

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2007年3月22日 (22.03.2007)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2007/032217 A1

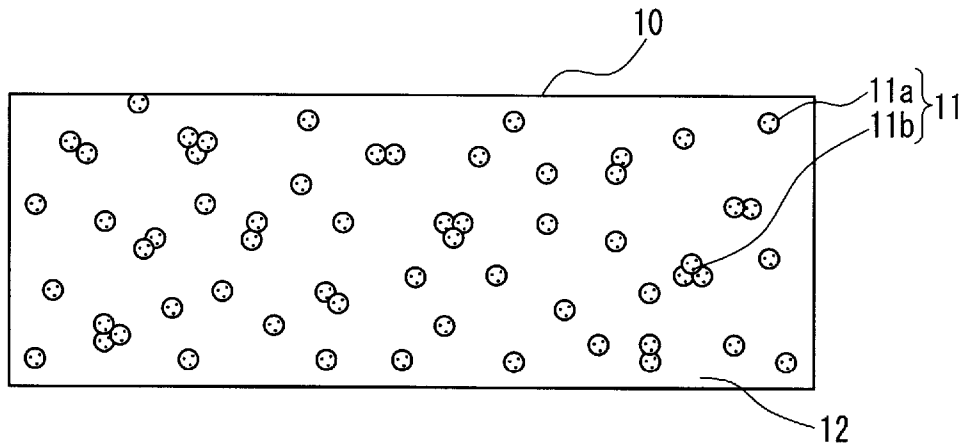
- (51) 国際特許分類:  

C08L 101/00 (2006.01)	C08L 63/00 (2006.01)	
C08J 5/00 (2006.01)	G02B 1/00 (2006.01)	
C08K 3/22 (2006.01)	G02B 1/04 (2006.01)	
C08L 33/00 (2006.01)	G02B 5/18 (2006.01)	
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岡田夕佳 (OKADA, Yuka). 是永継博 (KORENAGA, Tsuguhiko). 鈴木正明 (SUZUKI, Masa-aki). 高原範久 (TAKAHARA, Norihisa).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/317425
- (74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒5306026 大阪府大阪市北区天満橋 1 丁目 8 番 3 0 号 O A P タワー 2 6 階 Osaka (JP).
- (22) 国際出願日: 2006 年 9 月 4 日 (04.09.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (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, 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, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, 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.
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2005-269610 2005 年 9 月 16 日 (16.09.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5718501 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL AND OPTICAL COMPONENT USING THE SAME

(54) 発明の名称: コンポジット材料、及びこれを用いた光学部品



(57) Abstract: This invention provides a composite material (10) comprising a resin (12) and first inorganic particles (11) which have been dispersed in the resin and contain at least zirconium oxide. The composite material satisfies that the refractive index  $n_{COMd}$  in d line is not less than 1.60, the Abbe number  $\nu_{COM}$  is not less than 20, and a relationship of  $n_{COMd} \geq 1.8 - 0.005 \nu_{COM}$  is established. The composite material has a good balance between high refractive index and low wavelength dispersibility and has excellent moldability. Accordingly, an optical component, which has good wavelength properties and has a small size, can be realized by using this composite material.

(57) 要約: コンポジット材料 (10) は、樹脂 (12) と、樹脂中に分散され、酸化ジルコニウムを少なくとも含む第 1 の無機物粒子 (11) とを有する。コンポジット材料の d 線における屈折率  $n_{COMd}$  が 1.60 以上、アッベ数  $\nu_{COM}$  が 20 以上であり、かつ、 $n_{COMd} \geq 1.8 - 0.005 \nu_{COM}$  の関係が成立する。このコンポジット材料は、高屈折率と低波長分散性とがバランス良く両立し、かつ加工性に優れている。従って、このコンポジット材料を用いることにより波長特性が良好でかつ小型の光学部品を実現できる。



WO 2007/032217 A1



(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, 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).

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。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

## 明 細 書

コンポジット材料、及びこれを用いた光学部品

## 技術分野

[0001] 本発明は、コンポジット材料、及びこれを用いた光学部品に関する。より詳細には、高屈折率かつ低波長分散性を示すコンポジット材料、及びこれを用いた光学部品、例えば、レンズ、回折光学素子、固体撮像素子等に関する。

## 背景技術

[0002] 近年、情報通信の高速化、各種電子機器の小型軽量化等を実現するためのキーテクノロジーとしてオプトエレクトロニクスが注目されており、これを実現するための光学材料の開発が急がれている。

[0003] 光学材料としては、従来、光学ガラス等の無機系材料が一般的に使用されている。しかし、無機系光学材料は加工が難しく、これを用いて微細化かつ複雑化が進む光学部品を大量かつ安価に生産することが困難であるという問題を潜在的に有する。

[0004] 一方、樹脂を中心とした有機系光学材料は、加工性に優れ生産コストの低減が可能であること、さらに軽量であることから、今後のオプトエレクトロニクス技術を支えていく材料として期待されており、近年開発が加速する傾向にある。

[0005] 有機系光学材料の課題として、有機系光学材料単独で光学部品を形成する場合、屈折率が十分に高くない点、及び屈折率と波長分散性とのバランスが取れている材料が少ない点があげられる。有機系光学材料として最も用いられる樹脂材料のD線(波長589nm)における屈折率 $n_{mD}$ と波長分散性を示すアッベ数 $\nu_m$ とは、おおむね下記式(1)を満足することが知られている(非特許文献1参照)。なお、D線とd線(波長587nm)については波長が非常に近いところから、各材料のD線における屈折率とd線における屈折率とはほぼ同傾向にあると考えてよい。

[0006] 
$$1.66 - 0.004 \nu_m \leq n_{mD} \leq 1.8 - 0.005 \nu_m \quad \dots(1)$$

樹脂の屈折率が十分に高くない点、及び屈折率と波長分散性とのバランスが取れている材料が少ない点は、例えば光学部品としてレンズを考えた場合、色収差や像面湾曲により十分な特性が得られないという問題を生じさせる。また、光学部品として

光導波路を有する固体撮像素子を考えた場合、光導波路とその周辺材料との間で十分な屈折率差が得られず、その結果として集光効率が低下するという問題を生じさせる。

[0007] これらの課題を解決するため、基材となる樹脂に対し無機系の微粒子を分散させ、高屈折率を有する有機系光学材料を調製し、この材料を用いて光学部品を構成することが検討されている。特許文献1には、高屈折率かつ低波長分散性を示す有機系光学材料からなる光学部品を得る方法として、メタクリル樹脂等の透明な基材樹脂に、アルミナや酸化イットリウム等の微粒子を分散させた樹脂組成物により光学部品を構成する方法が開示されている。また、特許文献2～4には、一定以上の光学特性を有する熱可塑性樹脂に、酸化チタン又は酸化亜鉛の微粒子を分散させた熱可塑性樹脂組成物により光学部品を構成する方法が開示されている。

特許文献1:特開2001-183501号公報

特許文献2:特開2003-073559号公報

特許文献3:特開2003-073563号公報

特許文献4:特開2003-073564号公報

非特許文献1:井出文雄著、「季刊化学総説No. 39 透明ポリマーの屈折率制御」、日本化学会編、1998年11月10日発行、9頁(図2)

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、特許文献1に開示されている方法においては、d線(波長587nm)における屈折率(以下、「d線屈折率」という)が1.76のアルミナを基材樹脂に分散させるため、高屈折率の樹脂組成物を得ることは原理的に難しかった。なお、特許文献1には、アルミナ以外の無機微粒子を基材樹脂に分散させる方法も開示されているが、この場合においては、十分高いアッベ数、すなわち低い波長分散性を得るために、赤外線吸収染料等の異常分散物質をさらに分散させると記載されている。また、特許文献2～4に開示されている方法においては、基材樹脂に分散させる無機微粒子として、波長分散性の高い酸化チタン(アッベ数12)又は酸化亜鉛(アッベ数12)を使用するため、高屈折率の樹脂組成物を得るために無機微粒子の分散比率を増加

すると波長分散性が著しく増大し、高屈折率と低波長分散性が両立した樹脂組成物を得ることは困難であった。

- [0009] このような状況において、本発明は、高屈折率と低波長分散性がバランス良く両立し、かつ加工性に優れたコンポジット材料、及びこのコンポジット材料を用いた光学部品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

- [0010] 上記の目的を達成するため、本発明のコンポジット材料は、樹脂と、前記樹脂中に分散され、酸化ジルコニウムを少なくとも含む第1の無機物粒子とを有し、d線における屈折率 $n_{COMd}$  が1.60以上、アッベ数 $\nu_{COM}$  が20以上であり、かつ、

$$n_{COMd} \geq 1.8 - 0.005 \nu_{COM} \quad \dots (2)$$

の関係が成立することを特徴とする。

- [0011] また、本発明の光学部品は、上記の本発明のコンポジット材料を含む。

#### 発明の効果

- [0012] 本発明のコンポジット材料は、高屈折率と低波長分散性がバランス良く両立し、かつ加工性に優れた組成物である。
- [0013] 本発明の光学部品は、このような高屈折率と低波長分散性が両立したコンポジット材料を使用して形成されるため、波長特性が良好でかつ小型化することが可能である。

#### 図面の簡単な説明

- [0014] [図1]図1は、本発明の第1の実施形態に係るコンポジット材料を模式的に示す断面図である。
- [図2]図2は、本発明における無機物粒子の実効粒径を説明するグラフである。
- [図3]図3は、本発明のコンポジット材料に含まれる無機物及びこれ以外の無機物の、d線における屈折率 $n_d$ とアッベ数 $\nu$ との関係を示すグラフである。
- [図4]図4は、本発明のコンポジット材料に含まれる無機物及びこれ以外の無機物の、バンドギャップとd線における屈折率 $n_d$ との関係を示すグラフである。
- [図5]図5は、本発明のコンポジット材料に含まれる無機物及びこれ以外の無機物の、バンドギャップとアッベ数 $\nu$ との関係を示すグラフである。

[図6A]図6Aは、本発明の第1の実施形態において、2種類の樹脂に、無機物粒子を、コンポジット材料全体に対する体積比が0%、10%、20%、30%、40%、50%となるように混合させて得られる各コンポジット材料についての、屈折率とアッペ数との関係を示すグラフである。

[図6B]図6Bは、本発明の第1の実施形態において、2種類の樹脂に、無機物粒子を、コンポジット材料全体に対する体積比が0%、10%、20%、30%となるように混合させて得られる各コンポジット材料についての、屈折率とアッペ数との関係を示すグラフである。

[図7]図7は、本発明の第2の実施形態に係るコンポジット材料を模式的に示す断面図である。

[図8]図8は、本発明の第2の実施形態において、2種類の樹脂に、2種類の無機物粒子を、コンポジット材料全体に対する体積比の合計が0%、10%、20%、30%、50%となるように混合させて得られる各コンポジット材料についての、屈折率とアッペ数との関係を示すグラフである。

[図9]図9は、本発明の樹脂及びコンポジット材料の、d線屈折率及びアッペ数の好ましい範囲を示した図である。

[図10]図10は、本発明の第3の実施形態に係るレンズの一例の概略を示す断面図である。

[図11]図11は、光導波路を形成した本発明の第4の実施形態に係る固体撮像素子の一例の概略を示す断面図である。

[図12]図12は、本発明の実施例7に係るレンズの一次回折効率の波長依存性を示すグラフである。

[図13]図13は、本発明の実施例8に係るレンズの一次回折効率の波長依存性を示すグラフである。

[図14]図14は、本発明の実施例9に係るレンズの一次回折効率の波長依存性を示すグラフである。

[図15]図15は、本発明の実施例10に係るレンズの一次回折効率の波長依存性を示すグラフである。

## 発明を実施するための最良の形態

- [0015] 本発明において、「コンポジット材料」とは、少なくとも樹脂と、前記樹脂中に分散された無機物粒子とにより構成される材料を意味する。本発明におけるコンポジット材料には、無機物粒子の分散性や、塗膜レベリング性、難燃性、帯電防止性等の諸物性を改善する目的で添加され、硬化後のコンポジット材料中に残留する、前記樹脂及び前記無機物粒子以外の成分が含まれていてもよい。さらには、硬化前のコンポジット材料の取扱性等を改善する目的で添加され、硬化後のコンポジット材料には本質的に残留しない溶媒などの成分を含む組成物も、本発明の「コンポジット材料」に含まれる。
- [0016] 本発明において、「コンポジット材料の屈折率」とは、硬化後のコンポジット材料を1つの屈折率を有する媒体とみなしたときの、硬化後のコンポジット材料の実効的な屈折率を意味する。
- [0017] 縦軸をd線における屈折率、横軸をアッベ数とする二次元座標系において、本発明のコンポジット材料を構成する前記樹脂のd線における屈折率を $n_m$ 、アッベ数を $\nu_m$ としたとき、点 $(n_m, \nu_m)$ が(1.4, 75)、(1.55, 60)、(1.6, 35)、(1.45, 35)で囲まれた領域内に存在し、点 $(n_{COMd}, \nu_{COM})$ が(1.6, 40)、(1.6, 53)、(1.81, 43)、(1.84, 35)、(1.625, 35)で囲まれた領域内に存在することが好ましい。
- [0018] 本発明のコンポジット材料は、前記樹脂中に分散され、アッベ数 $\nu_p$ が50以上である第2の無機物粒子をさらに有していても良い。
- [0019] 前記第2の無機物粒子は、シリカ又はアルミナであることが好ましい。
- [0020] コンポジット材料が第2の無機物粒子を含む場合、縦軸をd線における屈折率、横軸をアッベ数とする二次元座標系において、本発明のコンポジット材料を構成する前記樹脂のd線における屈折率を $n_m$ 、アッベ数を $\nu_m$ としたとき、点 $(n_m, \nu_m)$ が(1.4, 75)、(1.55, 60)、(1.6, 35)、(1.45, 35)で囲まれた領域内に存在し、点 $(n_{COMd}, \nu_{COM})$ が(1.6, 40)、(1.6, 53)、(1.73, 52)、(1.81, 43)、(1.84, 35)、(1.625, 35)で囲まれた領域内に存在することが好ましい。
- [0021] 前記樹脂は、メタクリル基、アクリル基、及びエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上を有するエネルギー線硬化性樹脂であることが好ましい。

- [0022] 前記樹脂は、脂環式炭化水素基、シロキサン構造、及びフッ素原子よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上を有することが好ましい。
- [0023] 前記第1の無機物粒子の前記コンポジット材料全体に対する重量比が5重量%以上85重量%以下、更には50重量%以上85重量%以下であることがより好ましい。
- [0024] 前記第1の無機物粒子及び前記第2の無機物粒子の前記コンポジット材料全体に対する重量比の合計が5重量%以上85重量%以下、更には50重量%以上85重量%以下であることが好ましい。
- [0025] 本発明において、無機物粒子のコンポジット材料全体に対する「重量比」又は「体積比」とは、硬化後のコンポジット材料、すなわち樹脂及び無機物粒子(硬化後にこれら以外の成分が残留している場合はその成分を含む)の合計に対する無機物粒子の重量比又は体積比を指す。したがって、硬化前のコンポジット材料の取扱性等を改善する目的で添加され、硬化後のコンポジット材料中に本質的に残留しない溶媒などの成分は、重量比及びに体積比の算出においては計上しない。
- [0026] 前記第1の無機物粒子の実効粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にあることが好ましい。また、前記第1の無機物粒子及び前記第2の無機物粒子の実効粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にあることが好ましい。
- [0027] 本発明の光学部品は上記の本発明のコンポジット材料を含む。
- [0028] 本発明のレンズは上記の本発明のコンポジット材料を含む。
- [0029] 本発明の回折光学素子は、第1の材料からなり表面に回折格子形状が形成された基材と、第2の材料からなり前記回折格子形状を覆う保護膜とを有する。前記第1の材料及び前記第2の材料はいずれも樹脂を含み、前記第1の材料及び前記第2の材料の少なくとも一方が上記の本発明のコンポジット材料である。好ましくは、前記第2の材料が上記の本発明のコンポジット材料である。
- [0030] 本発明の固体撮像素子は、光電変換部と、前記光電変換部上に配置された光導波路とを有する。前記光導波路は上記の本発明のコンポジット材料からなる。
- [0031] 以下、本発明の実施の形態について説明する。但し、本発明は以下に示す例に限定されない。
- [0032] (第1の実施形態)



本発明の第1の実施形態に係るコンポジット材料10を図1を用いて説明する。

[0033] 本発明の第1の実施形態に係るコンポジット材料10は、酸化ジルコニウムを少なくとも含む無機物粒子(第1の無機物粒子)11を、基材である樹脂12中に均一に分散させることにより構成される。無機物粒子11は、一般的には一次粒子11aと、複数の一次粒子11aが凝集してなる二次粒子11bとを含んでいる。したがって、無機物粒子11が樹脂12中に均一に分散されているとは、無機物粒子11の一次粒子11a及び二次粒子11bが、コンポジット材料10内の特定の位置に偏在することなく、実質的に均一に分散していることを意味する。コンポジット材料10が良好な粒子の分散性を有するためには、無機物粒子11は一次粒子11aのみで構成されていることが好ましい。

[0034] 酸化ジルコニウムを含む無機物粒子11を分散させたコンポジット材料10の透光性を確保するためには、無機物粒子11の粒径が重要となる。無機物粒子11の粒径が光の波長よりも十分に小さいときは、無機物粒子11が分散されているコンポジット材料を、屈折率のばらつきがない均質な媒体とみなすことができる。また、無機物粒子11の粒径が光の波長の $1/4$ 以下になると、コンポジット材料中の散乱はレーリー散乱のみとなって透光性が高くなる。そのため、高い透光性を実現するためには、無機物粒子11の粒径は100nm以下であることが好ましい。但し、無機物粒子11の粒径が1nm未満になると、無機物粒子11が量子的な効果を発現する材質からなる場合には蛍光を生じることがあり、これがコンポジット材料を用いて形成した光学部品の特性に影響を及ぼす場合がある。以上の観点から、無機物粒子11の実効粒径は1nm以上100nm以下の範囲内にあることが好ましく、1nm以上50nm以下の範囲内にあることがより好ましい。特に、無機物粒子11の実効粒径が1nm以上20nm以下の範囲内であれば、レーリー散乱の影響が非常に小さくなり、コンポジット材料10の透光性が特に高くなるのでさらに好ましい。

[0035] ここで実効粒径について図2を用いて説明する。図2において、横軸は無機物粒子の粒径を表し、左側の縦軸は横軸の各粒径に対する無機物粒子の頻度を表し、右側の縦軸は粒径の累積頻度を表す。ここで、横軸の粒径は、無機物粒子が凝集している場合には、凝集した状態での二次粒子径である。本発明における実効粒径とは

、図2のような無機物粒子の粒径頻度分布図において累積頻度が50%となる中心粒径(メジアン径:d50)Aを意味する。無機物粒子11の粒径の累積頻度が75%となる粒径Bが上記範囲内にあると、レーリー散乱による光損失を誘起する無機物粒子がより多くなり、コンポジット材料の屈折率が向上するので好ましい。実効粒径の値を精度よく求めるには、例えば、200個以上の無機物粒子について、その粒径を測定するのが好ましい。

[0036] 硬化後のコンポジット材料10内における無機物粒子11の粒径及び実効粒径の測定は、電子顕微鏡やX線小角散乱法等により行うことができる。一次粒子11aの粒径や無機物粒子11の粒径及び実効粒径の測定は、樹脂中へ分散する前の粉末状態においてはガス吸着法により行うことができ、溶媒中及び／又は硬化前の樹脂中に分散された状態においては光散乱法や超音波法等による粒度分布計を用いて行うことができる。コンポジット材料10の製造工程あるいはコンポジット材料10を用いた光学部品の製造工程において、コンポジット材料の硬化前に測定した粒径及び実効粒径と硬化後の粒径及び実効粒径との相関をとり、これをコンポジット材料10の品質管理に利用することができる。

[0037] 本発明のコンポジット材料10は、上述のように、酸化ジルコニウムを少なくとも含む無機物粒子11を樹脂12中に分散させることにより構成される。以下の検討に基づき、本発明者らは、無機物粒子11を樹脂12中に分散させたコンポジット材料10において、光学材料としてのアッベ数の低下を抑制しつつ屈折率を向上させるために、無機物粒子11として酸化ジルコニウムを用いることが効果的であることを見出した。

[0038] 図3は、各種無機物についての、d線(波長587nm)における屈折率(d線屈折率) $n_d$ と、波長分散性を示すアッベ数 $\nu$ との関係を示したグラフである。なお、アッベ数 $\nu$ は、下記式(3)により定義される数値である。式(3)において、 $n_F$ 、 $n_C$ はそれぞれ、F線(波長486nm)ならびにC線(波長656nm)における屈折率である。

[0039] 
$$\nu = (n_d - 1) / (n_F - n_C) \quad \dots (3)$$

従来、無機物のアッベ数の数値は十分に知られていなかった。そこで、図3では、無機物の薄膜をシリコン基板上にスパッタリング法又はCVD法により形成し、その屈折率の波長依存性を分光エリプソメトリ法によって測定して得たアッベ数を示している

。図3に示すとおり、酸化ジルコニウムは、d線屈折率 $n_d$ が2.1と高く、またアッベ数 $\nu$ も35と比較的高い値を有していた。酸化ジルコニウムのd線屈折率 $n_d$ は2.0以上であり、これは高屈折率材料として知られている酸化チタンのd線屈折率 $n_d$ に近いものであった。また、酸化ジルコニウムのアッベ数 $\nu$ は、酸化チタン等と比較して高いものであった。従って、酸化ジルコニウムは、波長分散性の低い特性を有し、高屈折率と低波長分散性とが両立した材料であることがわかった。

[0040] 図4に各種無機物のバンドギャップとd線屈折率 $n_d$ との関係を、図5に各種無機酸化物のバンドギャップとアッベ数 $\nu$ との関係をそれぞれ示す。これらから、金属酸化物等の半導体におけるd線屈折率は、価電子帯と伝導帯との間のエネルギー差であるバンドギャップと関係があることが推察された。

[0041] 半導体は、そのバンドギャップエネルギーに対応する波長の電磁波を吸収するため、可視光領域から紫外領域にかけて吸収端を有する。コンポジット材料の可視光領域(波長400~800nm)における光透過性を確保するためには、分散される無機物粒子が400nmよりも短波長領域に吸収端を有すること、即ち、無機物粒子のバンドギャップが約3eV以上であることが要求される。一方、屈折率の波長分散性は、この吸収端の存在に伴う周辺波長における屈折率の変化であることから、吸収端が可視光領域から離れて紫外領域に移動するほど、すなわちバンドギャップが大きいほど、可視光領域における波長変化による屈折率変化が小さく、波長分散性が少なくなる。しかし、無機物粒子のバンドギャップがさらに大きくなると、無機物粒子は絶縁性を有するようになり、誘電率、ならびにその平方根である屈折率が低下する。

[0042] 図4及び図5に示すとおり、酸化ジルコニウムのバンドギャップは5.0eVであり、バンドギャップに関して酸化ジルコニウムは、高屈折率ではあるが波長分散性の高い酸化チタンや酸化亜鉛等と、絶縁体で屈折率が比較的低いシリカやアルミナ等との中間に位置している。すなわち、バンドギャップの観点からも、酸化ジルコニウムは屈折率と波長分散性とのバランスに優れた材料であることが分かる。

[0043] 上述のように、酸化ジルコニウムは屈折率と波長分散性とのバランスに優れていることから、この酸化ジルコニウムを含む無機物粒子11をさまざまな屈折率を有する樹脂基材12と適切に組み合わせてコンポジット材料10を構成することにより、従来の樹脂

材料では実現が困難であった高屈折率かつ低波長分散性である光学特性を有する材料を広範囲で調製することが可能となり、その結果、光学部品設計の自由度を飛躍的に拡大することができる。

- [0044] 本発明のコンポジット材料10は、本発明の効果が得られる限り、樹脂12に分散させる無機物粒子11として、酸化ジルコニウム以外の無機物成分を含んでもよい。例えば、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タンタル、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化インジウム、酸化スズ、酸化ハフニウム、酸化セリウム、酸化イットリウム、チタン酸バリウム、シリカ、アルミナ等より選ばれる酸化物と、酸化ジルコニウムとの複合酸化物を用いてもよい。また、酸化ジルコニウムならびに酸化ジルコニウムを含む複合酸化物に、金属元素をドーピングさせた酸化物を用いてもよい。また、酸化ジルコニウムとともに、窒化シリコン(d線屈折率1.9~2.0)等の金属窒化物、炭化シリコン(d線屈折率2.6)等の金属炭化物、ダイヤモンド(d線屈折率3.0)やダイヤモンド・ライク・カーボン(d線屈折率3.0)等の透光性を有する炭素化合物等を用いてもよい。また、硫化銅や硫化スズ等の硫化物や、金、白金、パラジウム、銀、銅及びニッケル等の金属材料を併用してもよい。
- [0045] 本発明のコンポジット材料10の基材となる樹脂12は、高い透光性を確保するため、及び、高屈折率かつ低波長分散性を示すコンポジット材料を得るために、透光性を有し且つそのd線屈折率が1.4~1.7の範囲にあることが好ましい。
- [0046] 樹脂12としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、及びエネルギー線硬化性樹脂等の樹脂の中から、透光性の高い樹脂を用いることができる。例えば、アクリル樹脂；ポリメタクリル酸メチル等のメタクリル樹脂；エポキシ樹脂；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート及びポリカプロラク톤等のポリエステル樹脂；ポリスチレン等のポリスチレン樹脂；ポリプロピレン等のオレフィン樹脂；ナイロン等のポリアミド樹脂；ポリイミドやポリエーテルイミド等のポリイミド樹脂；ポリビニルアルコール；ブチラール樹脂；酢酸ビニル樹脂；脂環式ポリオレフィン樹脂を用いてもよい。また、ポリカーボネート、液晶ポリマー、ポリフェニレンエーテル、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、非晶性ポリオレフィン等のエンジニアリングプラスチックを用いてもよい。また、これらの樹脂(高分子)の混合体や共重合体を用いてもよい。また、これらの樹

脂を変性した樹脂を用いてもよい。

[0047] これらの中でも、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、ブチラール樹脂、ポリオレフィン、及びポリカーボネート樹脂は、透明性が高く、成形性も良好である。これらの樹脂は、所定の分子骨格を選択することによって、d線屈折率を1.4~1.7の範囲とすることができる。

[0048] 樹脂12のアッベ数 $\nu_m$ は特に限定はないが、基材となる樹脂12のアッベ数 $\nu_m$ が高いほど、無機物粒子11を分散して得られるコンポジット材料10のアッベ数 $\nu_{COM}$ も向上することは言うまでもない。特に、樹脂12としてアッベ数 $\nu_m$ が45以上の樹脂を使用することにより、アッベ数 $\nu_{COM}$ が40以上の、レンズ等の光学部品への応用に対して十分な光学特性を有するコンポジット材料を得ることが可能となるので好ましい。アッベ数 $\nu_m$ が45以上の樹脂としては、脂環式炭化水素基を骨格中に有する樹脂、ポリシロキサン系樹脂を始めとするシロキサン構造を有する樹脂、基本骨格中にフッ素原子を含む樹脂等が挙げられるが、当然これらに限定されない。この中でも、脂環式炭化水素基を有する樹脂は、屈折率と波長分散性とのバランスに優れた光学特性を有しており、樹脂12として特に好ましい。

[0049] 樹脂12は、上記の光学特性に加えて、コンポジット材料10が使用される光学部品に対応した成形性、成膜性、基材密着性、耐環境性等の特性を考慮して選択される。また、樹脂12は、無機物粒子11の分散性も考慮して選択される。

[0050] 特に、樹脂12として、メタクリル基、アクリル基、及びエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上を有するエネルギー線硬化性樹脂を使用すると、コンポジット材料10が適用された光学部品の生産性が向上するため好ましい。硬化に使用されるエネルギー線としては、紫外線、可視光線、電子線等が挙げられる。一般に高屈折率化の目的で使用される酸化チタン及び酸化亜鉛の吸収波長は、波長350nm付近の近紫外領域にある。従って、無機物粒子として酸化チタン又は酸化亜鉛を用い、且つエネルギー線硬化性樹脂として一般的な紫外線硬化樹脂を用いた場合、硬化に必要な波長領域内の紫外線(例えば波長365nm)を無機物粒子が吸収してしまい、硬化条件の制御が困難となる。これに対して、酸化ジルコニウムの紫外領域での吸収波長は250nm付近であり、酸化チタン及び酸化亜鉛の吸収波長に比べて

短波長側に大きくシフトしている。このため、樹脂12として紫外線硬化樹脂を使用する場合においても、硬化条件の制御を容易に行うことが可能となる。

[0051] コンポジット材料10の屈折率は、無機物粒子11及び樹脂12の屈折率から、例えば下記式(4)にて表されるマックスウェル-ガーネット理論により推定できる。式(4)よりd線、F線ならびにC線における屈折率をそれぞれ推定することにより、さらにコンポジット材料10のアッベ数を推定することも可能である。逆にこの理論に基づく推定から、樹脂12と無機物粒子11との重量比を決めてもよい。

[0052] [数1]

$$n_{\text{COM}\lambda}^2 = \frac{n_{\text{p}\lambda}^2 + 2n_{\text{m}\lambda}^2 + 2P(n_{\text{p}\lambda}^2 - n_{\text{m}\lambda}^2)}{n_{\text{p}\lambda}^2 + 2n_{\text{m}\lambda}^2 - P(n_{\text{p}\lambda}^2 - n_{\text{m}\lambda}^2)} n_{\text{m}\lambda}^2 \quad \cdot \cdot (4)$$

[0053] なお、式(4)において、 $n_{\text{COM}} \lambda$  はある特定波長  $\lambda$  におけるコンポジット材料の平均屈折率であり、 $n_{\text{p}} \lambda$ 、 $n_{\text{m}} \lambda$  はそれぞれこの波長  $\lambda$  における無機物粒子11及び樹脂12の屈折率である。Pは、コンポジット材料10全体に対する無機物粒子11の体積比である。無機物粒子11が光を吸収する場合や無機物粒子11が金属を含む場合には、式(4)の屈折率を複素屈折率として計算する。なお、式(4)は  $n_{\text{p}} \lambda \geq n_{\text{m}} \lambda$  の場合に成立する式であり、 $n_{\text{p}} \lambda < n_{\text{m}} \lambda$  の場合は以下の式(5)を用いて屈折率を推定する。

[0054] [数2]

$$n_{\text{COM}\lambda}^2 = \frac{n_{\text{m}\lambda}^2 + 2n_{\text{p}\lambda}^2 + 2(1-P)(n_{\text{m}\lambda}^2 - n_{\text{p}\lambda}^2)}{n_{\text{m}\lambda}^2 + 2n_{\text{p}\lambda}^2 - (1-P)(n_{\text{m}\lambda}^2 - n_{\text{p}\lambda}^2)} n_{\text{p}\lambda}^2 \quad \cdot \cdot (5)$$

[0055] 先に述べたとおり、マックスウェル-ガーネット理論を用いたコンポジット材料10の屈折率の推算は、コンポジット材料10に対する樹脂12及び無機物粒子11の体積比を用いて計算を行う。樹脂12及び無機物粒子11の体積比は、各成分の重量比から各成分の密度値(酸化ジルコニウム:5.9、シリカ:2.2、アルミナ:3.8、樹脂の密度は構造により異なる)を用いて変換することができる。例えば、密度1.2の樹脂12中に、酸化ジルコニウム50重量%、アルミナ20重量%を分散させたコンポジット材料1

0の場合、各成分の体積比は以下のように算出される。

[0056] 樹脂:

$$(0.3/1.2) \div (0.3/1.2 + 0.5/5.9 + 0.2/3.8) = 64.5 \text{体積\%}$$

酸化ジルコニウム:

$$(0.5/5.9) \div (0.3/1.2 + 0.5/5.9 + 0.2/3.8) = 21.9 \text{体積\%}$$

アルミナ:

$$(0.2/3.8) \div (0.3/1.2 + 0.5/5.9 + 0.2/3.8) = 13.6 \text{体積\%}$$

コンポジット材料10の実際の屈折率の評価は、調製したコンポジット材料10を後述の測定法に対応した厚みに成膜又は成型し、エリプソメトリ法、アベレス法、光導波路法、分光反射率法等の分光測定法や、プリズムカプラ法等で実測することによって求めることができる。

[0057] 前述した屈折率測定法の条件によっては、屈折率測定を実施する波長が、コンポジット材料10の知りたい屈折率の波長(例えばd線、F線、C線等)と異なる場合がある。このような場合は、透明材料にて成立する式(6)を用いて、任意の波長 $\lambda$ における屈折率 $n_{\text{COM}}(\lambda)$ の推算を行うことができる。

$$n_{\text{COM}}^2(\lambda) = A_0 + A_1 * \lambda^2 + A_2 * \lambda^{-2} + A_3 * \lambda^{-4} + A_4 * \lambda^{-6} \quad \dots(6)$$

具体的には、2つ以上の任意の波長において屈折率測定を実施し、得られたコンポジット材料10の屈折率と測定時の波長を式(6)に代入して係数 $A_i$ を算出することにより、屈折率と測定波長との関係を決定し、測定時の波長以外の任意の波長における屈折率を推算することができる。算出する係数は、屈折率測定を行う条件数によって決定される。屈折率測定が2条件の場合は $A_0$ 及び $A_2$ 、3条件の場合はこれに加えて $A_3$ 、4条件以上の場合には $A_1$ 以降の係数を適宜算出すればよい。当然、算出した係数が多いほど屈折率推算の精度は向上する。コンポジット材料10は高い透光性を確保していることから、透明材料にて成立する式(6)を適用することが可能である。

[0059] 屈折率測定法として、分光エリプソメトリ法とプリズムカプラ法の例を示す。但し、これらは例に過ぎず、コンポジット材料10の屈折率測定法はこれに限定されるものではない。

[0060] 分光エリプソメトリ法であれば、シリコンウエハや石英板、樹脂板等の屈折率が既知

の基板の上に、コンポジット材料10をスピコート等の方法により $1\mu\text{m}$ 以下の膜厚となるよう成膜し、測定サンプルとする。このサンプルを分光エリプソメータにより測定すると、その偏光状態から、設定した波長範囲におけるコンポジット材料10の屈折率 $n$ と消衰係数 $k$ が解析的に算出される。エリプソメトリ法による屈折率測定では光学モデルの設定が必要となるが、コンポジット材料10に対して透明材料に適用されるCauchyモデルや、誘電体に適用されるLorenzモデル等を適用することが可能である。

[0061] プリズムカプラ法であれば、屈折率が既知の基板の上に、コンポジット材料10をスピコートやバーコート等の方法により $2\mu\text{m}$ 以上の膜厚となるように成膜するか、コンポジット材料10を適当な大きさに成形し、測定サンプルとする。このサンプルをプリズムカプラ装置のプリズムに密着させ、レーザ光を導波させると、その導波モードからレーザ光波長におけるコンポジット材料10の屈折率 $n$  (サンプルが屈折率が既知の基板の上の $2\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下の膜であれば、更にその膜厚) が算出される。光源であるレーザを切り替えて複数波長での屈折率測定を実施し、式(6)を用いることにより、任意の波長における屈折率を推算することができる。

[0062] d線屈折率が1.5の樹脂を用いる場合、d線屈折率が2.1の酸化ジルコニウムをコンポジット材料10全体に対する体積比が35%以上となるように混合することによって、d線屈折率が1.7以上のコンポジット材料が得られると予想される。また、d線屈折率が1.6の樹脂を用いる場合、d線屈折率が2.1の酸化ジルコニウムをコンポジット材料10全体に対する体積比が22%以上となるように混合することによって、d線屈折率が1.7以上のコンポジット材料が得られると予想される。また、式(4)又は式(5)をF線及びC線において同様に用いることにより、F線及びC線における屈折率が算出されるので、得られる屈折率を式(3)に代入することによりアッベ数を推定することができる。

[0063] 一例として、2種類の樹脂(d線屈折率が1.5、アッベ数が50の樹脂、及び、d線屈折率が1.6、アッベ数が25の樹脂)に、無機物粒子として、酸化ジルコニウム(d線屈折率2.1、アッベ数35)を、コンポジット材料全体に対する体積比が0%、10%、20%、30%(40%、又は50%)となるように混合させて得られる各コンポジット材料について、d線屈折率とアッベ数との関係を式(4)及び式(3)より算出した。なお、2種類



の樹脂の密度はいずれも $1.2\text{g}/\text{cm}^3$ であり、酸化ジルコニウムの体積比10%、20%、30%、40%、50%は、重量比に換算するとそれぞれ35%、55%、68%、77%、83%に相当する。屈折率の算出結果を図6A及び図6Bに示す。図6Aは無機物粒子の体積比50% (重量比83%)までを、図6Bは無機物粒子の体積比30% (重量比68%)までを示す。

[0064] 図6A及び図6B中の一点鎖線は、屈折率 $n_{\text{COMd}} = 1.60$ 、アッベ数 $\nu_{\text{COM}} = 20$ 、ならびに、 $n_{\text{COMd}} = 1.8 - 0.005 \nu_{\text{COM}}$ を示す。図6A及び図6Bにおいて一点鎖線より左上の領域内にd線屈折率及びアッベ数を有する材料は、式(1)により示される一般的な樹脂材料と比較して、屈折率と波長分散性とのバランスに優れた材料と言え、このような材料を使用することにより、小型かつ高性能の光学部品を形成することが可能となる。

[0065] なお、図6A及び図6Bには比較のため、酸化チタン(d線屈折率2.61、アッベ数12)、及びアルミナ(d線屈折率1.74、アッベ数76)を同様に混合分散させて得られる各コンポジット材料についてのd線屈折率とアッベ数との関係を表示している。

[0066] 酸化ジルコニウム体積比の増加に従い、図6A及び図6Bに示したようにコンポジット材料の屈折率は上昇する。図6A及び図6Bに示したとおり、酸化ジルコニウムを含む第1の無機物粒子11を樹脂12中に分散させることにより、高屈折率と低波長分散性とはバランス良く両立したコンポジット材料10を得ることが可能となる。また、無機物粒子が酸化ジルコニウムである場合は、無機物粒子がアルミナである場合に比べて、高屈折率と低波長分散性とは両立したコンポジット材料を得るために分散させる無機物粒子の添加量が少量で足りるので、コンポジット材料の透光性や成形性等の点でも有利である。

[0067] (第2の実施形態)

本発明の第2の実施の形態に係るコンポジット材料を図7を用いて説明する。

[0068] 本発明の第2の実施形態に係るコンポジット材料60は、酸化ジルコニウムを少なくとも含む第1の無機物粒子11と、第1の無機物粒子11とは異なる組成を有し、アッベ数 $\nu_p$ が50以上である第2の無機物粒子13とを、基材である樹脂12中に均一に分散させることにより構成される。第1の無機物粒子11と同様に、第2の無機物粒子13も、

一般的には一次粒子13aと、複数個の一次粒子13aが凝集してなる二次粒子13bとを含む。したがって、第1の無機物粒子11及び第2の無機物粒子13が樹脂12中に均一に分散されているとは、第1の無機物粒子11の一次粒子11a及び二次粒子11b、ならびに第2の無機物粒子13の一次粒子13a及び二次粒子13bが、コンポジット材料60内の特定の位置に偏在することなく、実質的に均一に分散していることを意味する。第2の無機物粒子13についても、第1の無機物粒子11と同様の理由により、その実効粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にあることが好ましく、1nm以上50nm以下の範囲内にあることがより好ましい。

[0069] 基材となる樹脂12については、第1の実施形態にて述べたものと同様の材料を使用することができる。この点については、以下の実施形態においても同様である。

[0070] 上述した式(5)に示したマックスウェル-ガーネット理論は本来2元系について成立するが、二種類の無機物粒子を樹脂中に分散させた3元系のコンポジット材料の屈折率は、式(4)を拡張した式(7)及び式(8)により、ある程度推定することができる。

[0071] [数3]

$$n_{CBA}^2 = \frac{n_{pBA}^2 + 2n_{m\lambda}^2 + 2P_B(n_{pBA}^2 - n_{m\lambda}^2) / (P_B + P_m)}{n_{pBA}^2 + 2n_{m\lambda}^2 - P_B(n_{pBA}^2 - n_{m\lambda}^2) / (P_B + P_m)} n_{m\lambda}^2 \quad \dots (7)$$

[0072] [数4]

$$n_{COMA}^2 = \frac{n_{pAA}^2 + 2n_{CBA}^2 + 2P_A(n_{pAA}^2 - n_{CBA}^2) / (P_A + P_B + P_m)}{n_{pAA}^2 + 2n_{CBA}^2 - P_A(n_{pAA}^2 - n_{CBA}^2) / (P_A + P_B + P_m)} n_{CBA}^2 \quad \dots (8)$$

[0073] なお、式(7)において、 $n_{CB}$   $\lambda$  は樹脂12に第2の無機物粒子13を単独で分散させたコンポジット材料のある特定波長  $\lambda$  における屈折率、 $n_{pB}$   $\lambda$  は第2の無機物粒子13のこの波長  $\lambda$  における屈折率である。 $P_m$ 、 $P_B$  はそれぞれ、コンポジット材料10全体に対する樹脂12及び第2の無機物粒子13の体積比である。式(7)は  $n_{pB} \lambda \geq n_{pm} \lambda$  の場合に成立する式であり、 $n_{pB} \lambda < n_{pm} \lambda$  の場合は式(5)と同様に式(7)を修正しコンポジット材料10の屈折率を推定する。

[0074] また、式(8)において、 $n_{pA}$ は第1の無機物粒子11の前記波長 $\lambda$ における屈折率である。 $P_A$ は、コンポジット材料10全体に対する第1の無機物粒子11の体積比であり、コンポジット材料10が、樹脂12、第1の無機物粒子11及び第2の無機物粒子13の3成分のみにより構成される場合は $P_A + P_B + P_m = 1$ となる。式(8)は $n_{pA} \geq n_{CB}$ の場合に成立する式であり、 $n_{pA} < n_{CB}$ の場合は式(5)と同様に式(8)を修正しコンポジット材料10の屈折率を推定する。

[0075] 一例として、2種類の樹脂(d線屈折率が1.5、アッベ数が50の樹脂、及び、d線屈折率が1.6、アッベ数が25の樹脂、密度はいずれも1.2)に、無機物粒子として、酸化ジルコニウム(d線屈折率2.1、アッベ数35)と、アルミナ(d線屈折率1.74、アッベ数76)又はシリカ(d線屈折率1.46、アッベ数68)とを、コンポジット材料全体に対する無機物粒子の体積比の合計が0%、10%、30%、又は50%となるように混合させて得られる各コンポジット材料について、d線屈折率とアッベ数との関係を式(7)及び式(8)より算出した。酸化ジルコニウムと、アルミナ又はシリカとの体積比は、10:0、8:2、6:4、5:5、4:6、2:8、1:9と変化させた。樹脂、酸化ジルコニウム、及びアルミナ又はシリカの体積比と重量比との関係は以下の表1及び表2に示すとおりである。

[0076] [表1]

無機物粒子 体積比合計	ZrO <sub>2</sub> とAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> との体積比	樹脂重量比	ZrO <sub>2</sub> 重量比	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 重量比
0%	—	100%	0%	0%
10%	10:0	65%	35%	0%
	8:2	66%	29%	5%
	6:4	68%	22%	10%
	5:5	69%	19%	12%
	4:6	70%	15%	15%
	2:8	72%	8%	20%
	1:9	73%	4%	23%
30%	10:0	32%	68%	0%
	8:2	34%	57%	9%
	6:4	36%	45%	19%
	5:5	37%	39%	25%
	4:6	38%	32%	31%
	2:8	40%	17%	43%
	1:9	41%	9%	50%
50%	10:0	17%	83%	0%
	8:2	18%	71%	11%
	6:4	19%	57%	24%
	5:5	20%	49%	31%
	4:6	21%	40%	39%
	2:8	22%	22%	56%
	1:9	23%	11%	66%

[0077] [表2]

無機物粒子 体積比合計	ZrO <sub>2</sub> とSiO <sub>2</sub> との体積比	樹脂重量比	ZrO <sub>2</sub> 重量比	SiO <sub>2</sub> 重量比
0%	—	100%	0%	0%
10%	10:0	65%	35%	0%
	8:2	68%	30%	3%
	6:4	71%	23%	6%
	5:5	73%	20%	7%
	4:6	75%	16%	9%
	2:8	79%	9%	13%
	1:9	81%	4%	15%
30%	10:0	32%	68%	0%
	8:2	35%	59%	6%
	6:4	39%	49%	12%
	5:5	41%	43%	16%
	4:6	43%	36%	20%
	2:8	49%	21%	31%
	1:9	52%	11%	37%
50%	10:0	17%	83%	0%
	8:2	19%	74%	7%
	6:4	21%	63%	16%
	5:5	23%	56%	21%
	4:6	25%	48%	27%
	2:8	29%	29%	43%
	1:9	32%	16%	53%

[0078] 屈折率の算出結果を図8に示す。図8中の一点鎖線は図6A及び図6Bと同様である。

[0079] 無機物粒子の体積比の増加に従い、図8に示したようにコンポジット材料の屈折率は上昇する。また、無機物粒子中における酸化ジルコニウムの体積比が大きいほど、コンポジット材料の屈折率は上昇するが、逆にアッベ数は低下する。図8に示したと

おり、酸化ジルコニウムを含む第1の無機物粒子11とともに、第2の無機物粒子13として、酸化ジルコニウムより波長分散性の低い、例えばアッペ数 $\nu_p$ が50以上の粒子を樹脂12中に共存させることにより、コンポジット材料60のアッペ数の低下をさらに抑制することが可能となる。図5より、バンドギャップがおよそ6~7eV以上の物質であれば、アッペ数 $\nu_p$ が50以上を示すと考えられる。これに該当する無機物粒子としては、例えばシリカ(バンドギャップが9.7eV)、アルミナ(バンドギャップが7.4~9eV、結晶系により異なる)、酸化マグネシウム(バンドギャップが7.8eV)、酸化カルシウム(バンドギャップが7.1eV)等の金属酸化物、窒化アルミニウム(バンドギャップが6.2eV)等の金属窒化物、フッ化カルシウム(バンドギャップが11.5eV)、塩化カリウム(バンドギャップが10.9eV)等の金属ハロゲン化物等があげられる。

- [0080] また、酸化ジルコニウムを含む第1の無機物粒子11とともに、シリカ及びアルミナのうちの少なくとも一方を含む第2の無機物粒子13を樹脂12中に共存させることは、上述したようにコンポジット材料60のアッペ数の低下を抑制できることに加え、基材となる樹脂12の耐久性等に与える影響が比較的小さいことや、無機物粒子の入手及び調製が容易でコンポジット材料60の生産コストを低下できることから好ましい。
- [0081] 上述のように、屈折率と波長分散性とのバランスに優れた酸化ジルコニウムと、低波長分散性の第2の無機微粒子とを樹脂中に共存させることにより、波長分散性を増大させることなく屈折率ならびにアッペ数の調整を容易に実施することが可能となり、光学部品設計の自由度がさらに拡大される。
- [0082] なお、本発明のコンポジット材料60において、樹脂12に分散させる第1の無機物粒子11は、第1の実施の形態のコンポジット材料10の場合と同様に、本発明の効果が得られる限り、酸化ジルコニウム以外の無機物成分を含んでもよい。第2の無機物粒子13も、アッペ数 $\nu_p$ が50以上である限り、上述した金属酸化物、金属窒化物、金属ハロゲン化物以外の無機物成分を含んでもよい。また、第2の無機物粒子13は、シリカ及びアルミナ以外の無機物成分を含んでもよい。
- [0083] 次に、本発明の第1の実施形態及び第2の実施形態におけるコンポジット材料10、60について説明する。コンポジット材料10、60の全体に対する無機物粒子の好ましい重量比は、樹脂12及び無機物粒子の組み合わせ、ならびに適用する光学部品に

よって異なる。無機物粒子の割合が大きくなりすぎると透光性が低下するため、コンポジット材料全体に対する無機物粒子の重量比の上限は、通常85重量%～95重量%(体積比で50体積%～80体積%に相当)程度である。高い屈折率と高い透光性を実現するためには、コンポジット材料全体に対する無機物粒子の重量比は、第1及び第2の無機物粒子を合計して5重量%～85重量%(体積比で約1体積%～約50体積%に相当)の範囲内にあることが好ましい。コンポジット材料全体に対して無機物粒子が5重量%未満であると、無機物粒子によるコンポジット材料の屈折率及びアッペ数の制御が十分にできない。また無機物粒子が85重量%を超えると、散乱によりコンポジット材料の透光性が低下するとともに、バインダーとして作用する樹脂量が十分でないため、光学部品に適用した際に機械特性、成形性、長期安定性等を満たすことが困難となる。その中でも特に、第1及び第2の無機物粒子の重量比の合計が50重量%～85重量%(体積比で約16体積%～約50体積%に相当)の範囲内にあるコンポジット材料は、屈折率が樹脂単独の場合と比較して十分に向上し、光学部品に適用すると光学部品の更なる薄型化・小型化が可能となるため好ましい。コンポジット材料全体に対する無機物粒子の重量比が増大すると成形性の低下が懸念される場合があるが、小型部品への塗布プロセスによる膜形成等、適用する光学部品の選択ならびにプロセスの最適化により、無機物粒子の重量比が大きいコンポジット材料であっても光学部品へ適用することが可能となる。

[0084] 本発明のコンポジット材料10、60は、屈折率と波長分散性とのバランスに優れた酸化ジルコニウムを含む第1の無機物粒子11と、低波長分散性の第2の無機微粒子13とを樹脂12中に分散させることにより、樹脂単独では実現が困難であった式(2)を満たす光学部品材料を得ることが可能となる。

$$[0085] \quad n_{\text{COMd}} \geq 1.8 - 0.005 \nu_{\text{COM}} \quad \dots (2)$$

本発明のコンポジット材料10、60の屈折率は、式(2)を満たしていれば特に限定はされないが、光学部品として要求される特性を満たし、かつ光学部品の薄型化・小型化を実現する観点から、d線屈折率 $n_{\text{COMd}}$ が1.60以上であることが好ましい。コンポジット材料10、60のd線屈折率 $n_{\text{COMd}}$ の上限は、式(4)、式(7)及び式(8)より、理論上は酸化ジルコニウムのd線屈折率である2.1となる。しかし、先に示したとおりコ

ンポジット材料10、60に対する第1の無機物粒子11及び第2の無機物粒子13の重量比の合計は85重量% (体積比約50体積%に相当) 以下であることが好ましいこと、及び、基材となる樹脂12のd線屈折率がおおむね1.7以下であることから、実際上はコンポジット材料10、60のd線屈折率 $n_{COMd}$ の上限は1.9程度となると考えられる。

[0086] 本発明のコンポジット材料10、60のアッベ数 $\nu_{COM}$ は、式(2)を満たしていれば特に限定はされないが、光学部品として要求される特性、特にレンズの色収差等を改善する観点から、20以上であることが好ましい。コンポジット材料10、60のアッベ数 $\nu_{COM}$ の上限は、式(7)及び式(8)より、理論上は低波長分散性の第2の無機物粒子13のアッベ数(例えばアルミナの76)となる。しかし、先に示した通り、コンポジット材料10、60に対する第1の無機物粒子11及び第2の無機物粒子13の重量比の合計は85重量% (体積比約50体積%に相当) 以下であることが好ましいこと、及び、基材となる樹脂12のアッベ数がおおむね70以下であることから、実際上はコンポジット材料10、60のアッベ数 $\nu_{COM}$ の上限は70程度となると考えられる。

[0087] 図9に示すように、縦軸をd線における屈折率、横軸をアッベ数とする二次元座標系において、樹脂のd線屈折率を $n_m$ 、アッベ数を $\nu_m$ としたとき、点( $n_m, \nu_m$ )が、点(1.4, 75)、点(1.55, 60)、点(1.6, 35)、点(1.45, 35)を順に繋いだ点線で囲まれた領域 $A_m$ 内に存在すると、従来の有機系光学材料では特に困難であった、d線屈折率 $n_{COMd}$ が1.60以上の高屈折率とアッベ数 $\nu_{COM}$ が35以上の高アッベ数とを有するコンポジット材料を容易に得ることができる。d線屈折率 $n_m$ 及びアッベ数 $\nu_m$ が領域 $A_m$ 内に存在する樹脂として、特に限定されないが、メタクリル基、アクリル基、及びエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上を有するエネルギー線硬化性樹脂を用いると、コンポジット材料10、60が適用された光学部品の生産性が向上するため好ましい。その中でも、脂環式炭化水素基、シロキサン構造、及びフッ素原子よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上を有する樹脂は高いアッベ数を有し、その結果コンポジット材料10、60のアッベ数 $\nu_{COM}$ も向上するため特に好ましい。

[0088] 樹脂12と第1の無機物粒子11とを含むコンポジット材料10のd線屈折率 $n_{COMd}$ とアッベ数 $\nu_{COM}$ とを示す点( $n_{COMd}, \nu_{COM}$ )が、点(1.6, 40)、点(1.6, 53)、点(1.81, 43)、点(1.84, 35)、点(1.625, 35)を順に繋いだ実線で囲まれた領域 $A_1$ に存



在することが好ましい。また、樹脂12と、第1の無機物粒子11及び第2の無機物粒子13を含むコンポジット材料60のd線屈折率 $n_{COMd}$ とアッベ数 $\nu_{COM}$ とを示す点( $n_{COMd}$ ,  $\nu_{COM}$ )が、点(1. 6, 40)、点(1. 6, 53)、点(1. 73, 52)、点(1. 81, 43)、点(1. 84, 35)、点(1. 625, 35)を順に繋いだ破線で囲まれた領域A2に存在することが好ましい。d線屈折率 $n_{COMd}$ とアッベ数 $\nu_{COM}$ とが上記領域A1, A2に存在するコンポジット材料10、60は、光学部品へ適用すると特に色収差を改善することができ、従来の有機系光学材料では十分な特性が得られなかったレンズやプリズム等の光学部品にも適用することが可能となる。特に、高アッベ数を有する第2の無機物粒子13を含むコンポジット材料60は、より高いアッベ数 $\nu_{COM}$ を実現することができる。

[0089] 図9中の一点鎖線は図6A及び図6Bと同様である。

[0090] 点(1. 6, 53)、点(1. 6, 40)、点(1. 625, 35)を順に繋ぐ線よりも下側の領域内のコンポジット材料は、屈折率が十分に高くはなく、光学部品を薄型化・小型化する効果が小さい。

[0091] 逆に、点(1. 73, 52)、点(1. 81, 43)、点(1. 84, 35)を順に繋ぐ線よりも上側の領域内のコンポジット材料を実現しようとする、コンポジット材料全体に対する第1の無機物粒子及び第2の無機物粒子の重量比を増大させる必要があり、散乱により透光性が低下し、また、バインダーとなる樹脂成分の不足のため機械特性や成形性、長期安定性等が低下する。

[0092] 点(1. 84, 35)、点(1. 625, 35)を繋ぐ線よりも右側の領域内、すなわちアッベ数 $\nu_{COM}$ が35以下のコンポジット材料は、光学部品へ適用すると色収差が大きくなり、適用可能な光学部品の種類が限定される。

[0093] 一方、コンポジット材料の高アッベ数化を狙って点(1. 4, 75)、点(1. 55, 60)を繋ぐ線よりも左側の領域内の高アッベ数を有する樹脂を採用すると、式(1)に示したとおり樹脂10の屈折率とアッベ数との間には相関性があることから、そのような樹脂の屈折率は十分に高くはなく、したがって酸化ジルコニウムを含む無機物粒子を添加したコンポジット材料の屈折率も向上しない。以上の理由から、点(1. 6, 53)、点(1. 73, 52)を繋ぐ線よりも左側の領域内のコンポジット材料を実現することは困難である。

[0094] また、本発明のコンポジット材料10、60は、基材が樹脂12であるため加工性に優れ、かつ樹脂12と比べて熱膨張係数が小さい酸化ジルコニウムを含んだ無機物粒子11が分散しているため温度変化の影響による劣化が少ないという特徴をも有する。

[0095] 次に、本発明のコンポジット材料の調製方法について以下に説明する。

[0096] 上に示した無機物粒子11、13を、基材である樹脂12に分散させて得られるコンポジット材料10、60の調製方法には、特に限定はなく、物理的な方法で調製してもよいし化学的な方法で調製してもよい。例えば、下記のいずれかの方法でコンポジット材料を調製することができる。

[0097] (1) 樹脂又は樹脂を溶解した溶液と無機物粒子とを、機械的、物理的に混合する方法。

[0098] (2) 樹脂の原料(単量体やオリゴマー等)と無機物粒子とを、機械的、物理的に混合して混合物を得た後、樹脂の原料を重合する方法。

[0099] (3) 樹脂又は樹脂を溶解した溶液と無機物粒子の原料とを混合した後に、無機物粒子の原料を反応させ、樹脂中で無機物粒子を形成する方法。

[0100] (4) 樹脂の原料(単量体やオリゴマー等)と無機物粒子の原料とを混合した後、無機物粒子の原料を反応させて無機物粒子を合成する工程と、樹脂の原料を重合して樹脂を合成する工程とを行う方法。

[0101] なお、本発明のコンポジット材料において、無機物粒子の原料としては、無機物粒子が酸化ジルコニウムであれば、ジルコニウムアルコキシド(ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ-*i*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-プロポキシド、ジルコニウムテトラ-*n*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*sec*-ブトキシド、ジルコニウムテトラ-*tert*-ブトキシド等)、ジルコニウムのキレート化合物(ビスアセチルアセトンジルコニウム、トリ-*n*-ブトキシドジルコニウムモノエチルアセトアセテート等)、炭酸ジルコニルアンモニウム等が挙げられる。また、これらの酸化ジルコニウム粒子原料の他に、他の無機物粒子の原料、例えばアルコキシドや配位化合物を含む有機金属化合物や、金属塩化物等を併用してもよい。無機物粒子がシリカであれば、アルコキシシラン(テトラエトキシシラン、テトラ-*i*-プロポキシシラン、テトラ-*n*-プロポキシ

シラン、テトラ- $n$ -ブトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン等)、ハロゲン化ケイ素(テトラクロロシラン、メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシラン等)等が挙げられる。無機物粒子がアルミナであれば、アルミニウムアルコキシド(アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ- $i$ -プロポキシド、アルミニウムトリブトキシド等)、キレート化合物(アルミニウムアセチルアセトネート等)等が挙げられる。

[0102] 上記(1)及び(2)の方法では、予め形成された様々な無機物粒子を用いることができ、また、汎用の分散装置によってコンポジット材料を調製できるという利点がある。また、上記(3)及び(4)の方法では、化学的な反応を行うことが必要であるため、材料に制限がある。しかし、これらの方法は、原料を分子レベルで混合するので、無機物粒子の分散性を高めることができるという利点を有する。

[0103] なお、酸化ジルコニウムを含む第1の無機物粒子11とともに、低波長分散性の第2の無機物粒子13を樹脂12中に共存させる場合、両方の粒子を上記(1)から(4)の同じ方法で調製してもよいし、それぞれ異なる方法で調製してもよい。例えば、一方の粒子を予め形成された無機物粒子として混合し、他方の粒子を原料から形成しても差し支えない。

[0104] 上述の方法において、無機物粒子又は無機物粒子の原料と、樹脂又は樹脂の原料とを混合する順序に特に限定はなく、好ましい順序を適宜選択すればよい。例えば、1次粒径が実質的に1nm~100nmの範囲内にある無機物粒子を分散した溶液に、樹脂、樹脂の原料又はそれらを溶解した溶液を加えて機械的、物理的に混合してもよい。また、酸化ジルコニウムを含む第1の無機物粒子11とともに、低波長分散性の第2の無機物粒子13を樹脂中に共存させる場合、各々の無機物粒子を調製する順序についても、本発明の効果が得られる限り特に限定されない。例えば、上記(3)及び(4)の方法において、無機物粒子の原料としてアルコキシドを使用する場合、比較的反応性の低いアルコキシシランやアルミニウムアルコキシドを先に一定時間反応させた後、この系に反応性の高いジルコニウムアルコキシドをさらに混合して反応させる方法をとることができる。

[0105] なお、本発明のコンポジット材料10、60においては、本発明の効果が得られる限り

、無機物粒子11、13と基材となる樹脂12以外の成分を含んでもよい。例えば、図示はしていないが、樹脂中12における無機物粒子11、13の分散性を向上させる分散剤や界面活性剤、特定範囲の波長の電磁波を吸収する染料や顔料等がコンポジット材料10、60中に共存していても差し支えない。

[0106] 本発明の光学部品を形成するためのコンポジット材料10、60の加工方法は、基材である樹脂12の種類、ならびに形成する光学部品の形状や要求特性等により異なる。例えばコンポジット材料10、60からなるレンズ基材やディスク基板、ファイバー等の成形体を得る場合、樹脂が熱可塑性樹脂であれば、コンポジット材料をある温度範囲に加熱することにより軟化又は溶融させ、各種の成形加工を行うことができる。成形加工方法の例としては、押出成形、射出成形、真空成形、ブロー成形、圧縮成形、カレンダー成形、積層成形、加熱プレス等が挙げられ、多様な形状の成形体を得ることが可能である。樹脂が熱硬化性樹脂及び光硬化性樹脂であれば、樹脂原料である単量体やオリゴマー等に無機物粒子又は無機物粒子の原料を混合した状態にて注型し、加熱及び／又はエネルギー線照射により樹脂原料を重合する方法(注型重合)等により、本発明のコンポジット材料による成形体を得ることができる。また必要に応じて、これらの成形体に対して切削や研磨による加工を実施したり、ハードコートや反射防止膜等の表面処理加工を実施してもよい。

[0107] 一方、成形体表面上の被膜や孔内の光導波路をコンポジット材料10、60により形成する場合、コンポジット材料を構成するための物質を含む混合物、例えば塗液を使用することができる。この混合物(塗液)は、樹脂又は樹脂の原料と、無機物粒子と、溶媒(分散媒)とを含んでもよい。あるいは、溶媒を含まない混合物を用いてもよい。この場合、熱可塑性樹脂を用い、昇温によって低粘度化させた混合物を用いるか、あるいは膜状の混合物を用いることができる。塗液は、例えば以下の方法で調製できる。

[0108] (1)コンポジット材料を溶剤によって希釈して塗液を調製する方法。この塗液を用いる場合、塗液を塗布した後に溶剤を除去する。

[0109] (2)樹脂の単量体やオリゴマー、低分子量体等と無機物粒子とを混合して塗液を調製する方法。この塗液を用いる場合、単量体やオリゴマー、低分子量体等の原料

を反応させて樹脂を合成することが必要となる。この合成を行うタイミングは、後工程に応じて決定される。

[0110] (3)無機物粒子の原料と樹脂と溶媒とを混合して塗液を調製する方法。この塗液を用いる場合、塗液を塗布した後に、無機物粒子の原料をゾル・ゲル法等によって反応させて塗膜中で無機物粒子を合成する。

[0111] (4)加温して低粘度化した樹脂に無機物粒子を分散させて塗液を調製する方法。この方法では、塗膜の温度が低下することによって塗膜が固化して被膜や光導波路が形成される。

[0112] これらの方法は、樹脂12及び無機物粒子11, 13の種類や、塗布の方法等に応じて適宜選択すればよい。なお塗液は、必要に応じて、架橋剤、重合開始剤、分散剤等を含んでもよい。

[0113] この塗液を成形体表面や孔内に配置する方法に限定はなく、例えば公知の方法を適用できる。具体的には、ディスペンサ等の注液ノズルを用いた塗布、インクジェット法等の噴射塗布、スピコーティング法等の回転による塗布、印刷等のスキージングによる塗布、転写等を適用してもよい。このような方法は、既存の設備を用いて行うことができる。

[0114] 塗液を塗布した後、必要により溶媒を除去することによって被膜や光導波路を形成できる。なお、塗液が、樹脂の材料(モノマやオリゴマー等)や無機物粒子の原料を含む場合、必要に応じて塗布後にそれらを反応させて樹脂や無機物粒子を合成してもよい。また、塗液を塗布することによって形成された膜を硬化させて被膜や光導波路を形成してもよい。硬化処理は、エネルギー線(紫外線、可視光線、電子線)照射、加熱、乾燥等により行うことができる。

[0115] (第3の実施形態)

本発明のコンポジット材料を用いた光学部品の一実施形態について、図10を用いて説明する。

[0116] 本発明において、酸化ジルコニウムを少なくとも含む無機物粒子を樹脂に分散させたコンポジット材料を使用して形成される光学部品としては、レンズ、回折光学素子(回折格子を形成したレンズ、空間ローパスフィルタ、偏光ホログラム等)、光導波路を

有する固体撮像素子、光ファイバー、光ディスク基板、光フィルタ、光学用接着剤等が挙げられる。図10は、このうち回折格子形状を表面に形成したレンズの一例の断面図である。なお、図10に示したレンズは一例であり、本発明は他の様々な形態にも適用可能である。

[0117] レンズ基材81の一方の表面には輪帯状の回折格子82aが形成され、これに対向する他方の表面にも輪帯状の回折格子82bが形成されている。これらの回折格子82a、82bを覆うように保護膜83a、83bがそれぞれ形成されている。以下の説明において、回折格子82a、82bのうち的一方又は両方を「回折格子82」ということがある。同様に、保護膜83a、83bのうち的一方又は両方を「保護膜83」ということがある。

[0118] 図10のレンズでは、回折格子82及び保護膜83が両面に形成されているが、回折格子82はレンズ基材81のいずれか一方の表面のみに形成されていても良く、あるいは両方の表面に形成されていても良い。両方の表面に形成される場合には、両表面の回折格子82a、82bは必ずしも同じ深さ及び形状である必要はない。また、両表面の回折格子82a、82b内の輪帯ピッチは同じである必要はない。また、回折格子82の形状は輪帯状である必要はなく、直線状又は曲線状であってもよく、あるいはホログラフィック回折格子であってもよい。また両表面の保護膜83a、83bのそれぞれの材料及びそれぞれの厚みも同じである必要はない。レンズ基材81の両表面の形状は、共に凸面である必要はなく、凹面と凸面、共に凹面、共に平面、平面と凸面、平面と凹面等でもよい。

[0119] 本発明のレンズにおいて、上述した本発明のコンポジット材料をレンズの基材81の材料として使用することができる。本発明のコンポジット材料は高屈折率かつ低波長分散性を示すことから、コンポジット材料をレンズ基材81として使用することにより、従来のプラスチックレンズと比較してレンズ基材81の薄型化が可能となるとともに、像面湾曲や色収差の影響も低減される。特にレンズ表面の少なくとも一方に回折格子形状を形成することにより、さらに薄型かつ光学特性に優れたレンズを得ることができる。

[0120] 本発明のコンポジット材料を使用したレンズ基材81の加工方法は、コンポジット材料の基材となる樹脂により異なる。例えば、レンズ形状を形成する金型にコンポジット

材料を軟化又は溶融させた状態で供給し成形を行う方法や、樹脂原料である単量体やオリゴマー等は無機物粒子又は無機物粒子の原料を混合した組成物を金型に注入し、加熱及び／又はエネルギー線照射により樹脂原料を重合したりする方法等により、所望のレンズ形状に成形することが考えられる。この際、金型に回折格子形状を形成しておくことにより、得られるレンズ基材81の表面に回折格子82が形成される。なお、レンズ基材81の加工方法はこれらに限定されるものではない。

[0121] 本発明のコンポジット材料をレンズ基材81として使用する場合、コンポジット材料の基材となる樹脂は本発明の効果が得られる限り、一般にプラスチックレンズ等に使用される透光性の樹脂を使用することができる。例えばメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン、脂環式ポリオレフィン樹脂等を用いることができるが、必ずしもこれらに限定されない。その中でも、成型加工が容易で生産性がより高いことから、熱可塑性樹脂を基材として使用することが特に好ましい。

[0122] 本発明のレンズ基材81は、樹脂をベースにしたコンポジット材料からなるので製造が容易である。回折格子82が形成されたレンズ基材81は金型による成形で容易に大量生産できる。金型の加工の一例では、金型表面にメッキ膜を形成し、このメッキ膜にダイヤモンドバイト等を用いた旋削加工を行いレンズ用の成形駒を加工する。コンポジット材料に熱可塑性樹脂であるポリカーボネートやシクロオレフィン系樹脂等が配合されていると、射出成形により回折格子82が形成されたレンズ基材81を容易に作製できる。

[0123] また、石英等の紫外線や可視光を透過する材料を用い、これにドライエッチング等で階段状の回折格子の反転形状を形成して型材を製造してもよい。紫外線硬化樹脂や可視光硬化樹脂などの光硬化樹脂を含むコンポジット材料の混合物をこの型材上に塗布等を行い、コンポジット材料を光硬化させて離型する方法、いわゆるフォトポリマー成形を用いることにより、コンポジット材料からなり回折格子82が形成されたレンズ基材81を容易に作製できる。

[0124] なお、金型加工の容易さ、レンズ性能面での回折格子形状の寄与、及び周辺温度に対する安定性を確保するには回折格子形状の深さを20  $\mu$  m以下にすることが望ましい。数十  $\mu$  mを越える深さの回折格子形状を形成する金型を高い加工精度で加工

することは困難である。なぜなら、一般に金型加工はバイトを用いて行うが、回折格子形状の深さが深いと加工量が増え、バイト先端が磨耗するため、加工精度が劣化する。同時に回折格子形状の深さが深くなると回折格子形状のピッチを狭くすることができない。回折格子形状が深くなると先端の曲率半径の大きなバイトで金型を加工する必要があり、その結果、ある程度回折格子形状のピッチを広げないと回折格子形状の加工ができないためである。これにより回折格子形状の深さが深いほど回折格子形状の設計自由度が低下し、回折格子形状による収差低減効果が低減していく。

[0125] 本発明のコンポジット材料を使用して形成されるレンズ基材81上に、屈折率、反射率等の光学特性や、耐摩擦性、熱膨張性等の力学特性を調整する作用を有する保護膜83を別途形成してもよい。

[0126] また、上述した本発明のコンポジット材料をレンズ基材81上に形成する保護膜83の材料として使用してもよい。本発明のコンポジット材料をレンズ基材81上の保護膜83として使用した場合においても、レンズ基材81に使用した場合と同様に、像面湾曲や色収差の影響を低減することが可能である。

[0127] レンズ基材81の少なくとも一方の表面に形成した回折格子82上に本発明のコンポジット材料からなる保護膜83を形成する場合、ある波長 $\lambda$ においてレンズの1次回折効率が100%となる回折格子深さ $d'$ は式(9)により与えられる。なお、式(9)において、 $n_{COM}$ はコンポジット材料からなる保護膜83の波長 $\lambda$ における屈折率、 $n_L$ はレンズ基材81の波長 $\lambda$ における屈折率である。

$$[0128] \quad d' = \lambda / (n_{COM} \lambda - n_L \lambda) \quad \dots (9)$$

式(9)の右辺がある波長領域において一定値になれば、その波長領域において1次回折効率の波長依存性がなくなることになる。このためには、レンズ基材81と保護膜83とを高屈折率・低波長分散性材料と低屈折率・高波長分散性材料との組み合わせにより構成すればよい。樹脂、無機物粒子の種類ならびに重量比を適切に選択して調製された本発明のコンポジット材料を用いて保護膜83を形成することにより、回折格子深さ $d'$ を深くすることなく、1次回折効率の波長依存性が少ないレンズを形成することができる。これにより、回折格子形状のピッチを細かくすることができ、広い



波長領域において色収差がなくMTF特性に優れたレンズを、複数のレンズを組み合わせることなく形成することが可能となる。この結果、光学機器の薄型化、小型化を実現できる。

- [0129] 特に、高屈折率且つ低波長分散性を有する本発明のコンポジット材料を用いて保護膜83を形成することにより、レンズ基材81の材料として、光学材料としては比較的屈折率が低いとされる樹脂系材料を使用することが可能となる。したがって、本発明のレンズは、全体が樹脂をベースとした材料で構成できるので、生産性が大きく向上するとともに、軽量化される。
- [0130] 保護膜83に使用されるコンポジット材料の基材となる樹脂は、レンズが使用される波長領域において式(9)の右辺をできるだけ一定値とするコンポジット材料の屈折率分布を実現できる材料の中から、成膜性、レンズ基材81との密着性、ならびに無機物粒子の分散性等を考慮して選定される。さらに、カバーガラス等を使用しない光学機器に本発明のレンズを使用する場合には、保護膜83の基材となる樹脂自身にある程度の強度(耐摩擦性)が要求される。
- [0131] 保護膜83中に分散される無機物粒子の種類ならびにその重量比は、レンズが使用される波長領域において式(9)の右辺ができるだけ一定値となるように決定される。レンズ基材81の屈折率分布が決定されると、式(9)を満たしうる保護膜83の屈折率及びその波長分散性(アッベ数)が算出されるので、算出された屈折率及びアッベ数を示す樹脂基材と無機物粒子の種類及びその重量比を、式(4)、式(7)、及び式(8)に示したマックスウェル-ガーネット理論を用いて推定すればよい。
- [0132] 式(9)に示すとおり、回折格子深さ $d'$ は、保護膜83とレンズ基材81との屈折率差に反比例する。つまり、回折格子深さ $d'$ を小さくするためには、保護膜83とレンズ基材81との屈折率差を大きくすればよい。しかし、保護膜83とレンズ基材81との屈折率差が極端に大きい場合、回折格子深さ $d'$ は減少するものの、レンズが使用される全波長領域において式(9)の右辺を一定値とするためには保護膜83の材料のアッベ数が10以下(負の値も含む)と非常に小さいか、または70以上と非常に大きいことが必要となり、このような材料を実現することは困難である。このため、実現可能なアッベ数の範囲の中で、レンズ基材81との屈折率差ができるだけ大きくなるように保護

膜83の組成を設計する必要がある。

- [0133] 先にも述べた通り、レンズ基材81の材料として樹脂系材料を使用する場合、金型加工の容易さ、レンズ性能面での回折格子形状の寄与、及び周辺温度に対する安定性を確保するため、回折格子深さ $d'$ を $20\ \mu\text{m}$ 以下にすることが望ましい。無機物粒子のコンポジット材料全体に対する重量比の合計が50重量%以上(体積比として約16体積%以上に相当)であり、高屈折率・低波長分散性を有する本発明のコンポジット材料を保護膜83の材料として使用することにより、低屈折率であるレンズ基材81と保護膜83との屈折率差が増大する。この結果、回折格子深さ $d'$ を小さくすることができ、レンズ基材81の成形性が向上する。
- [0134] 保護膜83の膜厚に関しては、保護膜83がレンズ基材81上に形成された回折格子82のみを欠陥なく埋め込んでいけば、レンズ特性に問題はない。この場合、保護膜83の膜厚は最も厚い部分で回折格子深さ $d'$ と一致し、最も薄い部分では0となる。実際には、形成プロセス条件に裕度を与える観点から、最も厚い部分での保護膜83の膜厚は回折格子深さ $d'$ より大きくなるのが通常である。但し、保護膜83の膜厚が増大すると、レンズのコマ収差等が増大するとともに、保護膜83の形成時における収縮の影響が増大して保護膜83の表面形状の制御が困難となり、レンズ特性が低下する。また保護膜83を本発明のコンポジット材料で形成する場合は、膜厚の増加に伴い透光性が低下する。以上の観点から、保護膜83の膜厚は、最も厚い部分で、回折格子深さ $d'$ 以上 $200\ \mu\text{m}$ 以下、特に回折格子深さ $d'$ 以上 $100\ \mu\text{m}$ 以下とすることが好ましい。
- [0135] 特に保護膜83の材料として、無機物粒子のコンポジット材料全体に対する重量比の合計が50重量%以上(体積比として約16体積%以上に相当)である本発明のコンポジット材料を使用することにより、レンズ基材81と保護膜83との屈折率差が増大し回折格子深さ $d'$ を小さくすることができることから、保護膜83の膜厚の最小値も減少できる。この結果、無機物粒子を多量に含有したコンポジット材料でしばしば問題となる透光性の低下も、本発明のレンズにおいては回避され、透明性に優れたレンズを実現することが可能となる。また、保護膜83の膜厚が小さいことから、保護膜83の形成時における収縮の影響が抑制され、結果として、保護膜83の表面の変形によるレ

レンズ性能の低下や、残留応力によるクラック発生に伴う生産歩留まりの低下を回避することが可能となる。さらには、回折格子深さ $d'$ の低減に伴い、回折格子の段差部分における斜入射光の損失が改善されるため、レンズとしての特性も向上する。

[0136] 本発明のコンポジット材料を使用した保護膜83は、上に述べた塗液を用いてレンズ基材81上に形成することができる。この場合、レンズ基材81の材料としては、一般にレンズ基材に使用される透光性の材料の中から、保護膜83との関係において1次回折効率の波長依存性を低減可能な屈折率特性を有し、かつ塗液に使用する溶媒(分散媒)に侵されることなく透光性ならびに回折格子形状を保つことのできる材料を選択する必要がある。すなわち、各種の光学ガラス、透光性セラミック、プラスチックレンズ等に使用される透光性の樹脂(例えばメタクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリスチレン、脂環式ポリオレフィン樹脂等)などの中から、屈折率、波長分散性、保護膜形成プロセスへの対応性(例えば、塗液に含まれるコンポジット材料や溶媒に対する化学的耐久性、耐熱性、耐光性、圧力に対する耐久性等)等の要件に応じて選択する。レンズ基材81として樹脂を使用する場合、これらの樹脂中に、屈折率等の光学特性や、熱膨張性等の力学特性を調整するための無機物粒子や、特定の波長領域の電磁波を吸収する染料や顔料等を、必要に応じて含有させてもよい。さらにレンズ基材81としても本発明のコンポジット材料を使用してもよい。

[0137] レンズ基材81上への保護膜83の形成プロセスとしては、金型を用いた各種成形法、ディスペンサ等の注液ノズルを用いた塗布、インクジェット法等の噴射塗布、スピニング法等の回転による塗布、スクリーン印刷やパッド印刷等のスキージングによる塗布、転写等を適用することができる。または、これらのプロセスを適宜組み合わせてもよい。

[0138] 保護膜83の表面に、さらに反射防止膜を形成してもよい。反射防止膜の材料としては、保護膜83に使用されるコンポジット材料より屈折率が低ければ特に制限はない。例えば、樹脂、樹脂と無機物粒子とからなる樹脂組成物、あるいは真空蒸着等で形成された無機薄膜等が挙げられる。反射防止膜に使用される樹脂組成物に含有される無機物粒子としては、屈折率の低いシリカ、アルミナ、酸化マグネシウム等を使用できる。反射防止膜の材料として樹脂組成物を用いることにより、反射防止膜の製造

が容易になるとともに、本発明のコンポジット材料からなるレンズ基材81及び／又は保護膜83と反射防止膜との熱膨張率差が小さくなるので、周辺温度変化に対する特性安定性が向上し、またクラックや膜の剥離が起こりにくくなる。また、保護膜83の表面にナノ構造の反射防止形状を形成してもよい。この反射防止形状は、例えば型による転写工法(ナノインプリント)で容易に形成することができる。また、保護膜83の表面に、耐摩擦性、熱膨張性等の力学特性を調整する作用を有する保護層を更に形成してもよい。

[0139] (第4の実施形態)

本発明のコンポジット材料を用いた光学部品の一実施形態について、図11を用いて説明する。図11は、本発明のコンポジット材料を使用して光導波路を形成したCCD型固体撮像素子の一例の断面図である。本実施形態では固体撮像素子としてCCD型を用いて説明するが、本発明のコンポジット材料はMOS型等他の方式の素子にも適用することができる。

[0140] 図11は、CCDのうち一画素の部分のみを示している。CCD900は、光電変換部(受光センサ)91及び電荷転送部92が表面に形成された基板93と、基板93上に形成された、絶縁層94、転送電極95、反射防止膜96、遮光膜97、層間絶縁膜98、及び光導波路99とを備える。

[0141] 基板93は、シリコン等の半導体基板である。その表面には、光電変換を行う光電変換部91が複数個形成されている。2つの電荷転送部92は、光電変換部91を挟むように配置されている。光電変換部91及び電荷転送部92は、例えば、特定の導電型の半導体基板に、不純物をドーピングすることによって形成できる。

[0142] 絶縁層94は、酸化シリコン( $\text{SiO}_2$ )からなり、熱酸化法やCVD法等で形成できる。転送電極95は、絶縁層94を挟んで電荷転送部92に対向するように配置されている。転送電極95は、例えばポリシリコンからなる。光電変換部91において光電変換されて得られた信号電荷は、電荷転送部92に読み出され、転送電極95によって転送される。

[0143] 反射防止膜96は、光導波路99から入射した光が反射されることを防止するための膜であり、光電変換部91の上方に配置される。反射防止膜96は、エッチングストップパ

層を兼ねている。反射防止膜96は、例えば酸化アルミニウムや窒化シリコンで形成できる。

- [0144] 絶縁層94の表面であって、光電変換部91の上方以外の部分には、遮光膜97が形成されている。遮光膜97は、転送電極95を覆うように形成されている。遮光膜97は、例えばアルミニウム(Al)やタングステン(W)といった金属からなる。
- [0145] 基板93の上方、具体的には、遮光膜97の上方には、層間絶縁膜98が形成されている。層間絶縁膜98は、平坦化膜としての役割を担っている。層間絶縁膜98は、例えばSiO<sub>2</sub>で形成される。層間絶縁膜98のうち、光電変換部91の上方には、層間絶縁膜98を貫通する孔98hが形成されている。
- [0146] 孔98hに、本発明のコンポジット材料からなる光導波路99が形成されている。コンポジット材料(光導波路99)の屈折率は、層間絶縁膜98よりも大きい。孔98hの内壁面には、層間絶縁膜98とコンポジット材料との密着性を向上させるための前処理が行われていてもよい。前処理としては、例えば、カップリング剤等を用いた表面処理やプラズマ処理等を用いることができる。
- [0147] 光導波路99の断面形状(光導波路を上方から見たときの形状)は、円形又は矩形などである。光導波路99のサイズ(上方から見た形状の直径又は一辺の長さ)は、例えば0.5 μm~3 μm程度である。光導波路99のアスペクト比、すなわち、長さ(基板93の表面に垂直な方向の長さ)の底面(基板93側の面)のサイズに対する比(長さ/底面サイズ)は、1~5程度である。但し、光導波路99の形状は、固体撮像素子の設計によって変わるため、上述した形状に限定されない。
- [0148] 図11に示した固体撮像素子は一例であり、本発明は他の様々な形態にも適用可能である。例えば、光導波路99の上方にオンチップレンズが形成されていてもよい。また光導波路99の形状としては、図11に示したような上面から底面に向かって断面積が徐々に小さくなるテーパ形状に限定されず、断面積が一定である柱状形状、層間絶縁膜98との界面が階段状である形状などであっても差し支えない。また、層間絶縁膜98の内部に複数の電極が形成されていてもよい。
- [0149] 光導波路99は、波長フィルタとして機能しても差し支えない。例えば、光導波路99の材料である本発明のコンポジット材料に、さらに特定範囲の波長の光を吸収する染

料や顔料を混入させ、光導波路99をカラーフィルタとして機能させてもよい。また、赤外線吸収材料(例えば銅イオン等の金属イオンの錯塩)、近赤外波長域に吸収帯を有する染料、あるいは酸化スズインジウム(ITO)や酸化スズアンチモン(ATO)等の無機物粒子を混入させて、光導波路99を赤外線遮蔽フィルタとして機能させてもよい。同様に、酸化亜鉛や酸化セリウム等の紫外線を吸収する材料を混入させることにより、光導波路99を紫外線遮蔽フィルタとして機能させてもよい。

[0150] 本発明の光導波路99は、先に述べたように、例えば塗液を塗布した後、溶媒除去及び／又は硬化を行うことにより形成することができる。アスペクト比の高い孔98hやその内壁面に階段状等の複雑な形状が形成された孔98hに光導波路99を形成する場合は、コンポジット材料を形成するための物質を含む混合物を減圧下にて孔98hに配置した後、圧力を増大させることによって該物質を孔98h内へ充填させる方法を用いてもよい。また光導波路99の用途に応じて、コンポジット材料により形成された膜を平坦化する工程を実施してもよい。平坦化の方法としては、スピコーティングの回転数を高める方法、CMP(Chemical Mechanical Polishing)等の研削、プラズマやエッチング液によるエッチング、余分なコンポジット材料のスキージングによる除去等があげられる。

[0151] 本発明のコンポジット材料を用いて、光通信用デバイスや固体撮像デバイス等に使用される光導波路を形成することができる。デバイスの微細化の進展に伴い、光導波路を形成する孔のアスペクト比が増大し、この結果孔に埋め込まれる材料のカバレッジが悪化し光導波路内部にボイドを生じる事象が発生している。このような問題は特に、窒化シリコン膜やDLC膜等の真空成膜法にて形成される光導波路で顕著である。一方、ポリイミド樹脂等の塗布により形成される光導波路は、カバレッジ性は良好であるが、周辺材料との屈折率差が小さく、集光効率が低いという課題があった。

[0152] 本発明のコンポジット材料は、酸化ジルコニウムを含む無機物粒子を分散させていることにより高屈折率を有しているため、集光効率の高い光導波路の形成が可能である。この結果、本実施形態に示すように、本発明の光導波路99を固体撮像デバイスに適用することにより、画素を微細化した際の感度低下を抑制することが可能となる。一方、本発明の光導波路を光通信用デバイスに適用した場合には、光回路の曲

げ半径を小さくすることができ、複雑な回路をより小さな面積で形成することが可能となる。また、本発明の光導波路は、基材が樹脂であるためカバレッジ性が良好で、かつ塗布法により形成できることから、真空成膜法により形成される光導波路と比較して、短時間かつ低エネルギーで光導波路を形成することができる。さらに、本発明のコンポジット材料は、樹脂のみの場合と比較して熱膨張係数が小さいため、光導波路の温度変化による剥離を抑制することができる。

### 実施例

[0153] 以下に、本発明のコンポジット材料、ならびにこれを使用して形成した光学部品の具体例について説明する。

[0154] (実施例1)

酸化ジルコニウム粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、エポキシ系のオリゴマー(旭電化製オプトマーKRX、d線屈折率1.62、アッペ数24、硬化後の密度1.2)の30重量%メチルイソブチルケトン溶液に、酸化ジルコニウム(一次粒径15nm、光散乱法による実効粒径30nm)の30重量%メチルエチルケトン分散液を、固形分中において酸化ジルコニウムが68重量%(30体積%に相当)となるように添加し、自転公転方式ミキサーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を、スピコートによりシリコン基板上に500nmの厚さに塗布し、紫外線照射によりオリゴマーをエポキシ樹脂(表3においては「樹脂A」と示す)とすることにより、基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0155] (実施例2)

酸化ジルコニウム粒子及びシリカ粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、実施例1に示したエポキシ系オリゴマーの25重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液に、実施例1に示した酸化ジルコニウムの30重量%メチルエチルケトン分散液、及びシリカ(一次粒径16nm、光散乱法による実効粒径30nm)の25重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を、固形分中において酸化ジルコニウムが57重量%(22.5体積%に相当)、シリカが7重量%(7.5体積%に相当)となるように添加し、自転公転方式ミキサーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を使用して、実施例1と同様の方法により、シリ

コン基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0156] (実施例3)

酸化ジルコニウム粒子及びアルミナ粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、実施例1に示したエポキシ系オリゴマーの15重量%メチルイソブチルケトン溶液に、実施例1に示した酸化ジルコニウムの30重量%メチルエチルケトン分散液、及びアルミナ(一次粒径30nm、光散乱法による実効粒径50nm)の15重量%メチルイソブチルケトン分散液を、固形分中において酸化ジルコニウムが49重量%(20体積%に相当)、アルミナが16重量%(10体積%に相当)となるように添加し、自転公転方式ミキサーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を使用して、実施例1と同様の方法により、シリコン基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0157] (比較例1)

アルミナ粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、実施例1に示したエポキシ系オリゴマーの15重量%メチルイソブチルケトン溶液に、実施例3に示したアルミナの15重量%メチルイソブチルケトン分散液を、固形分中においてアルミナが58重量%(30体積%に相当)となるように添加し、自転公転方式ミキサーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を使用して、実施例1と同様の方法により、シリコン基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0158] (比較例2)

酸化チタン粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、実施例1に示したエポキシ系オリゴマーの30重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液に、酸化チタン(一次粒径15nm、光散乱法による実効粒径50nm)の30重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を、固形分中において酸化チタンが60重量%(30体積%に相当)となるように添加し、自転公転方式ミキサーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を使用して、実施例1と同様の方法により、シリコン基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0159] 実施例1～3及び比較例1～2により得られた被膜の屈折率をエリプソメータ(J. A. Woollam社製分光エリプソメータ)により測定した。結果を表3に示す。



[0160] [表3]

	樹脂	無機物粒子 1		無機物粒子 2		d 線	
		種類	体積比 (体積%)	種類	体積比 (体積%)	屈折率	アッペ数
実施例 1	樹脂 A	ZrO <sub>2</sub>	30	—	—	1.70	26
実施例 2	樹脂 A	ZrO <sub>2</sub>	22.5	SiO <sub>2</sub>	7.5	1.68	28
実施例 3	樹脂 A	ZrO <sub>2</sub>	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1.69	29
比較例 1	樹脂 A	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	—	—	1.63	32
比較例 2	樹脂 A	TiO <sub>2</sub>	30	—	—	1.81	16

[0161] 比較例1のアルミナを分散させたコンポジット材料のd線屈折率は1.63であり、アルミナによる屈折率向上効果は大きくなく、第1の無機物粒子としてアルミナを使用しても式(2)を満たすことはできない。また、比較例2の酸化チタンを分散させたコンポジット材料のd線屈折率は1.81と向上しているが、アッペ数は16であり、樹脂Aのアッペ数と比較して大きく低下している。

[0162] 一方、実施例1～3の酸化ジルコニウムを含むコンポジット材料は、d線屈折率が1.68～1.70、アッペ数が26～29であり、いずれも式(2)を満たし、高屈折率かつ低波長分散性の材料である。

[0163] 実施例1～3の酸化ジルコニウムを含むコンポジット材料を走査型電子顕微鏡により観察したところ、コンポジット材料中における酸化ジルコニウム粒子の実効粒径は約30nmであった。また、いずれのコンポジット材料においても、波長400～700nmにおける光線透過率は90%を超え良好であった。

[0164] (実施例4)

酸化ジルコニウム粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、アクリル系のオリゴマー(日本合成化学製UV-7000B、d線屈折率1.51、アッペ数51、硬化後の密度1.2)の30重量%メチルイソブチルケトン溶液に、実施例1に示した酸化ジルコニウムの30重量%メチルエチルケトン分散液を、固形分中において酸化ジルコニウムが68重量%(30体積%に相当)となるように添加し、自転公転

方式ミキサーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を、スピンコートによりそれぞれシリコン基板上に500nmの厚さに塗布し、紫外線照射によりオリゴマーをアクリル樹脂(表4においては「樹脂B」と示す)とすることにより、基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0165] (実施例5)

酸化ジルコニウム粒子及びシリカ粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、実施例4に示したアクリル系オリゴマーの25重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液に、実施例1に示した酸化ジルコニウムの30重量%メチルエチルケトン分散液、及び実施例2に示したシリカの25重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を、固形分中において酸化ジルコニウムが57重量%(22.5体積%に相当)、シリカが7重量%(7.5体積%に相当)となるように添加し、自転公転方式ミキサーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を使用して、実施例4と同様の方法により、シリコン基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0166] (実施例6)

酸化ジルコニウム粒子及びアルミナ粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、実施例4に示したアクリル系オリゴマーの15重量%メチルイソブチルケトン溶液に、実施例1に示した酸化ジルコニウムの30重量%メチルエチルケトン分散液、及び実施例3に示したアルミナの15重量%メチルイソブチルケトン分散液を、固形分中において酸化ジルコニウムが49重量%(20体積%に相当)、アルミナが16重量%(10体積%に相当)となるように添加し、自転公転方式ミキサーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を使用して、実施例4と同様の方法により、シリコン基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0167] (比較例3)

アルミナ粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、実施例4に示したアクリル系オリゴマーの15重量%メチルイソブチルケトン溶液に、実施例3に示したアルミナの15重量%メチルイソブチルケトン分散液を、固形分中においてアルミナが58重量%(30体積%に相当)となるように添加し、自転公転方式ミキ

サーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を使用して、実施例4と同様の方法により、シリコン基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0168] (比較例4)

酸化チタン粒子を分散させたコンポジット材料を、次の方法により調製した。まず、実施例4に示したアクリル系オリゴマーの30重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル溶液に、比較例2に示した酸化チタンの30重量%プロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を、固形分中において酸化チタンが60重量%(30体積%に相当)となるように添加し、自転公転方式ミキサーにより攪拌して均一なコンポジット材料塗液を得た。この塗液を使用して、実施例4と同様の方法により、シリコン基板上にコンポジット材料からなる被膜を形成した。

[0169] 実施例4~6及び比較例3~4により得られた被膜の屈折率をエリプソメータ(J. A. Woollam社製分光エリプソメータ)により測定した。結果を表4に示す。

[0170] [表4]

	樹脂	無機物粒子 1		無機物粒子 2		d線 屈折率	アッベ数
		種類	体積比 (体積%)	種類	体積比 (体積%)		
実施例 4	樹脂 B	ZrO <sub>2</sub>	30	—	—	1.67	43
実施例 5	樹脂 B	ZrO <sub>2</sub>	22.5	SiO <sub>2</sub>	7.5	1.62	46
実施例 6	樹脂 B	ZrO <sub>2</sub>	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1.64	48
比較例 3	樹脂 B	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30	—	—	1.56	53
比較例 4	樹脂 B	TiO <sub>2</sub>	30	—	—	1.72	19

[0171] 比較例3のアルミナを分散させたコンポジット材料は式(2)を満たしているが、d線屈折率が1.56と低く、アルミナによる屈折率向上効果は十分ではない。また、比較例4の酸化チタンを分散させたコンポジット材料のd線屈折率は1.72と向上しているが、アッベ数は19であり、樹脂Bのアッベ数と比較して大きく低下している。

[0172] 一方、実施例4~6の酸化ジルコニウムを含むコンポジット材料は、d線屈折率が1.

62～1.67、アッベ数が43～48であり、いずれも式(2)を満たし、高屈折率かつ低波長分散性の材料である。

[0173] 実施例4～6の酸化ジルコニウムを含むコンポジット材料を走査型電子顕微鏡により観察したところ、コンポジット材料中における酸化ジルコニウム粒子の実効粒径は約30nmであった。また、いずれのコンポジット材料においても、波長400～700nmにおける光線透過率は90%を超え良好であった。

[0174] (実施例7)

本発明のコンポジット材料を使用したレンズを、次の方法により作成した。まずコンポジット材料を次のように調製した。脂環式炭化水素基含有アクリル系オリゴマー(d線屈折率1.53、アッベ数52、硬化後の密度1.1)に酸化ジルコニウム(一次粒径3～10nm、光散乱法による実効粒径20nm、シラン系表面処理剤を30重量%含有)のプロピレングリコールモノメチルエーテル分散液を、固形分中において酸化ジルコニウムが56重量%(20体積%に相当)となるように分散、混合した。次に、ポリカーボネート樹脂(d線屈折率1.585、アッベ数27.9)を用い、両面に深さ15.50 $\mu$ mの輪帯状回折格子82a、82bを付加したレンズ基材81を成型した。この回折格子82a、82bを覆うように、前記コンポジット材料をディスペンサにより滴下し、乾燥させ、紫外線硬化させて、最大膜厚30 $\mu$ mの保護膜83a、83bをレンズ基材81の両面に形成した。このコンポジット材料のd線屈折率は1.623、アッベ数は43であった。また、透過型電子顕微鏡により観察したところ、コンポジット材料中における酸化ジルコニウム粒子の実効粒径は約6nmであり、波長400～700nmにおける光線透過率は90%を超え良好であった。

[0175] このレンズの一次回折効率の波長依存性を図12に示す。これは片面での特性である。可視光域である、波長400～700nmの全域に渡って95%以上の回折効率を得られている。

[0176] (実施例8)

本発明のコンポジット材料を使用したレンズを、次の方法により作成した。まずコンポジット材料を次のように調製した。シロキサン基含有エポキシ系オリゴマー(d線屈折率1.50、アッベ数55、硬化後の密度1.18)に、実施例7に示した酸化ジルコニウ

ムを、固形分中において酸化ジルコニウムが57重量% (21体積%に相当)となるように分散、混合した。次に、ポリカーボネート樹脂を用い、両面に深さ15.50  $\mu\text{m}$ の輪帯状回折格子を付加した実施例7と同じレンズ基材81を成型した。この回折格子形状82a、82bを覆うように、前記コンポジット材料をディスペンサにより滴下し、乾燥させ、紫外線硬化させて、最大膜厚30  $\mu\text{m}$ の保護膜83a、83bをレンズ基材81の両面に形成した。このコンポジット材料のd線屈折率は1.623、アッペ数は40であった。また、透過型電子顕微鏡により観察したところ、コンポジット材料中における酸化ジルコニウム粒子の実効粒径は約6nmであり、波長400~700nmにおける光線透過率は90%を超え良好であった。

[0177] このレンズの一次回折効率の波長依存性を図13に示す。これは片面での特性である。可視光域である、波長400~700nmの全域に渡って95%以上の回折効率が得られている。

[0178] (実施例9)

本発明のコンポジット材料を使用したレンズを、次の方法により作成した。まずコンポジット材料を次のように調製した。実施例7に示した脂環式炭化水素基含有アクリル系オリゴマーに、実施例7に示した酸化ジルコニウム及び実施例3に示したアルミナを、固形分中において酸化ジルコニウムが51重量% (20体積%に相当)、アルミナが16重量% (10体積%に相当)となるように分散、混合した。次に、ポリカーボネート樹脂 (d線屈折率1.585、アッペ数27.9)を用い、両面に深さ10.70  $\mu\text{m}$ の輪帯状回折格子82a、82bを付加したレンズ基材81を成型した。この回折格子82a、82bを覆うように、前記コンポジット材料をディスペンサにより滴下し、乾燥させ、紫外線硬化させて、最大膜厚20  $\mu\text{m}$ の保護膜83a、83bをレンズ基材81の両面に形成した。このコンポジット材料のd線屈折率は1.64、アッペ数は45であった。また、透過型電子顕微鏡により観察したところ、コンポジット材料中における酸化ジルコニウム粒子の実効粒径は約6nm、アルミナの実効粒径は50nmであり、波長400~700nmにおける光線透過率は85%を超え良好であった。

[0179] このレンズの一次回折効率の波長依存性を図14に示す。これは片面での特性である。可視光域である、波長400~700nmの全域に渡って90%以上の回折効率が

得られている。

[0180] (実施例10)

本発明のコンポジット材料を使用したレンズを、次の方法により作成した。ポリカーボネート樹脂に酸化亜鉛粒子(一次粒径20nm)を65重量%(30体積%に相当)混合した材料(d線屈折率1.68、アッペ数19)を用い、両面に深さ5.20 $\mu$ mの輪帯状回折格子82a、82bを付加したレンズ基材81を成型した。この回折格子82a、82bを覆うように、シクロオレフィン系樹脂に酸化ジルコニウムを85重量%(50体積%に相当)で分散、混合したコンポジット材料をスピコートにより塗布し、自然硬化させて、保護膜83a、83bをレンズ基材81の両面に形成した。このコンポジット材料のd線屈折率は1.80、アッペ数は42であった。

[0181] このレンズの一次回折効率の波長依存性を図15に示す。これは片面での特性である。可視光域である、波長400~700nmの全域に渡って95%以上の回折効率を得られている。

[0182] 上記実施例10において、レンズ基材81の材料と保護膜83a、83bの材料とを入れ替えた。即ち、シクロオレフィン系樹脂に酸化ジルコニウムを85重量%で分散、混合したコンポジット材料を用い、両面に深さ5.20 $\mu$ mの輪帯状回折格子82a、82bを付加したレンズ基材81を成型し、この回折格子82a、82bを覆うように、ポリカーボネート樹脂に酸化亜鉛を65重量%混合した材料で保護膜83a、83bをレンズ基材81の両面に形成した。得られたレンズも図15と同じ特性が得られた。

[0183] (実施例11)

本発明のコンポジット材料を使用したレンズを、次の方法により作成した。光学ガラスSF14(d線屈折率1.76、アッペ数27)を用い、両面に深さ18.9 $\mu$ mの輪帯状回折格子82a、82bを付加したレンズ基材81を成型した。この回折格子82a、82bを覆うように、シクロオレフィン系樹脂に酸化ジルコニウムを85重量%(50体積%に相当)で分散、混合したコンポジット材料をスピコートにより塗布し、自然硬化させて、保護膜83a、83bをレンズ基材81の両面に形成した。このコンポジット材料のd線屈折率は1.80、アッペ数は42であった。

[0184] 実施例11のレンズの一次回折効率を評価したところ、可視光域である波長400~

700nmの全域に渡って85%以上の回折効率が得られた。

[0185] (実施例12)

本発明のコンポジット材料を使用した光導波路を形成したCCD型固体撮像素子900を、次の方法により作成した。

[0186] まず、p型シリコン基板93にリン(n型不純物)をイオン注入することによってフォトダイオード(光電変換部)91を形成した。そして、この基板の上に、熱酸化によって膜厚20nmのシリコン酸化膜(絶縁膜)94を成長させた。その絶縁膜94上に、熱CVD法によって、酸化アルミニウム膜(膜厚は60nm)を形成した。酸化アルミニウム膜は、出発原料としてアルミニウムアセチルアセトナートを用いて、Ar/O<sub>2</sub>混合雰囲気中において450°Cで成膜した。その後、レジストパターンの形成と酸化アルミニウム膜のエッチングとをすることによって、光電変換部91の上方に、酸化アルミニウムからなる反射防止膜96を形成した。

[0187] 次に、減圧CVD法によって膜厚300nmのポリシリコン膜を成長させた。このポリシリコン膜の一部を、ドライエッチングによって選択的にエッチングすることにより、電荷転送電極95を形成した。さらに、熱酸化によって、電荷転送電極95上にシリコン酸化膜を形成し、電荷転送電極95の周囲を絶縁膜94で覆った。

[0188] 次に、遮光膜となるタングステン膜を全面に形成した。このタングステン膜に対して、レジストパターンの形成と異方性ドライエッチングとを行うことによって、電荷転送電極95の周辺を覆う遮光膜97を形成した。

[0189] 次に、CVD法によって平坦化膜を兼ねる層間絶縁膜98を形成した。層間絶縁膜98は、屈折率1.45の酸化シリコンで形成した。そして、この層間絶縁膜98上にレジストパターンを形成し、CF<sub>4</sub>による異方性ドライエッチングを行い、光電変換部の上方に孔98hを(幅1μm×深さ2μm)を形成した。このとき、酸化アルミニウム層である反射防止膜96は、エッチングストップ層として機能する。このようにして、光導波路形成前の基板を作製した。以下、この基板を「基板A」という。

[0190] 次に、基板Aの層間絶縁膜98の孔98hに、コンポジット材料からなる光導波路99を形成した。コンポジット材料を構成する樹脂にはd線屈折率が1.50、アッペ数が51のアクリル樹脂(密度1.2)を用い、無機物粒子には酸化ジルコニウム(一次粒径1

5nm、光散乱法による実効粒径30nm)、ならびにアルミナ(一次粒径30nm、光散乱法による実効粒径50nm)を用いた。コンポジット材料全体に対する酸化ジルコニウム粒子の割合は77重量%(45体積%に相当)、アルミナの割合は6重量%(5体積%に相当)であった。コンポジット材料のd線屈折率は1.76、アッベ数は41であった。

[0191] 以下に、光導波路99の形成方法を説明する。まず、減圧容器内の固定ステージに10Paの圧力で基板Aを固定し、容器の内部の圧力を100Paとした。そして、真空注液ノズルによって塗液を基板Aの上に塗布し、基板Aを100rpmで10秒間回転させてスピコーティングを行った。塗液は、アクリル系のオリゴマー(日本合成化学製UV-7000B)のメチルイソブチルケトン溶液に、所定の量の酸化ジルコニウム粒子のメチルイソブチルケトン分散液ならびにアルミナ粒子のメチルイソブチルケトン分散液を混合し、自転公転式ミキサーにより攪拌させることによって調製した。

[0192] 塗液の塗布後、容器内の減圧を解除し、塗液を孔部98hに十分に埋め込ませた。その後、基板Aを2000rpmで20秒間回転させて平坦化を行った。最後に、紫外線照射を行ってアクリル系のオリゴマーをアクリル樹脂とした。このようにして、コンポジット材料からなる光導波路99を形成し、実施例12の撮像素子900を得た。

[0193] 一方、比較例5として、層間絶縁膜98に孔部98h及び光導波路99を形成しない以外は実施例12と同様にして固体撮像素子を形成した。

[0194] このようにして得られた実施例12及び比較例5の撮像素子の感度特性を評価した。その結果、実施例12の撮像素子は、比較例5の撮像素子に比べて、素子全体における画像の明るさが約1.8倍であり、感度が高かった。これは、実施例12の撮像素子の集光効率が高いためである。

[0195] また、実施例12の撮像素子と比較例5の撮像素子とについて、入射光の入射角度(撮像素子の受光面の法線に対する角度)と、入射光が光電変換部91に入射する効率との関係について測定した。実施例12の撮像素子の場合、垂直(入射角が $0^{\circ}$ )に入射した光の効率を100とした時、入射角が $20^{\circ}$ の入射光では約70、入射角が $30^{\circ}$ の入射光では約50であった。これに対して、比較例5の撮像素子の場合、垂直(入射角が $0^{\circ}$ )に入射した光の効率を100とした時、入射角が $20^{\circ}$ の入射光では約



40、入射角が $30^{\circ}$ の入射光では約20であった。比較例5の素子では、入射角が大きくなると集光効率が大きく低下した。このように、本発明のコンポジット材料を用いて光導波路99を形成することによって斜めに入射する光の検知効率が大きく向上することが確認された。

[0196] 以上に説明した実施の形態は、いずれもあくまでも本発明の技術的内容を明らかにする意図のものであって、本発明はこのような具体例にのみ限定して解釈されるものではなく、その発明の精神と請求の範囲に記載する範囲内でいろいろと変更して実施することができ、本発明を広義に解釈すべきである。

#### 産業上の利用可能性

[0197] 本発明のコンポジット材料は、屈折率と波長分散性とのバランスに優れていることから、波長特性が良好でかつ小型の光学部品に利用することができる。例えばレンズ、回折光学素子(回折格子を形成したレンズ、空間ローパスフィルタ、偏光ホログラム等)、光導波路を有する固体撮像素子、光ファイバー、光ディスク基板、光フィルタ、光学用接着剤等、及びこれらを応用した光学機器やシステムに利用可能である。

## 請求の範囲

- [1] 樹脂と、前記樹脂中に分散され、酸化ジルコニウムを少なくとも含む第1の無機物粒子とを有し、d線における屈折率 $n_{\text{COMd}}$ が1.60以上、アッベ数 $\nu_{\text{COM}}$ が20以上であり、かつ、

$$n_{\text{COMd}} \geq 1.8 - 0.005 \nu_{\text{COM}} \quad \dots (2)$$

の関係が成立することを特徴とするコンポジット材料。

- [2] 縦軸をd線における屈折率、横軸をアッベ数とする二次元座標系において、前記樹脂のd線における屈折率を $n_m$ 、アッベ数を $\nu_m$ としたとき、点 $(n_m, \nu_m)$ が(1.4, 75)、(1.55, 60)、(1.6, 35)、(1.45, 35)で囲まれた領域内に存在し、点 $(n_{\text{COMd}}, \nu_{\text{COM}})$ が(1.6, 40)、(1.6, 53)、(1.81, 43)、(1.84, 35)、(1.625, 35)で囲まれた領域内に存在する請求項1に記載のコンポジット材料。

- [3] 前記樹脂は、メタクリル基、アクリル基、及びエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上を有するエネルギー線硬化性樹脂である請求項2に記載のコンポジット材料。

- [4] 前記樹脂は、脂環式炭化水素基、シロキサン構造、及びフッ素原子よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上を有する請求項2に記載のコンポジット材料。

- [5] 前記樹脂中に分散され、アッベ数 $\nu_p$ が50以上である第2の無機物粒子をさらに有する請求項1に記載のコンポジット材料。

- [6] 前記第2の無機物粒子は、シリカ又はアルミナである請求項5に記載のコンポジット材料。

- [7] 縦軸をd線における屈折率、横軸をアッベ数とする二次元座標系において、前記樹脂のd線における屈折率を $n_m$ 、アッベ数を $\nu_m$ としたとき、点 $(n_m, \nu_m)$ が(1.4, 75)、(1.55, 60)、(1.6, 35)、(1.45, 35)で囲まれた領域内に存在し、点 $(n_{\text{COMd}}, \nu_{\text{COM}})$ が(1.6, 40)、(1.6, 53)、(1.73, 52)、(1.81, 43)、(1.84, 35)、(1.625, 35)で囲まれた領域内に存在する請求項5に記載のコンポジット材料。

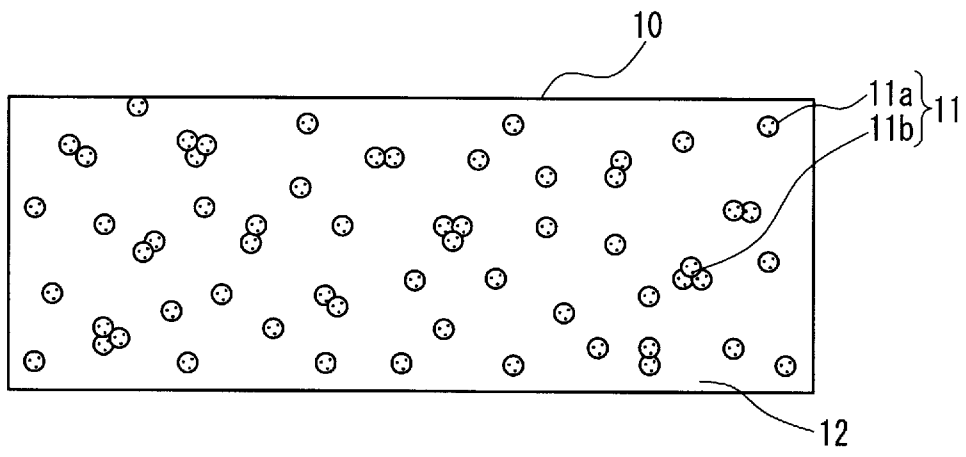
- [8] 前記樹脂は、メタクリル基、アクリル基、及びエポキシ基よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上を有するエネルギー線硬化性樹脂である請求項7に記載のコンポジット材料。

- [9] 前記樹脂は、脂環式炭化水素基、シロキサン構造、及びフッ素原子よりなる群から選ばれた少なくとも1種類以上を有する請求項7に記載のコンポジット材料。
- [10] 前記第1の無機物粒子の前記コンポジット材料全体に対する重量比が5重量%以上85重量%以下である請求項1に記載のコンポジット材料。
- [11] 前記第1の無機物粒子の前記コンポジット材料全体に対する重量比が50重量%以上85重量%以下である請求項1に記載のコンポジット材料。
- [12] 前記第1の無機物粒子及び前記第2の無機物粒子の前記コンポジット材料全体に対する重量比の合計が5重量%以上85重量%以下である請求項5に記載のコンポジット材料。
- [13] 前記第1の無機物粒子及び前記第2の無機物粒子の前記コンポジット材料全体に対する重量比の合計が50重量%以上85重量%以下である請求項5に記載のコンポジット材料。
- [14] 前記第1の無機物粒子の実効粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にある請求項1に記載のコンポジット材料。
- [15] 前記第1の無機物粒子及び前記第2の無機物粒子の実効粒径が1nm以上100nm以下の範囲内にある請求項5に記載のコンポジット材料。
- [16] 請求項1に記載のコンポジット材料を含む光学部品。
- [17] 請求項1に記載のコンポジット材料を含むレンズ。
- [18] 第1の材料からなり表面に回折格子形状が形成された基材と、第2の材料からなり前記回折格子形状を覆う保護膜とを有する回折光学素子であって、前記第1の材料及び前記第2の材料はいずれも樹脂を含み、前記第1の材料及び前記第2の材料の少なくとも一方が請求項1に記載のコンポジット材料である回折光学素子。
- [19] 第1の材料からなり表面に回折格子形状が形成された基材と、第2の材料からなり前記回折格子形状を覆う保護膜とを有する回折光学素子であって、前記第1の材料は樹脂を含み、前記第2の材料は請求項1に記載のコンポジット材料である回折光学素子。
- [20] 第1の材料からなり表面に回折格子形状が形成された基材と、第2の材料からなり前記回折格子形状を覆う保護膜とを有する回折光学素子であって、前記第1の材料

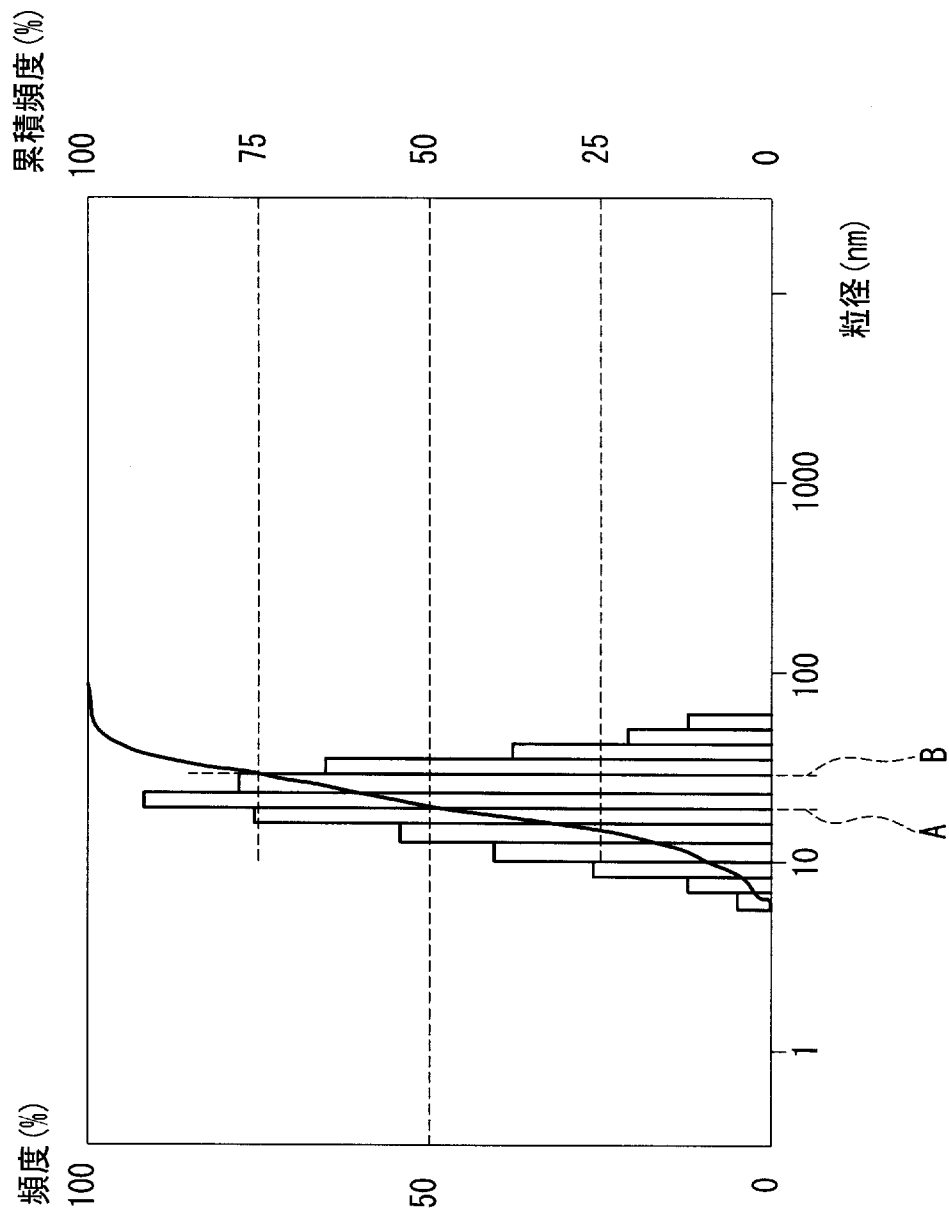
は樹脂を含み、前記第2の材料は請求項5に記載のコンポジット材料である回折光学素子。

- [21] 前記第1の無機物粒子の前記コンポジット材料全体に対する重量比が50重量%以上85重量%以下である請求項19に記載の回折光学素子。
- [22] 前記第1の無機物粒子及び前記第2の無機物粒子の前記コンポジット材料全体に対する重量比の合計が50重量%以上85重量%以下である請求項20に記載の回折光学素子。
- [23] 光電変換部と、前記光電変換部上に配置された光導波路とを有する固体撮像素子であって、前記光導波路は請求項1に記載のコンポジット材料からなる固体撮像素子。

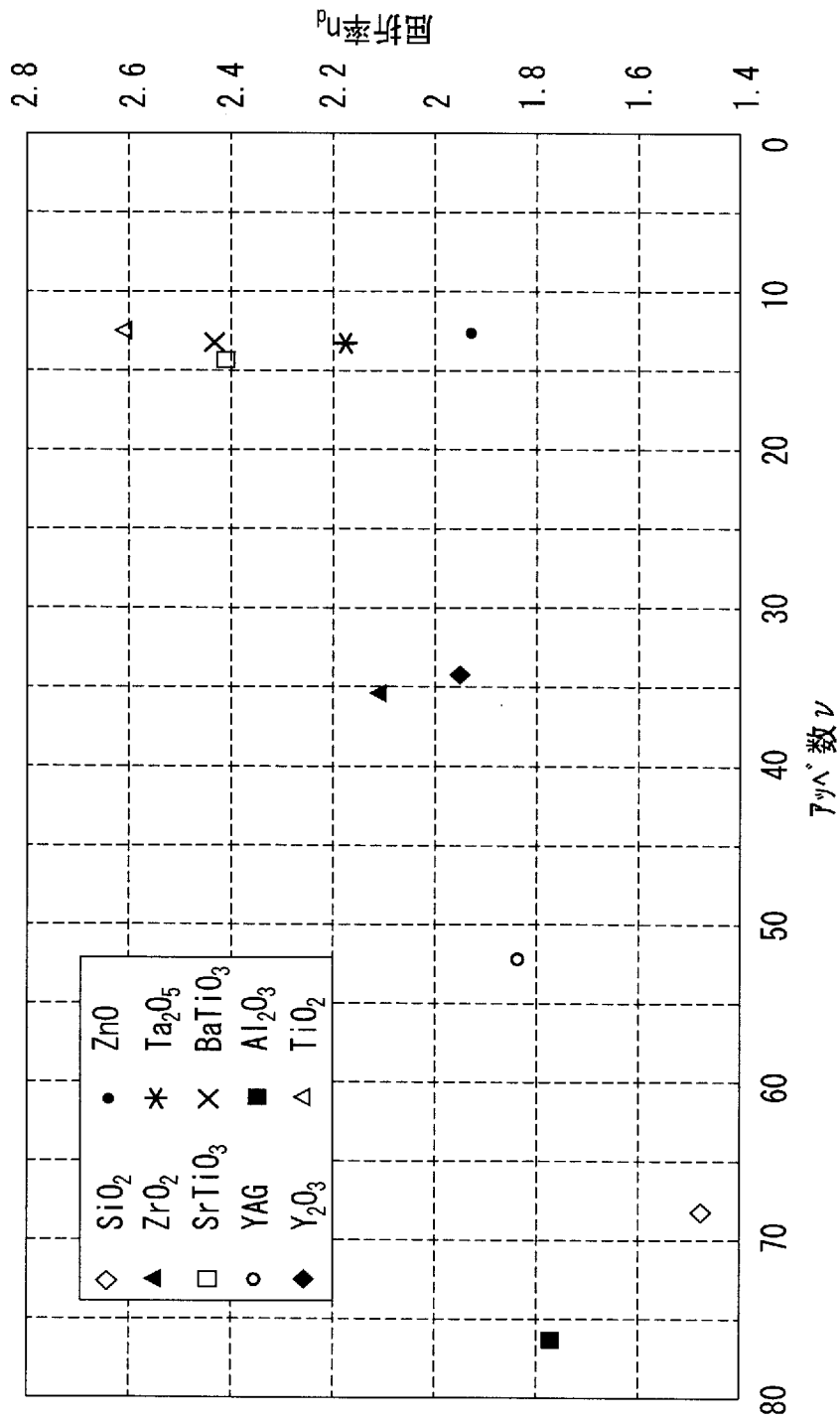
[図1]



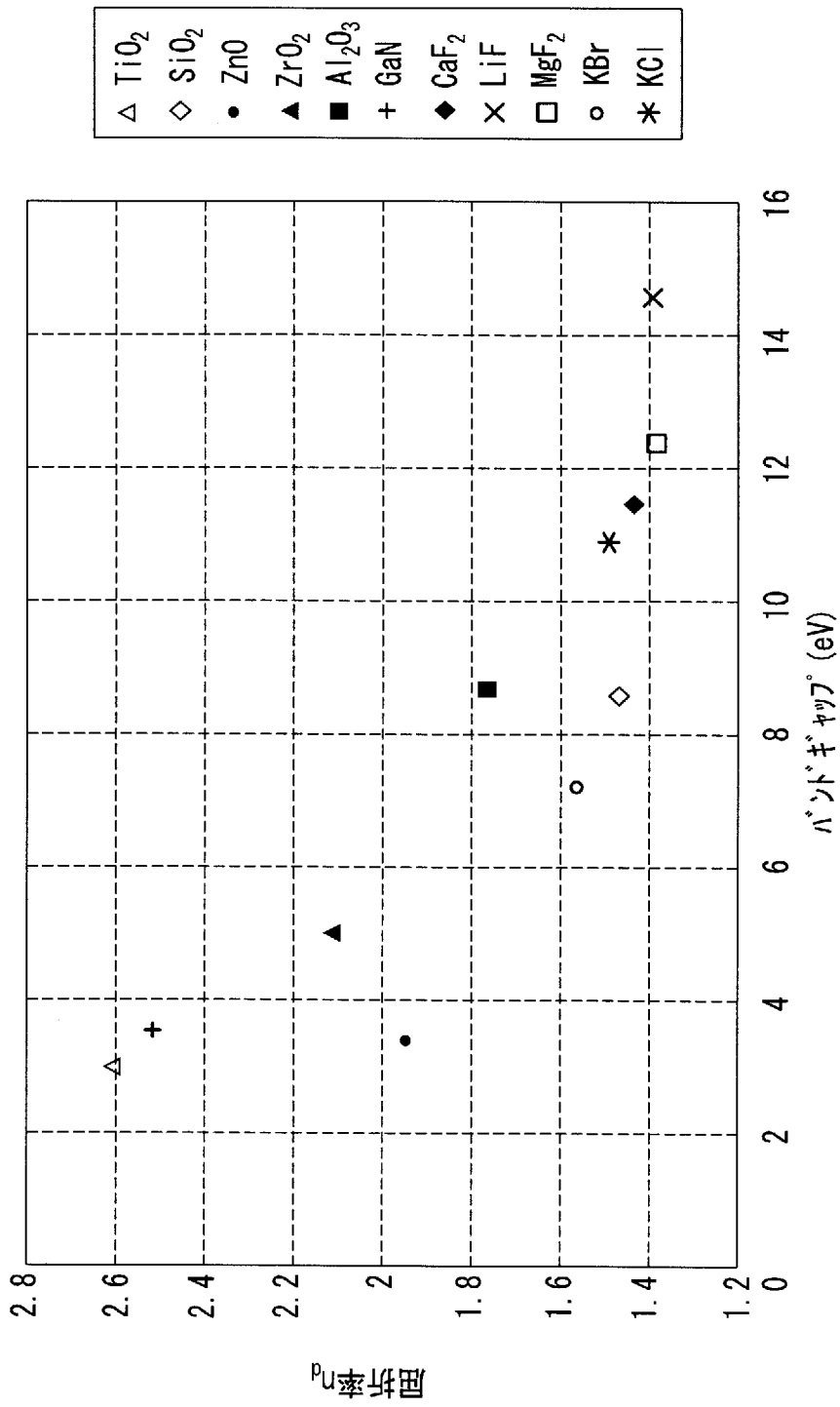
[図2]



[図3]

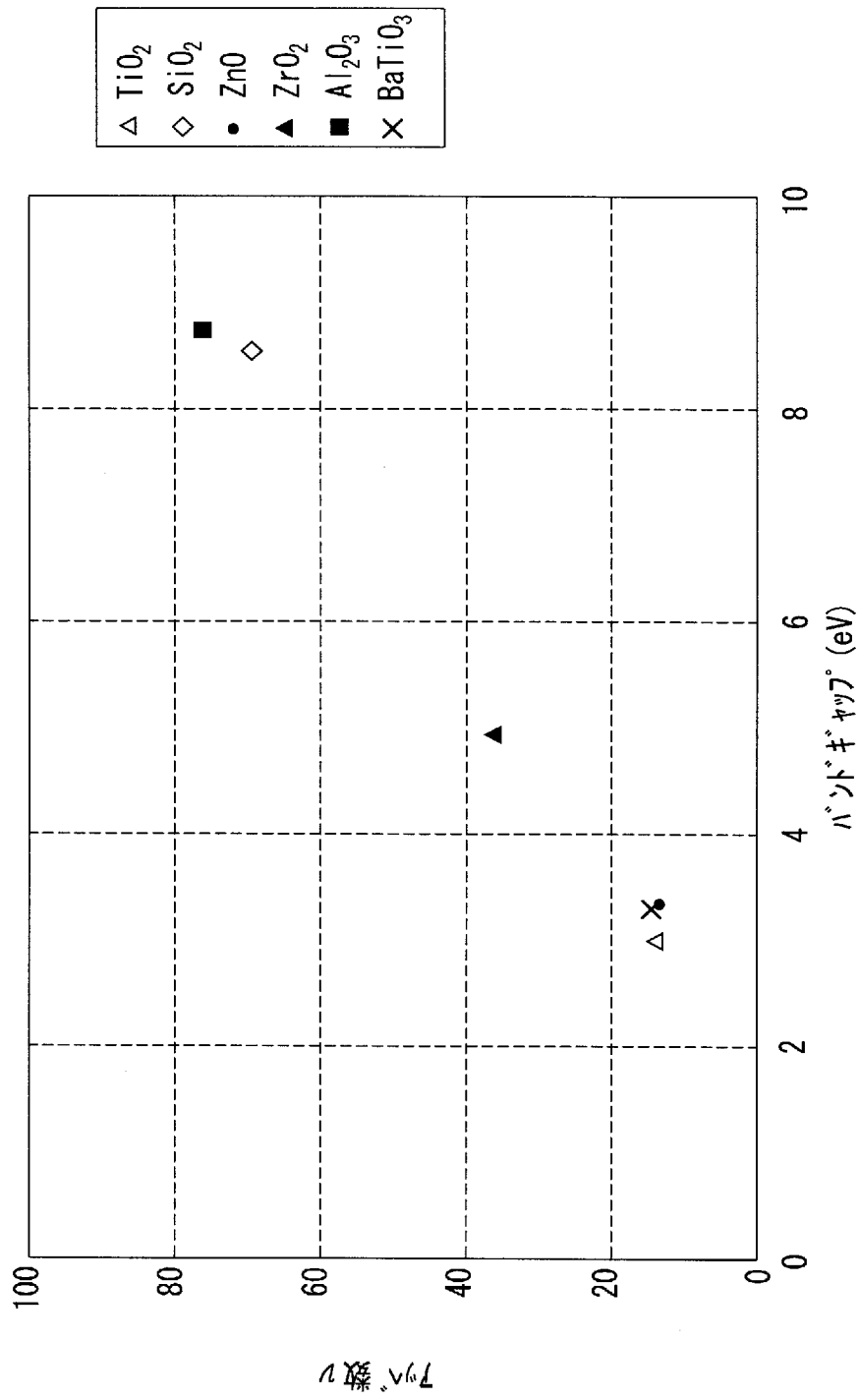


[図4]

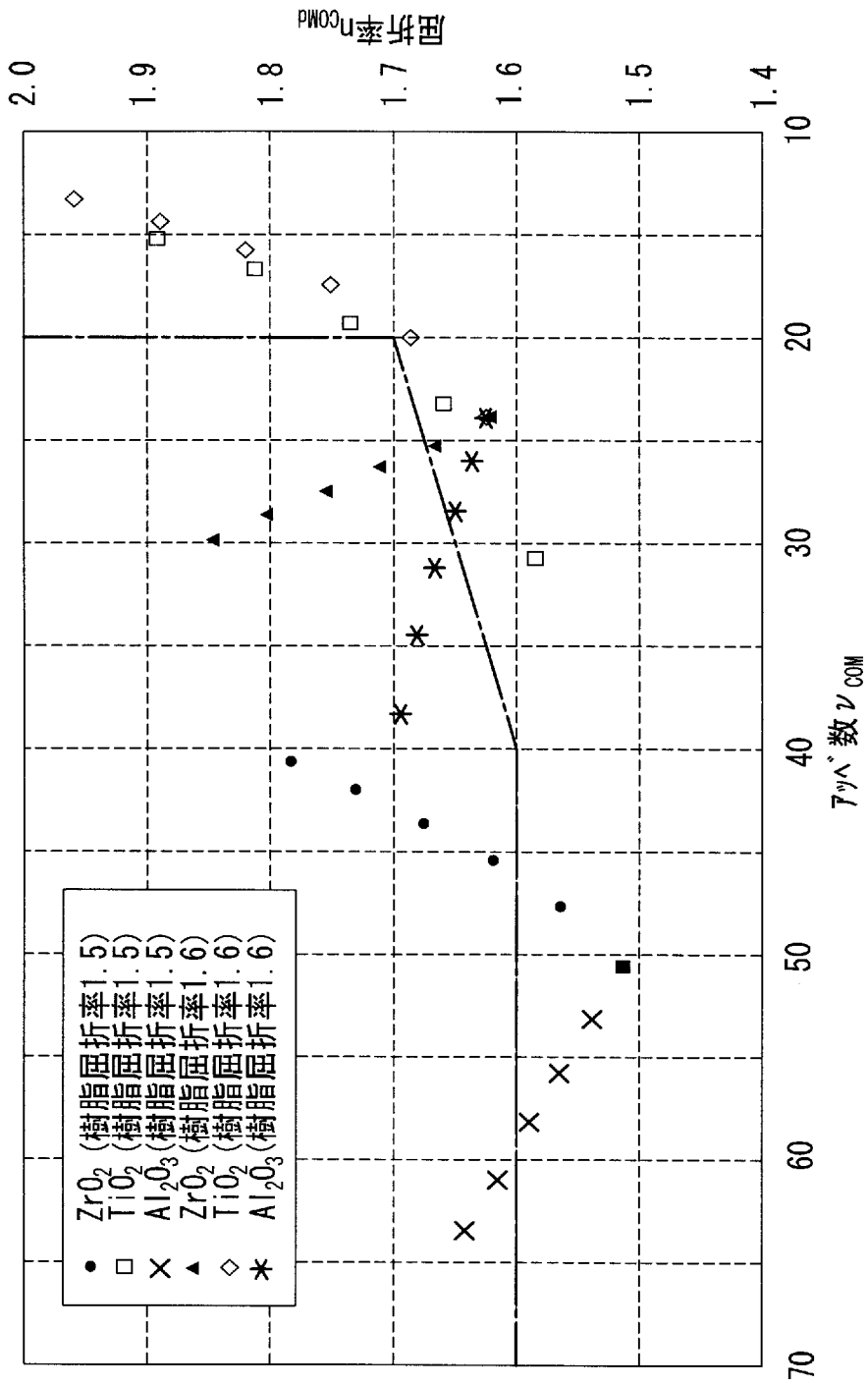




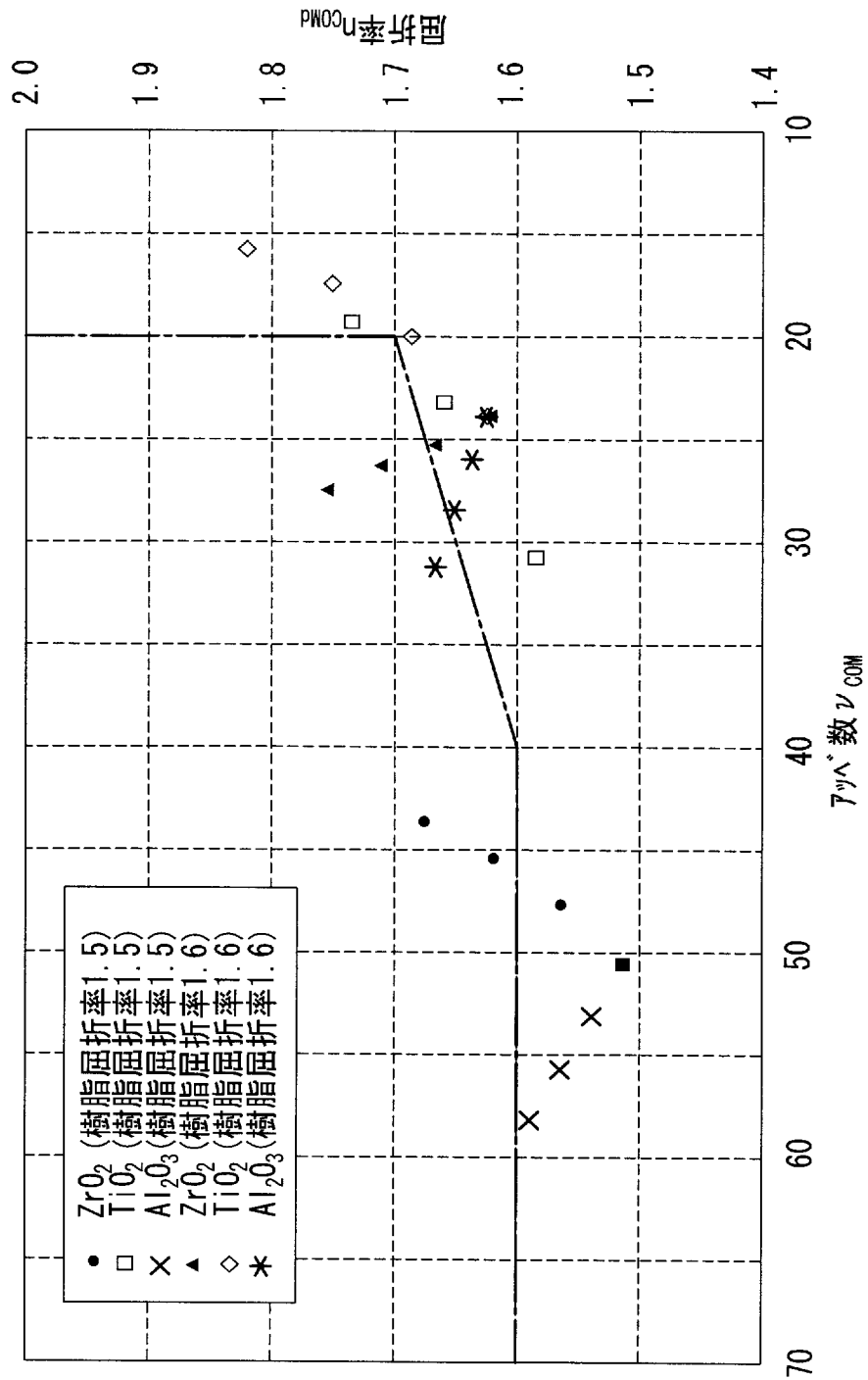
[図5]



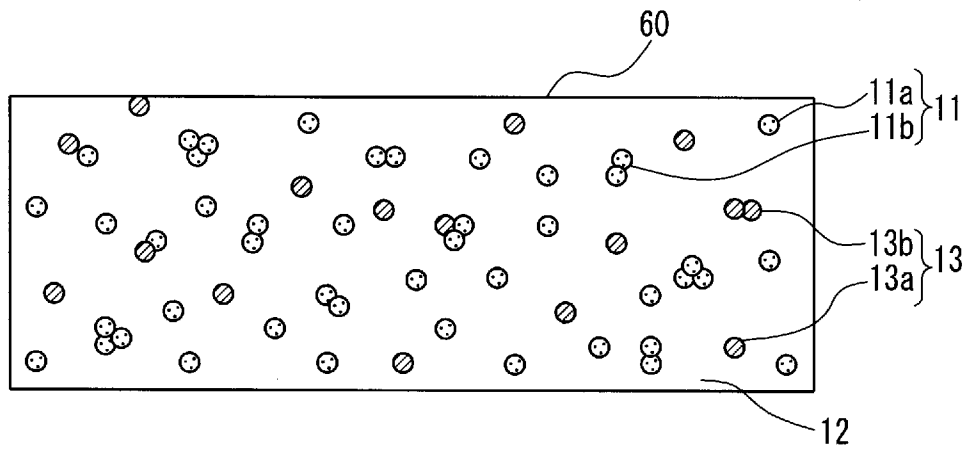
[図6A]



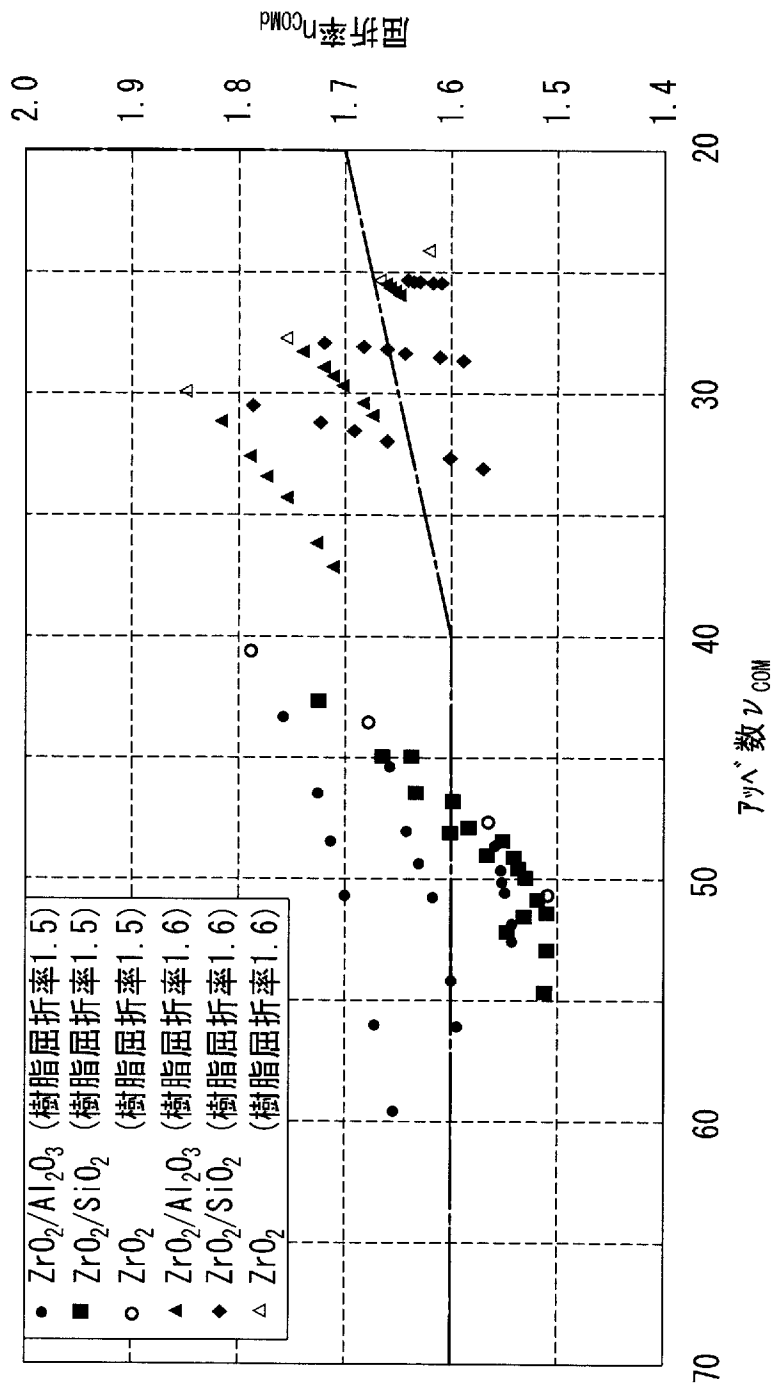
[図6B]



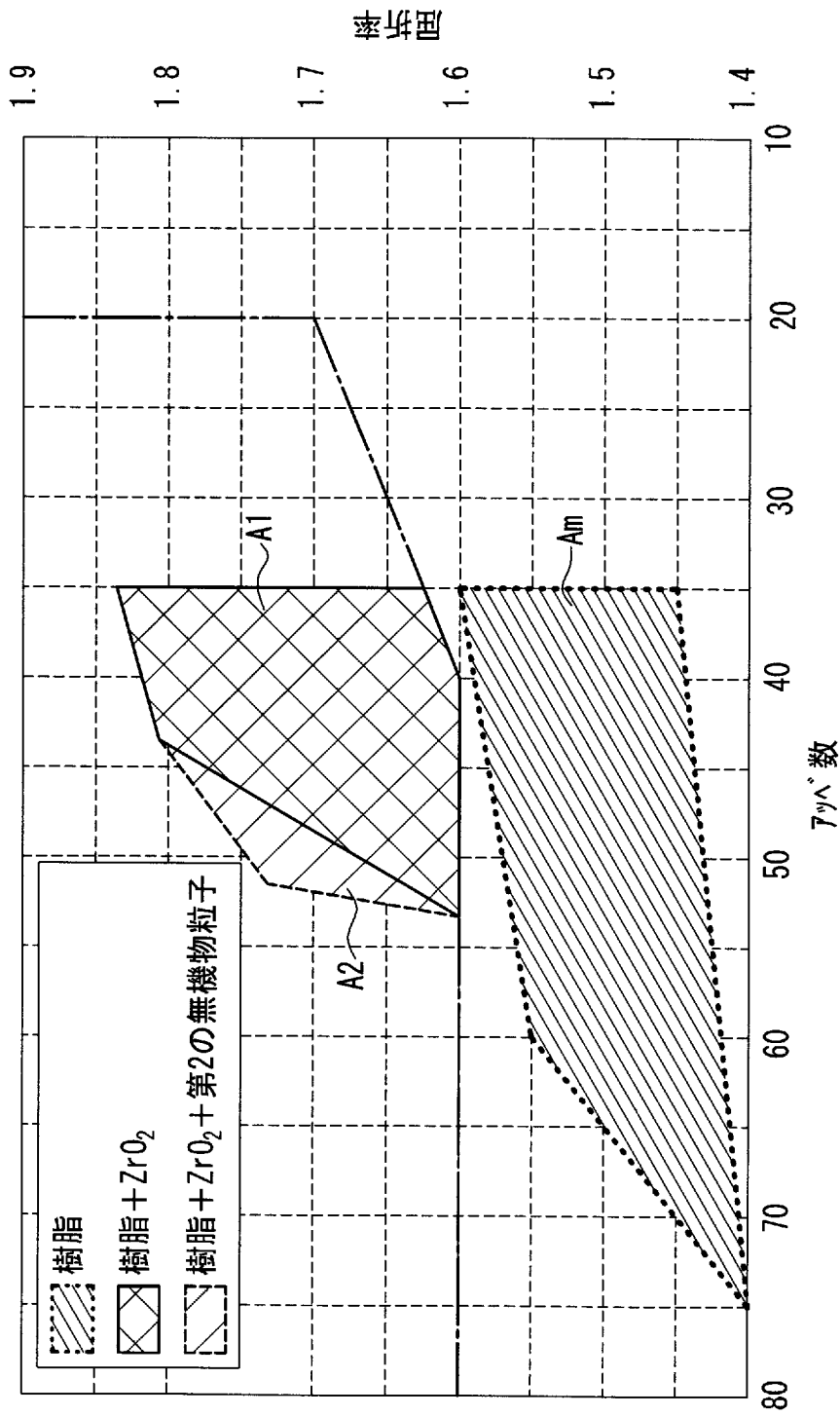
[図7]



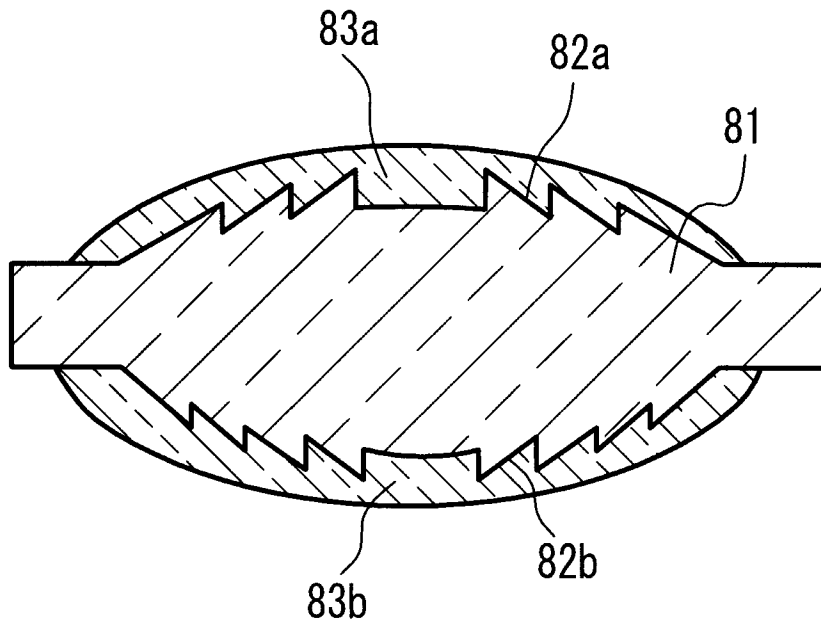
[図8]



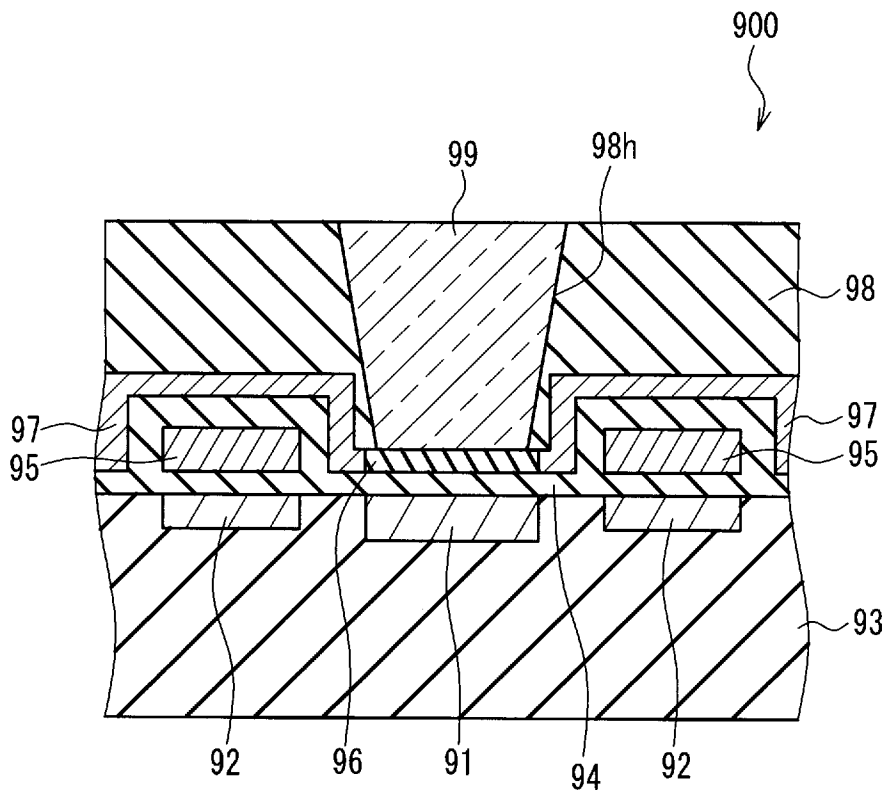
[図9]



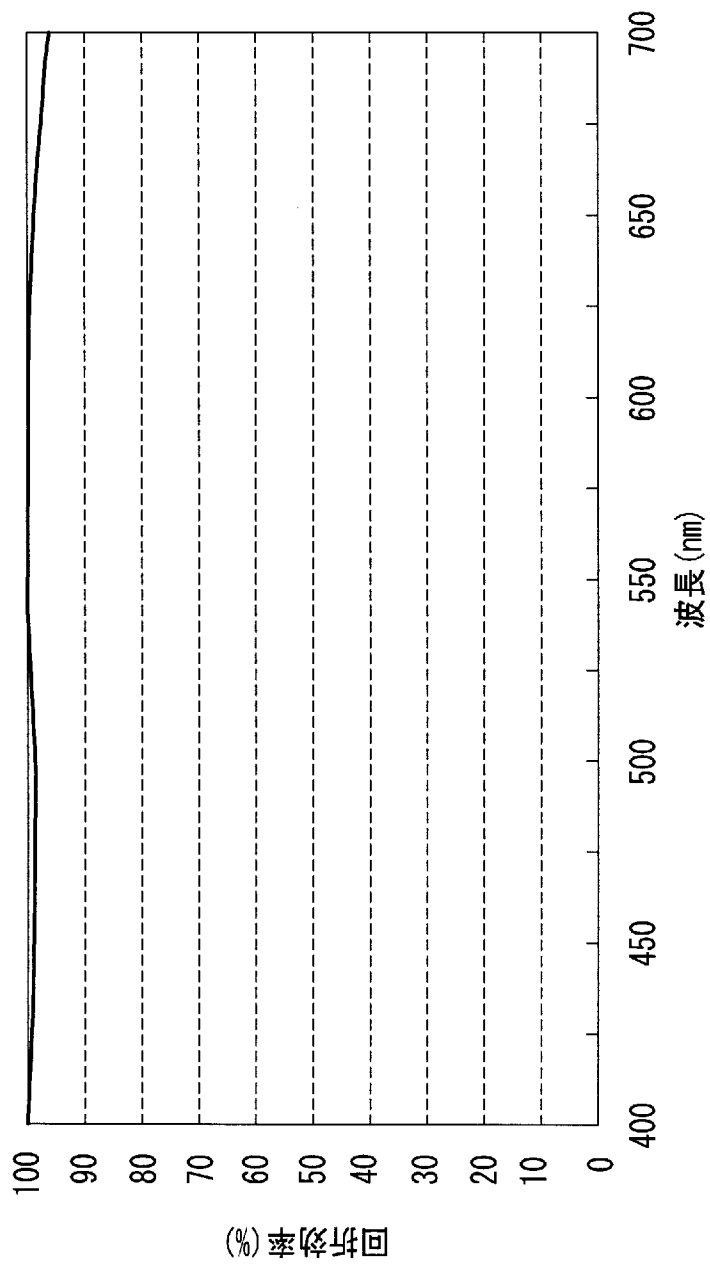
[図10]



[図11]

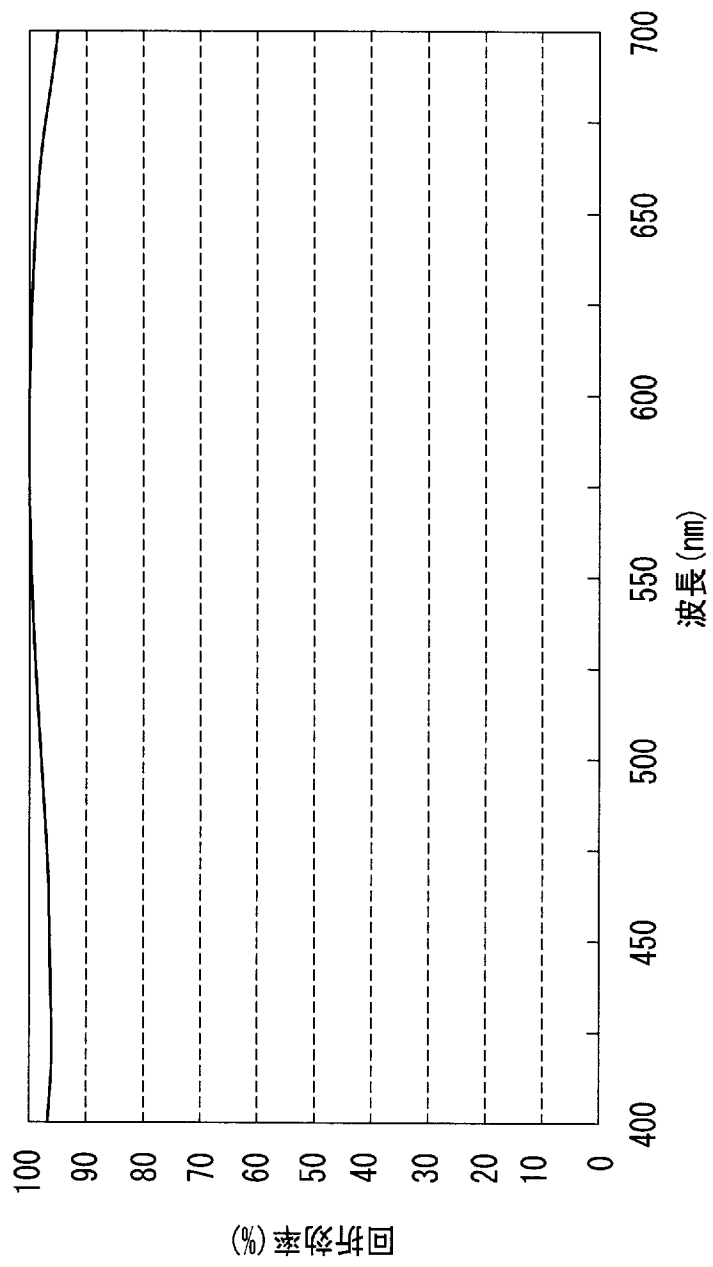


[図12]

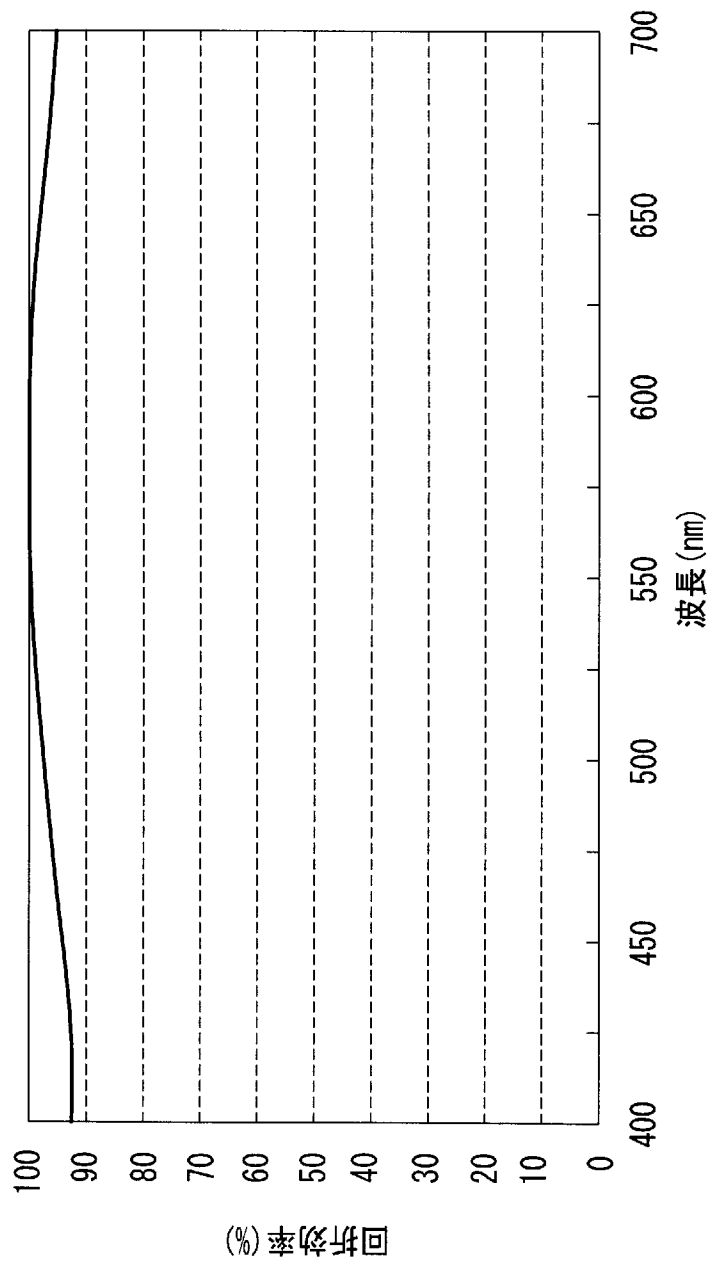




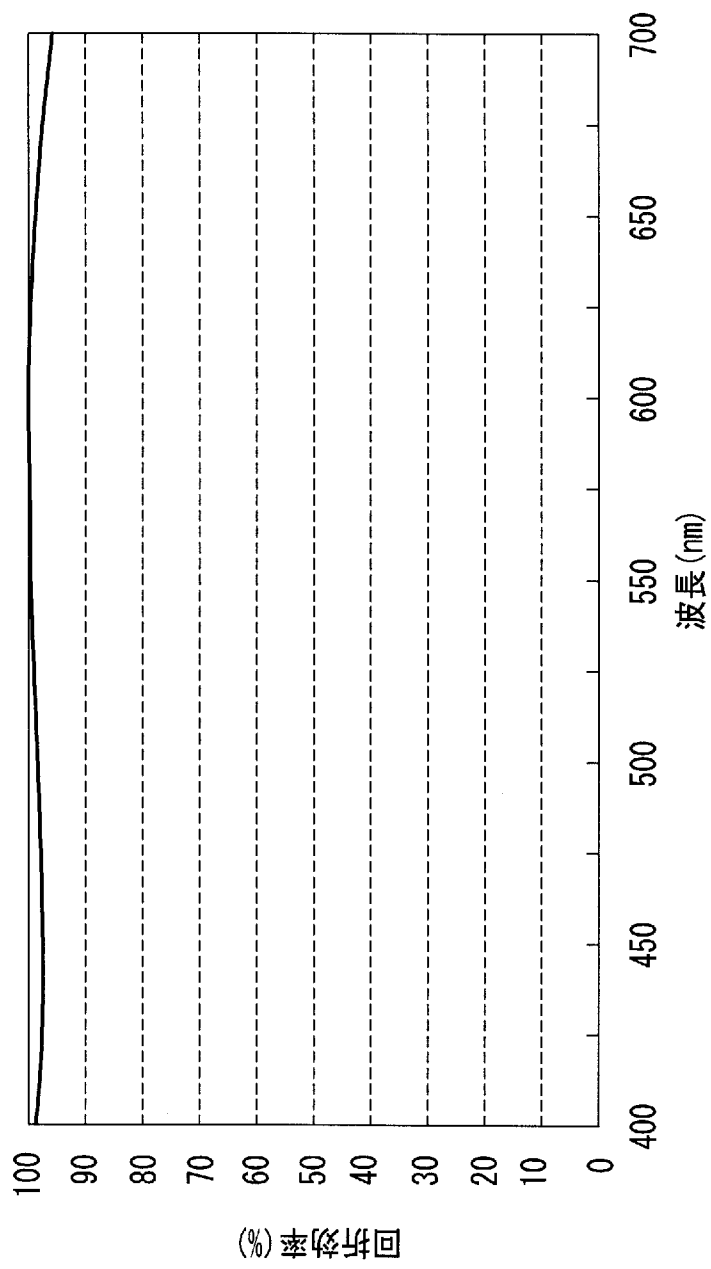
[図13]



[図14]



[図15]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317425

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> <i>C08L101/00(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, G02B1/00(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B5/18(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) <i>C08L23/00-101/14, C08K3/00-13/08, G02B1/00, G02B1/04, G02B5/18</i>														
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched <table border="0"> <tr> <td><i>Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1922-1996</i></td> <td><i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i></td> <td><i>1996-2006</i></td> </tr> <tr> <td><i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1971-2006</i></td> <td><i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i></td> <td><i>1994-2006</i></td> </tr> </table>			<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>	<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>				
<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2006</i>											
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2006</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2006</i>											
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>														
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
P, X	JP 2005-316219 A (Olympus Corp.), 10 November, 2005 (10.11.05), Full text (Family: none)	1-23												
P, A	JP 2005-264038 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 29 September, 2005 (29.09.05), Full text (Family: none)	1-23												
X A	JP 2003-119207 A (JSR Corp.), 23 April, 2003 (23.04.03), Claims; Par. Nos. [0001], [0072], [0076] & WO 2003/33591 A1 & US 2004-254282 A1 & EP 1447427 A1	1-3, 10, 11, 14, 16 4-9, 12, 13, 15, 17-23												
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.														
<table border="0"> <tr> <td>* Special categories of cited documents:</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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)</td> <td>"&amp;" document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents:	"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	"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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	"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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	"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)	"&" document member of the same patent family	"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	
* Special categories of cited documents:	"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													
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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													
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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													
"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)	"&" document member of the same patent family													
"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														
Date of the actual completion of the international search 14 September, 2006 (14.09.06)		Date of mailing of the international search report 26 September, 2006 (26.09.06)												
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer												
Facsimile No.		Telephone No.												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/317425

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 7-507823 A (Merck Patent GmbH), 31 August, 1995 (31.08.95), Claims; page 5; example 2 & WO 93/25611 A1 & US 5618872 A & EP 644914 A1	1-3, 10, 11, 14, 16-23 4-9, 12, 13, 15
X	JP 63-308069 A (Toray Industries, Inc.), 15 December, 1988 (15.12.88), Claims; page 2, upper left column, line 14; upper right column (Family: none)	1-23

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））                  Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08J5/00(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08L33/00(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, G02B1/00(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G02B5/18(2006.01)i</p>												
<p>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. C08L23/00-101/14, C08K3/00-13/08, G02B1/00, G02B1/04, G02B5/18</p>												
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1 9 2 2 - 1 9 9 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1 9 7 1 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1 9 9 6 - 2 0 0 6 年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1 9 9 4 - 2 0 0 6 年</td> </tr> </table>				日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年	日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年	日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年	日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年	
日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年											
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 6 年											
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 6 年											
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 6 年											
<p>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）</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>P, X</td> <td>JP 2005-316219 A（オリンパス株式会社）2005.11.10, 全文（ファミリーなし）</td> <td>1-23</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>JP 2005-264038 A（富士写真フイルム株式会社）2005.09.29, 全文（ファミリーなし）</td> <td>1-23</td> </tr> </tbody> </table>				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	P, X	JP 2005-316219 A（オリンパス株式会社）2005.11.10, 全文（ファミリーなし）	1-23	P, A	JP 2005-264038 A（富士写真フイルム株式会社）2005.09.29, 全文（ファミリーなし）	1-23
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										
P, X	JP 2005-316219 A（オリンパス株式会社）2005.11.10, 全文（ファミリーなし）	1-23										
P, A	JP 2005-264038 A（富士写真フイルム株式会社）2005.09.29, 全文（ファミリーなし）	1-23										
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日 1 4 . 0 9 . 2 0 0 6</p>		<p>国際調査報告の発送日 2 6 . 0 9 . 2 0 0 6</p>										
<p>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</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）                  辰己 雅夫                  電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>										
		4 J	2 9 4 1									

C (続き) . 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 A	JP 2003-119207 A (ジェイエスアール株式会社) 2003. 04. 23, 特許請求の範囲、【0001】、【0072】、【0076】 & WO 2003/33591 A1 & US 2004-254282 A1 & EP 1447427 A1	1-3, 10, 11, 14 , 16 4-9, 12, 13, 15 , 17-23
X A	JP 7-507823 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシユレンクテル ハフトング) 1995. 08. 31, 請求の範囲、第5頁、実施例2 & WO 93/25611 A1 & US 5618872 A & EP 644914 A1	1-3, 10, 11, 14 , 16-23 4-9, 12, 13, 15
X	JP 63-308069 A (東レ株式会社) 1988. 12. 15, 特許請求の範囲、第2頁左上欄第14行目、同頁右上欄、 (ファミリーなし)	1-23