

(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2009-294600
(P2009-294600A)

(43) 公開日 平成21年12月17日(2009.12.17)

(51) Int.Cl.

G02B 5/18 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

F 1

G02B 5/18
G02B 1/04

テーマコード(参考)

2 H 2 4 9

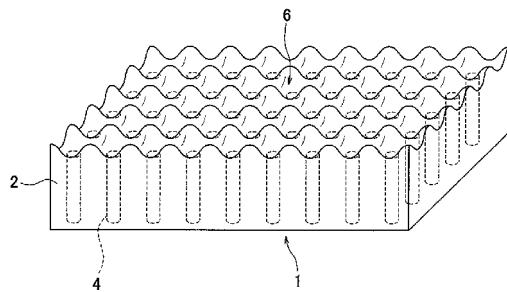
(54) 【発明の名称】成形体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】高い回折効率で鋭い回折スポットを与える成形体及びその製造方法等を提供すること。

【解決手段】本発明の成形体は、光重合性組成物からなるマトリックス2と、マトリックス中に配置されマトリックスと屈折率が異なり光重合性組成物からなる円形もしくは多角形の断面を持つ複数の柱状構造体4と、を備えた相分離構造を有する成形体であって、少なくとも片側表面に相分離構造と同調した高さ10nm以上1μm未満の凹凸6を有することを特徴とする。

【選択図】図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光重合性組成物からなるマトリックスと、該マトリックス中に配置され前記マトリックスと屈折率が異なり光重合性組成物からなる円形もしくは多角形の断面を持つ複数の柱状構造体と、を備えた相分離構造を有する成形体であって、

少なくとも片側表面に前記相分離構造と同調した高さ 10 nm 以上 1 μm 未満の凹凸を有する、

ことを特徴とする成形体。

【請求項 2】

前記複数の柱状構造体の各々は、略同一方向に配向され、且つ、配向方向と垂直な面において規則的な格子状に配置されている、

請求項 1 に記載の成形体。

【請求項 3】

前記複数の柱状構造体は、前記配向方向と垂直な断面形状が略同一である、

請求項 1 または 2 に記載の成形体。

【請求項 4】

前記柱状構造体は、アスペクト比が 10 以上である、

請求項 1 ないし 3 の何れか 1 項に記載の成形体。

【請求項 5】

前記光重合性組成物がアクリル系光重合性組成物である、

請求項 1 ないし 4 の何れか 1 項に記載の成形体。

10

20

30

40

50

【請求項 6】

請求項 1 ~ 5 に記載の成形体を用いて構成されたことを特徴とする光学的ローパスフィルター。

【請求項 7】

光重合性組成物からなるマトリックスと、該マトリックス中に配置され該マトリックスと屈折率が異なり光重合性組成物からなる複数の柱状構造体とを備えた相分離構造を有し、且つ、少なくとも片側表面に前記相分離構造と同調した凹凸を有する成形体の製造方法であって、

光硬化性モノマー又はオリゴマーと光重合開始剤とを含有する光重合性組成物を基材上に塗布する工程と、

前記光硬化性樹脂を配置した基材と光源との間に、光通過域と光不通過域とを有するフォトマスクを配置する工程と、

前記光源から、波長半値全幅が 100 nm 以下であり光強度分布が略一定の平行光を、前記フォトマスクを通して前記基材上の光重合性組成物に向けて照射して、前記光重合性組成物のうち平行光が照射された部位を、未完全な硬化状態に硬化させる第 1 の光照射工程と、

前記フォトマスクを取り外して、更に波長半値全幅が 100 nm 以下であり光強度分布が略一定の平行光を前記基材上の光重合性組成物に向けて照射して、前記光重合性組成物の硬化を完了させる第 2 の光照射工程と、を備えている、

ことを特徴とする成形体の製造方法。

【請求項 8】

前記第 1 の光照射工程及び前記第 2 の光照射工程では、前記基材上に塗布した光重合性組成物を不活性ガス雰囲気下において平行光を照射する、

請求項 7 に記載の成形体製造方法。

【請求項 9】

前記第 1 の光照射工程では、前記光重合性組成物のうち平行光が照射された部位を、硬化度 10 % 以上、80 % 以下に硬化させる、

請求項 7 または 8 に記載の成形体の製造方法。

【請求項 10】

前記フォトマスクは、前記光不通過域に多数の前記光通過域が規則的な格子状に配置されている、

請求項 7 ないし 9 の何れか 1 項に記載の成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、成形体およびその製造方法に関し、詳細には、回折、偏光、拡散等の光学特性を有する光学物品として使用される光学フィルム等の成形体およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

高分子材料は、選択できる材料の種類が豊富で多様な機能を発揮できるため、近年、高分子材料を光学用途へ適用しようとする試みが盛んになされている。例えば、一次元あるいは二次元の微細構造が形成された高分子材料の成形体を、光制御素子や光回折素子として利用することが考えられる。

【0003】

このような成形体として、高分子材料のマトリックス中に、このマトリックスと屈折率の異なる多数の構造体が同一方向に配向された相分離構造を有する高分子フィルムが知られている（特許文献 1～3 参照）。このような相分離構造を有する高分子フィルムは、光が構造体の軸線方向と平行に入射すると、構造体の配置に起因して回折スポットが与える。したがって、このような高分子フィルムは、入射光を特定の位置に所定の強度で回折させる光回折素子として利用することができる。

【0004】

特許文献 1 には、このような構造を有するフィルムとその作製方法が記載されている。特許文献 1 の方法では、このような構造を有するフィルムは、一定の膜厚の光重合性組成物に所定の角度から線状光源の光を照射させて重合させることにより作製される。このようにして作製されたフィルムは、特定の入射角をなす入射光を選択的に回折する。

【0005】

また、特許文献 2 には、海島相分離構造をもつフィルムが記載されており、このフィルムでは、柱状の島構造が、海構造の中で膜厚方向に延びるように形成されている。

このフィルムの作製方法では、まず光重合性組成物を塗布面上に均一厚さに塗布し、その表面を、島構造を形成するための多数の穿孔がランダムにパターニングされているマスクで覆う。次いで、このマスクを介して光重合性組成物の表面に紫外光を照射して、光重合性組成物の内部に島構造をなす柱状体を形成する。そして、柱状体を形成した後、マスクを取り除いてさらに紫外線を照射し、海構造部分を硬化させ、フィルムが完成する。

【0006】

特許文献 3 には、膜厚方向に複数の柱状構造体の集合体がランダムに形成され、かつ樹脂層の少なくとも一方の表面に高さ 1.0 μm 以上 5.0 μm 以下の凹凸が形成された異方性拡散媒体とその製造方法が記載されている。

このフィルムの作製方法でも、型に注入した光重合性組成物に平行光を照射して硬化している。

【0007】

【特許文献 1】特開平 3 - 284702 号公報

【特許文献 2】特開平 11 - 287906 号公報

【特許文献 3】特開 2005 - 292217 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

特許文献 1 に記載のフィルムは、その内部に互いに平行な短冊状の相分離構造を有し、入射角によって光線透過率を変化させる光制御素子としては機能するが、光回折素子とし

10

20

30

40

50

ては一次元の低い規則性しかなく、入射光を高い効率で回折したり、急峻な角度スペクトルを示す回折スポットを与えることができない。

【0009】

また、特許文献2に記載のフィルムは、規則性の無い海島構造によって光を散乱透過させるものであるため、鋭い回折点を与えることができなかった。

【0010】

ここで、開口を通過した光は、回折により拡がりを持つことが知られている。

半径aの円形開口に波長λの平面波が入射する場合、回折後の像面での強度Iは、像面が開口から距離L離れており、像面での中心からの距離をrとすると以下の式で求められる。

$$I = \left(\frac{a^2}{R} \right)^2 \left[2 J_1(R) / R \right]^2 \dots \quad (1)$$

$$(R = 2ar / L)$$

【0011】

また、像面で回折光強度が最初に極小値を示す距離 r_{min} は、 $J_1(R)$ の最初の零点、すなわち $R = 3.83$ のときのrとして求められる。全光量のうち、約84%のエネルギーが、 r_{min} を半径とする円内に集中することが知られており、 r_{min} は円形開口からの回折光の拡がりの目安となる。

【0012】

例えば、波長365nmの光が、 $a = 1 \mu m$ の円形開口を通過する場合、 $L = 45 \mu m$ で $r_{min} = 5 \mu m$ となる。これは、半径 $1 \mu m$ の円形開口を通過した光は、 $45 \mu m$ 進行すると半径 $5 \mu m$ の円に拡がる(ボケる)ということを示している。この結果、フォトマスクを介した照射のみでアスペクト比の高い半径 $1 \mu m$ の柱状構造体を形成させることは困難となる。

【0013】

特許文献2ではフォトマスクを使用して島構造を形成させる例が示されているが、光の回折を考慮していないため、特許文献2の方法では、高いアスペクト比の柱状構造体は形成できないと考えられる。すなわち、特許文献2に記述の方法では、光を所定のパターンに、高い回折効率で回折させるフィルムは作製できない。

【0014】

特許文献3に記載のフィルムは、膜厚方向に複数の柱状構造体の集合体がランダムに形成され、かつ樹脂層の少なくとも一方の表面に高さ $1.0 \mu m$ 以上 $5.0 \mu m$ 以下の凹凸が形成されている。しかし、特許文献3に記載のフィルムは柱状構造体がランダムに形成され、かつ表面凹凸によって光が拡散してしまうため、光を所定のパターンに高い回折効率で回折させることはできない。

【0015】

以上のように、従来の方法では、高い回折効率で鋭い回折スポットを与える高分子フィルムを光重合によって作製することはできなかった。したがって、上述した従来の高分子フィルムは、光を所定のパターンに高い回折効率で回折する光回折板が必要とされる光学的ローパスフィルター等として使用することができなかった。

【0016】

本発明は、このような課題を解決するためになされたものであり、高い回折効率で鋭い回折スポットを与える成形体及びその製造方法等を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0017】

本発明によれば、

光重合性組成物からなるマトリックスと、該マトリックス中に配置され前記マトリックスと屈折率が異なり光重合性組成物からなる円形もしくは多角形の断面を持つ複数の柱状構造体と、を備えた相分離構造を有する成形体であって、

少なくとも片側表面に前記相分離構造と同調した高さ 10 nm 以上 $1 \mu m$ 未満の凹凸を有する、

10

20

30

40

50

ことを特徴とする成形体が提供される。

【0018】

このような構成によれば、相分離構造と同調した凹凸によって、高い回折効率で鋭い回折スポットを与えることが可能となる。

【0019】

本発明の好ましい実施形態によれば、前記柱状構造体の各々は、略同一方向に配向され、且つ、配向方向と垂直な面において規則的な格子状に配置されている。

本発明の他の好ましい態様によれば、前記柱状構造体は、前記配向方向と垂直な断面形状が略同一である。

本発明の他の好ましい態様によれば、前記柱状構造体は、アスペクト比が10以上である。

本発明の他の好ましい態様によれば、前記光重合性組成物がアクリル系光重合性組成物である。

【0020】

本発明の他の態様によれば、上記成形体を用いて構成されたことを特徴とする光学的オーパスフィルターが提供される。

【0021】

本発明のもう一つの態様によれば、

光重合性組成物からなるマトリックスと、該マトリックス中に配置され該マトリックスと屈折率が異なり光重合性組成物からなる円形もしくは多角形の断面を持つ複数の柱状構造体とを備えた相分離構造を有し、且つ、少なくとも片側表面に前記相分離構造と同調した凹凸を有する成形体の製造方法であって、

光硬化性モノマー又はオリゴマーと光重合開始剤とを含有する光重合性組成物を基材上に塗布する工程と、

前記光硬化性樹脂を配置した基材と光源との間に、光通過域と光不通過域とを有するフォトマスクを配置する工程と、

前記光源から、波長半値全幅が100nm以下であり光強度分布が略一定の平行光を、前記フォトマスクを通して前記基材上の光重合性組成物に向けて照射して、前記光重合性組成物のうち平行光が照射された部位を、未完全な硬化状態に硬化させる第1の光照射工程と、

前記フォトマスクを取り外して、更に波長半値全幅が100nm以下であり光強度分布が略一定の平行光を前記基材上の光重合性組成物に向けて照射して、前記光重合性組成物の硬化を完了させる第2の光照射工程と、を備えている。

ことを特徴とする成形体の製造方法が提供される。

【0022】

本発明の他の好ましい態様によれば、前記第1の光照射工程及び前記第2の光照射工程では、前記基材上に塗布した光重合性組成物を不活性ガス雰囲気下において平行光を照射する。

本発明の他の好ましい態様によれば、前記第1の光照射工程では、前記光重合性組成物のうち平行光が照射された部位を、硬化度10%以上、80%以下に硬化させる。

本発明の他の好ましい態様によれば、前記フォトマスクは、前記光不通過域に多数の前記光通過域が規則的な格子状に配置されている。

【発明を実施するための最良の形態】

【0023】

以下、本発明の好ましい実施形態の成形体の構成を説明する。

図1は本発明の好ましい実施形態の成形体1の構成を模式的に示す成形体1の一部分の斜視図である。

図1に示されているように、成形体1は、光重合性組成物からなる薄板状の基質であるマトリックス2と、このマトリックス2中に規則的に配設された光重合性組成物からなる多数の柱状構造体4と、を備えた相分離構造を備えている。

10

20

30

40

50

【0024】

マトリックス1は、 $10\text{ }\mu\text{m}$ ないし $500\text{ }\mu\text{m}$ 程度の範囲の略均一な厚さを備えている。また、柱状構造体2は、マトリックス1とは異なった屈折率を有する。この柱状構造体2の断面のパターンや断面の径のサイズ、ピッチ、形状は特に定められたものではないが、柱状構造体2の断面を真円形とした場合、その円の直径は 80 nm ～ $20\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $1\text{ }\mu\text{m}$ ～ $10\text{ }\mu\text{m}$ であり、ピッチは 120 nm ～ $30\text{ }\mu\text{m}$ が好ましく、さらに好ましくは $2\text{ }\mu\text{m}$ ～ $20\text{ }\mu\text{m}$ である。

【0025】

各柱状構造体4は、略同一形状を有し、その軸線が、薄板(フィルム)形状の成形体1を厚さ方向に貫通して伸び、10以上のアスペクト比を有している。詳細には、柱状構造体4は、軸線方向の断面形状が略一定である円柱形状を有し、その軸線が同一方向となるように、即ち互いに略平行に配向され、規則的な三角格子状に配置されている。

10

【0026】

本実施態様では、柱状構造体4は、その配向方向(軸線方向)が、成形体1の厚さ方向と略同一方向となるように配向されているが、成形体1の厚さ方向に対して所定角度を成すように配向されてもよい。

また、本実施態様の柱状構造体4は断面形状が円形もしくは多角柱形状であるが、これに限らず、角柱、板状等の他の柱状形状であってもよい。なお、柱状構造体4の断面における円形とは、真円形と橢円形を含む。また、柱状構造体4の断面における多角形とは、短冊状、帯状、杉綾模様などを含む。

20

【0027】

さらに、複数の柱状構造物3が、規則的な三角格子状に配列されているが、他の規則的なパターンで配置されていてもよく、例えば、正方格子等の他の任意の格子状に配置されていてもよい。

【0028】

成形体1は、さらに、マトリックス1の片側表面に成形体内部の相分離構造と同調した 10 nm 以上 $1\text{ }\mu\text{m}$ 未満の凹凸6を備えている。この凹凸6の高さは、 20 nm 以上 50 nm 未満が好ましく、さらに好ましくは 50 nm 以上 250 nm 未満である。具体的な凹凸6の配置としては、柱状構造体4の表層(端面上)に凸部が位置する。

30

【0029】

本発明の成形体の形状は、光学用途に使用される場合には、一般的に使用される均一な厚さのフィルム形状が適している。しかしながら、本発明の成形体は、その用途に応じて形状が適宜設定されるものであり、均一な厚さのフィルム形状に限定されることなく、他の形状、例えば、その長さ方向において厚さが異なる形状であってもよい。

【0030】

このような構成を有する成形体1では、成形体1に正面方向から光が入射すると、柱状構造体4と、その少なくとも片側表面に形成した、成形体内部の柱状構造体4の配置と同調した凹凸6の配列に起因して、成形体1は回折スポットを与え、光回折素子として機能する。

40

【0031】

次に、成形体1の製造方法について説明する。

図2および図3は、それぞれ、成形体1の製造工程を示す平面図、断面図である。

成形体1を製造するには、まず、基材8に光重合性組成物10を均一な厚みで塗布した後、照射光源(図示せず)と基材8上に塗布した光重合性組成物10との間にフォトマスク12を配置する。その後、フォトマスク12を介して、照射光源から光を基材8上に塗布した光重合性組成物10に向けて照射し、光重合性組成物10を硬化させる。

【0032】

次いで、フォトマスクを取り除いて、さらに照射光源から光を基材上に塗布した光重合性組成物に向けて照射し、光重合性組成物の光重合を完了させ、基材上に一体化し、かつ使用波長に対して透明な成形体1を得ことができる。また、この光重合が完了した光重合

50

性組成物を基材から剥離することにより、使用波長に対して透明な成形体1を得ることができる。

【0033】

以下、成形体1の製造方法を詳細に説明する。

(基材上への光重合性組成物塗布)

基材8は、表面が平滑な板状部材である。基材8は、ソーダガラス、石英ガラス、パイレックス(登録商標)ガラス、シリコンウェハ、プラスチックフィルム、プラスチック板等で形成される。

【0034】

基材上への光重合性組成物10の塗布方法としては、バーコーター、スリットダイコーター、スピンドルコーター、円コーター、グラビアコーター、CAPコーターなどを用いた方法が挙げられる。また、光照射に際してフォトマスクを光重合性組成物10の上に配置するため、塗布した光重合性組成物の表面が平坦であり、特に端部に盛り上がりが無いことが重要である。

10

【0035】

以下に、光重合性組成物に用いることができる材料について説明する。

(多官能モノマー)

光重合性組成物には、多官能モノマーが含まれることが好ましい。このような多官能モノマーとしては、(メタ)アクリロイル基を含む(メタ)アクリルモノマーや、ビニル基、アリル基等を含有するものが特に好ましい。

20

【0036】

多官能モノマーの具体例としては、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、水添ジシクロペンタジエニルジ(メタ)アクリレート、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、多官能のエポキシ(メタ)アクリレート、多官能のウレタン(メタ)アクリレート、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ジアリルクロレンデート、N,N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジアリルフタレート等が挙げられ、これらを単独あるいは2種以上の混合物として使用することができる。

30

【0037】

分子内に3個以上の重合性炭素-炭素二重結合を有する多官能性モノマーは、重合度差による架橋密度の粗密がより大きくなりやすく、柱状構造体が形成されやすくなるので好ましい。

【0038】

特に好ましい3個以上の重合性炭素-炭素二重結合を有する多官能性モノマーとしては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートがある。

40

【0039】

光重合性組成物として2種以上の多官能モノマーあるいはそのオリゴマーを使用する場合には、それぞれの単独重合体としたときに互いに屈折率が異なるものを使用することが好ましく、その屈折率差が大きいものを組み合わせることがより好ましい。

【0040】

成形体1で回折、偏向、拡散などの機能を高効率で得られるようにする為には、マトリックスと柱状構造体との屈折率差を大きくとることが必要であり、その屈折率差が0.01以上であることが好ましく、0.05以上であることがより好ましい。また、重合過程

50

でモノマーが拡散することにより屈折率差が大きくなるので、拡散定数の差が大きい組み合わせが好ましい。

【0041】

なお、3種以上の多官能モノマーあるいはオリゴマーを使用する場合は、それぞれの単独重合体の少なくともいずれか2つの屈折率差が上記範囲内となるようにすればよい。また、単独重合体の屈折率差が最も大きい2つのモノマーあるいはオリゴマーは、高効率な回折、偏向、拡散などの機能を得る為に、重量比で10:90~90:10の割合で用いることが好ましい。

【0042】

(单官能モノマー)

また、光重合性組成物には、上記のような多官能モノマーあるいはオリゴマーとともに、分子内に1個の重合性炭素-炭素二重結合を有する单官能モノマーあるいはオリゴマーを使用してもよい。このような单官能モノマーあるいはオリゴマーとしては、(メタ)アクリロイル基を含む(メタ)アクリルモノマーや、ビニル基、アリル基等を含有するものが特に好ましい。

【0043】

单官能モノマーの具体例としては、例えば、メチル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、エチルカルビトール(メタ)アクリレート、ジシクロペンテニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボニル(メタ)アクリレート、フェニルカルビトール(メタ)アクリレート、ノニルフェノキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、(メタ)アクリロイルオキシエチルサクシネート、(メタ)アクリロイルオキシエチルフタレート、フェニル(メタ)アクリレート、シアノエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェニル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、トリブロモフェノキシエチル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、p-ブロモベンジル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、トリフルオロエチル(メタ)アクリレート、2,2,3,3-テトラフルオロブロピル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリレート化合物；スチレン、p-クロロスチレン、ビニルアセテート、アクリロニトリル、N-ビニルピロリドン、ビニルナフタレン等のビニル化合物；エチレングリコールビスアリルカーボネート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート等のアリル化合物等が挙げられる。

【0044】

これら单官能モノマーあるいはオリゴマーは成形体1に柔軟性を付与するために用いられ、その使用量は多官能モノマーあるいはオリゴマーとの合計量のうち10~99質量%の範囲が好ましく、10~50質量%の範囲がより好ましい。

【0045】

(ポリマー、低分子化合物)

また、光重合性組成物には、前記多官能モノマーあるいはオリゴマーと重合性炭素-炭素二重結合を持たない化合物を含む均一溶解混合物を用いることもできる。

重合性炭素-炭素二重結合を持たない化合物としては、例えば、ポリスチレン、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ナイロン等のポリマー類、トルエン、n-ヘキサン、シクロヘキサン、アセトン、メチルエチルケトン、メチルアルコール、エチルアルコール、酢酸エチル、アセトニトリル、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、テトラヒドロフランのような低分子化合物、有機ハロゲン化合物、有機ケイ素化合物、可塑剤、安定剤のような添加剤等が挙げられる。

【0046】

これら重合性炭素-炭素二重結合を持たない化合物は、成形体1を製造する際に光重合性組成物の粘度を調節し取り扱い性を良くする為や、光重合性組成物中のモノマー成分比率を下げて、硬化性を良くする為に用いられ、その使用量は多官能モノマーあるいはオリ

10

20

30

40

50

ゴマーとの合計量のうち 1 ~ 9 9 質量 % の範囲とすることが好ましく、取り扱い性も良くしつつ規則的な配列を持った柱状構造体を形成させる為には 1 ~ 5 0 質量 % の範囲がより好ましい。

【 0 0 4 7 】

(開始剤)

光重合性組成物に使用する光重合開始剤は、紫外線等の活性エネルギー線を照射して重合を行う通常の光重合で用いられるものであれば、特に限定されるものではなく、例えば、ベンゾフェノン、ベンジル、ミヒラーズケトン、2 - クロロチオキサントン、ベンゾイシンエチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、p - t - ブチルトリクロロアセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピルフェノン、1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 、ジベンゾスベロン等が挙げられる。

これら光重合開始剤の使用量は、その他の光重合性組成物の重量に対して 0.001 ~ 1.0 質量 % の範囲とする事が好ましく、成形体 1 の透明性を落とさないようにする為に 0.01 ~ 5 質量 % とする事がより好ましい。

【 0 0 4 8 】

(フォトマスク)

図 1 に示した成形体 1 では、マトリックス 2 中にマトリックス 2 と屈折率が異なる複数の柱状構造体 4 が同一方向に配向されており、その少なくとも片側表面に形成した、成形体内部の相分離構造と同調した凹凸 6 を有する。

また、柱状構造体 4 の配向方向と垂直な面内において柱状構造体 4 が三角格子状のパターンで配置されているが、このパターンはフォトマスク 1 2 によるテクスチャリングで任意に決定することができる。

【 0 0 4 9 】

本実施形態では、屈折率の異なる柱状構造体 4 とその少なくとも片側表面に形成した成形体内部の相分離構造と同調した凹凸 6 の配置を決定する方法として、テクスチャリングを用いている。ここで述べるテクスチャリングとは、あらかじめ位置情報を入力することで、形成される規則構造に高い規則性をもたせる方法である。

【 0 0 5 0 】

フォトマスクによるテクスチャリングを行うことで、柱状構造体 4 を平行光照射面から基板まで貫通させることができ、結果として成形体の少なくとも片側表面に成形体内部の相分離構造と同調した凹凸 6 が形成する。

【 0 0 5 1 】

フォトマスク 1 2 は、フォトリソグラフィー法で使用されているもの等が使用できる。また、マスク孔のパターンや孔径のサイズ、ピッチ、形状は特に定められたものではないが、マスク孔を円孔とした場合、孔径は 80 nm ~ 20 μm が好ましく、さらに好ましくは 1 μm ~ 10 μm であり、ピッチは 120 nm ~ 30 μm が好ましく、さらに好ましくは 2 μm ~ 20 μm である。

【 0 0 5 2 】

また、マスク孔を縞状にした場合も同様に、孔幅は 80 nm ~ 20 μm が好ましく、さらに好ましくは 1 μm ~ 10 μm であり、ピッチは 120 nm ~ 30 μm が好ましく、さらに好ましくは 2 μm ~ 20 μm である。

【 0 0 5 3 】

柱状構造体が三角格子状の配置される本実施態様の成形体 1 を製造するためには、図 4 に示されている、円形のマスク孔 1 4 が三角格子パターンで規則的に配列されたフォトマスク 1 2 が使用される。

【 0 0 5 4 】

また、柱状構造体を正方格子状の配列とする場合には、図 5 に示すような、マスク孔 1 4 が正方格子パターンで規則的に配列されたフォトマスク 1 8 が使用される。

【 0 0 5 5 】

10

20

30

40

50

なお、マスク孔の形状は円形に限定されるものではなく、三角形や四角形、六角形、八角形などの多角形でも良い。

【0056】

なお、本実施形態では、柱状構造体4を形成するためにフォトマスクによるテクスチャリングを使用しているが、これに限らず、可視あるいは紫外域の波長帯のレーザー光、X線、 γ 線等の放射線を走査照射して位置情報を入力してもよい。

【0057】

(照射光源)

照射光源は、基材上に塗布した光硬化性重合体に対して紫外線等の平行光を照射することができるものが用いられる。照射する光の平行度は、広がり角が $\pm 0.03\text{ rad}$ 以下であるものが好ましく、より好ましくは $\pm 0.001\text{ rad}$ 以下の範囲である。

10

【0058】

また、照射光源は、平行光を照射可能であることに加えて、照射する平行光の進行方向に対する垂直断面内で、平行光の光強度分布を略一定とすることができるものを用いる。具体的には、照射光源には、点光源や棒状光源からの光を、ミラーやレンズ等により光強度分布が略一定(ハット型分布)の平行光としたもの、V C S E L等の面状光源等を使用することができる。

【0059】

なお、レーザー光線は平行度の点では好ましい光源であるが、その光強度分布がガウス型の分布を有しているため、適当なフィルター等を用いて光強度分布を略一定にして使用することが好ましい。

20

【0060】

すなわち、成形体1において、柱状構造体4と、その少なくとも片側表面に形成した、柱状構造体4の配置と同調した凹凸6を高い規則性で配列するには、成形体1の膜厚方向Bに垂直な平面内において重合反応を均一に進める事が必要である。このため、照射光源は、その光強度分布を照射範囲で略均一としている。

【0061】

照射光源は、照射エリアを複数の領域に分割して(本実施形態では、9領域)、各領域の光強度を測定し、式(1)で与えられる照度分布の値が、2.0%以下であるものを用いている。より好ましくは、1.0%以下であるものを用いている。

30

$$\text{照度分布} = (\text{最大値} - \text{最小値}) / (\text{最大値} + \text{最小値}) \times 100 \cdots (1)$$

【0062】

(光照射)

成形体1の製造方法では、第1の光照射ステップと第2の光照射ステップからなる2つの光照射ステップにより光照射を行う。

【0063】

(第1の光照射ステップ)

第1の光照射ステップでは、まず、図2および図3に示すように、基材上に塗布した光重合性組成物の上部(すなわち、光重合性組成物と照射光源との間)に、柱状構造体4と、その少なくとも片側表面に形成した、柱状構造体4の配置と同調した凹凸6の形成位置を定めるためのフォトマスク12を配置する。

40

【0064】

このとき、フォトマスク12を、基材8および基材8上に塗布した光重合性組成物10の上面に対して略平行に配置する。より精密に柱状構造の円径及びピッチを制御するためには、基材上に塗布した光重合性組成物10の上面とフォトマスク12との間の空隙を $50\text{ }\mu\text{m} \sim 300\text{ }\mu\text{m}$ にすることが好ましい。

【0065】

フォトマスク12を用いて形成位置を定める方法では、マスク開口で紫外光が回折される点に注意する必要がある。回折により、フォトマスクとは異なるパターンに形成位置が定められてしまったり、パターンが劣化しすぎて形成位置を定めることができなかつたり

50

するので、フォトマスクと光重合性組成物との距離を正確に定めねばならない。

【0066】

また、第1の光照射ステップにおいて、光重合性組成物が不活性ガス雰囲気下に置かれていることが望ましい。また、光重合組成物を不活性ガス雰囲気下に置くのは、フォトマスクを配置する前後どちらでも構わない。ただし、酸素が一定以上残存している条件下では、表面に硬化不良が発生する可能性が高い。用いる不活性ガスとしては、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素などが挙げられる。ただし、不活性ガスを用いる目的は酸素を追い出すことであり、酸素を含まない組成の気体であればいずれの気体でも用いることができる。

【0067】

フォトマスク12を配置し、且つ不活性ガス雰囲気下に光重合性組成物1を置いた状態で、照射光源から照射対象範囲で波長全値半幅が100nm以下であり光強度分布が略一定である紫外線等の平行光を照射する。これにより、フォトマスクを通過した平行光が、光重合性組成物に所定パターンで照射される。

【0068】

このようにして、第1の光照射ステップでは、光重合性組成物の平行光照射部位がゲル状に硬化するまで紫外線等の光を平行光として照射し、成形体1内部における柱状構造体4と、その少なくとも片側表面に形成した成形体内部の相分離構造と同調した凹凸6との形成位置を定める。

【0069】

具体的には、第1の光照射ステップでは、製造される成形体1の柱状構造体4と、その少なくとも片側表面に形成した成形体内部の相分離構造と同調した凹凸6との規則性及び高回折効率を両立させるために、光重合性組成物の硬化度が10%～80%の範囲となるまで、より好ましくは、20%～60%の範囲となるまで照射する。

【0070】

本実施形態では、光DSC法で、光重合性組成物が完全に反応し光照射してもそれ以上発熱しない状態を硬化率100%としている。そして、第1の光照射ステップでは、光DSC法での発熱量から計算した硬化率が、所定の硬化度(10%～80%)となるまで、光重合性組成物に対して、所定量の光照射を行う。

【0071】

(第2の光照射ステップ)

第1の光照射ステップに続き、第2の光照射ステップでは、フォトマスクを取り外して、さらに波長全値半幅が100nm以下であり光強度分布が略一定の平行光を機材上の光重合性組成物に対して照射する。

【0072】

これにより、平行光を光重合性組成物全体に照射し、第1の光照射ステップで形成位置が定められた柱状構造体4と、成形体1の少なくとも片側表面に形成した、成形体1内部の柱状構造と同調した凹凸6の形成部位と、それ以外のマトリックス2形成部位からなる相分離構造を膜厚方向に形成して、マトリックス2と複数の柱状構造体4との間の屈折率差を高めつつ光重合性組成物20の硬化を完全に終了させる。

【0073】

このとき、平行光によって光重合性組成物には、柱状構造体4が、明瞭な柱状構造としてマトリックス2中に、面方向に拡がらず且つ膜厚方向に平行に延びたように形成される。

【0074】

これにより、成形体1は、マトリックス2と柱状構造体4との境界で、屈折率の変化が明瞭に現れるように形成される。また、同時に成形体1内部の柱状相分離構造における硬化収縮に誘引される形で、成形体1の少なくとも片側表面に成形体内部の相分離構造と同調した凹凸6が形成される。完全に硬化した光重合組成物を基材から剥離することにより、成形体1が製造される。本実施態様の方法で作製した成形体1は、照射面側と基板面側

10

20

30

40

50

の両表面に凹凸が観察される。

【0075】

一般に、高圧水銀ランプ等の点状光源から放出された光を、ミラーやレンズにより照度の均一性や平行度を調整してフォトマスクに露光する際の解像度は、以下の通りである。フォトマスクのスリット幅を a 、ギャップを L とすると、スリットを通過する光は、 a の大きさが L に対して無視できない場合 (a と L の値が近い場合)、フレネル回折で近似され、一方、 a の大きさが L に対して無視できる場合 ($a \ll L$ の場合)、フラウンホーファ回折で近似される。回折による像の劣化を式 (2) の関数 F で表すと、 F が 2 近くで解像度の限界が現れる。 λ は光の波長である。

$$F = a (2 / L) 1 / 2 \cdots (2)$$

10

【0076】

$F = 2$ 、 $\lambda = 0.4$ の場合、式 (2) から、 $a = 0.89 \cdot L^{1/2}$ を得る。この a が解像限界線幅である。 L を $150 \mu m$ とした場合には、解像度は $10.9 \mu m$ になる。したがって、柱状構造体の孔径が好ましくは、 $80 nm \sim 20 \mu m$ であるから、単にフォトマスクを用いて柱状構造体を形成しようとしても、フラウンホーファ回折 ($a \ll L$) による像の劣化が激しく、このような系ではフィルム内にアスペクト比 10 以上の柱状構造体が形成されるとは考えられない。

【0077】

すなわち、従来のように、第 1 の光照射ステップのみで柱状構造体を完全に形成すると、フォトマスクを通過した光は、回折によってマスク孔の投影領域 (すなわち、柱状構造体の領域) からマトリックスの領域まで広がって届いてしまう。このため、従来のように第 1 の光照射ステップの後に、第 2 光照射ステップを行ったとしても、マトリックスと柱状構造体との間に有意な屈折率差が生じなくなる。

20

【0078】

しかしながら、本実施形態では、第 1 の光照射ステップで柱状構造体 4 を完全には硬化させず、形成位置を定めるのみである。そして、第 2 の光照射ステップにおいて、マトリックス 2 と柱状構造体 4 とがある程度の硬度差にある未完全硬化状態で、全体に平行光を照射し、全体を完全に硬化させている。このとき、柱状構造体 4 の重合自己促進効果によるマトリックス 2 との架橋密度差と、柱状構造体 4 とマトリックス 2 との間での反応拡散による組成分布により、両者間に有意な屈折率差を与えられ、また、成形体 1 の膜厚方向に略平行に延びるアスペクト比の高い柱状構造体 4 を形成することができる。また、膜厚方向に伸びた柱状構造体 4 とマトリックス 2 との架橋密度差によって、柱状構造体 4 とマトリックス 2 に硬化収縮率の違いが生じ、それに誘引されてその少なくとも片側表面に成形体 1 内部の相分離構造と同調した凹凸 6 が形成する。

30

【0079】

製造した成形体 1 の評価は、以下のように行った。

(回折効率の算出)

製造した成形体 1 に、標準正規分布の強度分布を持つレーザー光線を入射させて 0 次、1 次、2 次の回折スポットの強度を測定し、1 次の回折スポットの測定強度を、入射光全体の強度で除した値を成形体 1 の回折効率として算出した。回折スポットが複数点現れる場合は、それらの合計の強度を入射光全体の強度で除した値とする。

40

本実施形態では、成形体 1 は、回折効率が、10 % 以上 (10 % 回折効率 100 %) であった。

【0080】

成形体 1 は、光学的ローパスフィルターに用いることができる。デジタルカメラ等の撮影系では、しばしばモアレ (偽色) が問題となる。この原因是、用いられる CCD や CMOS 等のセンサが規則的に配列しているため撮影対象に含まれる規則的パターンと干渉してしまうからである。この問題を解決する手段の一つとして、光学的ローパスフィルターの導入がある。光学的ローパスフィルターは、入力された光を複数点に分離することにより干渉の影響を抑え、モアレを抑制する効果をもつ。

50

【0081】

成形体1をローパスフィルターに用いるためには、まず、成形体1に光学的に透明な光学素子（例えば、透明フィルム等）を貼り合わせる等して積層させ、光学積層体を形成するか、もしくはガラス基板（IRカットガラスなど）上に成形した成形体1を、そのまま上述センサのカバーガラスとして用いることができる。この光学積層体、もしくはカバーガラス上の成形体1は、入射光を特定の位置と強度に回折するため、この光学積層体の回折角と回折効率を適宜に設定することにより、上述のセンサとの距離を適切に設定することで、光学的ローパスフィルターとして機能させることができる。なお、成形体1を、光学系に配置することができれば、必ずしも成形体1に光学的に透明な光学素子を積層させたり、ガラス基板上に成形した成形体1をそのまま上述センサのカバーガラスとして用いたりしなくてもよい。

10

【0082】

本発明の前記実施形態に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範囲内で種々の変更、変形が可能である。

【実施例】

【0083】

以下に、本発明を実施例により具体的に説明する。

(実施例1)

実施例1では、フェノキシエチルアクリレート15質量部と、ポリエチレングリコールジメタクリレート（商品名：NK-エステル14G、新中村化学工業社製）50質量部と、NK-オリゴU-2PPA（新中村化学工業社製）25質量部と、トリメチロールプロパントリメタクリレート10質量部とからなる混合物に、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン0.6質量部を溶解させ光重合性組成物を得た。

20

【0084】

得られた光重合性組成物を、150mm角、厚さ1.1mmのガラス基板上にバーコーターを用いて塗工した。バーはテスター産業（株）社製を用いた。バーコーターは、巻いてあるワイヤーの径が40番のバーを使用して塗工した。次いで、光重合性組成物の上部に4μm角の正方形の光通過域が8μmピッチで正方格子状に配列したフォトマスクを配置した。フォトマスクの上部方向から、光強度分布が略一定である紫外平行光を900mJ/cm²で照射した。

30

【0085】

その後、フォトマスクを取り外し、更に1200mJ/cm²で紫外平行光を照射して光重合性組成物を重合硬化しプラスチックフィルムを得た。

【0086】

図6に得られたプラスチックフィルムの光学顕微鏡像を示す。この観察像から、製造されたプラスチックフィルムでは、柱状構造体が規則正しく配列されていることが確認された。また、図7にフィルムの断面を光学顕微鏡で観察した様子を示す。この断面の観察像から、製造されたプラスチックフィルム内の柱状構造が、フィルムの光照射面側からガラス基板側の面まで完全に貫通していることがわかる。

さらに、プラスチックフィルムの表面をZYGO社製の走査型干渉顕微鏡（New View）を用いて観察した。その結果、光照射面側の表面凹凸の高さが約100nmであり、基板側の表面凹凸の高さが約50nmであった。また、得られたプラスチックフィルムは、硬化後の厚みが約65μmで、アスペクト比がおよそ1.6で、回折効率は約67%であり、光学的ローパスフィルターとして用いるのに十分な性能を持つ。このフィルムに緑色レーザーを入射させ、その回折像のパターンを観察した例を図8に示す。

40

【0087】

次に、得られたプラスチックフィルムの照射面側の表面を該プラスチックフィルムと同じ組成の光重合性組成物で被覆し、硬化させた。まず、ガラス基板上のプラスチックフィルム表面に、スピンドルコート法で光重合性組成物を塗布した。得られたプラスチックフィルムを作成するために用いたのと同じ組成の光重合性組成物をプラスチックフィルム上に過

50

剰量供給した後、毎分 1 0 0 0 回転で 1 分間スピンドルを回転させた。次に、塗布した光重合性組成物に対して、窒素雰囲気下において平行光でない紫外光を 1 5 0 0 mJ / cm² 照射して該光重合性組成物を重合硬化した。

【0088】

ここで得た、照射面側の表面を被覆して硬化した成形体の厚さは約 7.5 μm であった。また、被覆・硬化後のプラスチックフィルムの回折効率は約 25 % であった。よって、被覆・硬化する前後で成形体の回折効率が約 42 % 低下した。

【0089】

(実施例 2)

実施例 2 では実施例 1 からフォトマスクの光透過部分のパターンのみを換えた。その他は実施例 1 と同様の光重合性組成物を用い、同様の塗工方法、光硬化方法でプラスチックフィルムを得た。用いたフォトマスクのパターンは三角格子であり、光透過部分の径が 6 μm でピッチが 12 μm である。

実施例 2 で得たプラスチックフィルムの表面を実施例 1 と同様に ZYGO 社製の走査型干渉顕微鏡で観察したところ、光照射面側の表面凹凸の高さが約 360 nm であり、基板側の表面凹凸の高さが約 70 nm であった。また、実施例 2 で得たプラスチックフィルムの回折効率は約 75 % であった。

【0090】

(実施例 3)

実施例 3 では実施例 1 からフォトマスクの光透過部分のパターンとバーコーターのワイヤーの径を換えた。その他は実施例 1 と同様の光重合性組成物を用い、同様の光硬化方法でプラスチックフィルムを得た。用いたフォトマスクのパターンは三角格子であり、光透過部分の幅が 4 μm でピッチが 8 μm である。また、バーコーターは、巻いてあるワイヤーの径が 55 番のバーを使用して塗工した。

実施例 3 で得たプラスチックフィルムの表面を実施例 1 と同様に ZYGO 社製の走査型干渉顕微鏡で観察したところ、光照射面側の表面凹凸の高さが約 150 nm であり、基板側の表面凹凸の高さが約 60 nm であった。

また、実施例 3 で得たプラスチックフィルムの回折効率は約 50 % であった。

【0091】

(比較例 1)

比較例 1 は、実施例 1 と異なり、光重合性組成物の照射面側の表面を光学フィルムでウェットラミレートした後に光照射し、重合硬化した例である。

【0092】

比較例 1 では、図 9 に示されているように、実施例 1 と同じ組成の光重合性組成物 20 を、照射面側が PET (ポリエチレンテレフタレート) 製の透明フィルムであり、100 mm 角、厚さ 50 μm であるガラスセル 22 中にフィルム状に注入した。

次いで、光重合性組成物の上部に 4 μm 角の正方形の光通過域が 8 μm ピッチで正方格子状に配列したフォトマスク 24 を配置した。フォトマスクの上部方向から、光強度分布が略一定である紫外平行光を 900 mJ / cm² で照射した。

その後、フォトマスク 24 を取り外し、更に 1200 mJ / cm² で紫外平行光を照射して光重合性組成物を重合硬化してプラスチックフィルムを得た。

【0093】

また、実施例と同様に、得られたプラスチックフィルムの面に対して垂直にレーザー光を照射して回折パターンの評価を行ったところ、ポリマー内部の規則的相分離構造に起因した回折点が観察された。回折効率は 25 % であり、膜厚は 40 ~ 70 μm であった。また、実施例と同様にプラスチックフィルムの表面を ZYGO 社製の走査型干渉顕微鏡で観察したところ、光照射面側ではフィルム内部の柱状構造に同調した表面凹凸はほとんど確認できなかった。また、基板側の表面凹凸の高さは 30 nm 程度であった。

【0094】

続いて、比較例においても、得られたプラスチックフィルムの照射面側の表面を実施例

10

20

30

40

50

と同様に被覆した。

ここで得た、照射面側の表面を被覆して硬化した成形体の厚さは 50 ~ 80 μm であった。また、被覆・硬化後のプラスチックフィルムの回折効率は 23 % で、被覆前後で効率はほとんど変化が無かった。

【0095】

このように、比較例では、実施例と比べて、膜厚が同じであるにもかかわらず、比較例のほうが、回折効率が低いことがわかった。また、表面凹凸の高さも実施例と比較して低いことがわかった。比較例のプラスチックフィルムの表面を実施例と同様に、スピンドル法で実施例と同じ組成の光重合性組成物で被覆し、硬化させる前後で回折効率がほとんど低下しなかったことから、PETフィルムをウェットラミネートして作成したプラスチックフィルムの表面凹凸が回折効率にほとんど寄与していないことがわかった。

以上のように、成形体内部の相分離構造と同調した高さ 10 nm 以上 1 μm 未満の凹凸構造を形成させると、回折効率が高い（高性能な）成形体が作製可能であることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【0096】

【図 1】本発明の好ましい実施形態の成形体の構成を模式的に示す成形体の一部分の斜視図である。

【図 2】本発明の好ましい実施形態の成形体の製造工程を示す平面図である。

【図 3】本発明の好ましい実施形態の成形体の製造工程を示す断面図である。

【図 4】本発明の好ましい実施形態の成形体の製造方法で用いるフォトマスクの構成を示す模式的な平面図である。

【図 5】本発明の他の好ましい実施形態の成形体の製造方法で用いるフォトマスクの構成を示す模式的な平面図である。

【図 6】実施例の成形体の光学顕微鏡画像を示す図である。

【図 7】実施例の成形体の断面の光学顕微鏡画像を示す図である。

【図 8】実施例の成形体（プラスチックフィルム）による回折像である。

【図 9】比較例の成形体の製造方法を説明するための模式的な断面図である。

【符号の説明】

【0097】

1 : 成形体

2 : マトリックス

4 : 柱状構造体

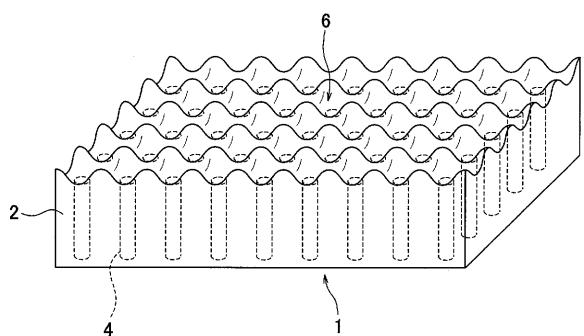
6 : 凹凸

10

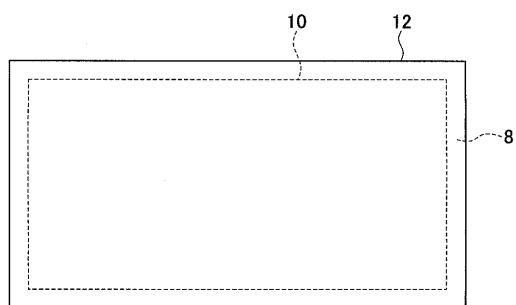
20

30

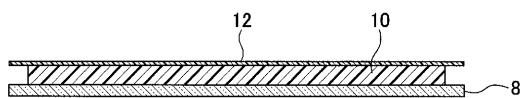
【図1】



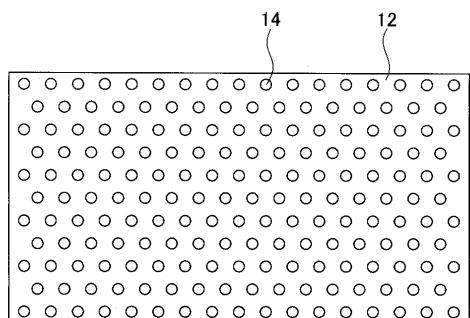
【図2】



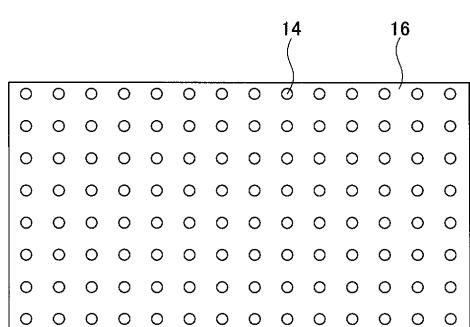
【図3】



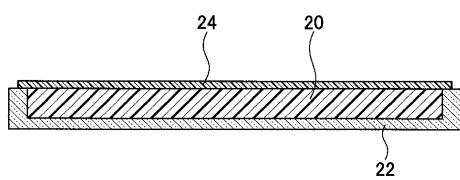
【図4】



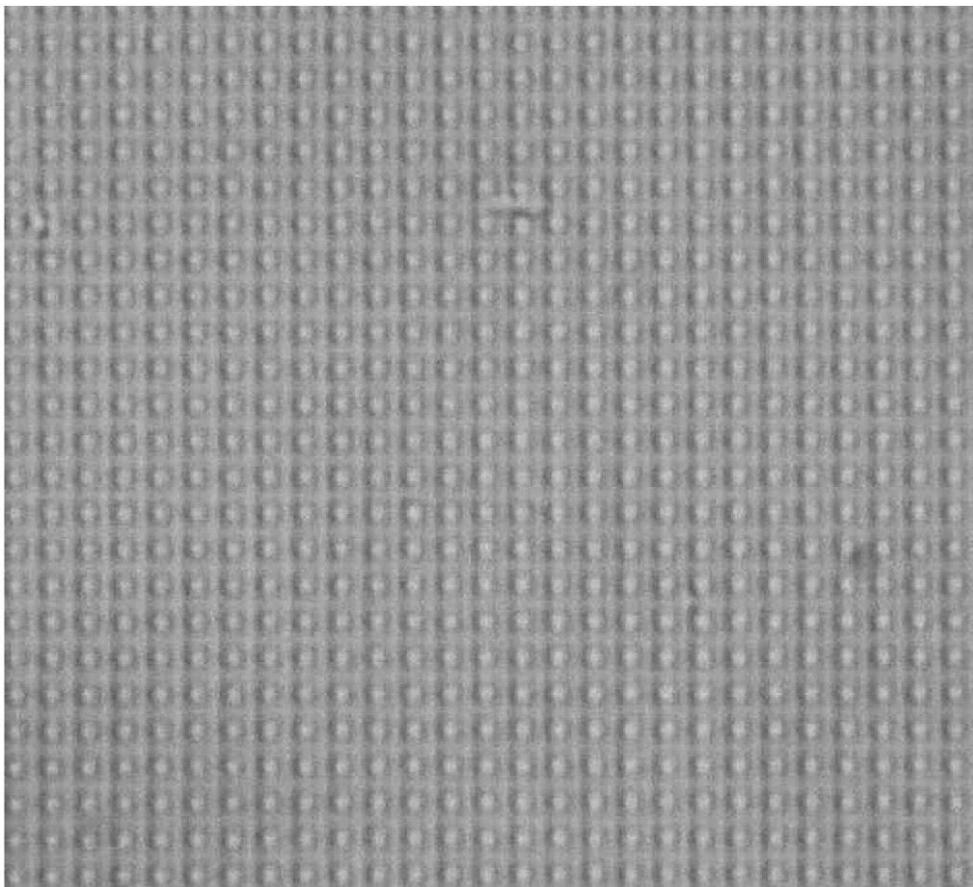
【図5】



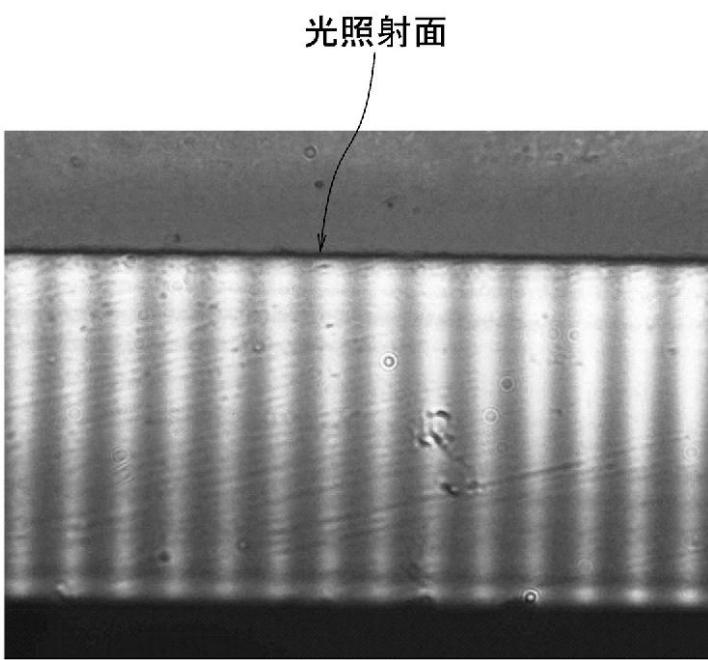
【図9】



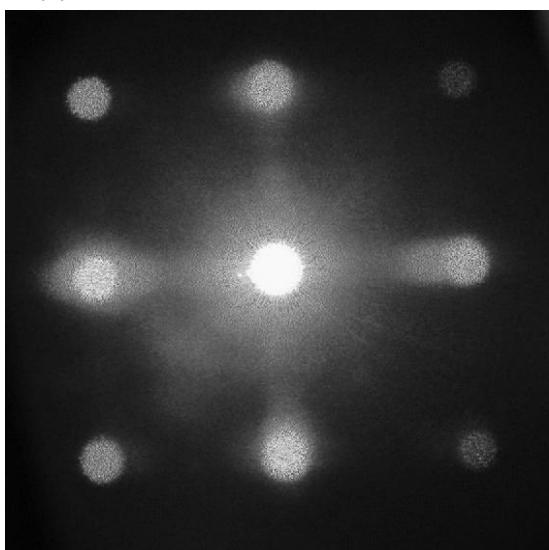
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 大谷 剛

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

(72)発明者 服部 俊明

広島県大竹市御幸町20番1号 三菱レイヨン株式会社中央技術研究所内

F ターム(参考) 2H249 AA02 AA33 AA43 AA60