

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2013-218172

(P2013-218172A)

(43) 公開日 平成25年10月24日(2013.10.24)

(51) Int.Cl.

G02B 1/10 (2006.01)
G02B 1/11 (2006.01)
H01L 27/14 (2006.01)

F 1

GO2B 1/10
 GO2B 1/10
 H01L 27/14

Z
A
D

テーマコード(参考)

2K009
4M118

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号

特願2012-89616 (P2012-89616)

(22) 出願日

平成24年4月10日 (2012.4.10)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社
東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(74) 代理人 110000637

特許業務法人樹之下知的財産事務所

(72) 発明者 古里 大喜

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72) 発明者 星野 悠太

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内F ターム(参考) 2K009 BB02 CC03 CC09 CC33 CC42
CC47 DD02 DD06
4M118 AA08 AA10 AB01 BA10 BA14
GC11 GC20 HA02

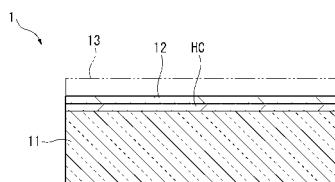
(54) 【発明の名称】光学素子、撮像装置、電子機器及び光学素子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】高品質の反射防止膜を無機系材料のハードコート層に容易に成膜できる光学素子の提供。

【解決手段】無機系の透光性基材11と、透光性基材11の主面に設けられ透光性基材11よりも硬いハードコート層HCと、ハードコート層HCの主面に設けられ、有機ケイ素化合物、エポキシ基含有有機化合物及び中空シリカを含む有機系反射防止層12とを備える。ハードコート層HCと、有機ケイ素化合物及び前記エポキシ基含有有機化合物の少なくとも何れか一方とが共有結合している。成膜時にハードコート層HCの主面にゴミや塵等が付着する所以がないので、有機系反射防止層12に欠陥が生じることを防止することができる。有機系反射防止層12は、その接触角が無機系材料の反射防止膜の接触角より大きな値であるため、防塵効果が無機系の反射防止膜より大きくなり、ゴミや塵等の付着がしにくくなる。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

無機系の透光性基材と、

前記透光性基材の正面に設けられ、前記透光性基材よりも硬い無機系のハードコート層と、

前記ハードコート層の正面に設けられ、有機ケイ素化合物、エポキシ基含有有機化合物及び中空シリカを含む有機系反射防止層と、を備え、

前記ハードコート層と、前記有機ケイ素化合物及び前記エポキシ基含有有機化合物の少なくとも何れか一方と、が共有結合していることを特徴とする光学素子。

【請求項 2】

請求項 1において、

前記有機系反射防止層の厚さ d は、

前記有機系反射防止層の屈折率を n 、透過する光の波長を λ としたとき、

$$d = \lambda / (4 \times n)$$

を満足していることを特徴とする光学素子。

【請求項 3】

請求項 2において、

前記有機系反射防止層の厚さ d は、

$$67 \text{ nm} \leq d \leq 151 \text{ nm}$$

であることを特徴とする光学素子。

【請求項 4】

請求項 1ないし請求項 3のいずれか 1 項において、

前記透光性基材は、Si 基を含むことを特徴とする光学素子。

【請求項 5】

請求項 1ないし請求項 4のいずれか 1 項に記載の光学素子と、

撮像素子と、

前記撮像素子を収容する容器と、を備えていることを特徴とする撮像装置。

【請求項 6】

請求項 1ないし請求項 4のいずれか 1 項に記載の光学素子を備えていることを特徴とする電子機器。

【請求項 7】

無機系の透光性基材を準備し、前記透光性基材の正面に前記透光性基材よりも硬い無機系のハードコート層を形成する工程と、

有機ケイ素化合物、エポキシ基含有有機化合物及び中空シリカを含む溶液の入った溶液槽を準備する工程と、

前記浴槽内に前記ハードコート層が形成された前記透光性基材を浸漬し、前記ハードコートに前記溶液を塗布する工程と、

前記溶液が前記ハードコート層に塗布された前記透光性基材を加熱して、前記ハードコート層と、前記有機ケイ素化合物及び前記エポキシ基含有有機化合物の少なくとも何れか一方と、を共有結合させる工程と、を含むことを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 8】

無機系の透光性基材を準備し、前記透光性基材の正面に前記透光性基材よりも硬い無機系のハードコート層を形成する工程と、

有機ケイ素化合物、エポキシ基含有有機化合物及び中空シリカを含む溶液を準備する工程と、

前記溶液を前記ハードコート層に塗布レスピンコートする工程と、

前記溶液が前記ハードコート層にスピンコートされた前記透光性基材を加熱して、前記ハードコート層と、前記有機ケイ素化合物及び前記エポキシ基含有有機化合物の少なくとも何れか一方と、を共有結合させる工程と、を含むことを特徴とする光学素子の製造方法。

10

20

30

40

50

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は光学素子、光学素子を含む撮像装置及び電子機器、並びに、光学素子の製造方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

デジタルカメラ等には撮像装置が使用される。この撮像装置は、容器の底部にC C D等の撮像素子が設けられ、この撮像素子に対向して配置されたリッドが容器に取り付けられ、リッドとともに光学ローパスフィルターが撮像素子に対向配置された構造である。

リッドや光学ローパスフィルター等の光学素子には無機系材料からなる透光性基板に反射防止膜が形成されているものがある。

反射防止膜として、水晶の基材の上に、チタン及びランタンの混合酸化膜を主成分とする層とシリコン酸化膜を主成分とする層とを積層した無機材料からなる従来例（特許文献1）がある。特許文献1では、真空蒸着法で無機系材料の反射防止膜が水晶の基材の上に成膜される。

【0003】

さらに、従来例として、ガラスやプラスチックからなる基材の表面にシリカ粒子とオルガノポリシロキサンとの反応物からなる材料と、この材料が分散し硬化性シリコーン樹脂を硬化させた薄膜とを有する反射防止膜（特許文献2）や、樹脂製の基材フィルムの一面に高屈折率層が設けられ、この高屈折率層の上に中空シリカを含有する低屈折率層が設けられた反射防止フィルム（特許文献3）や、透明プラスチック基材の片面にハードコート膜、中空シリを含有した低屈折率層及び防汚層を順次積層し、ハードコート膜の表面をアルカリ処理した反射防止フィルム（特許文献4）や、さらに、二軸延伸ポリエチレンテレフタレートからなる基材フィルムの上にハードコート膜が設けられ、このハードコート膜の上に、ジシラン化合物、シランカップリング剤で処理された中空シリカ粒子を含有する低屈折率層が設けられた反射防止フィルム（特許文献5）がある。

【先行技術文献】**【特許文献】****【0004】**

【特許文献1】特開2008-32874号公報

【特許文献2】特開2011-88787号公報

【特許文献3】特開2011-237802号公報

【特許文献4】特開2002-277604号公報

【特許文献5】特開2009-157233号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

特許文献1では、反射防止膜の成膜のために真空蒸着法を用いるため、蒸着対象である基材の治具へのセット、治具のドームへのセット、ドームの蒸着装置内への搬入、蒸着装置内の真空引き、無機系反射防止膜の蒸着といった一連の作業が必要となる。特許文献1では、このような一連の複雑で煩雑な工程が必要であるため、作業上の管理項目が多くなり、成膜に手間がかかり、その結果として製造コストが大きなものになる問題があった。その上、基材の治具へのセットから蒸着装置内での真空引きまでの作業時に発生するパーティクル、ゴミ、塵等に起因して欠陥のある反射防止膜が成膜されてしまうという不都合が生じるという問題もあった。さらに、反射防止膜等の材料としてチタンとランタンとを混合してなる混合酸化膜を使用する場合、前記混合酸化膜の中に不純物として放射線元素であるウラン（U）、トリウム（Th）が含まれていることがあり、これらの元素から放出される放射線（ γ 線）によって撮像素子の受光部に欠陥が生じる等の不都合が生じる問題があった。さらに、成膜後に、反射防止膜を構成する例えは最表層に配置されているシ

10

20

30

40

50

リコン酸化膜上にゴミや塵が付着するといった不都合があり、高い品質を維持できないという問題があった。

【0006】

特許文献2は、分光特性の向上を狙ったものであり、特許文献1で生じる前述の不都合を解決するものではない。しかも、特許文献2は反射防止膜が基材に直接設けられる構成であって、ハードコート膜があることが前提とされていない。

特許文献3は、低屈折率層が樹脂製のフィルム基材に設けられる構成であり、無機系材料の透光性基板に成膜される反射防止膜ではない。

特許文献4は、特許文献3と同様に、低屈折層が透明プラスチック基板に設けられる構成であり、無機系材料の透光性基板に成膜される反射防止膜ではない。

特許文献5は、特許文献4と同様に、低屈折率層が二軸延伸ポリエチレンテレフタレートからなる基材フィルムに設けられる構成であり、無機系材料の透光性基板に成膜される反射防止膜ではない。

【0007】

本発明の目的は、高品質の反射防止層を無機系材料のハードコート層に容易に成膜できる光学素子、撮像装置、電子機器及び光学素子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】

【0008】

本発明は、上記課題の少なくとも一部を解決するためになされたものであり、以下の形態または適用例として実現することが可能である。

[適用例1]

本適用例に係わる光学素子は、無機系の透光性基材と、前記透光性基材の主面に設けられ、前記透光性基材よりも硬い無機系のハードコート層と、前記ハードコート層の主面に設けられ、有機ケイ素化合物、エポキシ基含有有機化合物及び中空シリカを含む有機系反射防止層と、を備え、前記ハードコート層と、前記有機ケイ素化合物及び前記エポキシ基含有有機化合物の少なくとも何れか一方と、が共有結合していることを特徴とする。

この構成の本適用例では、ハードコート層は無機系であるため、その表面には-OH基が存在している。有機ケイ素化合物又はエポキシ基含有有機化合物は加水分解反応や縮合反応の反応メカニズムを持っており、前記-OH基と同様の反応が行われることで、ハードコート層と水素結合や共有結合することになる。さらに、中空シリカの有機系反射防止層に対する比率や大きさを設定することで、有機系反射防止層の屈折率を所望の値とする。

従って、本適用例では、有機系反射防止層として無機系材料ではなく有機系材料を用いているため、成膜のために真空蒸着法を用いる必要がない。そのため、成膜時にハードコート層の主面にゴミや塵等が付着する要素が大幅に減るため、成膜が確実に行えて反射防止膜に欠陥が生じることを防止することができる。さらに、有機系反射防止層は無機系材料の反射防止層に比べて接触角が大きいので、成膜後において、有機系反射防止層にゴミや塵等の付着が少くなり、防塵性能を高いものにできる。また、有機系反射防止層は有機系材料からなり、チタン及びランタンの混合酸化膜を含まないから、材料中に不純物として放射線元素であるウラン(U)、トリウム(Th)が含まれないことになり、これらの元素から放出される放射線(γ線)によって光学素子に近接配置される電子機器、例えば、撮像装置に悪影響を及ぼすことがない。

【0009】

[適用例2]

本適用例に係わる光学素子は、前記有機系反射防止層の厚さdは、前記有機系反射防止層の屈折率をn、透過する光の波長をλとしたとき、 $d = \lambda / (4 \times n)$ を満足していることを特徴とする。

この構成の本適用例では、 $d = \lambda / (4 \times n)$ という、薄膜設計における式に基づいて有機系反射防止層の厚さを設定するため、反射防止効果の高い有機系反射防止層を提供することができる。

【0010】

[適用例3]

本適用例に係わる光学素子は、前記有機系反射防止層の厚さdは、67nm d 151nmであることを特徴とする。

この構成の本適用例では、ピックアップ装置、液晶プロジェクター、カメラ等の種々の電子機器で使用される光の波長帯を考慮し、有機系反射防止層の厚さを適正な値とした。そのため、それぞれの機器で用いられる光学素子の反射防止効果を高いものにできる。

【0011】

[適用例4]

本適用例に係わる光学素子は、前記透光性基材は、Si基を含むことを特徴とする。 10

この構成の本適用例では、種々の光学製品において、透光性基材の無機系材料として、Si基を含む材料、例えば、水晶、リチウムナイオベート及びガラスという入手しやすい材料を選択したので、光学素子を容易に製造することができる。

【0012】

[適用例5]

本適用例に係わる撮像装置は、光学素子と、撮像素子と、前記撮像素子を収容する容器と、を備えていることを特徴とする。

この構成の本適用例では、撮像装置を前述の効果を有する光学素子を備えた構成とするため、光学素子の欠陥に起因する撮像素子への欠陥写りこみが大幅に減り、ゴミや塵等が撮像素子に写り込まない高品質の撮像装置を提供することができる。 20

【0013】

[適用例6]

本適用例に係わる電子機器は、光学素子を備えたことを特徴とする。

この構成の本適用例では、電子機器を前述の効果を有する光学素子を備えた構成とするので、ゴミや塵等が写り込まない高品質の電子機器を提供することができる。

【0014】

[適用例7]

本適用例に係わる光学素子の製造方法は、無機系の透光性基材を準備し、前記透光性基材の正面に前記透光性基材よりも硬い無機系のハードコート層を形成する工程と、有機ケイ素化合物、エポキシ基含有有機化合物及び中空シリカを含む溶液の入った溶液槽を準備する工程と、前記浴槽内に前記ハードコート層が形成された前記透光性基材を浸漬し、前記ハードコートに前記溶液を塗布する工程と、前記溶液が前記ハードコート層に塗布された前記透光性基材を加熱して、前記ハードコート層と、前記有機ケイ素化合物及び前記エポキシ基含有有機化合物の少なくとも何れか一方と、を共有結合させる工程と、を含むことを特徴とする。 30

この構成の本適用例では、ハードコート層が設けられた透光性基材を溶液に浸漬するというディップコート法で透光性基材に有機系反射防止層を成膜するので、無機系反射防止層を成膜するために用いられる真空蒸着法に比べて、成膜作業の管理等が簡単となり、光学素子を安価にかつ欠陥を少なく製造することができる。

【0015】

[適用例8]

本適用例に係わる発明は、無機系の透光性基材を準備し、前記透光性基材の正面に前記透光性基材よりも硬い無機系のハードコート層を形成する工程と、有機ケイ素化合物、エポキシ基含有有機化合物及び中空シリカを含む溶液を準備する工程と、前記溶液を前記ハードコート層に塗布しスピンドルコートする工程と、前記溶液が前記ハードコート層にスピンドルコートされた前記透光性基材を加熱して、前記ハードコート層と、前記有機ケイ素化合物及び前記エポキシ基含有有機化合物の少なくとも何れか一方と、を共有結合させる工程と、を含むことを特徴とする。

この構成の本適用例では、透光性基材と一体になっている前記ハードコート層に溶液を滴下し、回転させるハードコート層にスピンドルコート法で有機系反射防止層を成膜するので 50

、ディップコート法と同様に、光学素子を安価にかつ欠陥が少なく容易に製造することができる他、ディップコート法に比べて、有機系反射防止層の膜厚調整が容易に行える。

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図1】本発明の実施形態の光学素子の一部を拡大した断面図。

【図2】有機系反射防止層の使用する光の波長帯の波長λと反射率R(%)との関係を示すグラフ。

【図3】光学素子を製造する一つの例を説明するための概略図。

【図4】光学素子を製造する他の例を説明するための概略図。

【図5】実施形態の光学素子が組み込まれた撮像装置を示す概略図。

10

【図6】実施形態の光学素子が組み込まれた電子機器の一例を示す概略図。

【図7】実施形態の光学素子が組み込まれた電子機器の一例を示す概略図。

【図8】実施形態の光学素子が組み込まれた電子機器の一例を示す概略図。

【発明を実施するための形態】

【0017】

本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

図1には実施形態にかかる光学素子1の要部断面が示されている。

図1において、光学素子1は、透光性基材11と、透光性基材11の主面に設けられるハードコート層HCと、ハードコート層HCの主面に設けられる有機系反射防止層12と備えて構成されている。有機系反射防止層12は透光性基材11の2つの主面のうち一方あるいは双方に設けられている。

20

本実施形態では、有機系反射防止層12の上に撥水膜13が設けられるものでもよい。

光学素子1は、デジタルカメラの撮像装置に用いられる複屈折板、リッド、カバーガラス、あるいは、液晶プロジェクター並びにピックアップ装置に用いられる波長板、防塵ガラス、その他の光学素子である。

【0018】

(1. 透光性基材)

透光性基材11は無機系材料からなる板状部材である。

無機系材料として、水晶、リチウムナイオベート(LiNbO₃)、サファイヤ、BBG、方解石、YVO₄、ガラスのいずれかを例示できる。ガラスには、BK7等の光学ガラス、白板ガラス、ホウケイ酸ガラス、青板ガラスを例示できる。

30

有機系反射防止層12は、有機ケイ素化合物、エポキシ基含有有機化合物及び中空シリカを含有し、シロキサン(Si-O)結合を含む原子構造を有するSi骨格と、前記Si骨格に結合する脱離基とを含み、前記Si骨格のうち前記脱離基が脱離したSi骨格の未結合手が活性手となってシロキサン結合又は共有結合で透光性基材11の主面と接合するものである。

【0019】

(2. ハードコート層)

ハードコート層HCは、透光性基材11の上に形成される。ハードコート層HCは、少なくとも以下の「H1成分」と、「H2成分」とを有する。

40

「H1成分」；ルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを含有する金属酸化物粒子

「H2成分」；一般式：R¹SiX¹₃で示される有機ケイ素化合物（式中、R¹は重合可能な反応基を有する炭素数が2以上の有機基、X¹は、加水分解性基を表す）

「H1成分」としては、例えば、酸化チタン及び酸化スズ、又は酸化チタン、酸化スズ及び酸化ケイ素からなるルチル型の結晶構造を有する複合酸化物を含む平均粒径1nm以上200nm以下の無機酸化物微粒子を挙げることができ、「H2成分」は、一般式：R¹SiX¹₃で示される有機ケイ素化合物（式中、R¹は重合可能な反応基を有する炭素数が2以上の有機基、X¹は加水分解性基を表す）が挙げられる。

【0020】

ハードコート層HCは、干渉縞を抑制する目的で、透光性基材11と同程度の屈折率が

50

要求される。ハードコート層H Cの高屈折率化への対応は、高屈折率を有する無機酸化物微粒子を用いる方法が一般的であり、具体的には、A l、S n、S b、T a、C E、L a、F E、Z n、W、Z r、I n、T iから選ばれる1種又は2種以上の金属の酸化物（これらの混合物を含む）、及び/又は2種以上の金属を含む複合酸化物からなる無色透明の無機酸化物微粒子が用いられる。

【0021】

このうち、屈折率、透明性、分散安定性等の点から酸化チタンを含有する無機酸化物微粒子が一般的に用いられるが、酸化チタンは、光（紫外線）エネルギーを受けると活性を帯び、強い酸化分解力により、有機物を分解するという特性を有するので、酸化チタンがハードコート層の構成成分として含有されている場合、光活性によりもう一つの主構成成分であるシランカップリング剤等の有機物を分解して、ハードコート層のクラックや膜ハガレを発生させ、耐久品質が低下する傾向にある。そのため、本実施形態では、ルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを含有する金属酸化物を用いることが好ましい。酸化チタンを含有する金属酸化物の結晶構造をアナターゼ型に代えてルチル型にすることによって耐候性や耐光性がより向上し、かつ屈折率はアナターゼ型の結晶よりもルチル型の結晶の方が高いので、比較的屈折率の高い無機酸化物微粒子が得られる。

【0022】

ルチル型の結晶構造を有する酸化チタンは、アナターゼ型の酸化チタンが光（紫外線）エネルギーを受けると活性を帯び、強い酸化分解力により、有機物を分解するという特性を有するのと異なり、このような光活性が低い。これは、光（紫外線）を照射すると酸化チタンの価電子帯の電子が励起されて、O HフリーラジカルとH O₂フリーラジカルができる、この強力な酸化力により有機物を分解するが、アナターゼ型酸化チタンよりルチル型酸化チタンの方が熱エネルギー的に安定であるため、フリーラジカルの生成量が極めて少ないためである。よって、ルチル型の結晶構造の酸化チタンを配合したハードコート層H Cが耐候性や耐光性に優れているため、有機薄膜で構成される反射防止膜12がハードコート層H Cによって変質されるおそれがなく、耐候性や耐光性に優れた光学素子1が得られる。

【0023】

ルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを得る手法として、酸化スズとの複合酸化物、さらに酸化ケイ素を加えた複合酸化物とすることが好ましい。酸化スズとの複合酸化物を加えた場合、無機酸化物微粒子中に含まれる酸化チタン及び酸化スズの量は、酸化チタンをT i O₂に換算し、酸化スズをS n O₂に換算したとき、T i O₂ / S n O₂の重量比が1/3以上20/1以下、好ましくは1.5/1以上13/1以下の範囲にあることが望ましい。

S n O₂の量を上記重量比の範囲よりも少なくしていくと、結晶構造がルチル型からアナターゼ型にシフトしていく、ルチル型の結晶とアナターゼ型の結晶を含む混晶になる、あるいはアナターゼ型の結晶となる。また、S n O₂の量を上記重量比の範囲よりも多くしていくと、酸化チタンのルチル型結晶と酸化スズのルチル型結晶の中間にルチル型の結晶構造となり、いわゆる酸化チタンのルチル型結晶とは異なる結晶構造を示すようになり、しかも得られる無機酸化物微粒子の屈折率も低下する。

【0024】

酸化スズとの複合酸化物、さらに酸化ケイ素を加えた複合酸化物を加えた場合、無機酸化物微粒子中に含まれる酸化チタン、酸化スズ、及び酸化ケイ素の量は、酸化チタンをT i O₂に換算し、酸化スズをS n O₂に換算し、酸化ケイ素をS i O₂に換算したとき、T i O₂ / S n O₂の重量比が1/3以上20/1以下、好ましくは1.5/1以上13/1以下の範囲にあり、かつ(T i O₂ + S n O₂) / S i O₂の重量比が55/45以上99/1以下、好ましくは70/30以上98/2以下の範囲にあることが望ましい。

S n O₂の含有量については、酸化スズとの複合酸化物を加えた場合と同様であるが、これに酸化ケイ素を含ませることにより、得られる無機酸化物微粒子の安定性と分散性を向上させることができる。

10

20

30

40

50

【0025】

前記核粒子中に含まれる酸化チタン及び酸化スズ、又は酸化チタン、酸化スズ及び酸化ケイ素の含有量については、上記に示した場合と同様であるが、被覆層に含まれる酸化ケイ素と酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムの含有量は、用いる複合酸化物の組み合わせにより、以下の(a)～(c)に示す範囲から選択することが好ましい。

(a) 被覆層が酸化ケイ素と酸化ジルコニウムの複合酸化物で形成される場合、被覆層に含まれる酸化ケイ素と酸化ジルコニウムの量は、酸化ケイ素を SiO_2 に換算し、酸化ジルコニウムを ZrO_2 に換算したとき、 $\text{SiO}_2 / \text{ZrO}_2$ の重量比が50/50以上99/1以下、好ましくは65/35以上90/10以下の範囲にあることが望ましい。

ZrO_2 の量が上記重量比の範囲より多くなると、フリーラジカルをトラップすることができる Zr 原子は増加するが、被覆層にひずみが生じて緻密な被覆層が形成されないため、核粒子で生成したフリーラジカルが無機酸化物微粒子の表面に出てきて、有機物の酸化を招くことになる。また、 ZrO_2 の量が上記重量比の範囲より少なくなると、緻密な被覆層はでき易くなるが、フリーラジカルをトラップするための Zr 原子が少ないため、核粒子で生成したフリーラジカルが無機酸化物微粒子の表面に出てきて、有機物の酸化を招くことになる。

(b) 被覆層が酸化ケイ素と酸化アルミニウムの複合酸化物で形成される場合、被覆層に含まれる酸化ケイ素と酸化アルミニウムの量は、酸化ケイ素を SiO_2 に換算し、酸化アルミニウムを Al_2O_3 に換算したとき、 $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ の重量比が60/40以上99/1以下、好ましくは68/32以上95/5以下の範囲にあることが望ましい。

Al_2O_3 の量が上記範囲より多くなると、フリーラジカルをトラップすることができる Al 原子は増加するが、緻密な被覆層ができないため、核粒子で生成したフリーラジカルが無機酸化物微粒子の表面に出てきて、有機物の酸化を招くことになる。また、 Al_2O_3 の量が上記範囲より少なくなると、緻密な被覆層はでき易くなるが、フリーラジカルをトラップするための Al 原子が少ないため、核粒子で生成したフリーラジカルが無機酸化物微粒子の表面に出てきて、有機物の酸化を招くことになる。

(c) 被覆層が酸化ケイ素と酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムの複合酸化物で形成される場合、被覆層に含まれる酸化ケイ素と酸化ジルコニウム及び酸化アルミニウムの量は、酸化ケイ素を SiO_2 に換算し、酸化ジルコニウムを ZrO_2 に換算し、酸化アルミニウムを Al_2O_3 に換算したとき、 $\text{SiO}_2 / (\text{ZrO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)$ の重量比が98/2以上6/4以下、好ましくは95/5以上7/3以下の範囲にあることが望ましい。

ZrO_2 と Al_2O_3 の合計量が上記重量比の範囲より多くなると、フリーラジカルをトラップすることができる Zr 原子と Al 原子の合計量は増加するが、緻密な被覆層ができないため、核粒子で生成したフリーラジカルが無機酸化物微粒子の表面に出てきて、有機物の酸化を招くことになる。また、 ZrO_2 と Al_2O_3 の合計量が上記重量比の範囲より少なくなると、緻密な被覆層はでき易くなるが、フリーラジカルをトラップするための Zr 原子と Al 原子の合計量が少ないため、核粒子で生成したフリーラジカルが無機酸化物微粒子の表面に出てきて、有機物の酸化を招くことになる。また、被覆層の厚さは、核粒子で生成したフリーラジカルが無機酸化物微粒子の表面に出てきて、有機物の酸化を招くことを防ぐ観点から、0.02nm以上2.27nm以下、好ましくは0.16nm以上1.14nm以下の範囲にあることが望ましい。

【0026】

なお、ここでいう核粒子を構成する複合酸化物は、酸化チタン及び酸化スズからなる複合固溶体酸化物（ドープされた複合酸化物を含む）及び/又は複合酸化物クラスター、或いは酸化チタン、酸化スズ及び酸化ケイ素からなる複合固溶体酸化物（ドープされた複合酸化物を含む）及び/又は複合酸化物クラスターを意味する。また、核粒子及び/又は被覆層を構成する複合酸化物は、末端にOH基を有する複合含水酸化物であってもよく、さらに複合含水酸化物を一部含むものであってもよい。

酸化チタンを含有する無機酸化物微粒子の平均粒径は、1nm以上200nm以下、好ましくは5nm以上30nm以下の径の範囲が望ましい。平均粒径が1nm未満であると

10

20

30

40

50

、プラスチックレンズ基材上にハードコート層を形成するための乾燥過程で、粒子同士がプリッジ化して均一に収縮しなくなり、さらにはその収縮率も低下して、充分な膜硬度を有するハードコート層が得られなくなる。一方、平均粒径が200nmを超えると、ハードコート層HCが白色化し、光学部品の用途には適さなくなる。

また、ルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを含有する無機酸化物微粒子は単独で用いても良く、あるいは他の無機酸化物粒子と併用してもよい。他の無機酸化物粒子としては、Si, Al, Sn, Sb, Ta, Ce, La, Fe, Zn, W, Zr, Inから選ばれる1種又は2種以上の金属の酸化物（これらの混合物を含む）、及び／又は2種以上の金属を含む複合酸化物からなる無機酸化物微粒子を例示することができる。

【0027】

10

無機酸化物微粒子の具体的な例としては、平均粒径1nm以上200nm以下のルチル型の結晶構造を有する酸化チタンを含有する無機酸化物微粒子が、例えば水、アルコール系もしくはその他の有機溶媒にコロイド状に分散した分散媒である。市販品の分散媒としては、酸化チタン及び酸化スズ、又は酸化チタン、酸化スズ及び酸化ケイ素からなるルチル型の結晶構造を有する複合酸化物の核粒子の表面を、酸化ケイ素と酸化ジルコニウム及び／又は酸化アルミニウムからなる複合酸化物の被覆層で被覆した平均粒径8～10nmの無機酸化物微粒子を含むコーティング用の分散ゾル（触媒化成工業（株）製、オプトレイク）等を挙げることができる。

さらにハードコート層用組成物での分散安定性を高めるために、これらの無機酸化物微粒子表面を有機ケイ素化合物またはアミン系化合物、さらには酒石酸、リンゴ酸等のカルボン酸で処理したものを使用することも可能である。この際に用いられる有機ケイ素化合物としては、単官能性シラン、二官能性シラン、三官能性シラン、四官能性シラン等が挙げられる。また、処理に際しては加水分解性基を未処理で行う、あるいは加水分解して行ってもよい。さらに加水分解処理後は、加水分解性基が微粒子の-OH基と反応した状態が好ましいが、一部残存した状態でも安定性には何ら問題がない。

20

また、アミン系化合物としてはアンモニウムまたはエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、n-プロピルアミン等のアルキルアミン、ベンジルアミン等のアルキルアミン、ペリジン等の脂環式アミン、モノエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミンが挙げられる。

30

無機酸化物微粒子の種類や配合量は、目的とする硬度や屈折率等により決定されるものであるが、配合量はハードコート組成物中の固形分の5重量%以上80重量%以下、特に10重量%以上50重量%以下の範囲であることが望ましい。配合量が少なすぎると、コーティング膜の耐摩耗性が不十分となる場合がある。一方、配合量が多すぎると、コーティング膜にクラックが生じ、染色性も不十分となる場合がある。

【0028】

40

次に「H2成分」について説明する。「H2成分」は、ハードコート層HCのバインダー剤としての役割を果たす。「H2成分」の一般式中、R¹は、重合可能な反応基を有する有機基であり、炭素数は2以上である。R¹はビニル基、アリル基、アクリル基、メタクリル基、1-メチルビニル基、エポキシ基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、アミノ基等の重合可能な反応基を有する。また、X¹は、加水分解可能な官能基であり、例えば、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基等のアルコキシ基、クロロ基、ブロモ基等のハロゲン基、アシルオキシ基等があげられる。

「H2成分」の有機ケイ素化合物としては、例えば、ビニルトリアルコキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリ（-メトキシ-エトキシ）シラン、アリルトリアルコキシシラン、アクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、メタクリルオキシプロピルトリアルコキシシラン、-グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、-（3,4-エポキシシクロヘキシル）-エチルトリアルコキシシラン、メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、-アミノプロピルトリアルコキシシラン等があげられる。この「B成分」の有機ケイ素化合物は、2種類以上を混合して用いてもよい。

【0029】

50

そして、「H1成分」を「H2成分」と混合して、ハードコート層用組成物を製造する際には、「H1成分」が分散したゾルと、「H2成分」とを混合することが好ましい。「H1成分」の配合量は、ハードコート層HCの硬度や、屈折率等により決定されるものであるが、組成物中の固形分の5重量%以上80重量%以下、特に10重量%以上60重量%以下であることが好ましい。配合量が少なすぎると、ハードコート層HCの耐磨耗性が不十分となり、配合量が多すぎると、ハードコート層HCにクラックが生じることがある。

さらに、ハードコート層HCに硬化触媒を添加してもよい。硬化触媒としては、例えば、過塩素酸、過塩素酸アンモニウム、過塩素酸マグネシウム等の過塩素酸類、Cu(II)、Zn(II)、Co(II)、Ni(II)、BE(II)、CE(III)、Ta(III)、Ti(III)、Mn(III)、La(III)、Cr(III)、V(III)、Co(III)、FE(II)、Al(III)、CE(IV)、Zr(IV)、V(IV)等を中心金属原子とするアセチルアセトナート、アミン、グリシン等のアミノ酸、ルイス酸、有機酸金属塩等が挙げられる。このうち好ましい硬化触媒としては、過塩素酸マグネシウム、Al(III)、FE(III)を中心金属原子とするアセチルアセトナートが挙げられる。特に、FE(III)を中心金属原子とするアセチルアセトナートを使用することが最も好ましい。硬化触媒の添加量は、ハードコート液の固形分濃度の0.01重量%以上5.0重量%以下の範囲内が望ましい。

このようにして得られるハードコート層用組成物は、必要に応じ、溶剤に希釈して用いることができる。溶剤としては、アルコール類、エステル類、ケトン類、エーテル類、芳香族類等の溶剤が用いられる。ハードコート層形成用のコーティング用組成物は、必要に応じて、少量の金属キレート化合物、界面活性剤、帯電防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、分散染料、油溶染料、顔料、フォトクロミック化合物、ヒンダードアミン、ヒンダードフェノール系等の耐光耐熱安定剤等を添加し、コーティング液の塗布性、硬化速度および硬化後の被膜性能を改良することもできる。

なお、本実施形態では、透光性基材11とハードコート層HCとの間にプライマー層を設けてもよい。

【0030】

(3. 有機系反射防止層)

有機系反射防止層12は、ハードコート層HCの正面に直接形成される。

有機系反射防止層12は、透光性基材11の屈折率よりも0.10以上低い屈折率を有する有機薄膜であり、少なくとも「A1成分」；一般式、 $X_m R^{2/3} - m Si - Y - Si R^{2/3} - m X_m$ で表される有機ケイ素化合物（R²は炭素数1～6の一価炭化水素基。Yはフッ素原子を1個以上含有する二価有機基。Xは加水分解性基。mは1～3の整数である。）、「A2成分」；分子中に1個以上のエポキシ基を含有するエポキシ基含有有機化合物、及び「A3成分」；平均粒径20nm以上150nm以下のシリカ系微粒子を有する。

【0031】

「A1成分」は、一般式、 $X_m R^{2/3} - m Si - Y - Si R^{2/3} - m X_m$ で表される有機ケイ素化合物であるが、式中のYは、フッ素原子を1個以上有する二価有機基であり、フッ素原子の個数は好ましくは4～50個、特に好ましくは4～24個とする。特に、反射防止性、防汚性、撥水性等の諸機能を良好に発現させるためには、フッ素原子を多量に含有していることが好ましいが、多すぎると、架橋密度が低下するため十分な耐擦傷性が得られない場合が生ずる。従って、Yとしては下記の構造のものが好ましい。



上記構造中のnとしては2～20の値を満たす必要があるが、より好ましくは2～12、特に好ましくは4～10の範囲を満たすのがよい。これより少ないと、反射防止性、防汚性、撥水性等の諸機能、及び耐薬品性を十分に得ることができない場合があり、多すぎると、架橋密度が低下するため十分な耐擦傷性が得られない場合が生ずる。

10

20

30

40

50

なお、本実施形態では、「A1成分」において、フッ素原子を含まないものとしてもよい。

R^2 は、炭素数1～6の一価炭化水素基を表すが、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシリ基、シクロヘキシリ基等のアルキル基、フェニル基等を例示することができる。良好な耐擦傷性を得るには、メチル基が好ましい。

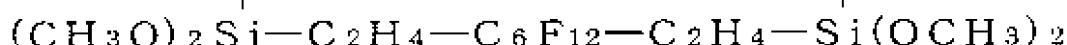
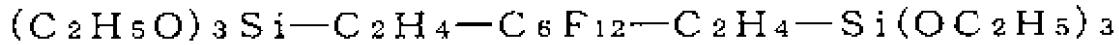
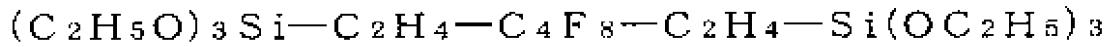
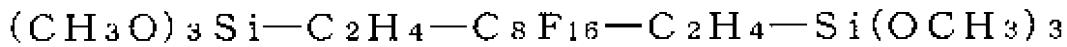
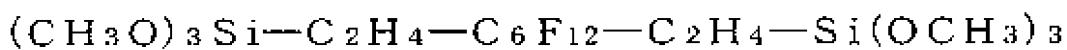
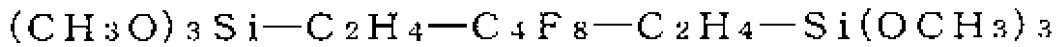
m は1～3の整数であるが、好ましくは2又は3とするものであり、特に高硬度な被膜にするには $m=3$ とするのが好ましい。

X は、加水分解性基を表す。具体例としては、C1などのハロゲン原子、ORX(RX は炭素数1～6の一価炭化水素基)で示されるオルガノオキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などのアルコキシ基、イソプロペノキシ基などのアルケノキシ基、アセトキシ基等のアシルオキシ基、メチルエチルケトキシム基等のケトオキシム基、メトキシエトキシ基等のアルコキシアルコキシ基などを挙げることができる。これらの中でアルコキシ基が好ましく、特にメトキシ基、エトキシ基のシラン化合物が取り扱い易く、加水分解時の反応の制御もし易いため、好ましい。

このような「A1成分」の具体例としては、例えば下記のものが挙げられる。

【0032】

【化1】



【0033】

「A1成分」は、有機系反射防止層12を形成する反射防止膜用組成物中の樹脂成分全量に対して60重量%以上99重量%以下の範囲、好ましくは60重量%以上90重量%以下の範囲で含有されるものであり、このため「A1成分」の有機ケイ素化合物による被膜の耐薬品性の向上をなすことができる。

「A2成分」である分子中に1個以上のエポキシ基を含有するエポキシ基含有有機化合物としては、適宜のものを用いることができる。組成物中において樹脂成分全量に対して5重量%以上20重量%以下の範囲で含有させることができ、この範囲よりも少ないと被膜の耐クラック性及び透光性基材11との密着性を十分に向上することができず、またこの範囲より多いと、また被膜の耐摩耗性が低下するおそれがある。

エポキシ基含有有機化合物としては、好ましくは一般式 $R^3nR^4pSiZ_4-[n+p]$ 〔 R^3 、 R^4 は炭素数1～16の有機基であり、少なくとも一方はエポキシ基を含む。Zは加水分解性基。 n 、 p は0～2の整数であって $1 \leq n+p \leq 3$ である。〕で表される化合物と、下記一般式(1)で示される化合物とから選ばれるものを用いるものであり、このような化合物から一種又は複数種を用いることができる。この場合、被膜の耐薬品性及び耐摩耗性を低下させることなく、耐クラック性を更に向上することができる。これらの化合物の合計の含有量は、樹脂成分全量に対して1重量%以上20重量%以下の範囲であることが好ましく、この含有量が過小であると耐クラック性の向上を十分になすことができる。

10

20

30

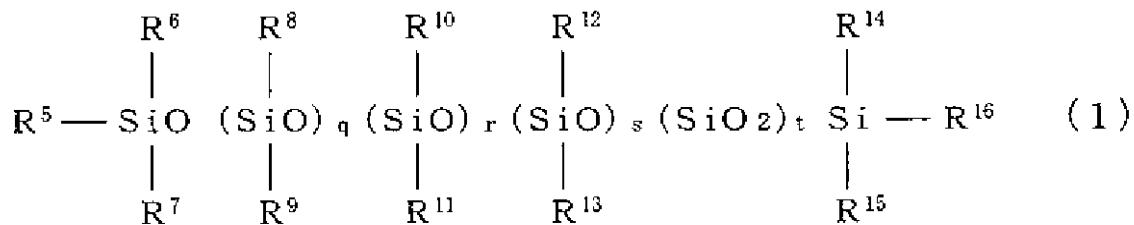
40

50

きないおそれがあり、また含有量が過剰であると耐薬品性及び耐摩耗性を低下させるおそれがある。

【0034】

【化2】



10

[$R^5 \sim R^{16}$ は有機基であり、且つこのうち少なくとも一つはエポキシ基を含む。q, r, s, tは0~12の整数である。]

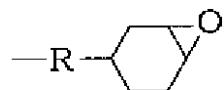
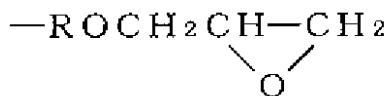
【0035】

上記一般式 $R^3 n R^4 p SiZ_4 - [n + p]$ で表される化合物としては、透光性基材1への付着性、得られる膜の硬度及び低反射性、組成物の寿命等の目的に応じて適宜選択されるが、例えば、グリシドキシメチルトリメトキシシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、-グリシドキシエチルトリメトキシシラン、-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、-グリシドキシエチルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、-グリシドキシプロピルビニルジエトキシシラン、-グリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラン、- (3,4-エポキシシクロヘキシル)ブチルトリエトキシシラン等が挙げられる。

また、上記一般式(1)で示される化合物では、式中の $R^5 \sim R^{16}$ はメチル基等の適宜の炭化水素基などの有機基を挙げることができる。また、この $R^5 \sim R^{16}$ のうち少なくとも一つはエポキシ基を含むものであり、例えば下記構造を有するものを挙げができる。

【0036】

【化3】



20

30

40

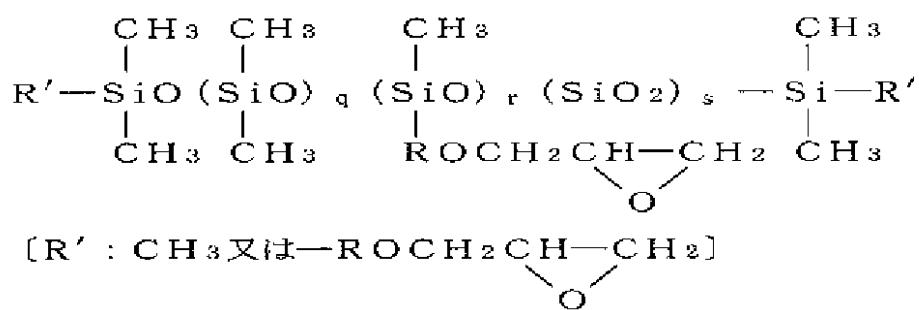
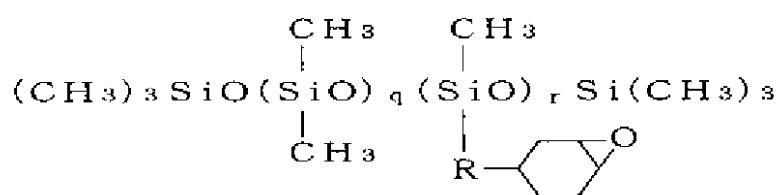
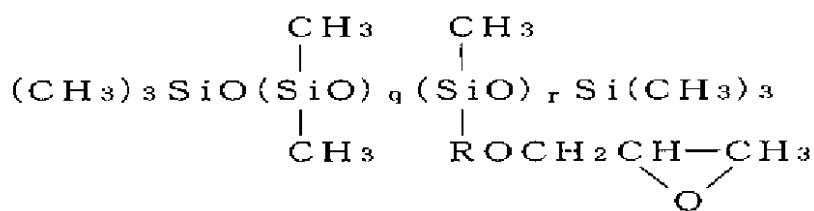
[Rは C_uH_{2u} で表される炭化水素基。uは1~12の整数。]

【0037】

このような一般式(1)で示される化合物の具体例としては、例えば下記に示すものを挙げができる。

【0038】

【化4】

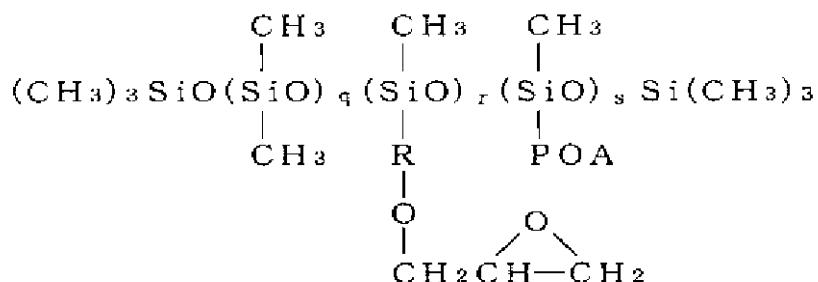


10

20

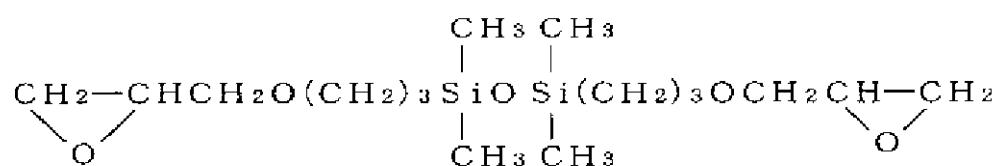
【0039】

【化5】

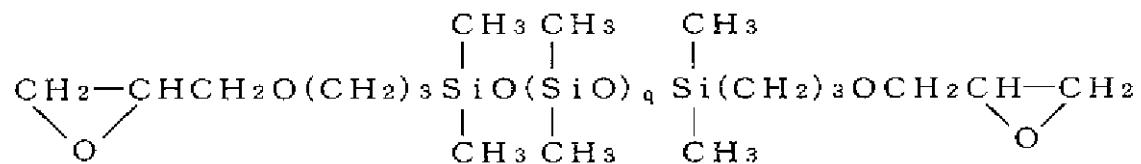


(POAはポリエーテル基、好ましくは $-\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b\text{R}'$ 。
 a, b は0~12の整数。 R' は炭化水素基)

10



20



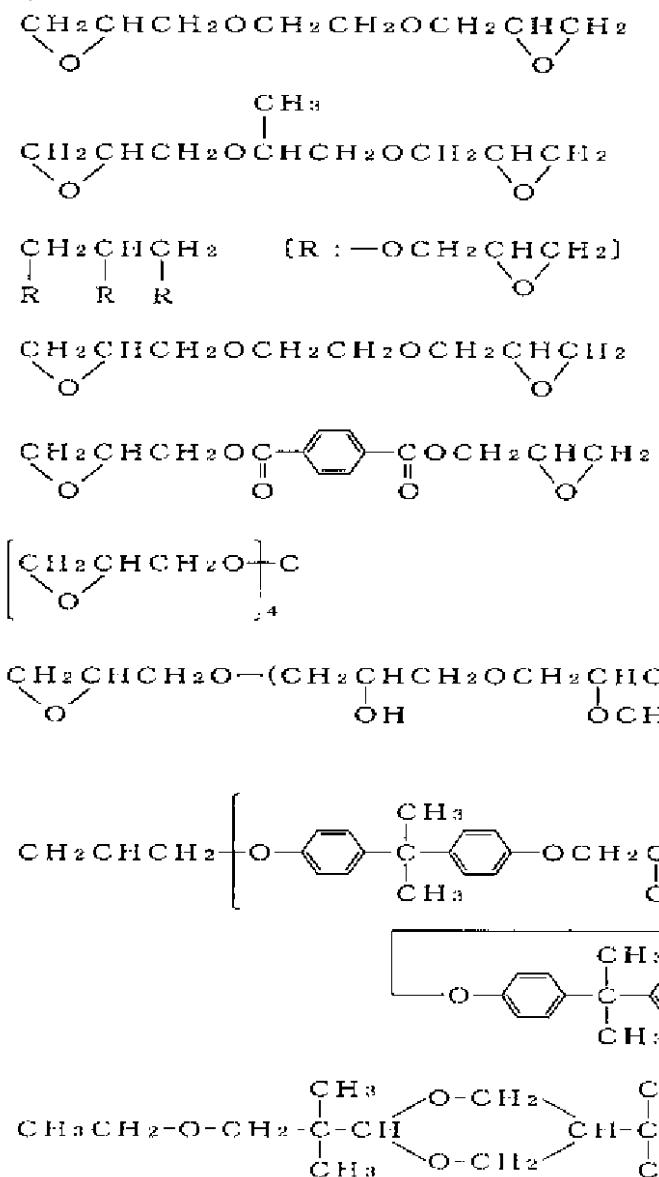
【0040】

エポキシ基含有有機化合物としては、一般式 $\text{R}^3 n \text{R}^4 p \text{SiZ}_4 - (n + p)$ 、及び一般式(1)に示すもののほか、適宜のエポキシ化合物を用いることもできる。このようなエポキシ化合物としては、例えば下記に示すものを挙げることができる。

30

【0041】

【化6】



【0042】

「A3成分」のシリカ系微粒子は、低屈折率化のために、例えば内部に空洞ないし空隙が形成されている中空シリカ系微粒子からなるシリカゾルを用いる。シリカ系微粒子の内部空洞内にシリカよりも屈折率が低い気体または溶媒が含まれることによって、空洞のないシリカ系微粒子に比べてより屈折率が低減し、有機系反射防止層12の低屈折率化が達成される。

内部に空洞を有するシリカ系微粒子は、平均粒径が20nm以上150nm以下、好ましくは、40nm以上60nm、最適値が50nmにあり、かつ屈折率nが1.16~1.39の範囲にあるものを使用する。粒子の平均粒径が20nm未満になると、粒子内部の空隙率が小さくなつて、所望の低屈折率が得られなくなる。平均粒径が150nmを超えると、有機薄膜のヘーズが増加するので好ましくない。

【0043】

有機系反射防止層12の反射防止膜用組成物において、微粒子として「A3成分」以外に他の微粒子を併用することも可能である。これらの微粒子の添加総量としては他の樹脂成分との重量割合は、特に限定されるものではないが、微粒子/その他の成分(固形分)=80/20以上10/90以下の範囲になるように設定するのが好ましい。微粒子が80より多いと、反射防止膜用組成物によって得られる硬化被膜の機械的強度が低下するおそれがあり、逆に中空微粒子が10より少ないと、硬化被膜の低屈折率を発現させる

効果が小さくなるおそれがある。

また、上記成分のほかに有機系反射防止層12の反射防止膜用組成物中に併用可能な有機ケイ素化合物としては、テトラエトキシシラン等のシリケート類、メチルトリメトキシシラン、ヘキシリトリメトキシシラン、デシルトリメトキシシラン等のアルキルシラン類、フェニルトリメトキシシラン等のフェニルシラン類、-アミノプロピルトリエトキシシラン、-メルカプトプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤類等の各種化合物を挙げることができる。

これらの有機ケイ素化合物は、樹脂成分全量に対して20重量%以下とすることが好ましい。この含有量が過剰であると被膜の耐クラック性が低下したり親水性が高くなり耐薬品性が低下したりするおそれがある。

10

【0044】

また、他の有機ケイ素化合物としては、一般式RF-SiX₃ [RFはフッ素原子を一個以上含有する一価有機基。Xは加水分解性基。]で示されるフッ化アルキル基含有アルコキシシランを含有させることもできる。このようなものを含有させると、形成される被膜の屈折率を更に低減させることができる。

一般式RF-SiX₃において、RFにおけるフッ素原子の数は3~25個であることが好ましい。中でも、下記のような構造単位は、極性部分を含んでいないため特に好ましい。



20

【0045】

加水分解性基であるXは、「A1成分」におけるものと同様とすることができます。

このような一般式RF-SiX₃に示すフッ化アルキル基含有アルコキシシランとしては、例えば下記に示すものが挙げられる。



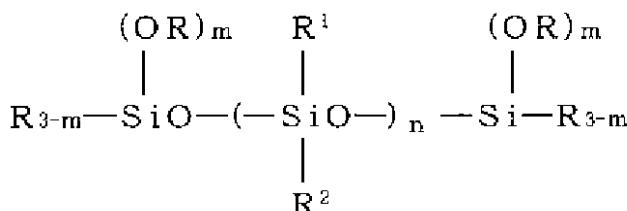
この一般式RF-SiX₃で示されるフッ化アルキル基含有アルコキシシランとその加水分解物(部分加水分解物)の含有量は適宜調整されるが、添加量が多くなると被膜の耐擦傷性が低下することから、組成物中の樹脂成分全量に対して1~30重量%の範囲とすることが好ましく、特に10重量%以下が好ましい。

30

また、他の有機ケイ素化合物としては、下記一般式に示すジアルキルシロキシ系の加水分解性オルガノシランを挙げることができる。

【0046】

【化7】



40

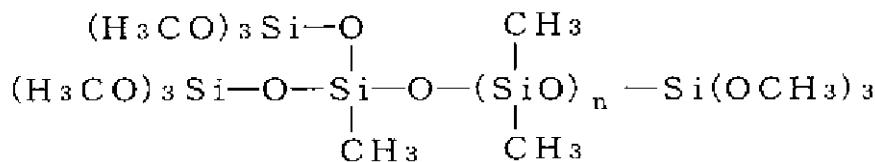
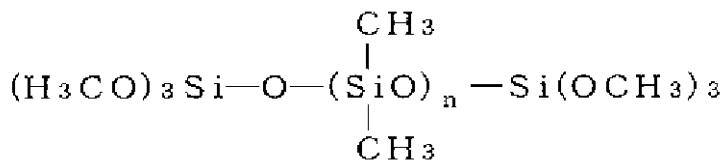
[R¹、R²、Rはアルキル基、mは1~3の整数、nは2~200の整数]

【0047】

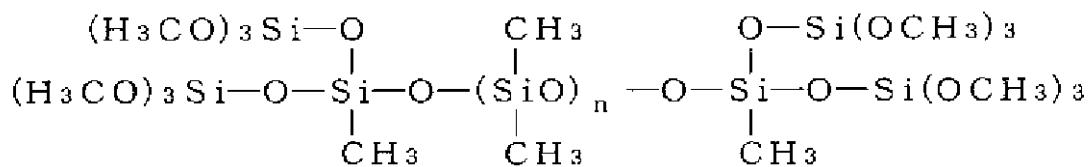
このようなジアルキルシロキシ系の加水分解性オルガノシランとしては、例えば下記に示す構造のものを挙げることができる。

【0048】

【化 8】



10



【0049】

n を有機系反射防止層 12 の屈折率、 λ を使用する光の波長帯の波長とすると、有機系反射防止層 12 の厚さ d は、有機系反射防止層 12 の表面で反射する光と透光性基材 11 の表面で反射する光とが弱め合う条件の

$$d = \lambda / (4 \times n) \quad \text{の式から求められる。}$$

つまり、有機系反射防止層 12 の使用する光の波長帯の波長 λ と反射率 R (%) との関係において、最も反射率 R の小さな波長 λ_0 の値 λ_0 を選び、この波長 λ_0 と既知の屈折率 n を前記式に代入して厚さ d を求める。

例えば、有機系反射防止層 12 の使用する光の波長帯の波長 λ と反射率 R (%) との関係を示す図 2 において、反射率 R が最も小さい波長 λ_0 は 490 nm である。屈折率 n を従来の真空蒸着法で成膜される反射防止膜と同じ屈折率の 1.36 とすると、上記の式から、厚さ d は 90 nm となる。

有機系反射防止層 12 の厚さ d は、67 nm d 151 nm となる。種々の光学素子 1 により使用する波長帯が相違するので、具体的な範囲が異なる。

例えば、光学素子 1 が液晶プロジェクターやデジタルカメラで使用されるものである場合には、80 nm d 92 nm ($d = 86$ nm 中心 $\pm 7\%$) であり、ブルーレイ対応のピックアップ装置で使用されるものである場合には、67 nm d 77 nm ($d = 72$ nm 中心 $\pm 7\%$) であり、DVD 対応のピックアップ装置で使用されるものである場合には、111 nm d 127 nm ($d = 119$ nm 中心 $\pm 7\%$) であり、CD 対応のピックアップ装置で使用されるものである場合には、131 nm d 151 nm ($d = 141$ nm 中心 $\pm 7\%$) である。

【0050】

(4. 撥水膜)

撥水膜 13 は、フッ素を含有する有機ケイ素化合物からなる層である。フッ素を含有する有機ケイ素化合物は、下記の一般式 (2) で表される含フッ素シラン化合物を用いることが好ましい。

【0051】

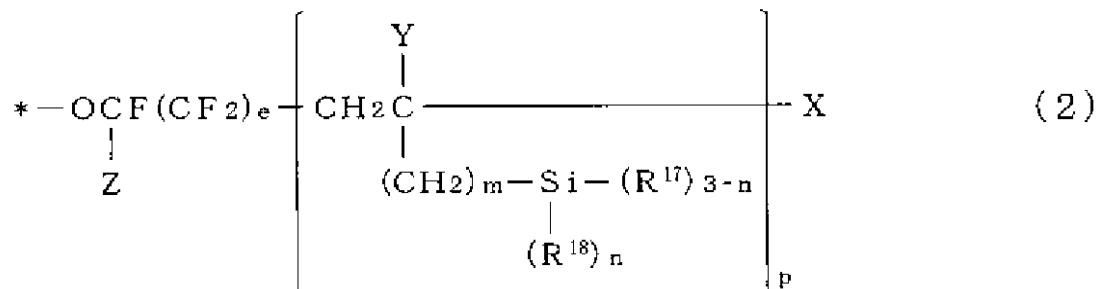
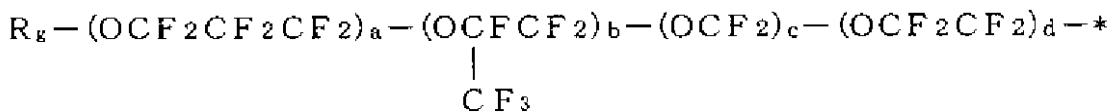
20

30

40

40

【化9】



10

【0052】

一般式(2)中のRGは炭素数1~16の直鎖状または分岐状パーカルオロアルキル基であるが、好ましくは CF_3 -, C_2F_5 -, C_3F_7 -である。Xはヨウ素または水素、Yは水素または低級アルキル基、Zはフッ素またはトリフルオロメチル基である。 R^{17} は加水分解可能な基であり、例えばハロゲン、-OR¹⁹、-OCOR¹⁹、-OC(R¹⁹)=C(R²⁰)₂、-ON=C(R¹⁹)₂、-ON=CR²¹が好ましい。ここで、 R^{19} は脂肪族炭化水素基または芳香族炭化水素基、 R^{20} は水素または低級脂肪族炭化水素基、 R^{21} は炭素数3~6の二価の脂肪族炭化水素基である。

R^{18} は水素または不活性な一価の有機基であるが、好ましくは、炭素数1~4の一価の炭化水素基である。a、b、c、dは0~200の整数であるが、好ましくは1~50であり、eは0または1である。m及びnは0~2の整数であるが、好ましくは0である。pは1以上の整数であり、好ましくは1~10の整数である。また、分子量は $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^5$ であるが、好ましくは $5 \times 10^2 \sim 1 \times 10^4$ である。

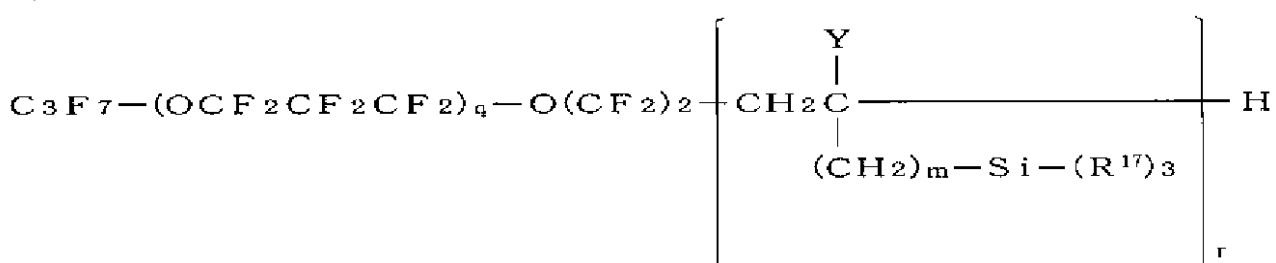
また、上記一般式(2)で示される含フッ素シラン化合物の好ましい構造のものとして、下記一般式(3)で示されるものが挙げられる。下記式中、qは1~50の整数を、mは0~2の整数、rは1~10の整数を表す。

20

30

【0053】

【化10】



40

(3)

【0054】

一般式(2)、あるいは一般式(3)で表される含フッ素シラン化合物は、有機溶剤に溶解し、所定濃度に調整した撥水処理液を用いて有機系反射防止層上に塗布する方法を採用することができる。塗布方法としては、ディップコート法、スピンドルコート法、スプレー法、フロー法、ドクターブレード法、ロールコート塗装、グラビアコート塗装、カーテンフロー塗装、刷毛塗り等を用いることができる。

有機溶剤としては、含フッ素シラン化合物の溶解性に優れるパーカルオロ基を有し、炭素数が4以上の有機化合物が好ましく、例えば、パーカルオロヘキサン、パーカルオロシ

50

クロブタン、パーアルオロオクタン、パーアルオロデカン、パーアルオロメチルシクロヘキサン、パーアルオロ-1,3-ジメチルシクロヘキサン、パーアルオロ-4-メトキシブタン、パーアルオロ-4-エトキシブタン、メタキシレンヘキサフロライドを挙げることができる。また、パーアルオロエーテル油、クロロトリフルオロエチレンオリゴマー油を使用することができる。

有機溶剤で希釈するときの濃度は、0.03~1wt%の範囲が好ましい。濃度が低すぎると十分な厚さの防汚層の形成が困難であり、十分な撥水撥油効果が得られない場合があり、一方、濃すぎると防汚層が厚くなり過ぎるおそれがあり、塗布後塗りむらをなくすための rinsing 作業の負担が増すおそれがある。

撥水膜 13 の膜厚は、特に限定されないが、好ましくは、0.001μm 以上 0.5μm 以下であり、より好ましくは 0.001μm 以上 0.03μm 以下である。

なお、本実施形態では、撥水膜を真空蒸着法によって成膜するものでもよい。

【0055】

次に、光学素子の製造方法にかかる実施形態を図 3 及び図 4 に基づいて説明する。

まず、有機系反射防止層 12 をディップコート法で成膜する実施形態について、図 3 に基づいて説明する。

図 3 は光学素子 1 を製造するためのラインの概略を示す図である。

(成膜準備)

図 3 (A) に示される通り、予め製造された透光性基材 11 を保持する保持治具 2 にセットする。透光性基材 11 の大きさは、縦横が 50mm × 50mm である。

保持治具 2 で保持された透光性基材 11 を、図 3 (B) に示される洗浄装置 3 で洗浄する。透光性基材 11 はアルカリ洗浄処理された後に、洗浄装置 3 で純水洗浄され、その後、乾燥、放冷される。

【0056】

その後、図 3 (C) で示される通り、透光性基材 11 にハードコート層用組成物を塗布する。

(ハードコート層用組成物の調合)

ブチルセロソルブ 1000 重量部を取り、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 1200 重量部を加えて十分攪拌した後、0.1モル/リットル塩酸 300 重量部を添加して一昼夜攪拌を続け、シラン加水分解物を得た。このシラン加水分解物中にシリコーン系界面活性剤（日本ユニカ（株）製；商品名 L-7001）30 重量部を加えて 1 時間攪拌した後、酸化チタン、酸化スズ、酸化ケイ素を主体とする複合微粒子ゾル（ルチル型結晶構造、メタノール分散、触媒化成工業（株）製；商品名オプトレイク 1120Z 8RU 25、A17）7300 重量部を加え 2 時間攪拌混合した。次いでエポキシ樹脂（ナガセ化成（株）製、商品名デナコール EX-313）250 重量部を加えて 2 時間攪拌した後、鉄(III)アセチルアセトナート 20 重量部を加えて 1 時間攪拌し、2μm のフィルターでろ過を行い、ハードコート層用組成物を得た。調合されたハードコート層用組成物を溶液槽 41 に収納しておく。

【0057】

(ハードコート層用組成物の塗布)

保持治具 2 で保持された透光性基材 11 を溶液槽 41 に収納されたハードコート層用組成物に浸漬（ディッピング）し、100mm/min 以上 600mm/min 以下、例えば、150mm/min の引き上げ速度で引き上げる。

(焼成)

図 3 (D) に示される通り、ハードコート層用組成物が塗布された透光性基材 11 を焼成炉 42 に投入する。焼成炉 42 の内部において、透光性基材 11 が所定温度で加熱される。この加熱温度は、反射防止膜用組成物の組成、透光性基材 11 の耐熱性等を考慮して決定されるが、40 以上 200 以下、例えば、150 である。透光性基材 11 は焼成炉 42 の内部を所定時間かけて移動する。

これにより、透光性基材 11 の主面にハードコート層 HC が形成されることになる。

10

20

30

40

50

【0058】

その後、図3(E)で示される通り、透光性基材11のハードコート層HCに反射防止膜用組成物を塗布する。

(溶液：反射防止層用組成物の調合)

「A1成分」の有機ケイ素化合物を有機溶剤で希釈し、そこに「A2成分」の有機ケイ素化合物を添加する。さらに、「A3成分」のシリカ系微粒子を有機溶剤中にコロイド状に分散したものを添加する。その後、必要に応じ、硬化触媒、光重合開始剤、酸発生剤、界面活性剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤等を添加して十分に攪拌し、その後、硝酸水溶液、又は薄い塩酸、酢酸等を添加して加水分解を行う。

このとき、硬化後の固形分に対する希釈濃度は、固形分濃度として0.5～1.5重量%、例えば、2重量%である。固形分濃度が1.5重量%を越えた場合には、ディピング法で引き上げ速度を遅くしても、所定の膜厚を得ることが困難であり、有機系反射防止層12の厚さdが必要以上に厚くなってしまう。また、固形分濃度が0.5重量%に満たない場合には、ディピング法で引き上げ速度を速くしても、厚さdが必要よりも薄くなる。

調合された反射防止膜用組成物をポット4に収納しておく。

(反射防止膜用組成物の塗布)

保持治具2で保持された透光性基材11をポット4に収納された反射防止膜用組成物に浸漬(ディッピング)し、100mm/min以上600mm/min以下、例えば、150mm/minの引き上げ速度で引き上げる。

【0059】

(焼成)

図3(F)に示される通り、反射防止膜用組成物が塗布された透光性基材11を焼成炉5に投入する。焼成炉5の内部において、透光性基材11が所定温度で加熱される。この加熱温度は、反射防止膜用組成物の組成、透光性基材11の耐熱性等を考慮して決定されるが、50以上200以下、例えば、150である。透光性基材11は焼成炉5の内部を3分から8分の間、例えば、5分かけて移動する。つまり、透光性基材11に塗布された反射防止膜用組成物は所定温度、例えば、150で、所定時間、例えば、5分間加熱されることになる。

図3(G)に示される通り、焼成炉5から搬出された透光性基材11はその両主面に有機系反射防止層12が形成されたことになり、光学素子1として完成する。完成した光学素子1の有機系反射防止層12の水での接触角を測定したところ、80°より大きいものであった。これに対し、無機系材料からなる従来の反射防止膜の接触角を測定したところ15°より小さいものであった。

なお、本実施形態では、有機系反射防止層12の表面に撥水膜13を必要に応じて設けてもよい。

【0060】

次に、有機系反射防止層12をスピンドルコート法で成膜する実施形態について、図4に基づいて説明する。

図4は光学素子1を製造する方法を説明するための概略を示す図である。

(成膜準備)

保持治具2で保持された透光性基材11を、図4(A)に示される洗浄装置3で洗浄する。つまり、ディップコート法の場合と同様に、透光性基材11をアルカリ洗浄した後に、純水洗浄し、その後、乾燥、放冷する。

【0061】

(ハードコート層用組成物の塗布)

その後、図3の実施形態と同様に調合されたハードコート層用組成物をスピンドルコート法で透光性基材11の主面に塗布する。

つまり、図4(B)で示される通り、回転テーブル610の上に透光性基材11を載置し、透光性基材11の主面にノズル620から反射防止膜用組成物である溶液を0.5m以上1.5m以下、例えば、1m1滴下し、その後、回転テーブル610によって透

10

20

30

40

50

光性基材 1 1 を回転速度 1 0 0 0 r p m 以上 2 0 0 0 r p m 以下、例えば、1 5 0 0 r p m で、1 0 秒以上 3 0 秒以下の間、例えば、2 0 秒間回転させる。

(焼成)

図 4 (C) に示される通り、ハードコート層用組成物が塗布された透光性基材 1 1 を焼成炉 4 2 に投入する。焼成条件は、ディップコート法と同じである。

透光性基材 1 1 の両正面に有機系反射防止層 1 2 を形成する場合には、ハードコート層 H C が形成されていない透光性基材 1 1 の正面に、図 4 (B) で示すハードコート層用組成物の塗布、図 4 (C) で示される焼成を実施する。

焼成炉 4 2 から搬出された透光性基材 1 1 はその両正面あるいは 1 つの正面にハードコート層 H C が形成された。

10

【0 0 6 2】

(反射防止膜用組成物の溶液の塗布)

その後、図 3 の実施形態と同様に調合された溶液、つまり、反射防止層用組成物をスピノコート法で透光性基材 1 1 のハードコート層 H C の正面に塗布する。

つまり、図 4 (D) で示される通り、回転テーブル 6 1 の上に透光性基材 1 1 を載置し、透光性基材 1 1 に形成されたハードコート層 H C の正面にノズル 6 2 から反射防止膜用組成物を 0.5 m l 以上 1.5 m l 以下、例えば、1 m l 滴下し、その後、回転テーブル 6 1 によって透光性基材 1 1 を回転速度 1 0 0 0 r p m 以上 2 0 0 0 r p m 以下、例えば、1 5 0 0 r p m で、1 0 秒以上 3 0 秒以下の間、例えば、2 0 秒間回転させる。

(焼成)

20

図 4 (E) に示される通り、反射防止膜用組成物が塗布された透光性基材 1 1 を焼成炉 5 に投入する。焼成条件は、ディップコート法と同じである。

透光性基材 1 1 の両正面に有機系反射防止層 1 2 を形成する場合には、有機系反射防止層 1 2 が形成されていない透光性基材 1 1 の正面に、図 4 (D) で示す反射防止膜用組成物の塗布、図 4 (E) で示される焼成を実施する。

焼成炉 5 から搬出された透光性基材 1 1 はその両正面あるいは 1 つの正面にディップコート法と同様の接触角を有する有機系反射防止層 1 2 が形成された。なお、有機系反射防止層 1 2 の表面に撥水膜 1 3 を必要に応じて設けてもよい。

【0 0 6 3】

30

従って、本実施形態では、次の作用効果を奏することができる。

(1) 無機系材料からなる透光性基材 1 1 に無機系材料からなるハードコート層 H C を設け、このハードコート層 H C に有機系反射防止層 1 2 を設け、この有機系反射防止層 1 2 を、有機ケイ素化合物、エポキシ基含有有機化合物及び中空シリカを含有し、シロキサン (Si - O) 結合を含む原子構造を有する Si 骨格と、Si 骨格に結合する脱離基とを含み、Si 骨格のうち脱離基が脱離した Si 骨格の未結合手が活性手となってシロキサン結合又は共有結合で透光性基材 1 1 の正面と接合する構成としたから、成膜のために真空蒸着法を用いることの不都合を回避できる。つまり、成膜時に透光性基材 1 1 の正面にゴミや塵等が付着する要素が大幅に減るため、光学素子 1 の有機系反射防止層 1 2 に欠陥が生じることを防止することができ、さらに、有機系反射防止層 1 2 は、その接触角が無機系材料の反射防止膜の接触角より大きな値であるため、防塵効果が無機系の反射防止膜より大きくなり、ゴミや塵等の付着がしにくいものとなる。しかも、有機系反射防止層 1 2 にチタン及びランタンの混合酸化が含まれないから、材料中に不純物として放射線元素であるウラン (U) 、トリウム (Th) が含まれることがなく、光学素子 1 に近接配置される電気部品に悪影響を及ぼすことがない。

40

【0 0 6 4】

(2) 有機系反射防止層 1 2 の厚さ d を、 $d = / (4 \times n)$ の式を満たすようにして設定したから、反射防止効果の高い有機系反射防止層 1 2 を提供することができる。

(3) 有機系反射防止層 1 2 の厚さ d を、光学素子 1 が液晶プロジェクターやカメラで使用されるものである場合には、8 0 n m d 9 2 n m とし、ブルーレイ対応のピックアップ装置で使用されるものである場合には、6 7 n m d 7 7 n m とし、DVD 対応の

50

ピックアップ装置で使用されるものである場合には、111 nm d 127 nm とし、CD対応のピックアップ装置で使用されるものである場合には、131 nm d 151 nm としたから、各種の光学製品に対応して有機系反射防止層12の反射防止効果が高いものとなった。

【0065】

(4) 透光性基材11の無機系材料を、比較的入手しやすい、水晶、リチウムナイオベート及びガラスのいずれかとしたから、光学素子1を容易に製造することができる。

(5) 透光性基材11を複屈折板とすれば、複屈折板の防塵効果を高いものにできる。

【0066】

(6) 反射防止膜用組成物からなる溶液を無機系材料からなるハードコート層HCにディップコート法を用いて有機系反射防止層12を形成すれば、真空蒸着法に比べて、成膜管理が簡単となり、光学素子1を容易に製造することができる。つまり、ハードコート層HCが形成された透光性基材11を反射防止膜用組成物に浸漬するだけでよいから、真空蒸着法のように、複雑な工程を得る必要がなくなる。

(7) 反射防止膜用組成物を無機系材料からなるハードコート層HCにスピンドルコート法を用いて有機系反射防止層12を形成すれば、ディップコート法に比べて、有機系反射防止層12の膜厚調整を容易に行える。つまり、透光性基材11の回転速度、回転時間、透光性基材11に滴下する反射防止膜用組成物の量を調整することで、有機系反射防止層12の厚さdを容易にコントロールすることができる。

【0067】

(8) 透光性基材11を洗浄した後に、透光性基材11にディップコート法あるいはスピンドルコート法を用いてしてハードコート層HCと有機系反射防止層12を成膜することで、真空蒸着法と比較して工程数や洗浄から成膜されるまでの時間が少なくなるため、透光性基材11の正面にゴミや塵がついていない状態で成膜することになり、この点からも、有機系反射防止膜12の欠陥をなくすことができる。

(9) 有機系反射防止層12の上にフッ素系の撥水膜13を設ければ、この点からも、光学素子1の防塵性能を向上することができる。

【0068】

前述の光学素子1が組み込まれた撮像装置の実施形態を図5に基づいて説明する。

図5には本実施形態で製造された光学素子が組み込まれた撮像装置が示されている。

図5において、撮像装置100Aはデジタルカメラ、ビデオカメラ、電子スチルカメラ、その他のカメラに用いられるものであり、互いに対向配置された撮像アッセンブリー101及び光学ローパスフィルター群102を備えている。

撮像アッセンブリー101は、セラミック製の容器103と、この容器103の中央部分に設けられた板状の撮像素子104と、この撮像素子104に対向して配置された容器103に外縁部が接着固定されたリッド105とを備えている。撮像素子104はCCDやCMOS等から構成されるものである。

光学ローパスフィルター群102は、複屈折板106、赤外線吸収ガラス107、1/4波長板108及び複屈折板106等から構成される。

リッド105、複屈折板106、赤外線吸収ガラス107及び1/4波長板108等の撮像装置100を構成する部材、さらには、撮像装置100以外であって、デジタルカメラ、その他のカメラに設けられる図示しない光学製品は本実施形態の光学素子1である。

【0069】

従って、本実施形態では次の作用効果を奏することができる。

(10) 有機系反射防止膜12が透光性基材11の正面に設けられた光学素子1と、撮像素子104と、撮像素子104を収納する容器103とを備えて撮像装置100Aを構成したから、光学素子1の有機系反射防止膜12に欠陥がなく、防塵効果が高いことから、欠陥やゴミ等が撮像素子104に写り込むことを防止できる。

【0070】

前述の光学素子1が組み込まれた電子機器の実施形態を図6から図8に基づいて説明す

10

20

30

40

50

る。

図6には電子機器の一例として、デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ等のカメラの概略が示されている。

図6において、電子機器としてのカメラ100は、前述の撮像装置100Aと、この撮像装置100Aより光入射側に配置されるレンズ100Bと、撮像装置100Aの出射側に配置された本体部100Cとを含んで構成される。

本体部100Cには、撮像信号の補正等を行う信号処理部、撮像信号を磁気テープ等の記録媒体に記録する記録部及びこの撮像信号を再生する再生部、再生された映像を表示する表示部など各種の構成要素が含まれる。

【0071】

10

撮像装置100Aは、収納ケース109を備えている。

この収納ケース109には、前述の撮像アッセンブリー101と、駆動部100Dとが設けられている。駆動部100Dは撮像素子140を駆動する。

撮像アッセンブリー101は、容器103、撮像素子104及びリッド105を備えて構成されており、図6には、容器103には、リッド105を保持する窓103Aが設けられている。

【0072】

20

図7には電子機器の一例としての液晶プロジェクターの概略が示されている。

図7において、プロジェクター200は、インテグレーター照明光学系110と、色分離光学系120と、リレー光学系130と、電気光学装置140と、投写レンズ150とを備えている。

インテグレーター照明光学系110は、光源111と、第1レンズアレイ112と、第2レンズアレイ113と、偏光変換素子114と、重畠レンズ115とを備えている。このインテグレーター照明光学系110は、電気光学装置140を構成する3枚の透過型液晶パネル141（赤、緑、青の色光毎にそれぞれ液晶パネル141R、141G、141Bとする）の画像形成領域をほぼ均一に照明する。

【0073】

30

色分離光学系120は、2枚のダイクロイックミラー121、122と、反射ミラー123とを備えている。この色分離光学系120は、ダイクロイックミラー121、122によりインテグレーター照明光学系110から射出された複数の部分光束を赤（R）、緑（G）、青（B）の3色の色光に分離する。

ダイクロイックミラー121及び反射ミラー123は、青色光を透過型液晶パネル141Bに導く。

ダイクロイックミラー122は、ダイクロイックミラー121を透過した赤色光と緑色光のうちで緑色光を、フィールドレンズ151を通して、透過型液晶パネル141Gに導く。

リレー光学系130は、ダイクロイックミラー122を透過した赤色光を、入射側レンズ131と、リレーレンズ133と、反射ミラー132、134とを通して、赤色光を透過型液晶パネル141Rに導く。

【0074】

40

電気光学装置140は、入射された光束を画像情報に応じて変調してカラー画像を形成する。この電気光学装置140は、透過型液晶パネル141R、141G、141Bと、各透過型液晶パネル141R、141G、141Bの光入射面に設けられる本実施形態の光学素子である防塵ガラス1と、クロスダイクロイックプリズム142とを備えている。

防塵ガラス1は、光源111とクロスダイクロイックプリズム142との間の光路に配置され、クロスダイクロイックプリズム142は、色光毎に変調された光学像を合成してカラー画像を形成する。

投写レンズ150は、クロスダイクロイックプリズム142にて形成されたカラー画像を拡大して投写する。

【0075】

50

図8には電子機器の一例としての光ピックアップ装置の概略が示されている。

図8において、光ピックアップ装置300は、焦点位置の異なる3種の光記録媒体である光ディスク(CD301、DVD302、BD303)に対して互いに波長の異なる3種類のレーザービームを照射し、それぞれ所定の信号を検出するよう構成されている。

具体的には、光ピックアップ装置300は、CD301に関する光学系として、レーザー光を発生するレーザーダイオード310、コリメートレンズ311、本実施形態の光学素子としての偏光ビームスプリッター1、レンズ313、ダイクロイックプリズム314、1/4波長板315、開口フィルター316、対物レンズ317、及びCD301のデータピットから反射された反射レーザー光を受光し、電気信号に変換することにより前記データピットに書き込まれた信号を検出する信号検出系318を含んで構成される。

10

【0076】

光ピックアップ装置300は、DVD302に関する光学系として、レーザービームを発生するLD321、レンズ322、偏光ビームスプリッター1、及びレーザービームでDVD302のデータピットから反射された反射レーザー光を受光し、電気信号に変換することにより前記データピットに書き込まれた信号を検出する信号検出系323を含んで構成される。

光ピックアップ300は、BD303に関する光学系として、レーザービームを発生するLD331、レンズ332、偏光ビームスプリッター1、レンズ333、ダイクロイックプリズム334及びレーザービームでBD303のデータピットから反射された反射レーザー光を受光し、電気信号に変換することにより前記データピットに書き込まれた信号を検出する信号検出系335を含んで構成される。

20

偏光ビームスプリッター1の概略構成は基板の形状を除いては図1で示される光学素子1と同じである。

【0077】

(11) 有機系反射防止層12が透光性基材11の主面に設けられた光学素子1を備えて電子機器、つまり、カメラカメラ100、液晶プロジェクター200及び光ピックアップ装置300を構成したため、ゴミ等が写り込まない高品質の電子機器を提供することができる。

【0078】

なお、本発明は、前述した一実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲で以下に示される変形をも含む。

例えば、前記実施形態では、透光性基材11を板状のものとしたが、本発明では、球面を有するものとしてもよい。つまり、本発明の光学素子は、複屈折板やリッド等の平板状のものに限定されるものではなく、電子機器に利用されるレンズにも適用することができる。

また、成膜前に実施する透光性基材11の洗浄工程は複数枚の透光性基材11を籠等に収納して一度に実施するものでもよい。

さらに、ハードコート層用組成物の塗布方法として、前記実施形態では、ディッピング法とスピンドルコート法を用いたが、本発明では、スプレーコート法、ロールコート法、あるいは、フローコート法を用いることができる。

30

【産業上の利用可能性】

【0079】

本発明は、光学素子を有するデジタルカメラ、液晶プロジェクター、光ピックアップ装置等の電子機器に利用することができる。

【符号の説明】

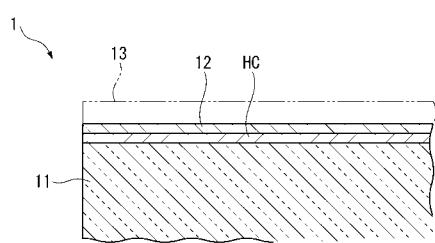
【0080】

1...光学素子、11...透光性基材、12...有機系反射防止層、HC...ハードコート層、100, 200, 300...電子機器、100A...撮像装置、103...容器、104...撮像素子、105...リッド、106...複屈折板、107...赤外線吸収ガラス、108...1/4波長板

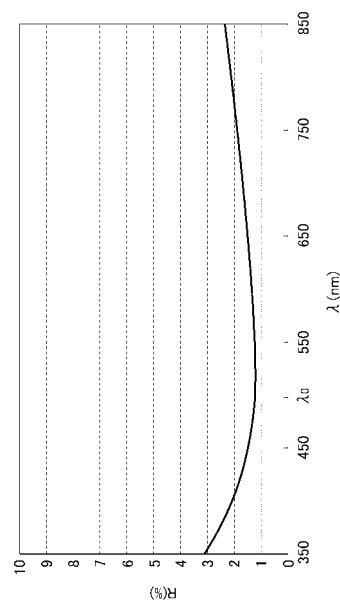
40

50

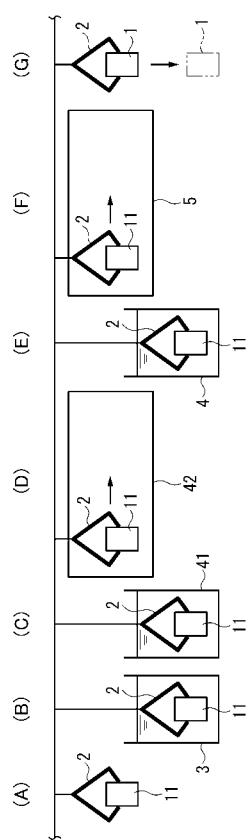
【図1】



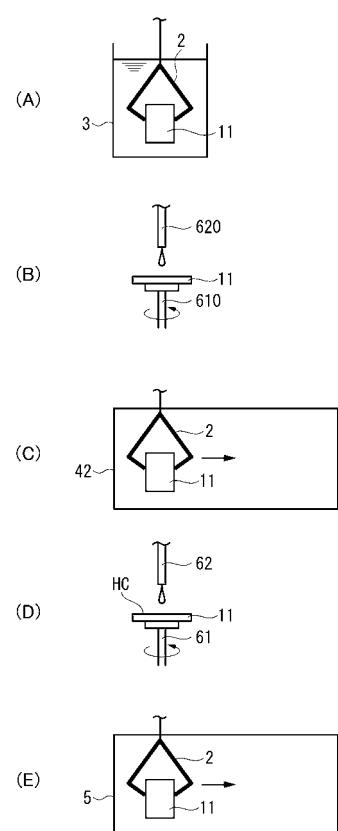
【図2】



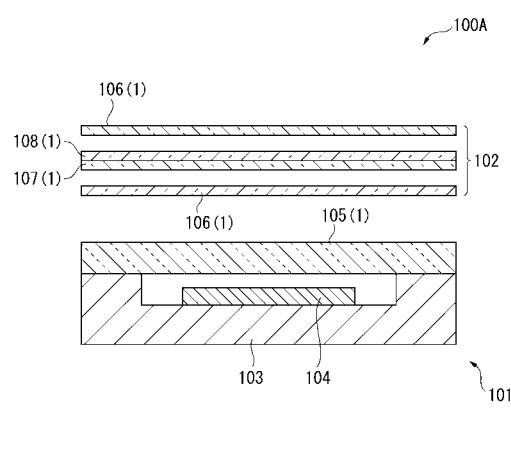
【図3】



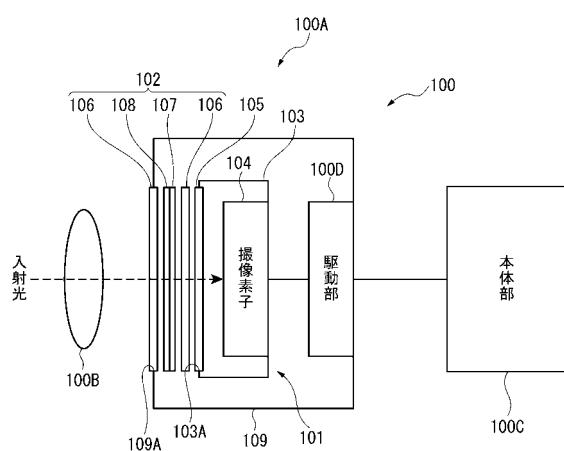
【図4】



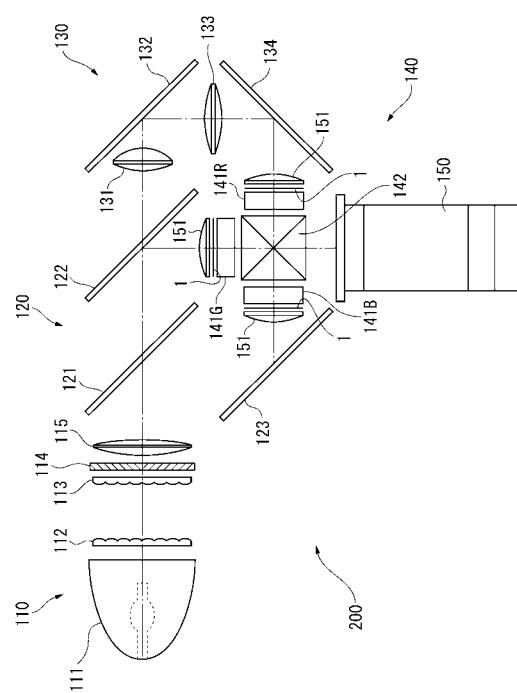
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

