

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年10月18日 (18.10.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/116803 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 1/04 (2006.01) C08K 9/06 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) C08L 101/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2007/056849
- (22) 国際出願日: 2007年3月29日 (29.03.2007)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2006-106710 2006年4月7日 (07.04.2006) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカ
ミノルタオプト株式会社 (Konica Minolta Opto, Inc.)
[JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番
地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊地 雅子
(KIKUCHI, Masako) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野
市さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセ
ンター株式会社内 Tokyo (JP). 若松 秀明 (WAKA-
MATSU, Hideaki) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市
さくら町1番地コニカミノルタテクノロジーセ
ンター株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH,
BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM,
PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,
KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,
IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK,
TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: OPTICAL ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE MATERIAL AND OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 光学用有機無機複合材料及び光学素子

(57) Abstract: An optical organic/inorganic composite material which includes a thermoplastic resin and, despite this, is sufficiently improved in the temperature dependence of optical properties and highly transmits even short-wavelength lights having a wavelength around 405 nm; and an optical element comprising the composite material. The optical organic/inorganic composite material is characterized in that when the refractive indices of the thermoplastic resin and the fine inorganic particles are expressed by n_m and n_p , respectively, then the material satisfies the following relationships (1) to (3) and when the refractive-index change with temperature of the optical organic/inorganic composite material is expressed by dn_c/dT , then the material satisfies the following relationship (4). $1.5 \leq n_m \leq 1.7$ (1), $1.5 \leq n_p \leq 1.7$ (2), $|n_p - n_m| \leq 0.1$ (3), $0 \leq |dn_c/dT| \leq 9.0 \times 10^{-5}$ (4)

(57) 要約: 本発明は、熱可塑性樹脂を用いながら、光学特性の温度依存性も十分に改善されるとともに、波長405nm付近の短波長の光に対しても光透過性に優れる光学用有機無機複合材料及び当該複合材料を用いた光学素子を提供する。この光学用有機無機複合材料は、前記熱可塑性樹脂の屈折率を n_m 、前記無機微粒子の屈折率を n_p としたとき、下記式(1)～(3)を満たし、かつ、当該光学用有機無機複合材料の屈折率の温度変化率を dn_c/dT としたとき、下記式(4)を満たすことを特徴とする。 $1.5 \leq n_m \leq 1.7$ … (1) $1.5 \leq n_p \leq 1.7$ … (2) $|n_p - n_m| \leq 0.1$ … (3) $0 \leq |dn_c/dT| \leq 9.0 \times 10^{-5}$ … (4)

WO 2007/116803 A1

明 細 書

光学用有機無機複合材料及び光学素子

技術分野

- [0001] 本発明は、熱可塑性樹脂中に無機微粒子が分散された光学用有機無機複合材料と当該光学用有機無機複合材料で構成された光学素子に関する。

背景技術

- [0002] MO、CD、DVDといった光情報記録媒体に対して、情報の読み取りや記録を行なうプレーヤー、レコーダー、ドライブといった情報機器には、光ピックアップ装置が備えられている。光ピックアップ装置は、光源から発した所定波長の光を光情報記録媒体に照射し、反射した光を受光素子で受光する光学素子ユニットを備えており、光学素子ユニットはこれらの光を光情報記録媒体の反射層や受光素子で集光させるためのレンズ等の光学素子を有している。
- [0003] 光ピックアップ装置の光学素子は、射出成形等の手段により安価に作製できる等の点で、プラスチックを材料として適用することが好ましい。光学素子に適用可能なプラスチックとしては、環状オレフィンと α -オレフィンの共重合体(例えば、特許文献1)等が知られている。
- [0004] プラスチックを材料として適用した光学素子ユニットにおいては、ガラスレンズのような光学的安定性を有する物質であることが求められている。例えば、環状オレフィンのような光学用プラスチック物質は、従来レンズ用プラスチックとして用いられてきたPMMAに比べて吸水率が極めて低く、吸水による屈折率の変化が大幅に改善されている。しかしながら、光学特性の温度依存性(温度変動に伴う屈折率変動)については未だ解決されておらず、屈折率の温度依存性は無機ガラスより一桁以上大きいのが現状である。
- [0005] 上記のような光学用プラスチック物質の短所を改善する方法の1つとして、微細粒子充填材を使用する方法が提案されている。例えば特許文献2には、屈折率の温度依存性 $|dn/dT|$ を減少する方法として、 $dn/dT < 0$ であるポリマー状ホスト物質中に、 $dn/dT > 0$ である微細粒子が分散された光学製品が提案されている。また、

特許文献3には、 $0 \leq |dn/dT| \leq 5.0 \times 10^{-5}$ を満たす、無機微粒子が分散された熱可塑性樹脂材料が提案されている。

特許文献1:特開2002-105131号公報(第4頁)

特許文献2:特開2002-207101号公報(特許請求の範囲)

特許文献3:特開2005-325349号公報(特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] ところで、近年光ピックアップ装置において、光ディスクに記録された情報の再生や、光ディスクへの情報の記録のための光源として使用されるレーザ光源の短波長化が進み、例えば、青紫色半導体レーザや、第2高調波発生を利用して赤外半導体レーザの波長変換を行う青紫色SHGレーザ等の波長405nmのレーザ光源が実用化されつつある。
- [0007] これら青紫色レーザ光源を使用すると、DVDと同じ開口数(NA)の対物レンズを使用する場合は、直径12cmの光ディスクに対して、15～20GBの情報の記録が可能となり、対物レンズのNAを0.85まで高めた場合には、直径12cmの光ディスクに対して、23～27GBの情報の記録が可能となる。
- [0008] このような青紫色レーザ光源を用いた光ピックアップ装置の光学素子に対し、上記のような無機微粒子が分散された樹脂材料を適用しようとした場合、CDやDVDの場合に比べて、無機微粒子による光散乱の影響が無視できなくなるという問題があり、特許文献2, 3に記載された技術を用いても、青紫色レーザ光の光散乱による光透過率の低下は解決されない。
- [0009] 本発明の目的は、ガラス材料と比較して安価に光学素子を作製できる熱可塑性樹脂を用いながら、光学特性の温度依存性も十分に改善されるとともに、波長405nm付近の短波長の光に対しても光透過性に優れる光学用有機無機複合材料及び当該複合材料を用いた光学素子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題を解決するため本発明の第1の形態は、
平均粒子径が50nm以下の無機微粒子が熱可塑性樹脂中に分散された光学用有

機無機複合材料であって、

前記熱可塑性樹脂の屈折率を n_m と、前記無機微粒子の屈折率を n_p としたとき、前記屈折率 n_m 及び前記屈折率 n_p が下記式(1)～(3)で規定する条件を満たし、かつ、当該光学用有機無機複合材料の屈折率の温度変化率を dn_c/dT としたとき、前記温度変化率 dn_c/dT が下記式(4)で規定する条件を満たすことを特徴としている。

$$[0011] \quad 1.5 \leq n_m \leq 1.7 \quad \cdots (1)$$

$$1.5 \leq n_p \leq 1.7 \quad \cdots (2)$$

$$|n_p - n_m| \leq 0.1 \quad \cdots (3)$$

$$0 \leq |dn_c/dT| \leq 9.0 \times 10^{-5} \quad \cdots (4)$$

上記光学用有機無機複合材料においては、

当該光学用有機無機複合材料中に占める前記無機微粒子の体積分率を Φ としたとき、前記体積分率 Φ が下記式(5)で規定する条件を満たすのが好ましい。

$$[0012] \quad 0.25 \leq \Phi \leq 0.5 \quad \cdots (5)$$

上記光学用有機無機複合材料においては、

前記無機微粒子が、ケイ素酸化物とケイ素以外の1種類以上の金属酸化物とが複合化した複合酸化物粒子であるのが好ましい。

[0013] 上記光学用有機無機複合材料においては、

前記無機微粒子の D_{50} の粒子径を X (nm)と、前記無機微粒子の D_{90} の粒子径を Y (nm)としたとき、前記粒子径 X , Y が下記式(6)、(7)で規定する条件を満たすのが好ましい。

$$[0014] \quad X \leq 30 \quad \cdots (6)$$

$$Y - X \leq 30 \quad \cdots (7)$$

ただし、上記 D_{50} 及び D_{90} は、当該光学用有機無機複合材料中に含有される前記無機微粒子の分布関数 $dG = F(D) \times dD$ (G は粒子数、 D は粒子径)の積分が、全粒子数の0.5(50個数%)、0.9(90個数%)に等しい粒子径をそれぞれ示す。

[0015] 上記光学用有機無機複合材料においては、

前記熱可塑性樹脂が環状オレフィン構造を有するのが好ましい。

[0016] 本発明の第2の形態は、

上記光学用有機無機複合材料を用いて成形された光学素子であって、
波長390～420nmの光束を用いて情報の再生及び／又は記録を行う光ピックアップ装置中で、前記光束を集光するのに用いられることを特徴としている。

[0017] 上記光学素子是对物レンズであるのが好ましい。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、ガラス材料と比較して安価に光学素子を作製できる熱可塑性樹脂を用いながら、光学特性の温度依存性も十分に改善されるとともに、波長405nm付近の短波長の光に対しても光透過性に優れる光学用有機無機複合材料及び当該複合材料を用いた光学素子を提供することができる(下記実施例1, 2参照)。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]光ピックアップ装置1の内部構造を示す模式図である。

符号の説明

- [0020]
- 1 光ピックアップ装置
 - 2 半導体レーザ発振器
 - 3 コリメータ
 - 4 ビームスプリッタ
 - 5 1/4波長板
 - 6 絞り
 - 7 対物レンズ(光学素子)
 - 8 センサーレンズ群
 - 9 センサー
 - 10 2次元アクチュエータ
 - D 光ディスク
 - D₁ 保護基板
 - D₂ 情報記録面

発明を実施するための最良の形態

[0021] 以下、図面を参照しながら本発明を実施するための最良の形態について説明する

。ただし、以下に述べる実施形態には、本発明を実施するために技術的に好ましい種々の限定が付されているが、発明の範囲は以下の実施形態及び図示例に限定されるものではない。

[0022] 本発明に係る光学用有機無機複合材料は熱可塑性樹脂中に無機微粒子が分散された材料であり、本発明に係る光学素子は当該光学用有機無機複合材料を成形したものである。

[0023] 以下では、始めに、光学用有機無機複合材料を構成する(A)熱可塑性樹脂、(B)無機微粒子及び(C)添加剤の種類等についてそれぞれ説明し、その後に当該光学用有機無機複合材料の(D)製造方法、(E)特性及び(F)適用例についてそれぞれ説明する。

(A) 熱可塑性樹脂

熱可塑性樹脂は本発明に係る光学用有機無機複合材料中でホスト材料となるもので、当該熱可塑性樹脂としては、前記式(1)を満足し、複合材料として前記式(2)～(4)を満足し得るものであれば(後述参照)、光学材料として一般的に用いられる透明の熱可塑性樹脂から任意に選択可能である。光学素子としての加工性の観点から、当該熱可塑性樹脂は、アクリル樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂又はポリイミド樹脂であることが好ましく、環状オレフィンであることが特に好ましい。具体例として、特開2003-73559号公報に記載の化合物を挙げることができ、その好ましい化合物を下記表1に示す。

[0024] [表1]

化学式	構造	屈折率n	アッベ数ν
1		1.49	58
2		1.54	56
3		1.53	57
4		1.51	58
5		1.52	57
6		1.54	55
7		1.53	57
8		1.55	57
9		1.54	57
10		1.55	58
11		1.55	53
12		1.54	55
13		1.54	56
14		1.58	43

[0025] なお、当該熱可塑性樹脂は、光学材料としての寸法安定性の観点から、吸湿率が0.2%以下であることが望ましいため、ポリオレフィン樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン)、フッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン、テフロン(登録商標)AF:デュポン社製)、環状オレフィン樹脂(日本ゼオン製:ZEONEX、三井化学製:APEL、JSR製:アートン、チコナ製:TOPAS)、インデン/スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹脂等が

好適に用いられる。

- [0026] また、上述したような2種以上の樹脂を用いる場合においては、その吸水率は、個々の樹脂における吸水率の平均値と略同一と考えられ、その平均の吸水率が0.2%以下になればよい。

(B) 無機微粒子

上記熱可塑性樹脂中に分散される無機微粒子は前記(2)を満足し、複合材料として前記式(1)、(3)及び(4)を満足し得るものであれば特に限定はなく(後述参照)用いることができる。特に、光学用有機無機複合材料の $|dn/dT|$ が前記式(4)を満たす為には、熱可塑性樹脂及び無機微粒子を適宜選択及び／又は設計する必要があるがそれについては後述する。

- [0027] 具体的には、当該無機微粒子として、酸化物微粒子、金属塩微粒子、半導体微粒子などの中から、光学素子として使用する波長領域において吸収、発光、蛍光等が生じないものを適宜選択して使用することができる。当該無機微粒子は、前記式(2)で規定する条件を満たすためには、ケイ素酸化物(以下「シリカ」という。)とケイ素以外の1種類以上の金属酸化物とが複合化した複合酸化物粒子であることが好ましい。

- [0028] 当該複合酸化物粒子において、ケイ素以外の金属酸化物を構成する金属としては、Li、Na、Mg、Al、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Nb、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ta、Hf、W、Ir、Tl、Pb、Bi及び希土類金属からなる群より適宜選ぶことができる。これらの中でも、当該複合酸化物粒子としては、シリカとAl、Ti、Nb、Zr、Y、W、La、Gd、Taなどの金属酸化物が複合された酸化物がより好ましい。

- [0029] 当該複合酸化物粒子の組成分布は特に限定されず、シリカと他の金属酸化物が、略均一に分散していてもよいし、コアシェルを形成していてもよい。複合酸化物粒子中で、シリカと他の金属酸化物とが、局在することなく平均的に分布している状態では無機微粒子内の屈折率分布が存在せず、無機微粒子内での光散乱が抑えられることから、当該複合酸化物粒子はシリカと他の金属酸化物とが平均的に分布しているのがより好ましい。

- [0030] 複合酸化物粒子を構成する、シリカと他の金属酸化物はそれぞれ結晶として存在していてもよいし、非晶質であってもよい。
- [0031] 複合酸化物粒子において、シリカとシリカ以外の金属酸化物の含有比は、金属酸化物の種類や作製する無機微粒子の屈折率値により任意に決めることができる。
- [0032] 光学用有機無機複合材料において熱可塑性樹脂中に分散される無機微粒子は、光線透過率を低下させない範囲であれば、1種類の無機微粒子を用いてもよく、複数種類の無機微粒子を併用してもよい。異なる性質を有する複数種類の無機微粒子を用いることで、光学素子に必要とされる光学特性を更に効率よく向上させることもできる。
- [0033] 本発明に係る光学用有機無機複合材料が、波長390nm～420nmの光束に対し光透過性を有するためには、無機微粒子の平均粒子径が50nm以下である必要があることがわかった。さらに、無機微粒子の平均粒子径が1nm未満の場合、当該無機微粒子の熱可塑性樹脂への分散が困難になり所望の性能が得られない恐れがあることから、無機微粒子の平均粒子径は1～50nmであることが好ましく、1～30nmであることがさらに好ましい。ここでいう「平均粒子径」とは、各無機微粒子を同体積の球に換算した時の直径(球換算粒子径)の体積平均値である。
- [0034] 無機微粒子の形状は、特に限定されるものではないが、球状の無機微粒子が好適に用いられる。具体的には、無機微粒子の最小径(無機微粒子の外周に接する2本の接線を引く場合における当該接線間の距離の最小値)／最大径(無機微粒子の外周に接する2本の接線を引く場合における当該接線間の距離の最大値)が0.5～1.0であることが好ましく、0.7～1.0であることが更に好ましい。
- [0035] 無機微粒子は表面処理が施されていることが好ましい。無機微粒子の表面処理の方法としては、カップリング剤等の表面修飾剤による表面処理、ポリマーグラフト、メカノケミカルによる表面処理などが挙げられる。
- [0036] 無機微粒子の表面処理に用いられる表面修飾剤としては、シラン系カップリング剤を始め、シリコンオイル系、チタネート系、アルミネート系及びジルコネート系カップリング剤等が挙げられる。これらは特に限定されるものではないが、無機微粒子及び熱可塑性樹脂の種類により適宜選択することが可能である。また、異なる種類の2以

上の表面処理を同時に又は異なる時に行ってもよい。

- [0037] 上記シラン系カップリング剤としては、ビニルシラザントリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられ、無機微粒子の表面を広く覆うためにヘキサメチルジシラザン等が好適に用いられる。
- [0038] 上記シリコーンオイル系カップリング剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル等のストレートシリコーンオイルや、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、片末端反応性変性シリコーンオイル、異種官能基変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、メチルスチリル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、親水性特殊変性シリコーンオイル、高級アルコキシ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸含有変性シリコーンオイル及びフッ素変性シリコーンオイル等の変性シリコーンオイルを用いることが可能である。
- [0039] これらの表面処理剤はヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、アセトン、水等で適宜希釈して用いられてもよい。
- [0040] 上記表面修飾剤による表面処理の方法としては、湿式加熱法、湿式濾過法、乾式攪拌法、インテグルブレンド法、造粒法等が挙げられる。100nm以下の表面改質を行う場合、乾式攪拌法が粒子凝集抑制の観点から好適に用いられるが、これに限定されるものではない。
- [0041] これらの表面修飾剤は、1種類のみが用いられてもよいし、複数種類が併用されてもよい。
- [0042] 用いる表面修飾剤によって得られる表面修飾済みの無機微粒子は性状が異なることがあり、光学用有機無機複合材料を得るにあたって用いる熱可塑性樹脂との親和性を、表面修飾剤を選ぶことによって図ることも可能である。表面修飾の割合は、特に限定されるものではないが、表面修飾後の無機微粒子に対して、表面修飾剤の割合が10～99質量%の範囲であることが好ましく、30～98質量%の範囲であることが

より好ましい。

(C) 添加剤

光学用有機無機複合材料の製造工程及び成形工程においては、必要に応じて各種添加剤(以下、配合剤ともいう)を添加することができる。

- [0043] 添加剤については、格別限定はないが、主には、可塑剤、酸化防止剤、耐光安定剤等が挙げられ、それ以外にも、熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤等の安定剤;滑剤等の樹脂改質剤;軟質重合体、アルコール性化合物等の白濁防止剤;染料や顔料等の着色剤;帯電防止剤、難燃剤、フィラー等が挙げられる。これらの配合剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることが可能であり、その配合量は本発明に記載の効果を損なわない範囲で適宜選択される。特に、熱可塑性樹脂が少なくとも可塑剤又は酸化防止剤が含有されていることが好ましい。

(C. 1) 可塑剤

可塑剤としては、特に限定されるものではないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等が挙げられる。

- [0044] リン酸エステル系可塑剤としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤では、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤では、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤では、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコレート系可塑剤では、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤では、トリエチ

ルシトレート、トリ-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリ-*n*-ブチルシトレート、アセチルトリ-*n*-(2-エチルヘキシル)シトレート等が挙げられる。

(C. 2)酸化防止剤

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤、特にアルキル置換フェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤を配合することにより、透明性、耐熱性等を低下させることなく、成形時の酸化劣化等による光学素子の着色や強度低下を防止できる。また、酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.001～5質量部の範囲であることが好ましく、0.01～1質量部の範囲であることがより好ましい。

[0045] フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが適用可能であり、2-*t*-ブチル-6-(3-*t*-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-*t*-アミル-6-(1-(3,5-ジ-*t*-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレート等の特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系化合物;オクタデシル-3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3',5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート))メタン[すなわち、ペンタエリスリメチル-テトラキス(3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニルプロピオネート))],トリエチレングリコールビス(3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)等のアルキル置換フェノール系化合物;6-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルアニリノ)-2,4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、4-ビスオクチルチオ-1,3,5-トリアジン、2-オクチルチオ-4,6-ビス-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン基含有

フェノール系化合物等が挙げられる。

- [0046] リン系酸化防止剤としては、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、10-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイド等のモノホスファイト系化合物; 4, 4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェニル-ジ-トリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデン-ビス(フェニル-ジ-アルキル(C12~C15)ホスファイト)等のジホスファイト系化合物等が挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が特に好ましい。

- [0047] イオウ系酸化防止剤としては、ジラウリル3, 3-チオジプロピオネート、ジミリスチル3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル3, 3-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル3, 3-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β -ラウリル-チオ-プロピオネート)、3, 9-ビス(2-ドデシルチオエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等が挙げられる。

(C. 3) 耐光安定剤

耐光安定剤としては、ベンゾフェノン系耐光安定剤、ベンゾトリアゾール系耐光安定剤、ヒンダードアミン系耐光安定剤等が挙げられるが、本発明においては、光学素子の透明性、耐着色性等の観点から、ヒンダードアミン系耐光安定剤を用いるのが好ましい。ヒンダードアミン系耐光安定剤(以下「HALS」という。)の中でも、テトラヒドロフランを溶媒として用いた液体クロマトグラフィーによるポリスチレン換算の分子量Mnが1, 000~10, 000であるものが好ましく、2, 000~5, 000であるものがより好ましく、2, 800~3, 800であるものが特に好ましい。Mnが小さすぎると、HALSを熱可塑性樹脂に加熱溶融混練して配合する際に、揮発のため所定量を配合できない、または、射出成形等の加熱溶融成形時に発泡やシルバーストリークが生じるなど加工安定性が低下するといった問題が生じるからである。

- [0048] また、ランプを点灯させた状態で光学素子を長時間使用する場合には、光学素子

から揮発性成分がガスとなって発生する。このため、Mnが大き過ぎると、熱可塑性樹脂への分散性が低下して、光学素子の透明性が低下し、耐光性改良の効果が低減する。したがって、HALSのMnを上述した範囲とすることにより、加工安定性、低ガス発生性及び透明性に優れた光学素子が得られる。

[0049] 上記HALSとしては、N, N', N'', N' '' -テトラキス-[4, 6-ビス-{ブチル-(N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ}-トリアジン-2-イル]-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンと、N, N' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}], 1, 6-ヘキサンジアミン-N, N' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)と、モルフォリン-2, 4, 6-トリクロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ[(6-モルフォリノ-s-トリアジン-2, 4-ジイル)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]-ヘキサメチレン[(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ]等のピペリジン環がリアジン骨格を介して複数結合した高分子量HALS; コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジノールと、3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5, 5]ウンデカンとの混合エステル化物等のピペリジン環がエステル結合を介して結合した高分子量HALS等が挙げられる。

[0050] これらの中でも、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンと、N, N' -ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ[{(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル} {(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}ヘキサメチレン{(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)イミノ}], コハク酸ジメチルと、4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-ピペリジンエタノールとの重合物等のMnが2, 000~5, 000の範囲であるものが好ましい。

(C. 4) 配合量等

光学用有機無機複合材料に対する上述した各種添加剤の配合量は、熱可塑性樹脂100質量部に対して、0.01～20質量部の範囲であることが好ましく、0.02～15質量部の範囲であることがより好ましく、0.05～10質量部であることが特に好ましい。これは、添加量が少なすぎると耐光性の改良効果が十分に得られないため、レンズ等の光学素子として使用する場合、レーザ等の照射によって着色が生じてしまい、HALSの配合量が多すぎると、その一部がガスとなって発生するとともに、添加剤の熱可塑性樹脂への分散性が低下するため、当該光学素子の透明性が低下するからである。

- [0051] また、上記添加剤に加え、光学用有機無機複合材料には、最も低いガラス転移温度が30℃以下である化合物を配合することが好ましい。これによって、光学素子の透明性、耐熱性、機械的強度などの諸特性を低下させることなく、長時間の高温高湿度環境下での白濁を防止できるからである。

(D) 光学用有機無機複合材料の製造方法(及び光学素子の製造方法)

本発明に係る光学用有機無機複合材料は、上述したように熱可塑性樹脂からなるホスト材料中に平均粒子径50nm以下の無機微粒子を分散することにより得られるが、その製造方法は、特に限定されるものではない。

- [0052] 具体的に光学用有機無機複合材料の製造方法としては、無機微粒子存在下で熱可塑性樹脂を重合させることで複合化する方法、熱可塑性樹脂の存在下で無機微粒子を形成し複合化する方法、無機微粒子を熱可塑性樹脂の溶媒になる液中に分散液とし、その後溶媒を除去することで複合化する方法、無機微粒子と熱可塑性樹脂を別々に用意し、熔融混練、溶媒を含んだ状態での熔融混練などで複合化する方法等、何れの方法を適用してもよい。

- [0053] 上記した各種添加剤はこのような複合化の過程のどの工程で加えても良いが、複合化に支障のない添加タイミングを選択できる。

- [0054] 上記の製造方法の中でも、揮発性物質の使用量を低減させる観点から、熔融混練法を利用することが好ましい。

- [0055] 熔融混練法に適用可能な装置としては、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリ

一ミキサー、ニーダー及びロール等のような密閉式混練装置又はバッチ式混練装置が挙げられ、更に単軸押出機や、二軸押出機等のように連続式熔融混練装置を用いることも可能である。

- [0056] 光学用有機無機複合材料の製造方法として熔融混練法を利用する場合、原料である熱可塑性樹脂と、無機微粒子とを一括で添加し混練してもよいし、段階的に分割添加して混練してもよい。また、押出機等の連続式の熔融混練装置を用いる場合においては、段階的に添加する成分をシリンダーの中途部から添加することも可能である。
- [0057] 上述した熱可塑性樹脂及び無機微粒子を分割添加する方法は、一成分を数回に分けて添加する方法であってもよいし、一成分を一括で添加してそれとは異なる他の成分を段階的に添加する方法であってもよいし、又はこれらの方法を組合せた方法であってもよい。
- [0058] また、押出機等の連続式熔融混練装置を用いる場合においては、段階的に添加する成分をシリンダーの中途部から添加することも可能である。
- [0059] 更に、光学用有機無機複合材料の製造方法として熔融混練法を利用する場合、熱可塑性樹脂を予め混練した後、熱可塑性樹脂以外の成分で予め添加しなかった成分（無機微粒子や添加剤等）を添加し、さらに熔融混練する。この場合も、これら無機微粒子や添加剤等を一括で添加して混練してもよいし、段階的に分割添加して混練してもよい。
- [0060] また、熔融混練法を利用した製造方法の場合、上述した無機微粒子は、粉体又は凝集状態のまま添加すること可能である。
- [0061] 無機微粒子を液中に分散させた状態で添加することも可能であるが、この場合においては、混練後に脱揮処理を行うことが必要である。
- [0062] 液中に分散させた状態で添加する場合、無機微粒子の凝集粒子を予め一次粒子に分散させた後に添加することが好ましい。
- [0063] 当該分散処理としては、ビーズミル分散機、超音波分散機、高速攪拌型分散機及び高压分散機等の各種分散処理機が適用可能であるが、ビーズミル分散機を好適に用いることができる。

- [0064] ビーズミル分散機で使用されるビーズとしては、ジルコニアビーズや、ガラスビーズ等が挙げられるが、ジルコニアビーズが好適に用いることができる。また、使用されるビーズの径寸法は、小さいものが好ましく、直径が0.001～0.1mmの範囲内であることがより好ましい。
- [0065] なお、熔融混練法を利用して光学用有機無機複合材料を作製する場合、その熔融混練処理は、不活性ガスである窒素、ヘリウム、ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノンの中から選択される一種のガス又は二種以上の混合ガスの雰囲気下で行なわれることが好ましい。当該熔融混練処理中に用いるガスは、炭酸ガス、エチレンガス及び水素ガス等の一般的なガスであってもよいし、混練される物質（被混練物質）に対し反応性を有さないガスであれば、上述した不活性ガスと混合されて用いられてもよい。
- [0066] 更に、熔融混練法を利用して光学用有機無機複合材料を作製する場合、熔融混練装置における反応系内では、残留する酸素を極力排除することが好ましい。
- [0067] しかし、実際には熱可塑性樹脂又は無機微粒子に吸着した酸素を含め、完全にその影響を排除することは困難であるため、反応系内における酸素量を1%以下に抑えることが好ましく、0.2%以下に抑えることがより好ましい。これは、酸素による酸化反応によって熱可塑性樹脂が劣化すると同時に、着色が発生するからである。
- [0068] 以上のような光学用有機無機複合材料を成形することにより、本発明に係る光学素子を製造することができる。
- [0069] その成形方法は、特に限定されるものではないが、低複屈折性、機械強度、寸法精度等の特性に優れた成形物を得るためには、当該成形方法として熔融成形法を適用するのが好ましい。熔融成形法としては、市販のプレス成形、市販の押し出し成形、市販の射出成形等が挙げられるが、成形性及び生産性の観点から、射出成形を適用するのが好ましい。
- [0070] また、成形工程における成形条件は、使用目的又は成形方法により適宜選択されるが、射出成形における光学用有機無機複合材料の温度は、成形時に適度な流動性を熱可塑性樹脂に付与して成形品のヒケや、ひずみの発生とともに、熱可塑性樹脂の熱分解によるシルバーストリークの発生を防止し、さらには、成形物の黄変を効

果的に防止する観点から、150～400℃の範囲であることが好ましく、200～350℃の範囲であることがより好ましく、200～330℃の範囲であることが特に好ましい。

(E) 光学用有機無機複合材料の特性

(E. 1) 特性1

本発明に係る光学用有機無機複合材料は、一の特性として、熱可塑性樹脂の屈折率を n_m 、無機微粒子の屈折率を n_p としたとき、屈折率 n_m 及び屈折率 n_p が下記式(1)～(3)で規定する条件を満たし、かつ、当該光学用有機無機複合材料の屈折率の温度変化率を dn_c/dT としたとき、温度変化率 dn_c/dT が下記式(4)を満たす、という特性を有している。

$$[0071] \quad 1.5 \leq n_m \leq 1.7 \quad \cdots (1)$$

$$1.5 \leq n_p \leq 1.7 \quad \cdots (2)$$

$$|n_p - n_m| \leq 0.1 \quad \cdots (3)$$

$$0 \leq |dn_c/dT| \leq 9.0 \times 10^{-5} \quad \cdots (4)$$

ここで、熱可塑性樹脂及び無機微粒子の「各屈折率 n_m 、 n_p 」は、波長405nmの光源を用いて、試料温度23℃で測定したときの屈折率を意味する。

[0072] また、光学用有機無機複合材料の屈折率の「温度変化率 dn_c/dT 」は、波長405nmの光源を用いて、試料温度を23℃から60℃まで変化させたときの、屈折率の変化率を意味する。

[0073] 熱可塑性樹脂の屈折率 n_m と光学用有機無機複合材料の屈折率は、公知の屈折計を用いて測定することができ、例えばアッペ屈折計(アタゴ社製DR-M2)、自動屈折計(カルニュー光学工業株式会社製KPR-200)等を用いて測定することができる。

[0074] 他方、無機微粒子の屈折率 n_p については、波長405nmの光に対する屈折率が明らかになっている標準屈折液を用いて、ベッケ線法などにより測定することができる。

[0075] 上記光学用有機無機複合材料から構成された光学素子の温度特性として、例えば、光ピックアップ装置の使用温度が30℃上昇した際に生じる球面収差変化(以下「 ΔSA 」という。)が挙げられる。

[0076] 本発明者らは、 $1.5 \leq n_m$ を満たす熱可塑性樹脂及び $1.5 \leq n_p$ を満たす無機微粒子の組み合わせで得られる光学用有機無機複合材料が、上記式(4)で規定する条

件を満たす場合に、その材料で構成された光学素子は ΔSA が小さくなり、当該光学素子の温度特性が十分改善されることを発見した。

[0077] さらに、当該光学素子が対物レンズである場合、光学素子の屈折率が1.7を超えると、そのレンズの光ディスク側の形状がメニスカスになり、レンズ周辺部と光ディスクとが衝突する危険性があることから、本発明に係る光学用有機無機複合材料は、上記式(1)～(3)で規定する条件を全て満たすことを特徴とするものである。

[0078] また、光学用有機無機複合材料が上記式(3)で規定する条件を満たすことにより、当該光学用有機無機複合材料で構成した光学素子を、青紫色レーザ光源を用いた光ピックアップ装置の光学素子として用いた場合にも、その光学素子は光透過性の低下が発生しないことがわかった。

(E. 2) 特性2

また、光学用有機無機複合材料では、光学用有機無機複合材料中に占める無機微粒子の含有量は、本発明の効果を発揮できる範囲であれば特に限定されず、熱可塑性樹脂と無機微粒子の種類により任意に決めることができる。

[0079] しかし、無機微粒子の含有量が少ない場合、本発明の目的である光学特性の温度依存性を改善する効果が小さくなる可能性があることから、光学用有機無機複合材料中に占める無機微粒子の体積分率 Φ は0.25以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましい。

[0080] 他方、無機微粒子の含有率が高い場合、無機微粒子の熱可塑性樹脂への添加が難しくなったり、光学用有機無機複合材料が硬くなって混練や成形が困難となったり、光学用有機無機複合材料の比重が大きくなったりする等の問題が生じる可能性があることから、光学用有機無機複合材料中に占める無機微粒子の体積分率 Φ は0.5以下であることが好ましく、0.4以下であることがより好ましい。

[0081] すなわち、本発明に係る光学用有機無機複合材料は、他の特性として、その光学用有機無機複合材料中に占める無機微粒子の体積分率を Φ としたとき、当該体積分率 Φ が下記式(5)で規定する条件を満たすのが好ましく、下記式(5.1)で規定する条件を満たすのがより好ましい。

[0082] $0.25 \leq \Phi \leq 0.5 \quad \cdots (5)$

$$0.3 \leq \Phi \leq 0.4 \quad \cdots (5.1)$$

なお、光学用有機無機複合材料中に占める無機微粒子の体積分率 Φ は、 $\Phi = (\text{光学用有機無機複合材料中の無機微粒子の総体積}) / (\text{光学用有機無機複合材料の体積})$ によって算出されるものである。

(E. 3) 特性3

光学用有機無機複合材料では、熱可塑性樹脂の吸水率が、光学用有機無機複合材料の物性に大きく影響する。

- [0083] そのため、光学用有機無機複合材料は、他の特性として、熱可塑性樹脂の吸水率が0.2質量%以下であることが好ましく、0.1質量%以下であることがより好ましい。熱可塑性樹脂の吸水率を上記で規定する条件とすることにより、光学素子の構成材料として当該光学用有機無機複合材料を使用する場合、環境の変化での屈折率の変化が許容範囲に入ってくる。

(E. 4) 特性4

光学用有機無機複合材料では、熱可塑性樹脂と無機微粒子との混合の程度は特に限定されるものではないが、当該光学用有機無機複合材料は、他の特性として、無機微粒子の D_{50} の粒子径を X (nm)と、 D_{90} の粒子径を Y (nm)としたとき、粒子径 X 、 Y が下記式(6)、(7)で規定する条件を満たしていることが好ましい。

[0084] $X \leq 30 \quad \cdots (6)$

$$Y - X \leq 30 \quad \cdots (7)$$

ここで、上記「 D_{50} 」は、光学用有機無機複合材料中に含有される無機微粒子の分布関数 $dG = F(D) \times dD$ (G は粒子数、 D は粒子径)の積分が、全粒子数の0.5(50個数%)に等しい粒子径を示す。

- [0085] 他方、上記「 D_{90} 」は、光学用有機無機複合材料中に含有される無機微粒子の分布関数 $dG = F(D) \times dD$ (G は粒子数、 D は粒子径)の積分が、全粒子数の0.9(90個数%)に等しい粒子径を示す。

- [0086] なお、 D_{50} 、すなわち、上記式(6)における粒子径 X は、波長390nm～420nmの光束に対する光透過性を向上させるために、30nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましく、10nm以下であることがさらに好ましい。

- [0087] 一方、 $D_{90} - D_{50}$ 、すなわち、上記式(7)における $Y - X$ についても、波長390nm～420nmの光束に対する光透過性を向上させるためには、30nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましく、15nm以下であることがさらに好ましい。
- [0088] 上記分布関数を求める方法としては、無機微粒子が熱可塑性樹脂中に分散された光学用有機無機複合材料の切片を作成し、透過型電子顕微鏡写真を得て、得られた写真から画像解析を行って求める方法や、光散乱等を利用する方法等が挙げられる。
- [0089] 本実施形態における分布関数は、測定対象や、粒子径の範囲等の観点から、X線小角散乱法によって求めたものとなっている。具体的には、当該分布関数は、測定装置(小角広角X線回折装置)として理学電機株式会社製RINT2500/PCを、その装置から得られたX線小角散乱曲線から粒子径分布を求めるためのプログラムとして理学電機株式会社製NANO-solver Ver3.0を用いて算出したものとなっている。
- [0090] 上記式(6)、(7)で規定する条件を満たす手段としては、無機微粒子と熱可塑性樹脂の混合方法及びその条件を適宜選択することが挙げられるが、加えて、無機微粒子の表面修飾の方法を適宜選択することが挙げられる。本発明において、熔融混練による複合化を行う場合、混練エネルギーを最適化することが好ましい。混練エネルギーは、混練時のトルクに回転数を乗じて時間で積分した値として定義され、混練装置中の設定条件における加熱温度、ロータ(スクリュー)回転数及び混練時間等を変化させることにより調整が可能である。

(F) 光学用有機無機複合材料の適用例

上記光学用有機無機複合材料はその成形物が光学素子等に適用可能である。

- [0091] 成形物としては、球状、棒状、板状、円柱状、筒状、チューブ状、繊維状、フィルムまたはシート形状など種々の形態で 사용할ことができ、また、低複屈折性、透明性、機械強度、耐熱性、低吸水性に優れるため、各種光学素子への適用が好適である。
- [0092] 具体的な適用例としては、光学レンズや、光学プリズムとしては、カメラの撮像系レンズ;顕微鏡、内視鏡、望遠鏡レンズ等のレンズ;眼鏡レンズ等の全光線透過型レン

ズ;CD、CD-ROM、WORM(追記型光ディスク)、MO(書き換え可能な光ディスク;光磁気ディスク)、MD(ミニディスク)、DVD(デジタルビデオディスク)等の光ディスクのピックアップレンズ;レーザビームプリンターの $f\theta$ レンズ、センサー用レンズ等のレーザ走査系レンズ;カメラのファインダー系のプリズムレンズ等が挙げられる。

[0093] その他の光学用途としては、液晶ディスプレイなどの導光板;偏光フィルム、位相差フィルム、光拡散フィルム等の光学フィルム;光拡散板;光カード;液晶表示素子基板等が挙げられる。

[0094] 上述した成形物の中でも、低複屈折性が要求されるピックアップレンズや、レーザ走査系レンズ等の光学素子として用いられるのが好適であり、特に、青紫色レーザ光源を用いた光ピックアップ装置の光学素子に好適に用いられる。

[0095] 以下、図1を参照しながら、上記光学用有機無機複合材料によって成形された光学素子が用いられた光ピックアップ装置1について説明する。

[0096] 図1は、光ピックアップ装置1の内部構造を示す模式図である。

[0097] 本実施形態における光ピックアップ装置1には、図1に示すように、光源である半導体レーザ発振器2が具備されている。この半導体レーザ発振器2は390~420nmの光を光束として出射するものである。当該半導体レーザ発振器2から出射される青色光の光軸上には、半導体レーザ発振器2から離間する方向に向かって、コリメータ3、ビームスプリッタ4、1/4波長板5、絞り6、対物レンズ7が順次配設されている。

[0098] また、ビームスプリッタ4と近接した位置であって、上述した青色光の光軸と直交する方向には、2組のレンズからなるセンサーレンズ群8、センサー9が順次配設されている。

[0099] 光学素子である対物レンズ7は、光ディスクDに対向した位置に配置されるものであって、半導体レーザ発振器2から出射された青色光を、光ディスクDの一面上に集光するようになっている。このような対物レンズ7には、2次元アクチュエータ10が具備されており、この2次元アクチュエータ10の動作により、対物レンズ7は、光軸上を移動自在となっている。

[0100] 次に、光ピックアップ装置1の作用について説明する。

[0101] 本実施形態における光ピックアップ装置1は、光ディスクDへの情報の記録動作時

や、光ディスクDに記録された情報の再生動作時に、半導体レーザ発振器2から青色光を出射する。出射された青色光は、図1に示すように、光線 L_1 となって、コリメータ3を透過して無限平行光にコリメートされた後、ビームスプリッタ4を透過して、1/4波長板5を透過する。さらに、絞り6及び対物レンズ7を透過した後、光ディスクDの保護基板 D_1 を介して情報記録面 D_2 に集光スポットを形成する。

[0102] 集光スポットを形成した光は、光ディスクDの情報記録面 D_2 で情報ピットによって変調され、情報記録面 D_2 によって反射される。そして、この反射光は、光線 L_2 となって、対物レンズ7及び絞り6を順次透過した後、1/4波長板5によって偏光方向が変更され、ビームスプリッタ4で反射する。その後、当該反射光は、センサーレンズ群8を透過して非点収差が与えられ、センサー9で受光されて、最終的には、センサー9によって光電変換されることによって電気的な信号となる。このように、光ピックアップ装置1では、特に、光学素子としての対物レンズ7が、当該光ピックアップ装置1中で光(光束)を集光するのに用いられている。

[0103] 以後、このような動作が繰り返し行われ、光ディスクDに対する情報の記録動作や、光ディスクDに記録された情報の再生動作が完了する。

[0104] なお、光ディスクDにおける保護基板 D_1 の厚さ寸法及び情報ピットの大きさにより、対物レンズ7に要求される開口数NAも異なる。本実施形態においては、高密度な光ディスクDであり、その開口数は0.85に設定されている。

実施例

[0105] 以下、実施例1, 2を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[実施例1]

(1) 試料の作製

(1.1) 無機微粒子の調製

(1.1.1) 無機微粒子Aの調製

シリカ(日本アエロジル社製RX200, 平均粒子径12nm)をそのまま単に「無機微粒子A」とした。

(1.1.2) 無機微粒子Bの調製

アルミナC(日本アエロジル社製アルミナ、平均粒子径13nm)11.5gを300ccナスフラスコに入れて10Torr以下まで減圧し、190℃で1時間加熱した。その後、ナスフラスコ内をアルゴンで置換し、ヘキサメチルジシラザン(信越化学工業社製HMDS-3)を0.7g加え、300℃で2時間よく攪拌した。得られたアルミナ微粒子は表面処理が施されており、当該アルミナ微粒子を「無機微粒子B」とした。

(1. 1. 3) 無機微粒子C～Fの調製

純水463.1g、26%アンモニア水104.8g及びメタノール4255.0gの混合液に対し、テトラメトキシシラン(TMOS)3192g及びメタノール229.4gの混合液と、純水643.2g及び26%アンモニア水104.8gの混合液とを、液温を25℃に保ちつつ150分かけて滴下した。得られた混合液を4分割し、各混合液に対し、チタンテトライソプロポキシドとイソプロパノール40gとの混合液を毎分30ccずつ添加した。この際、イソプロパノール40gに混合するチタンテトライソプロポキシドの量を100g～1500gの間で変化させて、シリカに対するチタンの量を変化させることで、4種類のシリカ／チタニア混合ゾルを得た。

[0106] これらの各シリカ／チタニア混合ゾルを常圧下で加熱蒸留して容量を一定に保ちつつ純水を滴下し、蒸留塔の塔頂温が100℃に達してpHが8以下になったのを確認した時点で純水の滴下を終了し、4種類の無機微粒子の分散液を得た。

[0107] さらに、得られた各分散液にメチルトリメトキシシランを4g添加し、室温にて1時間攪拌した後、2時間還流を行った。その後、常圧下で加熱蒸留して容量を一定に保ちつつメチルエチルケトンを滴下し、塔頂温が79℃に達して水分が1.0%以下になったのを確認した時点で滴下を終了し、室温まで冷却した後、3 μ mメンブランフィルターを用いて精密濾過を行い、4種類のメチルエチルケトン分散シリカ／チタニア混合ゾルを得た。その後、各メチルエチルケトン分散シリカ／チタニア混合ゾル中の溶媒を減圧下留去してシリカ／チタニア複合酸化物粒子を得た。得られたシリカ／チタニア複合酸化物粒子は表面処理が施されており、当該シリカ／チタニア複合酸化物粒子を「無機微粒子C～F」とした。

[0108] なお、無機微粒子C～Fは上記シリカ／チタニア混合ゾルを得る際に用いたチタンテトライソプロポキシドの量が異なっており、TEM観察の結果から求めた、各無機微

粒子C～Fの平均粒子径を下記表2に記載した。

(1. 1. 4) 無機微粒子G～Jの調製

テトラエトキシシラン112gをエタノール3200g中に溶解させてその溶液中に28%アンモニア水116gを添加し、当該溶液を室温で攪拌したまま24時間放置し、粒子分散液を得た。得られた粒子分散液に水400gを加え、80℃でその粒子分散液中のエタノールを除去し、その後当該粒子分散液を陽イオン交換樹脂(アンバーライトIR120BH AG)で処理し、pH3.6のシリカ分散液を得た。

[0109] 得られたシリカ分散液を4分割し、各シリカ分散液に対し、酸塩化ジルコニウム8水和物を各5g～40gの範囲で変化させて添加し、60℃で溶解させ、4種類の均一なシリカ／ジルコニア分散液を得た。その後、各シリカ／ジルコニア分散液を100℃に昇温し、5時間加熱後、水洗しながら限外ろ過して発生した塩酸を除去し、pH5の分散液とした。その後、各シリカ／ジルコニア分散液を100℃で加熱しながら濃縮し、50mlの液を得たところで、ジエチレングリコール50mlを添加し更に10時間加熱還流した。

[0110] このようにして得られた4種類の各シリカ／ジルコニア分散液に対し、0.1gの塩化アルミニウム6水和物を加え、室温で1時間放置した。その後、各シリカ／ジルコニア分散液に対し、エタノール50mlを加えてよく攪拌した後、更にエタノールを加えながら分画分子量30000の限外ろ過膜を用いて各シリカ／ジルコニア分散液を洗浄した。得られた各シリカ／ジルコニア分散液100mlにメチルエチルケトンを加えながら各シリカ／ジルコニウム分散液中のエタノールを溜出させ、最終的に4種類のメチルエチルケトン分散液を得た。

[0111] 得られた各メチルエチルケトン分散液に対し、ジメチルジエトキシシラン1gと氷酢酸0.1gを添加して1時間加熱還流し、その後各分散液を乾燥させて、4種類の疎水化粉体を得た。このようにして得られた各疎水化粉体は、表面処理が施されたシリカ／ジルコニア複合酸化物粒子であり、当該シリカ／ジルコニア複合酸化物粒子を「無機微粒子G～J」とした。

[0112] なお、無機微粒子G～Jは上記シリカ分散液に添加した酸塩化ジルコニウム8水和物の添加量が異なっており、TEM観察の結果から求めた、各無機微粒子G～Jの平

均粒子径を下記表2に記載した。

(1. 1. 5) 無機微粒子Kの調製

シリカ／アルミナ複合酸化物粒子(ホソカワミクロン社製, 平均粒子径98nm) 11. 5 gを300ccナスフラスコに入れ10Torr以下まで減圧し、190℃で1時間加熱した。その後、ナスフラスコ内をアルゴンで置換し、ヘキサメチルジシラザン(信越化学工業社製HMDS-3)を0. 2g加え300℃で2時間よく攪拌した。得られたシリカ／アルミナ複合酸化物粒子は表面処理が施されており、当該シリカ／アルミナ複合酸化物粒子を「無機微粒子K」とした。

(1. 2) 試料1の作製

熱可塑性樹脂としてシクロオレフィン樹脂(三井化学製APEL5014)を、無機微粒子として無機微粒子Aを用いた。無機微粒子Aを当該熱可塑性樹脂と熔融混練して光学用有機無機複合材料を作製し、これを「試料1」とした。詳しくは、混練装置としてラボプラストミル(株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルKF-6V)を用い、上記熱可塑性樹脂と無機微粒子Aとを窒素下において100rpmで10分間混練し、終了前に2分間20Torrで減圧脱気を行った。また、当該熔融混練時には、適宜表面処理剤を加えることで無機微粒子Aの表面処理を行った。

[0113] なお、無機微粒子Aの含有量は、試料1中に占める無機微粒子Aの体積分率 Φ が0. 25となるようにした。

(1. 3) 試料2の作製

上記試料1の作製において無機微粒子Aを無機微粒子Bに変更し、それ以外は上記試料1の作製で記載したのと同様の方法で光学用有機無機複合材料を作製してこれを「試料2」とした。

[0114] なお、無機微粒子Bの含有量は、試料2中に占める無機微粒子Bの体積分率 Φ が0. 3となるようにした。

(1. 4) 試料3～7の作製

上記試料1の作製において無機微粒子Aを無機微粒子Cに変更し、それ以外は無機微粒子Cの含有量を変えながら上記試料1の作製で記載したのと同様の方法で5種類の光学用有機無機複合材料を作製してこれらを「試料3～7」とした。

[0115] なお、無機微粒子Cの含有量は試料3～7ごとに異なり、試料中に占める無機微粒子Cの体積分率 Φ が0.1であるものを「試料3」と、試料中に占める無機微粒子Cの体積分率 Φ が0.2であるものを「試料4」と、試料中に占める無機微粒子Cの体積分率 Φ が0.25であるものを「試料5」と、試料中に占める無機微粒子Cの体積分率 Φ が0.3であるものを「試料6」と、試料中に占める無機微粒子Cの体積分率 Φ が0.4であるものを「試料7」とした。

(1.5) 試料8～10の作製

上記試料1の作製において無機微粒子Aを無機微粒子D, E, Fにそれぞれ変更し、それ以外は上記試料1の作製で記載したのと同様の方法で3種類の光学用有機無機複合材料を作製してこれらを「試料8～10」とした。

[0116] なお、各無機微粒子D, E, Fの含有量は、試料8～10中に占める無機微粒子D, E, Fの体積分率 Φ が0.3となるようにした。

(1.6) 試料11～15の作製

上記試料1の作製において無機微粒子Aを無機微粒子Gに変更し、それ以外は無機微粒子Gの含有量を変えながら上記試料1の作製で記載したのと同様の方法で5種類の光学用有機無機複合材料を作製してこれらを「試料11～15」とした。

[0117] なお、無機微粒子Gの含有量は試料11～15ごとに異なり、試料中に占める無機微粒子Gの体積分率 Φ が0.1であるものを「試料11」と、試料中に占める無機微粒子Gの体積分率 Φ が0.2であるものを「試料12」と、試料中に占める無機微粒子Gの体積分率 Φ が0.25であるものを「試料13」と、試料中に占める無機微粒子Gの体積分率 Φ が0.3であるものを「試料14」と、試料中に占める無機微粒子Gの体積分率 Φ が0.4であるものを「試料15」とした。

(1.7) 試料16～19の作製

上記試料1の作製において無機微粒子Aを無機微粒子H, I, J, Kにそれぞれ変更し、それ以外は上記試料1の作製で記載したのと同様の方法で4種類の光学用有機無機複合材料を作製してこれらを「試料16～19」とした。

[0118] なお、各無機微粒子H, I, J, Kの含有量は、試料16～19中に占める無機微粒子H, I, J, Kの体積分率 Φ が0.3となるようにした。

(2) 無機微粒子及び試料の評価

(2. 1) 無機微粒子の屈折率の評価方法

市販の標準屈折液(株式会社モリテックス、カーギル標準屈折液)の中から、波長405nmの光における屈折率が1.45～1.75の範囲の液を、約0.01刻みで用意した。次に、超音波洗浄機を用いて、上記標準屈折液中に対し評価しようとする無機微粒子A～Kを分散させ、各分散液の波長405nmの光における透過率が最も高くなったときの屈折液の屈折率を、各無機微粒子A～Kの波長405nmの光における「屈折率 n_p 」とした。各無機微粒子A～Kの屈折率 n_p を下記表2に示す。

(2. 2) 熱可塑性樹脂及び試料の屈折率及び dn/dT 変化率の評価方法

無機微粒子A～Kが添加されていない熱可塑性樹脂(シクロオレフィン樹脂(三井化学製APEL5014))を加熱溶融した後、厚さ寸法が3mmのプレート状に成形した。このプレートを加工研磨し、自動屈折計(カルニュー光学工業製KPR-200)を用いて、当該熱可塑性樹脂の23℃での波長405nmの光における屈折率を測定し、その測定結果を当該熱可塑性樹脂の「屈折率 n_m 」とした。当該熱可塑性樹脂の屈折率 n_m を下記表2に示す。

[0119] 上記と同様に、各試料1～19をそれぞれ加熱溶融した後、厚さ寸法が3mmのプレート状に成形した。これら各プレートを加工研磨し、自動屈折計(カルニュー光学工業製KPR-200)を用いて、各試料1～19の温度を23℃から60℃まで変化させて各温度での波長405nmの光における屈折率を測定するとともに、その温度変動に伴う屈折率の温度変化率を試料1～19ごとに算出した。その算出結果を各試料1～19の屈折率の「温度変化率 dn_c/dT 」とした。各試料1～19の温度変化率 dn_c/dT ($\times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$)を下記表2に示す。

(2. 3) 試料中での無機微粒子の分散状態の評価方法

各試料1～19を加熱溶融した後、それら各試料1～19を厚さ寸法が3mmのプレート状に成形した。これら各プレートについて、小角広角X線回折装置(理学電機株式会社製RINT2500/PC)を用いてX線小角散乱測定を行い、各試料1～19中の無機微粒子A～Kの粒子径分布を求めた。

[0120] 当該測定は透過法による以下の条件で行った。この際、各試料1～19の厚さは1

／ μ (μ は各試料1～19の質量吸収係数)となるように調整した。

[0121] ターゲット:銅

出力:40kV－200mA

1stスリット:0.04mm

2ndスリット:0.03mm

受光スリット:0.1mm

散乱スリット:0.2mm

測定法:2 θ FTスキヤン法

測定範囲:0.1°～6°

サンプリング:0.04°

計数時間:30秒

得られた散乱パターンに基づいて、解析ソフト(理学電機株式会社製NANO-solver Ver3.0)を用いて解析を行った。ここで、解析に必要なブランクデータは、測定用試料を受光スリットボックスの入射側に設置して、同条件で測定することによって得た。当該解析は、散乱体のモデルを球とし、ブランクデータの除去、スリット補正を行った後、フィッティングを行い、各無機微粒子A～Kの粒子径分布を求めた。得られた粒子径分布に基づいて D_{50} 及び D_{90} の数値を計算し、当該 D_{50} の値を「X(nm)」と、当該 D_{90} の値を「Y(nm)」とした。各試料1～19のXと(Y－X)との各値を下記表2に示す。

(2.4) 試料の光線透過率の測定

各試料1～19を加熱溶融した後、それら各試料1～19を厚さ寸法が3mmのプレート状に成形した。得られたプレート状の各試料1～19について、分光光度計(株式会社島津製作所製UV-3150)により、波長405nmの光における厚さ方向の透過率を測定した。その測定結果を下記表2に示す。

(2.5) 試料の ΔSA の評価

各試料1～19から以下の規格を有する光ピックアップ装置用の対物レンズを作製(成形)し、光ピックアップ装置の使用温度が30℃上昇した際に生じる各対物レンズの球面収差 ΔSA [λ RMS]を評価した(ただし、 ΔSA は3次、5次、7次、9次の二乗

和、NAは各対物レンズにおける光の出射側の開口数である。)。その評価結果を下記表2に示す。

[0122] なお、各試料1～19において、 ΔSA の値が0.07以下であれば、無収差レンズとして実用可能であると判断することができる。

(規格)

使用波長(λ):405nm

NA:0.85

レンズ瞳径: ϕ 2.5mm

保護基板厚:0.0875mm

[0123] [表2]

試料	無機微粒子			n _p	n _m	n _p -n _m	dn _c /dT (×E-5/°C)	X (nm)	Y-X (nm)	透過率 (%)	ΔSA
	種類	平均粒子径 (nm)	体積分率 Φ								
1 (比較)	A	12	0.25	1.47	1.56	0.09	7.6	13	14	73	0.073
2 (比較)	B	13	0.3	1.73		0.17	7.2	15	11	57	0.044
3 (比較)	C	8	0.1	1.59		0.03	10.2	10	18	83	0.082
4			0.2				8.7		16	84	0.069
5			0.25				8.0		15	85	0.062
6			0.3				7.3		14		0.057
7			0.4				6.0		12		0.046
8	D	11	0.3	1.64		0.08	7.5	12	15	77	0.053
9 (比較)	E	12		1.69		0.13	7.7	13	16	65	0.050
10 (比較)	F	14		1.79		0.23	8.1	16	39	0.044	
11 (比較)	G	8	0.1	1.59		0.03	10.1	9	21	85	0.081
12			0.2				8.5		16	84	0.067
13			0.25				7.8		15		0.060
14			0.3				7.0		14		0.054
15			H				9		0.4	1.64	0.08
16	0.3			7.2		17		77	0.039		
17 (比較)	I	10	1.68	0.12		12	13	68	0.048		
18 (比較)	J	21	1.73	0.17		23	21	23	0.045		
19 (比較)	K	98	1.55	0.01		—	—	69	34	66	—

[0124] (3)まとめ

表2に示す通り、試料4～8、12～16と比較の試料1～3、9～11、17～19とを対比すると、試料4～8、12～16は光線透過率の値が高くて光透過性に優れ、 ΔSA の値が小さい、即ち、温度変化による球面収差の変動が十分に低減されている。これにより、平均粒子径が50nm以下の無機微粒子を熱可塑性樹脂に分散させた光学用有機無機複合材料においては、上記式(1)～(4)で規定する条件を満たすのが有用であることがわかる。

[実施例2]

(1) 試料の作製並びに無機微粒子及び試料の評価

上記実施例1の「(1) 試料の作製」の項目の記載において、熱可塑性樹脂として「シクロオレフィン樹脂(三井化学製APEL5014)」に代えて「ポリカーボネート樹脂(帝人化成株式会社製パンライトAD-5503)」を用いた。それ以外は上記実施例1に記載した手法と同様にして試料1～19を作製した。

[0125] その後、各試料1～19について、上記実施例1の「(2) 無機微粒子及び試料の評価」の項目に記載したのと同様の評価を行った。その評価結果を下記表3に示す。

[0126] [表3]

試料	無機微粒子			n _p	n _m	n _p -n _m	dn _c /dT (×E-5/°C)	X (nm)	Y-X (nm)	透過率 (%)	ΔSA
	種類	平均粒子径 (nm)	体積分率 Φ								
1 (比較)	A	12	0.25	1.47	1.62	0.15	8.8	14	15	58	0.064
2 (比較)	B	13	0.3	1.73		0.11	8.5	16	13	65	0.041
3 (比較)	C	8	0.1	1.59		0.03	12.2	12	21	85	0.074
4			0.2				8.9		17		0.053
5			0.25				8.8		15		
6			0.3				7.9		13		
7			0.4				6.4		12		0.039
8	D	11	0.3	1.64		0.02	8.1	14	14	86	0.045
9	E	12		1.69		0.07	8.3	13	18	80	0.042
10 (比較)	F	14		1.79		0.17	8.7	18	16	59	0.038
11 (比較)	G	8	0.1	1.59		0.03	12.1	10	23	85	0.073
12			0.2				8.8		17		0.052
13			0.25				8.3		15		0.050
14			0.3				7.5		14		0.045
15			0.4				5.8		12		0.035
16	H	9	0.3	1.64		0.02	7.5	11	17	86	0.042
17	I	10		1.68		0.06	7.6	13	14	82	0.040
18 (比較)	J	21		1.73		0.11	7.7	26	22	40	0.037
19 (比較)	K	98		1.55		0.07	—	72	36	0	—

[0127] (2)まとめ

表3に示す通り、試料4～9、12～17と比較の試料1～3、10、11、18、19とを対比すると、試料4～9、12～17は光線透過率の値が高くて光透過性に優れ、 ΔSA の値が小さい、即ち、温度変化による球面収差の変動が十分に低減されている。これにより、実施例1と同様に、平均粒子径が50nm以下の無機微粒子を熱可塑性樹脂に分散させた光学用有機無機複合材料においては、上記式(1)～(4)で規定する条件を満たすのが有用であることがわかる。

請求の範囲

- [1] 平均粒子径が50nm以下の無機微粒子が熱可塑性樹脂中に分散された光学用有機無機複合材料であって、前記熱可塑性樹脂の屈折率を n_m と、前記無機微粒子の屈折率を n_p としたとき、前記屈折率 n_m 及び前記屈折率 n_p が下記式(1)～(3)で規定する条件を満たし、かつ、当該光学用有機無機複合材料の屈折率の温度変化率を dn_c/dT としたとき、前記温度変化率 dn_c/dT が下記式(4)で規定する条件を満たすことを特徴とする光学用有機無機複合材料。

$$1.5 \leq n_m \leq 1.7 \quad \cdots (1)$$

$$1.5 \leq n_p \leq 1.7 \quad \cdots (2)$$

$$|n_p - n_m| \leq 0.1 \quad \cdots (3)$$

$$0 \leq |dn_c/dT| \leq 9.0 \times 10^{-5} \quad \cdots (4)$$

- [2] 請求の範囲第1項に記載の光学用有機無機複合材料において、当該光学用有機無機複合材料中に占める前記無機微粒子の体積分率を Φ としたとき、前記体積分率 Φ が下記式(5)で規定する条件を満たすことを特徴とする光学用有機無機複合材料。

$$0.25 \leq \Phi \leq 0.5 \quad \cdots (5)$$

- [3] 請求の範囲第1項又は第2項に記載の光学用有機無機複合材料において、前記無機微粒子が、ケイ素酸化物とケイ素以外の1種類以上の金属酸化物とが複合化した複合酸化物粒子であることを特徴とする光学用有機無機複合材料。

- [4] 請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の光学用有機無機複合材料において、前記無機微粒子の D_{50} の粒子径を X (nm)と、前記無機微粒子の D_{90} の粒子径を Y (nm)としたとき、前記粒子径 X 、 Y が下記式(6)、(7)で規定する条件を満たすことを特徴とする光学用有機無機複合材料。

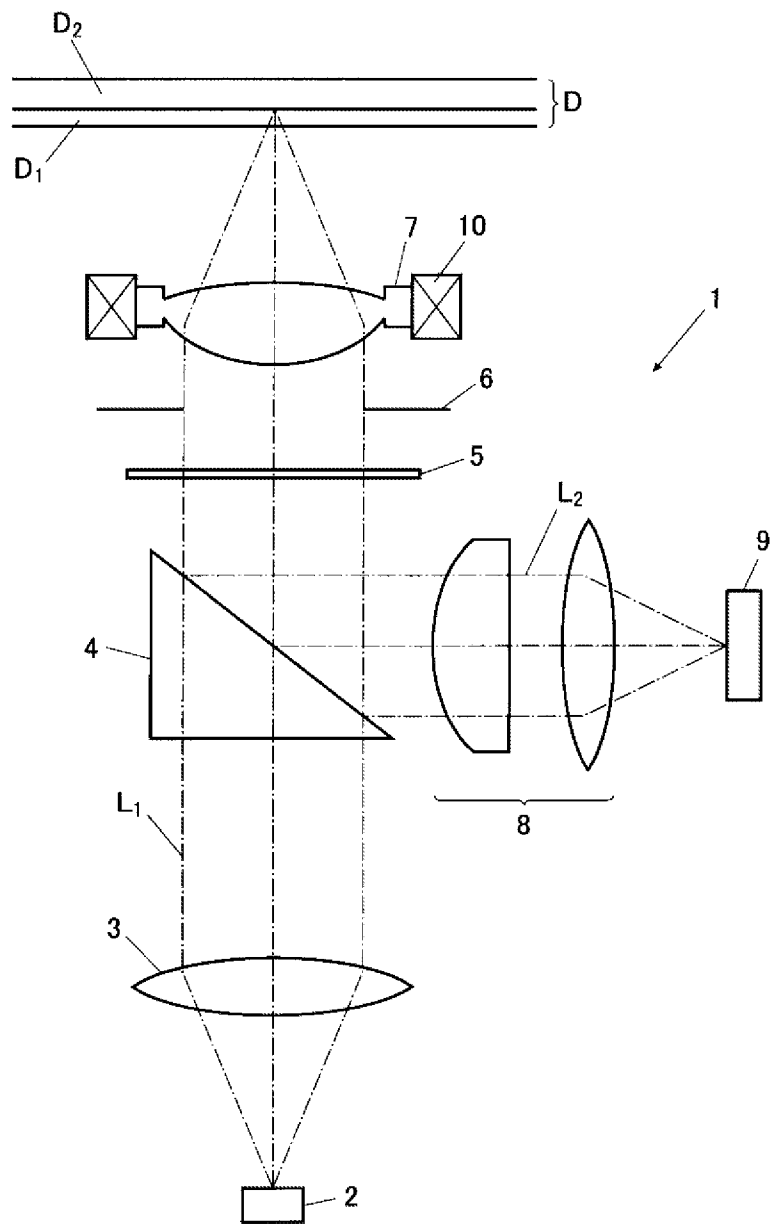
$$X \leq 30 \quad \cdots (6)$$

$$Y - X \leq 30 \quad \cdots (7)$$

(ただし、 D_{50} 及び D_{90} は、当該光学用有機無機複合材料中に含有される前記無機微粒子の分布関数 $dG = F(D) \times dD$ (G は粒子数、 D は粒子径)の積分が、全粒子数の0.5(50個数%)、0.9(90個数%)に等しい粒子径をそれぞれ示す。)

- [5] 請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の光学用有機無機複合材料において、前記熱可塑性樹脂が環状オレフィン構造を有することを特徴とする光学用有機無機複合材料。
- [6] 請求の範囲第1項～第5項のいずれか1項に記載の光学用有機無機複合材料を用いて成形された光学素子であって、波長390～420nmの光束を用いて情報の再生及び／又は記録を行う光ピックアップ装置中で、前記光束を集光するのに用いられることを特徴とする光学素子。
- [7] 請求の範囲第6項に記載の光学素子において、対物レンズであることを特徴とする光学素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/056849

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B1/04(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B1/04, C08K3/34, C08K9/06, C08L101/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2007

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2007 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2007

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-70069 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 16 March, 2006 (16.03.06), Claims 1 to 4; Par. No. [0006] (Family: none)	1-7
X	JP 2005-325349 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 24 November, 2005 (24.11.05), Claims 1, 2; Par. No. [0006] (Family: none)	1-7
X	JP 2005-10756 A (Olympus Corp.), 13 January, 2005 (13.01.05), Par. Nos. [0011] to [0016] [0024], [0026] & US 2005/7681 A1	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 May, 2007 (28.05.07)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2007 (12.06.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02B1/04(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i, C08K9/06(2006.01)i, C08L101/00(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G02B1/04, C08K3/34, C08K9/06, C08L101/00			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 日本国公開実用新案公報 日本国実用新案登録公報 日本国登録実用新案公報 1 9 2 2－1 9 9 6 年 1 9 7 1－2 0 0 7 年 1 9 9 6－2 0 0 7 年 1 9 9 4－2 0 0 7 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	
X	JP 2006-70069 A（コニカミノルタオプト株式会社）2006.03.16, 請求項1－4, 段落番号6（ファミリー無し）	1-7	
X	JP 2005-325349 A（コニカミノルタオプト株式会社）2005.11.24, 請求項1, 2, 段落番号6（ファミリー無し）	1-7	
X	JP 2005-10756 A（オリンパス株式会社）2005.01.13, 段落番号11－16, 24, 26 & US 2005/7681 A1	1-7	
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献			
国際調査を完了した日 2 8 . 0 5 . 2 0 0 7		国際調査報告の発送日 1 2 . 0 6 . 2 0 0 7	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 鈴野 幹夫 電話番号 03-3581-1101 内線 3271	20 8621