたもの（HOYA社製、C-500S, C-5000など）、その他が挙げられ、プラスチック製の視感度補正用フィルターとしては、例えば、リン酸基含有アクリル系単量体およびこれと共重合可能な単量体からなる混合単量体を重合して得られる共重合体と、銅塩を主体とする金属塩とからなる光学フィルター（特開平6-118228号公報参照）が挙げられる。また、ガラスやプラスチックよりなる基板上に真空蒸着法やスパッタリング法により形成される無機多層膜による干渉フィルターなども挙げられるが、これらに

10

20

30

40

50

限定されるものではない。

【 0 0 5 9 】

また、本発明の高分子製光学的ローパスフィルターやその複合体に対し、適当な補正板を組み合わせるにより、被写体光の常光線と異常光線の強度が同等となる特性の複合光学フィルターを得ることができる。このような補正板としては、一般的な1/4波長板を用いることができるが、非偏光のものとするために偏光解消板を用いることも有効である。これらの波長板としては、通常、水晶板が用いられるが、ポリカーボネートやポリビニルアルコールなどの高分子製のものを用いることもできる。

【 0 0 6 0 】

高分子製光学的ローパスフィルターやその複合体、補正板および視感度補正用フィルターの複数のものを積層して一体化するためには、積層界面を接着剤または粘着剤を用いて固定することが好ましく、これにより、積層界面の空気層での入射光線の反射が防止され、その結果、ゴーストの発生が防止されると共に、撮像素子へ入射する光量を確保することができる。

このような接着剤としては、熱硬化型ものまたは光硬化型のものであって、優れた光透過性を有するもの、例えば、エポキシ系接着剤、ウレタン系接着剤またはアクリル系接着剤などの接着剤を用いることが好ましい。また、粘着剤としては、耐候性の観点からアクリル系のものを用いることが好ましい。

【 0 0 6 1 】

また、高分子製光学的ローパスフィルターおよび複合光学フィルターの光線透過率をさらに高めるために、必要に応じて、これらのフィルターの被写体光線が通過する2つの面の一方若しくは両方に、真空蒸着法、ディッピング法などにより無反射コーティング層を形成することができる。

【 0 0 6 2 】

本発明の高分子製光学的ローパスフィルターは、重合調節剤を含有する特定の光重合性液晶組成物により得られる特定の液晶共重合体よりなるものであることにより、この特定の光重合性液晶組成物の液晶分子を配向させた上で光重合処理および加熱重合処理によって重合することにより、優れた複屈折性を有すると共に、10~200 $\mu$ mの厚みにおいてヘイズ値が1.5%以下であるという、きわめて小さくて十分に高い透明性を有するものである。

従って、この高分子製光学的ローパスフィルターは、従来使用されている水晶製の光学的ローパスフィルターに比べて、非常に軽量で、厚みが小さいものとすることができ、従って、ビデオカメラなどのCCD素子、MOS素子などの撮像素子を利用した機器の小型化、軽量化に大きく寄与することができるものである。

【実施例】

【 0 0 6 3 】

以下、本発明の実施例について説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

なお、以下の実施例において、「部」は「質量部」を意味する。

【 0 0 6 4 】

<実施例1>

下記の化合物A1(アクリル酸トランス-4-(4-プロピルシクロヘキシル)フェニル)と、化合物B1-a(4-[3-(プロペノイルオキシ)プロピルオキシ]安息香酸2-[4-[4-{3-(プロペノイルオキシ)プロピルオキシ}ベンゾイルオキシ]フェニル]エチル)および化合物B1-b(4-[6-(プロペノイルオキシ)ヘキシルオキシ]安息香酸2-[4-[4-{6-(プロペノイルオキシ)ヘキシルオキシ}ベンゾイルオキシ]フェニル]エチル)が質量比で24.75:30.25の割合で混合された組成物B1と、化合物C1(4-[6-(プロペノイルオキシ)ヘキシルオキシ]安息香酸4-エチルフェニル)とを質量比で40:55:5の割合で混合してなる液晶性単量体成分100部に、光重合開始剤ビス(2,6-ジメトキシベンゾイル)-2,4,4-ト

10

20

30

40

50

リメチルペンチルフォスフィンオキシド1部と1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン3部との混合物(商品名「イルガキュア1800」チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)0.5部、および重合調節剤2,4-ジフェニル-4-メチル-1-ペンテン0.2部を添加し、溶解することにより、光重合性液晶組成物を調製した。

縦40mm、横40mm、厚さ3mmの透明ガラス板2枚を、0.2mmの間隔で平行に保持し、周囲を共通にテープによりシールすることにより作製したキャスト用セルを予め温度40℃に温めておき、これに上記光重合性液晶組成物を注入し、注入口をテープで封止することにより成型用複合体を作製し、この成型用複合体を遮光した条件で温度70℃に加熱した。

#### 【0065】

加熱した上記の成型用複合体を、10テスラの平行磁場が発生している平行磁場形成機構におけるセル台上に、磁力線に対してガラス面が45度の角度となる状態で支持し、温度が20℃になるように冷却しながら4分間保持することにより、配向処理を行った。

その後、超高压水銀灯から紫外線を12mW/cm<sup>2</sup>のエネルギー強度で60秒間照射することにより、光重合処理を行った。

#### 【0066】

一方、上記の操作によって得られる重合処理結果物の重合転換率を求めるために上記と全く同一の操作を行い、光重合処理により得られた参照用フィルムについて、その重合転換率を求めたところ55質量%であった。

#### 【0067】

光重合処理により得られた成型用複合体を平行磁場形成機構より取り出してオープンに入れ、10分間で45℃に昇温した後に30分間で170℃まで昇温し、更に5時間の間この温度に保持することにより、加熱重合処理を行った。その後、成型用複合体の温度を室温に戻し、ガラスセルを分解して厚さ200μmの重合体膜1を得た。

この重合体膜1について、その複屈折性を示す像分離量Dを求めたところ2.5μm、またヘイズ値Hを求めたところ0.25%であって、規格化ヘイズ値は0.1%/μmとなり、透明性に優れたフィルムが得られた。

#### 【0068】

以上において、重合体膜について像分離量Dは次のようにして求めた。すなわち、重合体膜について「MTF測定器」(オパールイメージサイエンス社製)を用いてカットオフ周波数fを測定し、式 $D = [1 / (2f)] \times 1000$ により、像分離量D(単位: μm)を求めた。

また、ヘイズ値Hは、濁度計「NDH2000」(日本電色工業株式会社製)を用いて測定した。

#### 【0069】

重合転換率は、光重合処理により得られた重合体膜をガラス板から剥離してその重量 $W_0$ を測定し、これを、容器aに入れた50mlのアセトンに浸漬し、重合が進まない温度-40℃で12時間保管した後に重合体膜を取り出し、容器aに残ったアセトンを減圧下で蒸発させて残渣を濃縮乾固した。次いで、別の容器bに重合体膜を入れ、50mlのアセトンを加えて-40℃で12時間保管した後に重合体膜を取り出し、残ったアセトンを容器aに移した後に減圧下でアセトンを蒸発させ、残渣を濃縮乾固した。更に容器bに重合体膜とアセトン50mlを加えて室温で12時間放置した後に重合体膜を取り出し、残ったアセトンを容器aに移し、アセトン減圧下で蒸発させ残渣を濃縮乾固した。

このようにして得られる残渣が入った容器aの重量( $W_1$ )を測定した。そして、重合転換率Tpを式:  $Tp = (W_0 - W_1) / W_0$ により求めた。

#### 【0070】

重合転換率が低くてガラス板から重合体膜として剥離できない試料については、ガラス板の一方を除去した後に、他方のガラス板と一体のまま重量( $W_1$ )を測定し、上記と同様の操作を行うことにより、残渣の測定を行った。初期重量 $W_0$ は、抽出後のガラス板から残存する樹脂成分を洗い流した後に他方のガラス板の重量( $W_g$ )を測定し、式:  $W$

10

20

30

40

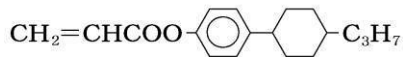
50

$0 = W_t - W_g$  から求めた。

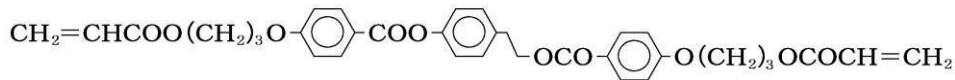
【 0 0 7 1 】

【 化 3 】

化合物 A1

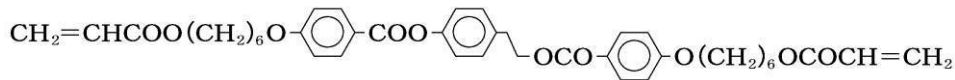


化合物 B1-a

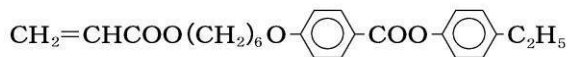


10

化合物 B1-b



化合物 C1



【 0 0 7 2 】

< 比較例 1 >

20

重合調節剤 2 , 4 - ジフェニル - 4 - メチル - 1 - ペンテン 0 . 2 部を添加しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして光重合性液晶組成物を調製した。この光重合性液晶組成物を用いて実施例 1 と同様にして成型用複合体を作製し、同様の条件で配向処理および光重合処理を行った。

一方、同一の操作を行い、光重合処理により得られた参照用フィルムについて、その重合転換率を求めたところ 1 0 0 質量%であった。

【 0 0 7 3 】

光重合処理により得られた成型用複合体について、実施例 1 と同様の条件で加熱重合処理を行い、厚さ 2 0 0 μ m の比較用重合体膜 1 を得た。

このようにして得られた比較用重合体膜 1 について、その複屈折性を示す像分離量 D を求めたところ 8 . 3 μ m であり、またヘイズ値 H を求めたところ 1 . 8 % で規格化ヘイズ値は 0 . 2 2 % / μ m であった。

30

【 0 0 7 4 】

以上の結果から、本発明に係る実施例 1 の高分子製光学的ローパスフィルターは、優れた複屈折性を有すると共に、ヘイズ値が十分に小さいものであることが明らかである。

これに対して、比較例 1 の重合調節剤を含有しない光重合性液晶組成物による高分子製光学的ローパスフィルターは、複屈折性は高いもののヘイズ値が十分に小さいものとならないことが理解される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 7 5 】

40

【 図 1 】 本発明の高分子製光学的ローパスフィルターを得るための方法に用いられるキャスト用セルの一例の構成を示す説明用断面図である。

【 図 2 】 図 1 のキャスト用セルにより形成された成型用複合体を示す説明用断面図である。

【 図 3 】 光重合性液晶組成物における液晶性単量体の液晶分子の配向処理についての説明図である。

【 符号の説明 】

【 0 0 7 6 】

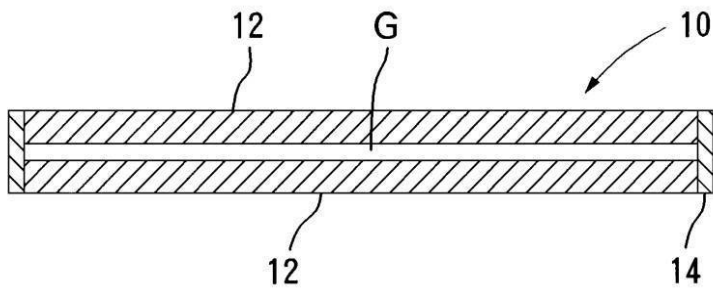
1 0 キャスト用セル

1 2 成型用基板

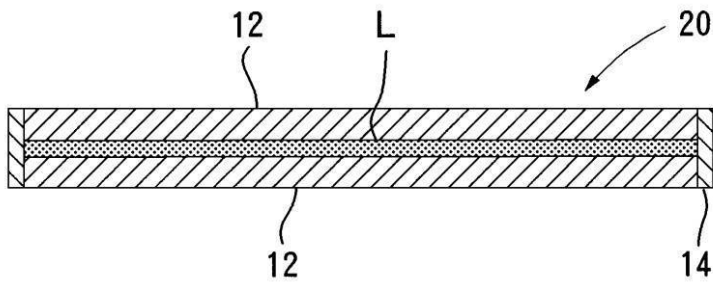
50

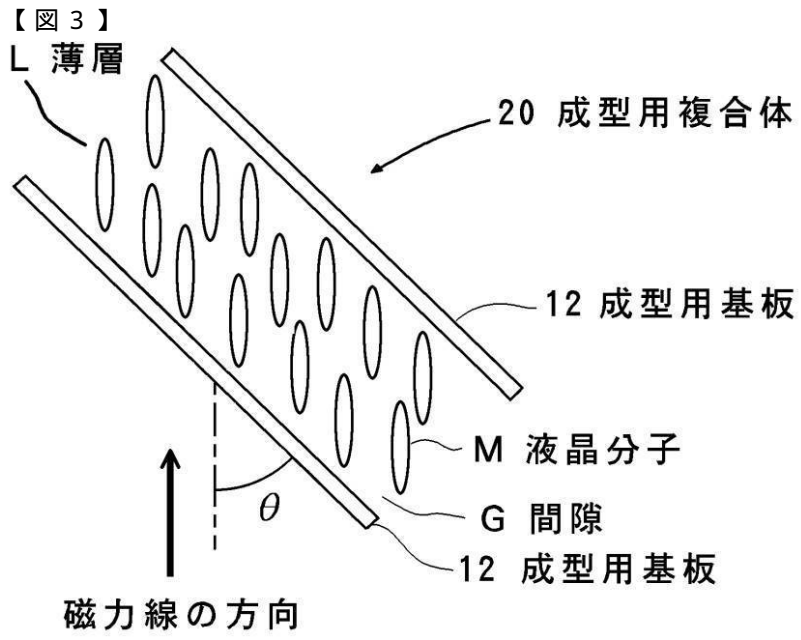
- G 間隙
- M 液晶分子
- 14 シール用テープ
- L 光重合性液晶組成物の薄層
- 20 成型用複合体

【図1】



【図2】





---

フロントページの続き

(72)発明者 長谷部 浩史

埼玉県北足立郡伊奈町小室4 4 7 2 - 1 大日本インキ化学工業株式会社 埼玉工場内

(72)発明者 竹内 清文

埼玉県北足立郡伊奈町小室4 4 7 2 - 1 大日本インキ化学工業株式会社 埼玉工場内

審査官 谷山 稔男

(56)参考文献 特開2003 - 193053 (JP, A)

特開平06 - 208001 (JP, A)

特開平11 - 171940 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 0 2 B 5 / 3 0

G 0 2 B 2 7 / 4 6

G 0 2 B 1 / 0 4