

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5932222号
(P5932222)

(45) 発行日 平成28年6月8日 (2016.6.8)

(24) 登録日 平成28年5月13日 (2016.5.13)

(51) Int.Cl.

F I

GO2B 1/111 (2015.01)

GO2B 1/118 (2015.01)

GO2C 7/00 (2006.01)

CO8G 73/10 (2006.01)

B32B 9/00 (2006.01)

GO2B 1/111

GO2B 1/118

GO2C 7/00

CO8G 73/10

B32B 9/00

A

請求項の数 9 (全 30 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2011-9059 (P2011-9059)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成23年1月19日 (2011.1.19)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2012-150284 (P2012-150284A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成24年8月9日 (2012.8.9)	(74) 代理人	100126240
審査請求日	平成26年1月20日 (2014.1.20)		弁理士 阿部 琢磨
		(74) 代理人	100124442
			弁理士 黒岩 創吾
		(72) 発明者	中山 寛晴
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		(72) 発明者	横野 憲治
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号キヤノン株式会社内
		審査官	居島 一仁
			最終頁に続く

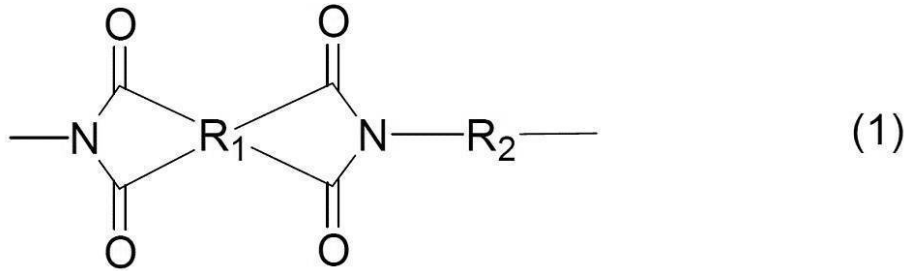
(54) 【発明の名称】 光学用部材及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

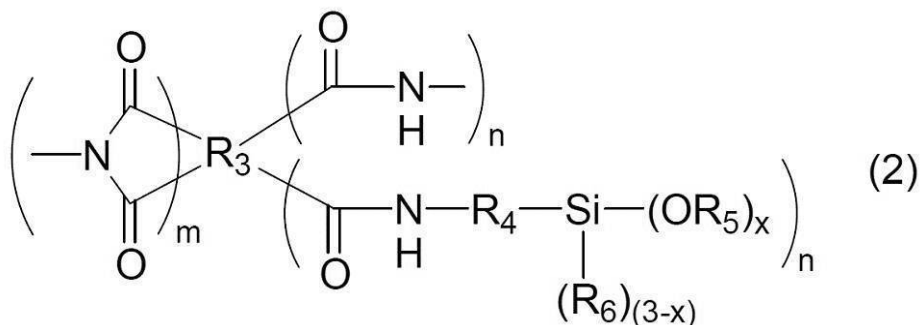
基材の最外表面に酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶から形成された凹凸構造を有する積層体が形成された光学用部材において、前記積層体の少なくとも一層がポリイミドを主成分とする層であり、前記ポリイミドは主鎖中に一般式（１）で表される繰り返し構造および一般式（２）で表される構造を含むことを特徴とする光学用部材。

【化 1】



（ R 1 は四価の有機基、 R 2 は二価の有機基である。 ）

【化 2】



10

(R 3 は四価の有機基、 R 4 はフェニレン基または C 1 ~ C 5 のアルキレン基、 R 5 は水素原子、直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基、または - Si を介して基板または他のポリマーと結合した構造、 R 6 は水素原子、直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基であり、 m は 0 または 1 であり、 n は 1 または 2 であり、 2 m + 2 n = 4 であり、 x は 1 以上 3 以下の整数である。)

【請求項 2】

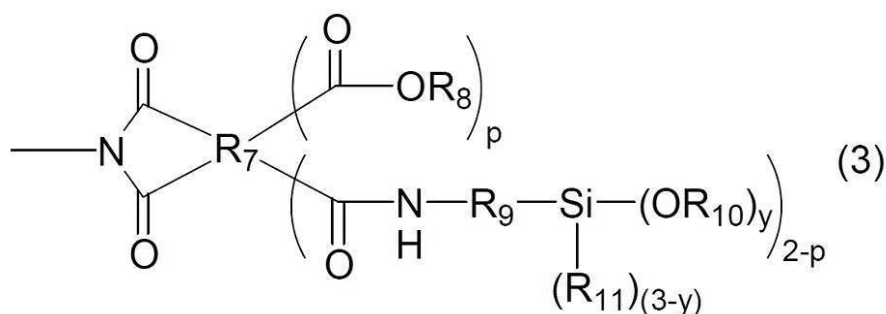
前記ポリイミド中に含まれる前記一般式 (1) で表せる繰り返し構造を 1 モルとした時の前記ポリイミド中に含まれる前記一般式 (2) で表される構造のモル量は 0 . 0 0 2 ~ 0 . 0 5 であることを特徴とする請求項 1 記載の光学用部材。

20

【請求項 3】

前記ポリイミドの末端に一般式 (3) で表される構造を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の光学用部材。

【化 3】



30

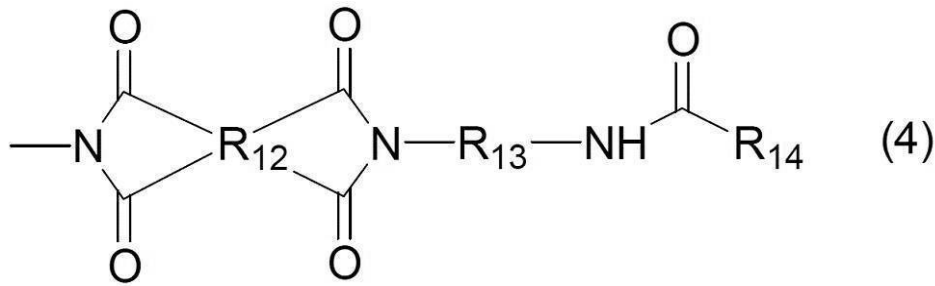
(R 7 は四価の有機基、 R 8 はメチル基、エチル基、またはイソプロピル基、 R 9 はフェニレン基または C 1 ~ C 5 のアルキレン基、 R 1 0 は水素原子、 C 1 ~ C 5 の直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基、または - Si を介して基板または他のポリマーと結合した構造、 R 1 1 は水素原子、直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基、 y は 1 以上 3 以下の整数であり、 p は 0 または 1 である。)

【請求項 4】

前記ポリイミドの末端に一般式 (4) で表される構造を含むことを特徴とする請求項 1 乃至 3 いずれか 1 項記載の光学用部材。

40

【化 4】



10

(R 1 2 は四価の有機基、 R 1 3 は二価の有機基、 R 1 4 は C 1 ~ C 3 のアルキル基やフルオロアルキル基である。)

【請求項 5】

前記ポリイミドを主成分とする層の膜厚は、 1 0 n m 以上 1 5 0 n m 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 いずれか 1 項記載の光学用部材。

【請求項 6】

前記ポリイミドを主成分とする層が基材に直接接触していることを特徴とする請求項 1 乃至 5 いずれか 1 項記載の光学用部材。

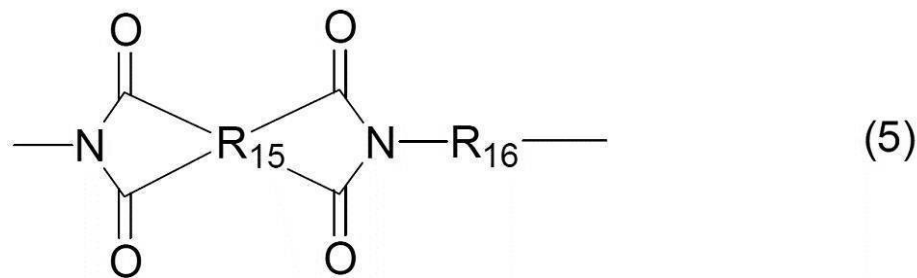
【請求項 7】

光学用部材の製造方法において、

20

(1) 下記一般式 (5) で表される繰り返し構造を有するポリイミドと、下記一般式 (6) で表されるシラン化合物を順に有機溶媒中に添加してポリイミド溶液を調製する工程、
(2) 前記ポリイミド溶液を基材上あるいは基材上に形成した異なる層上に広げる工程、
(3) 乾燥または / および焼成することでポリイミド薄膜を形成する工程、
(4) 基材の最外表面に酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶から形成された凹凸構造を形成する工程
を含むことを特徴とする光学用部材の製造方法。

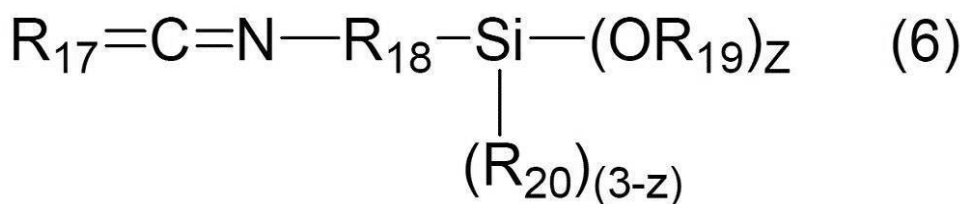
【化 5】



30

(R 1 5 は四価の有機基、 R 1 6 は二価の有機基である。)

【化 6】



40

(R 1 7 は酸素原子または硫黄原子、 R 1 8 はフェニレン基または C 1 ~ C 5 のアルキレン基、 R 1 9 は水素原子、 C 1 ~ C 5 の直鎖または分岐したアルキル基、 R 2 0 は水素原子、直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基であり、 Z は 1 以上 3 以下の整数である。)

50

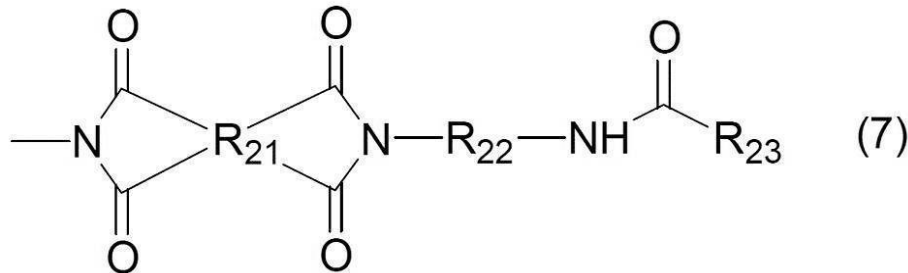
【請求項 8】

前記ポリイミド溶液中のポリイミドは、イミド化率が 96 ~ 99.9 %であることを特徴とする請求項 7 記載の光学用部材の製造方法。

【請求項 9】

前記ポリイミド溶液中のポリイミドの末端に一般式 (7) で表される構造を含むことを特徴とする請求項 7 または 8 記載の光学用部材の製造方法。

【化 7】



10

(R21は四価の有機基、R22は二価の有機基、R23はC1～C3のアルキル基やフルオロアルキル基である。)

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明は反射防止性能を有する光学用部材およびその製造方法に関し、さらに詳述すると可視領域から近赤外領域で高い反射防止性能を長期に安定して得るのに適した光学用部材およびその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

可視光領域の波長以下の微細周期構造を用いた反射防止構造体は、適切なピッチ、高さの微細周期構造を形成することにより、広い波長領域ですぐれた反射防止性能を示すことが知られている。微細周期構造を形成する方法としては、波長以下の粒径の微粒子を分散した膜の塗布などが知られている。中でも、基材上に成長させた酸化アルミニウムのベーマイトからなる凹凸構造は高い反射防止効果が得られることが知られている。このベーマイトからなる凹凸構造は液相法（ゾルゲル法）などにより成膜した酸化アルミニウムの膜を水蒸気処理あるいは温水浸漬処理により得られる（非特許文献 1 参照）。しかしながら水蒸気あるいは温水中に曝す際にガラス基材がダメージを受けることがあった。

30

【0003】

そこで溶媒可溶性ポリイミドからなる層を基材と酸化アルミニウムのベーマイトからなる凹凸構造との間に設けることで、水分や水蒸気によるガラス基材へのダメージを抑える効果が見出された（特許文献 1 参照）。しかしながらポリイミドからなる層は基材を始め他の層との親和性や密着性が低いことから、そのまま使用することが困難であった（特許文献 2 参照）。特に温水浸漬処理を経由して酸化アルミニウムの凹凸構造を形成する場合、凹凸形成時の歪応力によりポリイミド層と隣接する層との間で剥離が発生したり、ポリイミド層自身や隣接する層にクラックが発生したりすることがあった。

40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2008 - 233880 号公報

【特許文献 2】特開昭 61 - 171762 号公報

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献 1】K. Tadanaga, N. Katata, and T. M

50

inami: "Super-Water-Repellent Al₂O₃ Coating Films with High Transparency," J. Am. Ceram. Soc., 80 [4] 1040-42 (1997)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

ペーマイトを基材上に成長させる方法で形成した凹凸構造を有する酸化アルミニウム層は簡便で高い生産性を有し優れた光学性能を示すが、温水に浸漬して凹凸構造を形成する際に基材の侵食、アルカリイオンなどの基材成分の溶出が容易に発生する。そのためペーマイトの凹凸構造と基材との間に薄膜を形成することで基材へのダメージを抑制しつつ反

10

【0007】

本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、製造時や長期にわたり使用した後も膜の剥離やクラックが発生せず、高性能の反射防止効果が維持される光学用部材及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明は、上記目的を達成するために、次のように構成した光学用部材およびその製造方法を提供するものである。

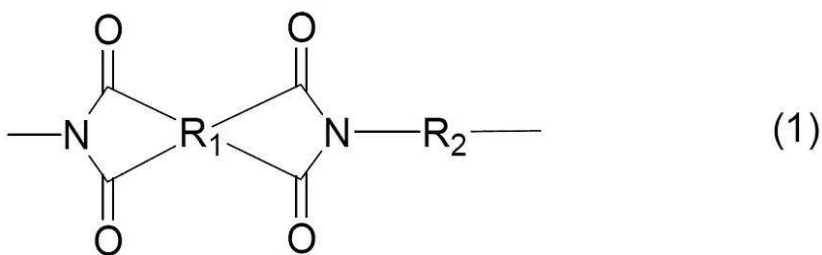
20

【0009】

本発明の光学用部材は、基材の最外表面に酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶から形成された凹凸構造を有する積層体が形成された光学用部材において、前記積層体の少なくとも一層がポリイミドを主成分とする層であり、前記ポリイミドは主鎖中に一般式(1)で表される繰り返し構造および一般式(2)で表される構造を含むことを特徴とする。

【0010】

【化1】



30

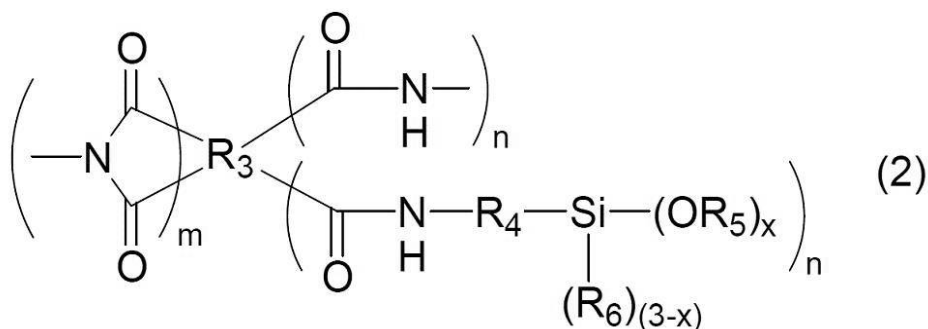
【0011】

(R1は四価の有機基、R2は二価の有機基である。)

40

【0012】

【化 2】



10

【 0 0 1 3 】

(R 3 は四価の有機基、 R 4 はフェニレン基または C 1 ~ C 5 のアルキレン基、 R 5 は水素原子、直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基、または - S i を介して基板または他のポリマーと結合した構造、 R 6 は水素原子、直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基であり、 m は 0 または 1 であり、 n は 1 または 2 であり、 $2m + n = 4$ であり、 x は 1 以上 3 以下の整数である。)

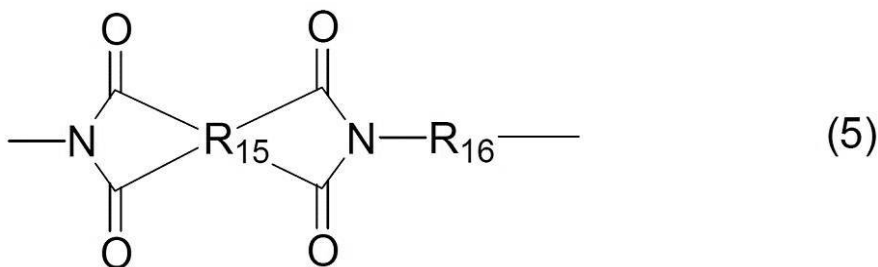
また、本発明の光学用部材の製造方法は、

(1) 下記一般式 (5) で表される繰り返し構造を有するポリイミドと、下記一般式 (6)
(2) 前記ポリイミド溶液を基材上あるいは基材上に形成した異なる層上に広げる工程、
(3) 乾燥または / および焼成することでポリイミド薄膜を形成する工程、
(4) 基材の最外表面に酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶から形成された凹凸構造を形成する工程
を含むことを特徴とする。

20

【 0 0 1 4 】

【化 3】



30

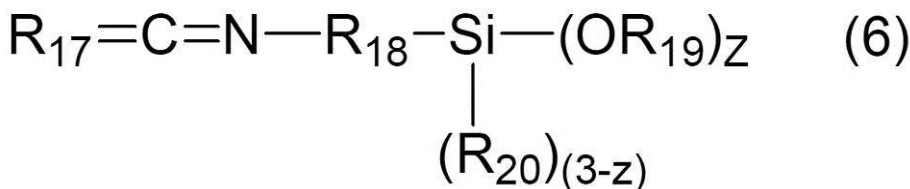
【 0 0 1 5 】

(R 1 5 は四価の有機基、 R 1 6 は二価の有機基である。)

40

【 0 0 1 6 】

【化 4】



50

【 0 0 1 7 】

(R 1 7 は酸素原子または硫黄原子、 R 1 8 はフェニレン基または C 1 ~ C 5 のアルキレン基、 R 1 9 は水素原子、 C 1 ~ C 5 の直鎖または分岐したアルキル基、 R 2 0 は水素原子、直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基であり、 Z は 1 以上 3 以下の整数である。)

【 発明の効果 】

【 0 0 1 8 】

本発明によれば、クラックが無く光学性能のムラも少なく、高い反射防止効果を長期にわたり安定して発揮することが出来る光学用部材を提供することができる。

また、本発明によれば、上記の光学用部材の製造方法を提供することができる。

10

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 1 9 】

【 図 1 】 本発明の光学用部材の一実施態様を示す概略図である。

【 図 2 】 本発明の光学用部材の一実施態様を示す概略図である。

【 図 3 】 本発明の光学用部材の一実施態様を示す概略図である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 2 0 】

以下、本発明を詳細に説明する。

【 0 0 2 1 】

図 1 は本実施形態に係る光学用部材を示す模式的な概略断面図である。同図 1 において、本発明の光学用部材は、基材 1 表面に、ポリイミドを主成分とする層 2 と微細凹凸構造からなる層 3 が順に積層されている。最表面には酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶から形成された微細凹凸構造 4 が形成されている。

20

【 0 0 2 2 】

本発明のポリイミドを主成分とする層 2 と微細凹凸構造からなる層 3 から構成される積層体は基材 1 表面で発生する光の反射を抑えることができる。ポリイミドを主成分とする層 2 はポリイミド単独あるいはポリイミドと少量のポリイミド以外の成分からなる層である。ポリイミド以外の成分は主成分であるポリイミドを補完するものであって、その特性を損なわない範囲でポリイミドに相溶、混合、分散することができる。

【 0 0 2 3 】

基材 1 と微細凹凸構造からなる層 3 の間にポリイミドを主成分とする層 2 を設けることにより、基材 1 上に直接微細凹凸構造からなる層 3 を形成した場合に比べ高い反射防止効果が得られることが特徴となる。そのためポリイミドを主成分とする層 2 の膜厚は 10 nm 以上 150 nm 以下の範囲であり、基材の屈折率などに合わせてこの範囲で変化させる。膜厚が 10 nm 未満ではポリイミドを主成分とする層 2 がない場合と反射防止効果は変わらない。一方、膜厚が 150 nm を超えると反射防止効果は著しく低下する。

30

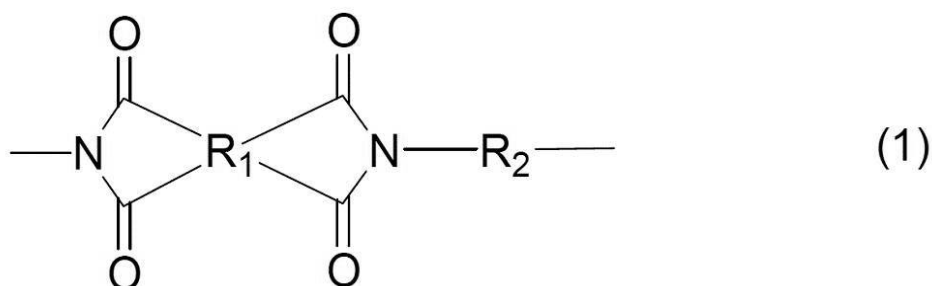
【 0 0 2 4 】

ポリイミドを主成分とする層 2 を構成するポリイミドは溶媒可溶性ポリイミドであって、主鎖中に一般式 (1) で表される繰り返し構造および一般式 (2) で表される構造を含む。

40

【 0 0 2 5 】

【 化 5 】



50

【化 6】



20

【 0 0 2 9 】

30

40

50

ポリイミドの合成に用いられる酸二無水物の例としては、ピロメリット酸無水物、3, 3' - ビフタル酸無水物、3, 4' - ビフタル酸無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、4, 4' - オキシジフタル酸二無水物などの芳香族酸二無水物、meso - ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、4 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物などの脂肪族酸二無水物が挙げられる。ポリイミドの溶解性、塗布性や透明性を向上する観点から、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - (ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物、meso - ブタン - 1, 2, 3, 4 - テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.2]オクタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビシクロ[2.2.1]ヘプタン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物、4 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフラン - 3 - イル) - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 1, 2 - ジカルボン酸無水物がより好ましい。

【0032】

一方、一般式(1)中のR₂に導入される二価の有機基は、重合時のジアミンの種類によって決まる。

【0033】

ジアミンの例としては、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、3, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジメチルジフェニルメタン、o - トリジン、m - トリジン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、1, 1 - ビス(4 - アミノフェニル)シクロヘキサン、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、4, 4' - ビス(4 - アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、4, 4' - ビス(3 - アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、9, 9 - ビス(4 - アミノフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - アミノ - 3 - メチルフェニル)フルオレン、9, 9 - ビス(4 - アミノ - 3 - フルオロフェニル)フルオレン、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンなどの芳香族ジアミン、1, 4 - ジアミノブタン、1, 5 - ジアミノペンタンなどの直鎖型または分岐型の脂肪族基を有するジアミン、1, 3 - シクロヘキサレンジアミン、1, 4 - シクロヘキサレンジアミン、1, 3 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4 - ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4, 4' - メチレンビス(アミノシクロヘキサン)、4, 4' - メチレンビス(1 - アミノ - 2 - メチルシクロヘキサン)、2, 2 - ビス(4 - アミノシクロヘキシル)プロパン、4, 4' - ビシクロヘキシルアミン、' - ビス(4 - アミノシクロヘキシル) - 1, 4 - ジイソプロピルシクロヘキサン、イソホロレンジアミン、ノルボルナレンジアミン、アダマンタン - 1, 3 - ジアミン、1, 3 - ビス(アミノメチル)アダマンタンなどの脂環構造を有するジアミン、1, 3 - ビス(3 - アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4 -

ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、両末端にアミノ基を有するジメチルシロキサンオリゴマーなどのジオルガノシロキサン基含有ジアミンが挙げられる。

【0034】

特に反応性が高く、得られたポリイミドの耐熱性および溶解性が高く、組み合わせによって幅広い範囲で屈折率制御ができる点から4,4'-メチレンビス(アミノシクロヘキサン)、4,4'-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、9,9'-ビス(4-アミノ-3-メチルフェニル)フルオレン、9,9'-ビス(4-アミノ-3-フルオロフェニル)フルオレンを用いることがより好ましい。またガラスなどの無機基材に対する密着性やより低屈折率化の実現の観点から、ジオルガノシロキサン基含有ジアミンを用いることがより好ましい。

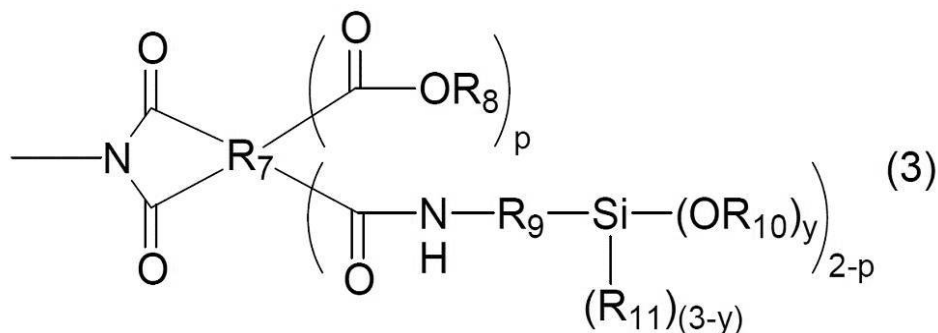
10

【0035】

さらには、ポリイミドを主成分とする層2に使用される溶媒可溶性ポリイミドの末端に一般式(3)で表される構造を含むことがより好ましい。

【0036】

【化7】



20

【0037】

(R7は四価の有機基、R8はメチル基、エチル基、またはイソプロピル基、R9はフェニレン基またはC1~C5のアルキレン基、R10は水素原子、C1~C5の直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基、または-Si-を介して基板または他のポリマーと結合した構造、R11は水素原子、直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基、yは1以上3以下の整数であり、pは0または1である。)

30

一般式(3)は重合時に無水物環が末端に残留したカルボニル基がアミド結合を介してアルコキシシラン基と結合した構造である。ただしアルコキシシラン基上のアルコキシ基は水分と反応して水酸基に変化したり、アルコキシ基と基板表面の水酸基とが反応して結合したり、アルコキシ基同士が反応してポリマー同士がSi-O-Siで結合したりすることができる。一般式(3)の構造を末端に導入することで一般式(2)と同様の効果が期待できるが、末端だけでは十分な数導入できないため一般式(2)と共存することで隣接する層との親和性と密着性を向上する効果を発揮する。

【0038】

40

溶媒可溶性ポリイミド中に含まれる前記一般式(1)で表せる繰り返し構造を1モルとした時の前記溶媒可溶性ポリイミド中に含まれる前記一般式(3)で表される構造のモル量は0~0.03であり、かつ一般式(2)と一般式(3)の構造のモル量の和は0.05を超えない。一般式(2)と一般式(3)の構造のモル量の和が0.05を超えると本発明のポリイミドを主成分とする層2のガラス転移点や屈折率の低下や吸水率の上昇を招く。

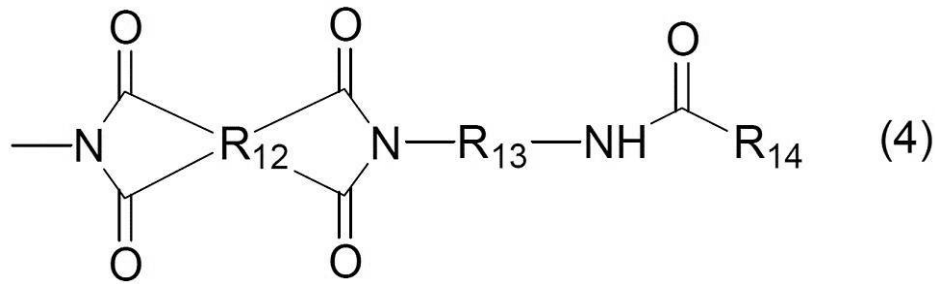
【0039】

また、溶媒可溶性ポリイミドの末端に一般式(4)で表される構造を含むことがより好ましい。

【0040】

50

【化 8】



10

【 0 0 4 1】

(R 1 2 は四価の有機基、 R 1 3 は二価の有機基、 R 1 4 は C 1 ~ C 3 のアルキル基やフルオロアルキル基である。)

一般式 (4) で表される構造は重合時に末端に残留したアミノ基をアミド化により封止した構造である。末端アミノ基は残留すると溶液や膜の着色の原因になるためアミド封止することで着色を抑えることができる。

【 0 0 4 2】

一般式 (3) の R 7 および一般式 (4) の R 1 2 に導入される四価の有機基は、一般式 (1) の R 1 同様に重合時に使用する酸二無水物の種類によって決まる。一方、一般式 (4) の R 1 3 に導入される二価の有機基は一般式 (1) の R 2 同様に重合時に使用するジアミンの種類によって決まる。

20

本発明のポリイミドを主成分とする層 2 を形成する方法を説明する。

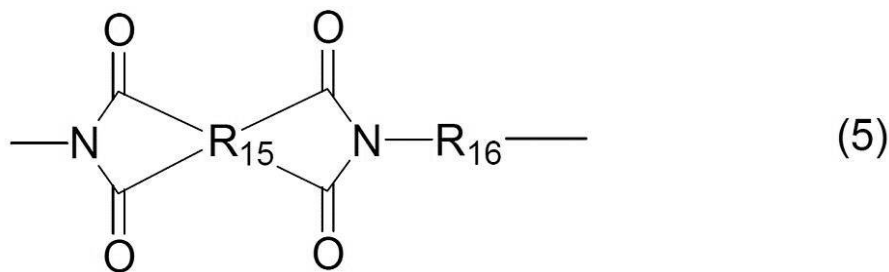
【 0 0 4 3】

はじめにイミド化率が 9 6 ~ 9 9 . 9 % で下記一般式 (5) で表される繰り返し構造を有する溶媒可溶性ポリイミドと、下記一般式 (6) で表されるシラン化合物を順に有機溶媒中に添加してポリイミド溶液を調製する。その後、前記ポリイミド溶液を基材上あるいは基材上に形成した異なる層上に広げる工程、乾燥または / および焼成することでポリイミド薄膜を形成する工程を経てポリイミドを主成分とする層 2 を形成する。

【 0 0 4 4】

30

【化 9】



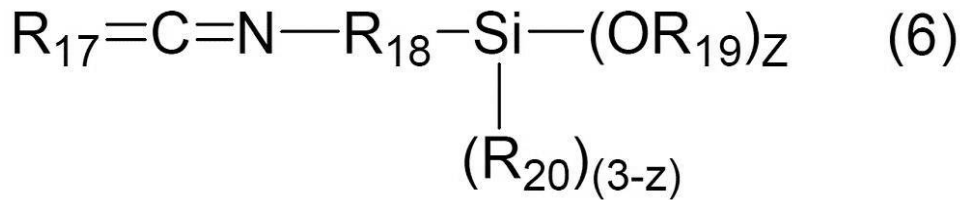
40

【 0 0 4 5】

(R 1 5 は四価の有機基、 R 1 6 は二価の有機基である。)

【 0 0 4 6】

【化 10】



【0047】

10

(R₁₇は酸素原子または硫黄原子、R₁₈はフェニレン基またはC₁～C₅のアルキレン基、R₁₉は水素原子、C₁～C₅の直鎖または分岐したアルキル基、R₂₀は水素原子、直鎖または分岐したアルキル基、またはフェニル基であり、Zは1以上3以下の整数である。)

前記一般式(5)で表される繰り返し構造は、前記一般式(1)で表される繰り返し構造と同様の構造である。そのため前記一般式(5)で表される繰り返し構造を有する溶媒可溶性ポリイミドを合成するには、はじめに前述した酸二無水物とジアミンとを溶媒中で反応させポリアミック酸溶液を得てからイミド化を行う。

【0048】

20

ポリイミドの合成に用いられる溶媒としては、ポリアミック酸とポリイミドが溶解する溶媒であれば良く、一般的にはN,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンなどの非プロトン性極性溶媒が用いられる。

【0049】

イミド化はポリアミック酸を脱水閉環してポリイミドに転換する方法である。イミド化にはポリアミック酸溶液にピリジンやトリエチルアミンなどの三級アミンと無水酢酸やトリフルオロ酢酸無水物などの脱水触媒を加えて20 以上120 以下で加熱する化学イミド化法と、ポリアミック酸溶液にキシレンを加えて150 以上で共沸する熱イミド化がある。高いイミド化率を有し、透明で着色の少ないポリイミドを得るためには前者の化学イミド化法が好ましい。また、化学イミド化を行うとポリイミドの末端のアミノ基は脱水触媒によってアミド化される。

30

【0050】

ポリイミド合成後の溶液をそのまま用いても良いが、光学用途に使用する場合は、一旦貧溶媒中に再沈殿してポリイミド粉末として得る方が好ましい。特に化学イミド化を行う際に用いる各種薬品や未反応のモノマーを除去するために、再沈殿し得られたポリイミド粉末を繰り返しアルコールで洗浄、濾別する。最後に20 以上200 以下で常圧または減圧乾燥する。得られたポリイミドのイミド化率は96%以上99.8%以下が好ましく、イミド化率が96%未満だとポリイミドの吸水率が上昇し、屈折率も低下する。イミド化率が99.8%を超えるとシラン化合物がポリイミドと反応し難くなり隣接する層または基材との親和性や密着性を向上する効果が得られない。

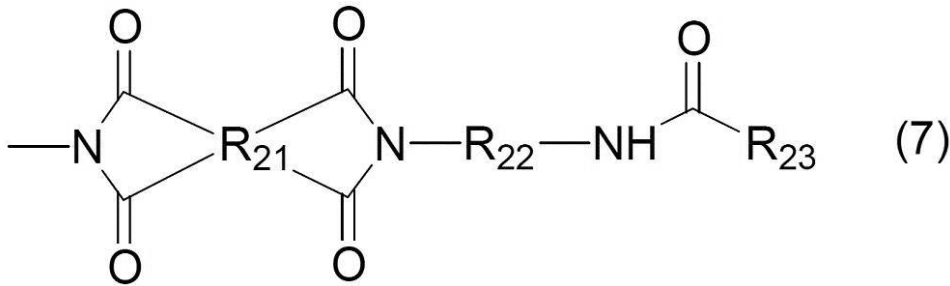
【0051】

40

続いてポリイミド溶液にシラン化合物を加え、20 以上60 以下で反応させる。アミノシラン化合物は前記一般式(6)で表される化合物で、官能基にはイソシアネートやチオイソシアネートを有する。これらの官能基はポリイミド中でイミド環にならずに残ったカルボニル基と反応してアミド結合を形成する。その結果、前記一般式(2)で表される構造を介してポリイミドの側鎖にシラン基を導入できる。また、ポリイミドの末端に一般式(7)で表わされる構造を形成させることができる。

【0052】

【化 1 1】



10

【0053】

(R 2 1は四価の有機基、R 2 2は二価の有機基、R 2 3はC 1 ~ C 3のアルキル基やフルオロアルキル基である。)

また、隣接する層または基材との親和性や密着性をより高めるために溶液中でシラン基の加水分解を進めることができる。具体的にはシラン化合物をポリイミドと反応させた後に少量の水を加える方法が好ましい。添加できる水の量は溶液100モル%に対して1モル%以下である。それ以上加えるとシラン基の加水分解が進みすぎてポリイミドの溶解性が低下し析出や製膜性が低下する可能性が高まる。

【0054】

20

側鎖にシラン基を導入したポリイミド溶液は、基材上つまり基材と直接接触するように塗布される。または、基材上に設けられた薄膜上つまり薄膜と直接接触するように塗布される。基材と接触するように塗布すると、基材との密着性が向上し、製造時や長期にわたり使用した後でも、剥がれクラック等を防止することができるとともに、アルカリイオンなどの基材成分の溶出を抑制することができ、高性能の反射防止効果が維持される。塗布する方法としては、例えばディッピング法、スピンコート法、スプレー法、印刷法、フローコート法、ならびにこれらの併用等、既知の塗布手段を適宜採用することができる。レンズ面のように曲面に塗布する時は膜厚の均一性の観点からスピンコート法が好ましい。

【0055】

さらに塗布したポリイミドを含む溶液を100以上250以下で乾燥または焼成することでポリイミドを主成分とする層2を形成する。ポリイミドを含む溶液の乾燥および/あるいは焼成は主に溶媒の除去のために行われ、時間は5分から2時間程度の加熱を行うことが好ましい。加熱の方法は熱風循環オーブン、マッフル炉、赤外線、マイクロ波などの光、放射線または電磁波照射を適宜選択して行うことが必要である。

30

【0056】

また、ポリイミドを主成分とする層2にはポリイミドの光学特性、透明性、耐熱性や耐水性を損なわない程度にポリイミド以外の成分を混合することができる。ポリイミド以外の成分を混合する場合は、ポリイミド全体を100重量部とした時に混合できるポリイミド以外の成分は20重量部未満である。それ以上混合すると透明性や膜強度、膜厚の均一性が損なわれる恐れがある。

40

【0057】

ポリイミドを主成分とする層2の耐溶剤性を向上する目的でエポキシ樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂などの熱や光硬化性樹脂や架橋剤を混合することが出来る。屈折率の調整や膜の硬度を上げるためにSiO₂、TiO₂、ZrO₂、SiO₂、ZnO、MgO、Al₂O₃などの無機微粒子を少量混ぜることができる。

【0058】

本発明のポリイミドを主成分とする層2上に形成される微細凹凸構造からなる層3はその最外表面に微細凹凸構造4が形成されている。微細凹凸構造4は酸化アルミニウムの板状結晶であり、酸化アルミニウムの板状結晶とは酸化アルミニウムを主成分とする膜を温水に浸漬することより、酸化アルミニウム膜の表層が解膠作用等を受け、膜の表層に析出

50

、成長する板状の結晶のことを言う。

【0059】

微細凹凸構造からなる層3は、表層側から基材側に向かって屈折率が連続的に上昇する層であることが好ましく、表層側から基材側に向かって屈折率が連続的に上昇することで、表層側から順に屈折率の高い層を積層した時に比べ反射率低減効果が大きい。

【0060】

微細凹凸構造からなる層3は、アルミニウムの酸化物またはアルミニウムの水酸化物またはアルミニウムの酸化物の水和物を主成分とする板状結晶から形成される。特に好ましい板状結晶として、ペーナイトがある。また、これらの板状結晶を配することで、その端部が微細な凹凸構造4を形成するので、微細な凹凸の高さを大きくし、その間隔を狭めるために板状結晶は選択的に基材の表面に対して特定の角度で配置される。本願では、アルミニウムの酸化物またはアルミニウムの水酸化物またはアルミニウムの酸化物の水和物を酸化アルミニウムと称することとする。また、酸化アルミニウム単独/或いは ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO の何れかを含み、酸化アルミニウムが70モル%以上である一層以上の酸化物層のことを酸化アルミニウムを主成分とする層と称することとする。

【0061】

基材1の表面が平板、フィルムないしシートなどの平面の場合を、図2で示す。板状結晶は基材の表面に対して、すなわち板状結晶の傾斜方向5と基材表面との間の角度 θ_1 の平均角度が 45° 以上 90° 以下、好ましくは 60° 以上 90° 以下となるように配置されることが望ましい。

【0062】

また、基材1の表面が二次元あるいは三次元の曲面を有する場合を、図3で示す。板状結晶は基材の表面に対して、すなわち板状結晶の傾斜方向6と基材表面の接線7との間の角度 θ_2 の平均角度が 45° 以上 90° 以下、好ましくは 60° 以上 90° 以下となるように配置されることが望ましい。なお、上記の角度 θ_1 および θ_2 の値は、板状結晶の傾きにより 90° をこえる場合があるが、この場合 90° 以下となるように測定された値とする。

【0063】

微細凹凸構造からなる層3の層厚は、好ましくは20nm以上1000nm以下であり、より好ましくは50nm以上1000nm以下である。凹凸を形成する層厚が20nm以上1000nm以下では、微細な凹凸構造による反射防止性能が効果的であり、また凹凸の機械的強度が損なわれる恐れが無くなり、微細な凹凸構造の製造コストも有利になる。また、層厚が50nm以上1000nm以下とすることにより、反射防止性能をさらに高めることとなり、より好ましい。

【0064】

本発明の微細凹凸の面密度も重要であり、これに対応する中心線平均粗さを面拡張した平均面粗さ R_a' 値が5nm以上、より好ましくは10nm以上、さらに好ましくは15nm以上100nm以下、また表面積比 S_r が1.1以上である。より好ましくは1.15以上、さらに好ましくは1.2以上3.5以下である。

【0065】

得られた微細凹凸構造の評価方法の一つとして、走査型プローブ顕微鏡による微細凹凸組織表面の観察があり、該観察により該膜の中心線平均粗さ R_a を面拡張した平均面粗さ R_a' 値と表面積比 S_r が求められる。すなわち、平均面粗さ R_a' 値(nm)は、JIS B 0601で定義されている中心線平均粗さ R_a を、測定面に対し適用し三次元に拡張したもので、「基準面から指定面までの偏差の絶対値を平均した値」と表現し、次の式(24)で与えられる。

【0066】

【数 1】

$$Ra' = \frac{1}{S_0} \int_{Y_B}^{Y_T} \int_{X_L}^{X_R} |F(X, Y) - Z_0| dx dy \quad (24)$$

【0067】

Ra' : 平均面粗さ値 (nm)、

S_0 : 測定面が理想的にフラットであるとした時の面積、 $|X_R - X_L| \times |Y_T - Y_B|$ 、 $F(X, Y)$: 測定点 (X, Y) における高さ、X は X 座標、Y は Y 座標、

X_L から X_R : 測定面の X 座標の範囲、

Y_B から Y_T : 測定面の Y 座標の範囲、

Z_0 : 測定面内の平均の高さ。

【0068】

また、表面積比 S_r は、 $S_r = S / S_0$ [S_0 : 測定面が理想的にフラットであるときの面積。S : 実際の測定面の表面積。] で求められる。なお、実際の測定面の表面積は次のようにして求める。まず、最も近接した 3 つのデータ点 (A, B, C) より成る微小三角形に分割し、次いで各微小三角形の面積 S を、ベクトル積を用いて求める。 $S(ABC) = [s(s - AB)(s - BC)(s - AC)]^{0.5}$ [但し、AB、BC および AC は各辺の長さで、 $s = 0.5(AB + BC + AC)$] となり、この S の総和が求める表面積 S になる。微細凹凸の面密度が Ra' が 5 nm 以上で、 S_r が 1.1 以上になると、凹凸構造による反射防止を発現することができる。また、 Ra' が 10 nm 以上で、 S_r が 1.15 以上であると、その反射防止効果は前者に比べ高いものとなる。そして Ra' が 15 nm 以上で、 S_r が 1.2 以上になると実際の使用に耐えうる性能となる。しかし Ra' が 100 nm 以上で、 S_r が 3.5 以上になると反射防止効果よりも凹凸構造による散乱の効果が勝り十分な反射防止性能を得ることが出来ない。

【0069】

本発明中の微細凹凸構造からなる層 3 が酸化アルミニウムを主成分とする場合、ポリイミドを主成分とする層 2 に金属 Al 単独の膜 / 或いは金属 Al と金属 Zn、金属 Mg の何れかを含む金属膜を形成する。その後、50 以上の温水に浸漬する / 或いは水蒸気にさらすことにより形成される。この時上記金属表面には水和、溶解、再析出によって凹凸構造 4 が形成される。一方、有機樹脂を主成分とする層 2 上に酸化アルミニウムを主成分とする層を形成し、上記と同様温水に浸漬する / 或いは水蒸気にさらすことでその表面に微細凹凸構造 4 を析出させる事ができる。上記酸化アルミニウムを主成分とする層は公知の CVD、PVD の気相法、及びゾル - ゲル法などの液相法、無機塩を用いた水熱合成などにより形成する事ができる。このような酸化アルミニウムの板状結晶を設ける方法では、微細凹凸構造からなる層 3 中の凹凸構造 4 の下部に不定形の酸化アルミニウム層が残存することがある。

【0070】

大面積や、非平面状の基材に均一な反射防止層を形成できる点から、酸化アルミニウムを含むゾル - ゲルコーティング液を塗布して形成したゲル膜を温水で処理させて、アルミナ板状結晶を成長させる方法が好ましい。

【0071】

酸化アルミニウムを含むゾル - ゲルコーティング液から得られるゲル膜の原料には、Al 化合物を / 或いは Al 化合物とともに Zr、Si、Ti、Zn、Mg の各々の化合物の少なくとも 1 種の化合物とを用いる。 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZnO 、 MgO の原料として、各々の金属アルコキシドや塩化物や硝酸塩などの塩化合物を用いることができる。製膜性の観点から、特に ZrO_2 、 SiO_2 、 TiO_2 原料としては金属アルコキシドを用いるのが好ましい。

【0072】

アルミニウム化合物としては、例えば、アルミニウムエトキシド、アルミニウムイソブ

10

20

30

40

50

ロポキシド、アルミニウム - *n* - ブトキシド、アルミニウム - *sec* - ブトキシド、アルミニウム - *tert* - ブトキシド、アルミニウムアセチルアセトナート。またこれらのオリゴマー、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム、酢酸アルミニウム、リン酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。

【0073】

ジルコニウムアルコキシドの具体例として、以下のものが挙げられる。ジルコニウムテトラメトキシド、ジルコニウムテトラエトキシド、ジルコニウムテトラ *n* - プロポキシド、ジルコニウムテトライソプロポキシド、ジルコニウムテトラ *n* - ブトキシド、ジルコニウムテトラ *t* - ブトキシド等。

【0074】

シリコンアルコキシドとしては、一般式 $Si(OR)_4$ で表される各種のものを使用することができる。R はメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基等の同一または別異の低級アルキル基が挙げられる。

【0075】

チタニウムアルコキシドとしては、例えば、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラ *n* - プロポキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラ *n* - ブトキシチタン、テトライソブトキシチタン等が挙げられる。

【0076】

亜鉛化合物としては、例えば酢酸亜鉛、塩化亜鉛、硝酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸亜鉛、サリチル酸亜鉛などが挙げられ、特に酢酸亜鉛、塩化亜鉛が好ましい。

【0077】

マグネシウム化合物としてはジメトキシマグネシウム、ジエトキシマグネシウム、ジプロポキシマグネシウム、ジブトキシマグネシウム等のマグネシウムアルコキシド、マグネシウムアセチルアセトナート、塩化マグネシウム等が挙げられる。

【0078】

有機溶媒としては、上記アルコキシドなどの原料をゲル化させないものであれば良い。例えばメタノール、エタノール、2 - プロパノール、1 - ブタノール、2 - ブタノール、イソブタノール、1 - ペンタノール、2 - ペンタノール、3 - ペンタノール、2 - メチル - 1 - ブタノール、3 - メチル - 2 - ブタノール、イソアミルアルコール、シクロペンタノール、1 - ヘキサノール、2 - ヘキサノール、3 - ヘキサノール、2 - メチル - 1 - ペンタノール、4 - メチル - 2 - ペンタノール、2, 4 - ジメチルペンタノール、2 - エチル - 1 - ブタノールなどのアルコール類、エチレングリコール、もしくはメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、イソプロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、1 - メトキシ - 2 - プロパノール、1 - エトキシ - 2 - プロパノール、1 - プロポキシ - 2 - プロパノール、などのグリコールまたはグリコールエーテル類。 *n* - ヘキサン、*n* - オクタン、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロオクタンのような各種の脂肪族系ないしは脂環族系の炭化水素類。トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの各種の芳香族炭化水素類。ギ酸エチル、酢酸エチル、酢酸 *n* - ブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどの各種のエステル類。アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどの各種のケトン類。ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテルのような各種のエーテル類。クロロホルム、メチレンクロライド、四塩化炭素、テトラクロロエタンのような、各種の塩素化炭化水素類。 *N* - メチルピロリドン、ジメチルフォルムアミド、ジメチルアセトアミド、エチレンカーボネートのような、非プロトン性極性溶剤等が挙げられる。溶液の安定性の点から上述した各種の溶剤類のうちアルコール類を使用することが好ましい。

【0079】

アルコキシド原料を用いる場合、特にアルミニウム、ジルコニウム、チタニウムのアルコキシドは水に対する反応性が高く、空気中の水分や水の添加により急激に加水分解され

10

20

30

40

50

溶液の白濁、沈殿を生じる。また、アルミニウム塩化合物、亜鉛塩化合物、マグネシウム塩化合物は有機溶媒のみでは溶解が困難で、溶液の安定性が低い。これらを防止するために安定化剤を添加し、溶液の安定化を図ることが好ましい。

【0080】

安定化剤としては、例えば、アセチルアセトン、ジピロバイルメタン、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、ジベンゾイルメタン、3-メチル-2,4-ペンタジオン、3-エチル-2,4-ペンタジオン、3-ブチル-2,4-ペンタジオン、3-フェニル-2,4-ペンタジオン、3-クロロアセチルアセトンなどの β -ジケトン化合物類。アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸アリル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸-*iso*-プロピル、アセト酢酸-*tert*-ブチル、アセト酢酸-*iso*-ブチル、アセト酢酸-2-メトキシエチル、3-ケト-n-バレリク酸メチルなどの、 β -ケトエステル化合物類。さらには、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどの、アルカノールアミン類等を挙げることができる。安定化剤の添加量は、アルコキシドや塩化合物に対しモル比で1程度にすることが好ましい。また、安定化剤の添加後には、適当な前駆体を形成するために、反応の一部を促進する目的で触媒を加えることが好ましい。触媒としては、たとえば、硝酸、塩酸、硫酸、燐酸、酢酸、アンモニア等を例示することができる。上記ゾル-ゲルコーティング液を用い膜を形成する方法としては、例えばディッピング法、スピンコート法、スプレー法、印刷法、フローコート法、ならびにこれらの併用等、既知の塗布手段を適宜採用することができる。

【0081】

上記ゾル-ゲルコーティング液を塗布後は、100 以上230 以下の範囲で熱処理することが好ましい。熱処理温度は高いほど膜は高密度化しやすくなるが、熱処理温度が230 を超えると基材に変形などのダメージが生じる。より好ましくは120 以上200 以下である。加熱時間は加熱温度にもよるが、10分以上が好ましい。

【0082】

乾燥もしくは熱処理を行ったゲル膜は温水に浸漬処理することにより、酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶を析出させ最表面の凹凸形状を形成させる。温水に浸漬することで、酸化アルミニウムを含むゲル膜の表層が解膠作用等を受け、一部の成分は溶出する。各種水酸化物の温水への溶解度の違いにより、酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶が該ゲル膜の表層に析出、成長する。なお、温水の温度は40 から100 とすることが好ましい。温水処理時間としては5分間ないし24時間程度である。

【0083】

酸化アルミニウムを主成分とする膜に異種成分として TiO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 ZnO 、 MgO などの酸化物を添加したゲル膜の温水処理では、各成分の温水に対する溶解度の差を用いて結晶化を行っている。そのため酸化アルミニウム単成分膜の温水処理とは異なり、無機成分の組成を変化させることにより板状結晶のサイズを広範な範囲にわたって制御することができる。その結果、板状結晶の形成する凹凸形状を前記の広範な範囲にわたって制御することが可能となる。さらに、副成分として ZnO を用いた場合、酸化アルミニウムとの共析が可能となるため、屈折率の制御がさらに広範囲にわたって可能となり優れた反射防止性能を実現できる。

【0084】

本発明で使用される基材1としては、ガラス、樹脂、ガラスミラー、樹脂製ミラー等が挙げられる。樹脂基材の代表的なものとしては以下のものが挙げられる。ポリエステル、トリアセチルセルロース、酢酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ABS樹脂、ポリフェニレンオキサイド、ポリウレタン、ポリエチレン、ポリシクロオレフィン、ポリ塩化ビニルなどの熱可塑性樹脂のフィルムや成形品。また、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、架橋型ポリウレタン、架橋型のアクリル樹脂、架橋型の飽和ポリエステル樹脂など各種の熱硬化性樹脂から得られる架橋フィルムや架橋した

成形品等も挙げられる。ガラスの具体例として、無アルカリガラス、アルミナケイ酸ガラスを挙げることができる。本発明に用いられる基材は、最終的に使用目的に応じた形状にされ得るものであれば良く、平板、フィルムないしシートなどが用いられ、二次元あるいは三次元の曲面を有するものであっても良い。厚さは、適宜に決定でき5 mm以下が一般的であるが、これに限定されない。

【0085】

本発明の光学用部材は、以上説明した層の他に、各種機能を付与するための層を更に設けることができる。例えば、基材1とポリイミドを主成分とする層2の間またはノおよびポリイミドを主成分とする層2と微細凹凸構造からなる層3の間に主成分がポリイミド以外の層を1層以上設けることで反射防止性能を高めることができる。膜硬度を向上させるために、微細凹凸構造からなる層上にハードコート層を設けたり、汚れの付着を防止する目的などのためにフルオロアルキルシランやアルキルシランなどの撥水性膜層を設けたりすることができる。一方、基材とポリイミドを主成分とする層との密着性を向上させるために接着剤層やプライマー層を設けたりすることができる。

10

【実施例】

【0086】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明はかかる実施例に限定されるものではない。各実施例、比較例で得られた、表面に微細な凹凸を有する光学膜について、下記の方法で評価を行った。

【0087】

(1) ポリイミド1～10の合成

合計で0.012molのジアミン(1)、ジアミン(2)およびジアミン(3)をN,N-ジメチルアセトアミド(以下、DMAcと略す)に溶解した。このジアミン溶液を水冷しながら0.012molの酸二無水物を加えた。DMAcの量はジアミンと酸二無水物の質量の合計が20重量%になるように用いた。この溶液を15時間室温で攪拌し、重合反応を行った。さらに、DMAcで希釈して8重量%になるように調整した後、7.4mlのピリジンと3.8mlの無水酢酸を加え、室温で1時間攪拌した。さらに、オイルバスで50～80℃に加熱しながら4時間攪拌した。重合溶液をメタノール中に再沈殿しポリマーを取り出した後、メタノール中で数回洗浄した。100℃で真空乾燥後、白色～淡黄色粉末状のポリイミドを得た。¹H-NMRスペクトルからカルボキシル基残量を測定し、イミド化率を求めた。ポリイミド1から10の組成を表1に示した。

20

30

【0088】

【表 1】

表1

ポリイミド	酸二無水物	ジアミン(1)	ジアミン(2)	ジアミン(3)	収率 %	イミド化率 %
ポリイミド1	TDA(1.0)	DADCM(0.9)	PAM-E(0.1)	—	93	99.2
ポリイミド2	TDA(1.0)	DADCM(0.9)	PAM-E(0.1)	—	90	96.5
ポリイミド3	TDA(1.0)	DADCM(0.7)	PAM-E(0.3)	—	92	99.0
ポリイミド4	TDA(1.0)	精製DADCM(0.7)	PAM-E(0.3)	—	93	98.8
ポリイミド5	TDA(0.98)	精製DADCM(0.4)	BAPB(0.4)	PAM-E(0.2)	93	99.1
ポリイミド6	TDA(1.0)	精製DADCM(0.4)	BAPB(0.4)	PAM-E(0.2)	89	95.0
ポリイミド7	TDA(0.97)	BAPB(0.9)	PAM-E(0.1)	—	93	99.5
ポリイミド8	TDA(0.97)	BAPP(0.9)	PAM-E(0.1)	—	92	99.2
ポリイミド9	B-4400(0.98)	精製DADCM(0.4)	BAPB(0.4)	PAM-E(0.2)	90	99.0
ポリイミド10	B-4400(1.0)	精製DADCM(0.7)	PAM-E(0.3)	—	87	98.5

TDA: 4-(2,5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン-1,2-ジカルボン酸無水物

B-4400: 5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物

DADCM: 4,4'-メチレンビス(アミノシクロヘキサン)(市販品)

精製DADCM: 4,4'-メチレンビス(アミノシクロヘキサン)(ヘキサン再結晶品)

BAPB: 4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル

BAPP: 2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン

PAM-E: 1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン

※酸二無水物およびジアミンの()内は仕込みモル比

【 0 0 8 9 】

(2) ポリイミド溶液 1 から 2 3 の調製

2 . 0 g のポリイミド 1 から 8 粉末を 9 6 ~ 9 8 g のシクロペンタノン / シクロヘキサノンの混合溶媒に加え、室温で攪拌し完全に溶解した。0 . 0 2 ~ 0 . 1 g の各種シラン化合物を加え 2 3 ~ 5 0 で 2 時間攪拌した。水を 0 . 2 g 加えて 1 時間攪拌することでポリイミド溶液 1 から 2 3 を調製した。ポリイミド溶液 1 から 2 3 の組成表を表 2 に示した。

【 0 0 9 0 】

10

20

【表 2】

表2

ポリイミド溶液	ポリイミド	シラン化合物		
		種類	添加量/ 重量部	反応温度/°C
ポリイミド溶液1	ポリイミド1	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液2	ポリイミド2	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液3	ポリイミド3	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液4	ポリイミド4	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液5	ポリイミド5	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	0.5	23
ポリイミド溶液6	ポリイミド5	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液7	ポリイミド5	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	4	23
ポリイミド溶液8	ポリイミド5	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	50
ポリイミド溶液9	ポリイミド5	イソシアン酸3-(トリメトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液10	ポリイミド6	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液11	ポリイミド7	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液12	ポリイミド8	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液13	ポリイミド9	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液14	ポリイミド10	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	2	23
ポリイミド溶液15	ポリイミド4	—	0	23
ポリイミド溶液16	ポリイミド5	—	0	23
ポリイミド溶液17	ポリイミド7	—	0	23
ポリイミド溶液18	ポリイミド10	—	0	23
ポリイミド溶液19	ポリイミド5	イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル	0.1	23
ポリイミド溶液20	ポリイミド5	3-アミノプロピルトリエトキシシラン	2	23
ポリイミド溶液21	ポリイミド5	3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン	2	23
ポリイミド溶液22	ポリイミド5	3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン	2	23
ポリイミド溶液23	ポリイミド5	ケイ酸エチル	2	23

【0091】

(3) 酸化アルミニウム (アルミナ (Al_2O_3)) ゾルの調製

22.2 g の $Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3$ と 5.86 g の 3-オキソブタン酸エチルエステルと 4-メチル-2-ペンタノールとを均一になるまで混合攪拌した。1.62 g の 0.01 M 希塩酸を 4-メチル-2-ペンタノール / 1-エトキシ-2-プロパノールの混合溶媒に溶解してから、先程の $Al(O\text{-}sec\text{-}Bu)_3$ の溶液にゆっくり加え、暫く攪拌した。溶媒は最終的に 49.3 g の 4-メチル-2-ペンタノールと 21.1 g の 1-エトキシ-2-プロパノールの混合溶媒になるように調整した。さらに 120 のオイルバス中で 3 時間以上攪拌することによって酸化アルミニウム前駆体ゾルを調製した。

【0092】

(4) 基材の洗浄

片面を研磨した大きさ約 30 mm、厚さ約 2 mm の各種ガラス基材をアルカリ洗剤および IPA で超音波洗浄した後、オープン中で乾燥した。

【0093】

(5) 反射率測定

絶対反射率測定装置 (USPM-RU、オリンパス製) を用い、400 nm から 700 nm の範囲の入射角 0° 時の反射率測定を行った。400 nm から 700 nm の反射率の平均値を平均反射率とした。

【0094】

(6) 膜厚および屈折率の測定

分光エリプソメータ (VASE、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製) を用い、波長 380 nm から 800 nm まで測定した。

【 0 0 9 5 】

(7) 基板の表面観察

基板表面を P d / P t 処理を行い、F E - S E M (S - 4 8 0 0 、日立ハイテック製) を用いて加速電圧 2 k V で表面観察を行った。

【 0 0 9 6 】

(実施例 1 ~ 4)

洗浄した T i O 2 を主成分とする $n d = 1.762$ 、 $d = 26.5$ のガラス基材 A の研磨面上にポリイミド溶液 1 ~ 4 を適量滴下し、4000 r p m でスピンコートを行った。この基板を 200 で 60 分間乾燥し、下記一般式 (8) ~ (11) で表されるポリイミド 1 ~ 4 が下記一般式 (12) で表されるイソシアン酸 3 - (トリエトキシシリル) プロピルで修飾されたポリイミド膜が形成された基板を得た。ポリイミド膜の膜厚および屈折率をエリブソメトリーを用いて測定した。

10

【 0 0 9 7 】

ポリイミド膜が付いた面上に酸化アルミニウム前駆体ゾルを適量滴下し、4000 r p m でスピンコートを行った後、200 の熱風循環オーブンで 120 分間焼成し、ポリイミド膜上に非晶性酸化アルミニウム膜を被膜した。

【 0 0 9 8 】

次に、75 の温水中に 20 分間浸漬したのち、60 で 15 分間乾燥させた。

【 0 0 9 9 】

得られた膜表面の F E - S E M 観察を行ったところ、酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶がランダム状にかつ複雑に入り組んだ微細な凹凸組織が観測された。

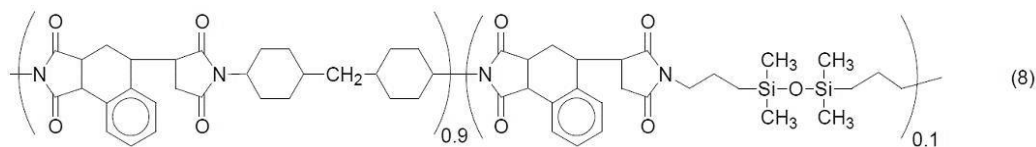
20

【 0 1 0 0 】

次いで、ガラス基材 A 上の光学膜の絶対反射率を測定し、400 ~ 700 n m の平均反射率が 0.08 % の反射防止膜付きガラス基板を得た。膜の剥離、クラック、着色も見られなかった。

【 0 1 0 1 】

【 化 1 2 】



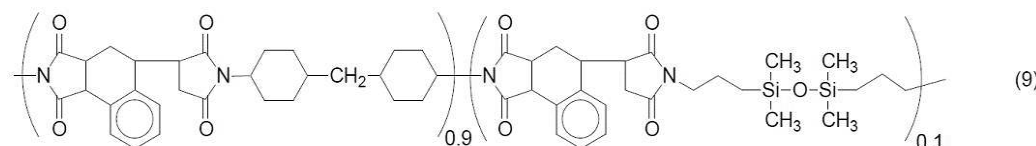
(8)

30

ポリイミド1 (イミド化率=99.2%)

【 0 1 0 2 】

【 化 1 3 】



(9)

40

ポリイミド2 (イミド化率=96.5%)

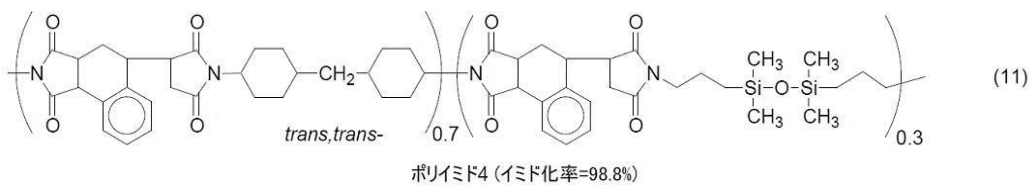
【 0 1 0 3 】

【化 1 4】



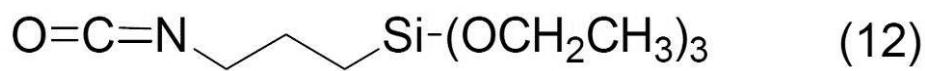
【 0 1 0 4】

【化 1 5】



【 0 1 0 5】

【化 1 6】



イソシアン酸3-(トリエトキシシリル)プロピル

【 0 1 0 6】

【表 3】

表 3

実施例	ポリイミド溶液	基材	ポリイミド単層		反射防止膜(凹凸構造形成後)	
			膜厚 / nm	屈折率 (550 nm)	膜状態	平均反射率% 400~700 nm
実施例 1	ポリイミド溶液 1	ガラス基材 A	45	1.561	◎	0.08
実施例 2	ポリイミド溶液 2	ガラス基材 A	46	1.561	◎	0.08
実施例 3	ポリイミド溶液 3	ガラス基材 A	44	1.558	◎	0.08
実施例 4	ポリイミド溶液 4	ガラス基材 A	43	1.558	◎	0.08
実施例 5	ポリイミド溶液 5	ガラス基材 B	45	1.620	◎	0.07
実施例 6	ポリイミド溶液 6	ガラス基材 B	46	1.618	◎	0.07
実施例 7	ポリイミド溶液 7	ガラス基材 B	47	1.616	◎	0.07
実施例 8	ポリイミド溶液 8	ガラス基材 B	45	1.618	◎	0.07
実施例 9	ポリイミド溶液 9	ガラス基材 B	45	1.618	◎	0.07
実施例 10	ポリイミド溶液 10	ガラス基材 B	47	1.614	○	0.08
実施例 11	ポリイミド溶液 11	ガラス基材 B	45	1.683	◎	0.10
実施例 12	ポリイミド溶液 12	ガラス基材 B	46	1.632	◎	0.08
実施例 13	ポリイミド溶液 13	ガラス基材 B	46	1.603	◎	0.07
実施例 14	ポリイミド溶液 14	ガラス基材 C	45	1.536	◎	0.08
比較例 1	ポリイミド溶液 15	ガラス基材 A	43	1.558	△部分剥離	0.08
比較例 2	ポリイミド溶液 16	ガラス基材 B	45	1.620	△部分剥離	0.07
比較例 3	ポリイミド溶液 17	ガラス基材 B	45	1.686	△部分剥離	0.10
比較例 4	ポリイミド溶液 18	ガラス基材 C	45	1.536	△部分剥離	0.08
比較例 5	ポリイミド溶液 19	ガラス基材 B	45	1.618	△クラック	0.08
比較例 6	ポリイミド溶液 20	ガラス基材 B	52	1.618	△着色	0.15
比較例 7	ポリイミド溶液 21	ガラス基材 B	46	1.618	△部分剥離	0.07
比較例 8	ポリイミド溶液 22	ガラス基材 B	46	1.618	△部分剥離	0.07
比較例 9	ポリイミド溶液 23	ガラス基材 B	46	1.617	△部分剥離	0.07

【0107】

(実施例 5 ~ 9)

ガラス基材 A の代わりに洗浄した TiO_2 を主成分とする $n_d = 1.847$ 、 $d = 23.8$ のガラス基材 B を用い、ポリイミド溶液 1 ~ 4 の代わりにポリイミド溶液 5 ~ 9 を用いた以外は実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行った。

【0108】

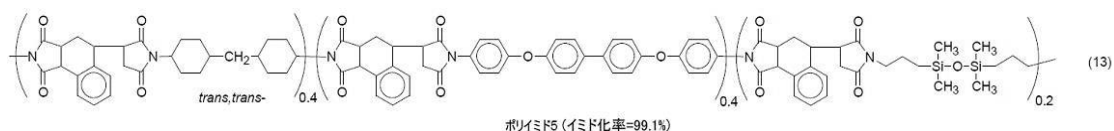
ガラス基材 B 上に下記一般式 (13) で表されるポリイミド 5 がイソシアン酸 3 - (トリエトキシシリル) プロピルまたは下記一般式 (14) で表されるイソシアン酸 3 - (トリメトキシシリル) プロピルで修飾されたポリイミド 5 膜を形成した。シラン化合物の種類、添加量や添加条件を変更したがポリイミド 5 膜の膜厚や屈折率に大きな差はなかった。

【0109】

ポリイミド 5 膜上に酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶を形成したところ、 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率が $0.07 \sim 0.1\%$ の反射防止膜付きガラス基板を得た。膜の剥離、クラック、着色も見られなかった。

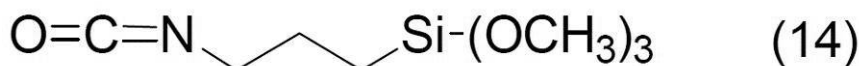
【 0 1 1 0 】

【 化 1 7 】



【 0 1 1 1 】

【 化 1 8 】



イソシアン酸3-(トリメトキシシリル)プロピル

【 0 1 1 2 】

(実施例 1 0)

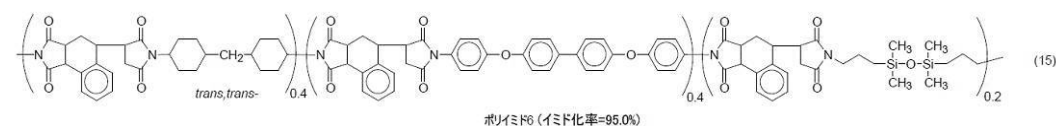
ガラス基材 A の代わりに洗浄した TiO_2 を主成分とする $n_d = 1.847$ 、 $d = 23.8$ のガラス基材 B を用い、ポリイミド溶液 1 ~ 4 の代わりにポリイミド溶液 10 を用いた以外は実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行った。

【 0 1 1 3 】

ガラス基材 B 上に下記一般式 (1 5) で表されるポリイミド 6 がイソシアン酸 3 - (トリエトキシシリル) プロピルで修飾されたポリイミド 6 膜を形成した。ポリイミド 6 膜上に酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶を形成したところ、 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率が 0.08% の反射防止膜付きガラス基板を得た。反射率に部分的なムラがあるものの膜の剥離、クラック、着色は見られなかった。

【 0 1 1 4 】

【 化 1 9 】



【 0 1 1 5 】

(実施例 1 1、1 2、1 3)

ガラス基材 A の代わりに洗浄した TiO_2 を主成分とする $n_d = 1.847$ 、 $d = 23.8$ のガラス基材 B を用い、ポリイミド溶液 1 ~ 4 の代わりにポリイミド溶液 1 1、1 2 または 1 3 を用いた以外は実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行った。

【 0 1 1 6 】

ガラス基材 B 上に下記一般式 (1 6) (1 7) (1 8) でそれぞれ表されるポリイミド 7、8、9 がイソシアン酸 3 - (トリエトキシシリル) プロピルで修飾されたポリイミド 7、8、9 膜を形成した。ポリイミド膜上に酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶の順で光学膜を形成したところ、 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率が $0.07 \sim 0.1\%$ の反射防止膜付きガラス基板を得た。膜の剥離、クラック、着色も見られなかった。

【 0 1 1 7 】

10

20

30

40

【化 2 0】



【 0 1 1 8】

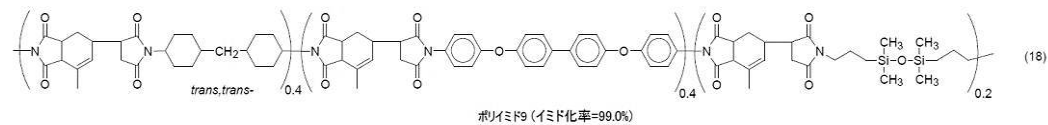
【化 2 1】



10

【 0 1 1 9】

【化 2 2】



20

【 0 1 2 0】

(実施例 1 4)

ガラス基材 A の代わりに洗浄した TiO_2 を主成分とする $n_d = 1.728$ 、 $d = 28.5$ のガラス基材 C を用い、ポリイミド溶液 1 ~ 4 の代わりにポリイミド溶液 1 4 を用いた以外は実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行った。

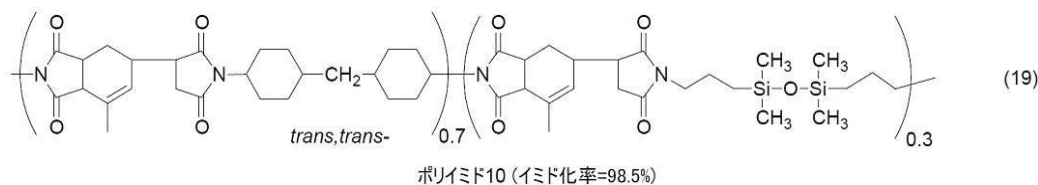
【 0 1 2 1】

ガラス基材 C 上に下記一般式 (1 9) で表されるポリイミド 1 0 がイソシアン酸 3 - (トリエトキシシリル) プロピルで修飾されたポリイミド 1 0 膜を形成した。ポリイミド 1 0 膜上に酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶の順で形成したところ、 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率が 0.08% の反射防止膜付きガラス基板を得た。膜の剥離、クラック、着色も見られなかった。

30

【 0 1 2 2】

【化 2 3】



【 0 1 2 3】

(比較例 1)

ポリイミド溶液 1 ~ 4 の代わりにポリイミド溶液 1 5 を用いた以外は、実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行った。

【 0 1 2 4】

ガラス基材 A 上に修飾されていないポリイミド 4 膜を形成した。しかしながら温水に浸漬し酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶を形成する段階で一部のサンプルにクラックが発生し、ガラス基材 A とポリイミド 4 膜との間で部分剥離が見られた。剥離していない部分の $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率は 0.08% であった。

【 0 1 2 5】

(比較例 2 、 3)

40

50

ガラス基材 A の代わりに洗浄した TiO_2 を主成分とする $n_d = 1.847$ 、 $d = 23.8$ のガラス基材 B を用い、ポリイミド溶液 1 ~ 4 の代わりにポリイミド溶液 16、17 を用いた以外は実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行った。

【0126】

ガラス基材 B 上に修飾されていないポリイミド 5 または 7 膜を形成した。しかしながら温水に浸漬し酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶を形成する段階で一部のサンプルにクラックが発生し、ガラス基材 B とポリイミド膜との間で部分剥離が見られた。剥離していない部分の $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率は $0.07 \sim 0.1\%$ であった。

【0127】

(比較例 4)

ガラス基材 A の代わりに洗浄した TiO_2 を主成分とする $n_d = 1.728$ 、 $d = 8.5$ のガラス基材 C を用い、ポリイミド溶液 1 ~ 4 の代わりにポリイミド溶液 18 を用いた以外は実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行った。

【0128】

ガラス基材 C 上に修飾されていないポリイミド 4 膜を形成した。しかしながら温水に浸漬し酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶を形成する段階で一部のサンプルにクラックが発生し、ガラス基材 C とポリイミド 10 膜との間で部分剥離が見られた。剥離していない部分の $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率は 0.08% であった。

【0129】

(比較例 5)

ガラス基材 A の代わりに洗浄した TiO_2 を主成分とする $n_d = 1.847$ 、 $d = 23.8$ のガラス基材 B を用い、ポリイミド溶液 1 ~ 4 の代わりにポリイミド溶液 19 を用いた以外は実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行った。

【0130】

ガラス基材 B 上に 0.1 重量部のイソシアン酸 3 - (トリエトキシシリル) プロピルで修飾したポリイミド 5 膜を形成した。しかしながら、温水に浸漬し酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶を形成する段階でクラックが発生した。クラックが発生していない部分の $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率は 0.08% であった。

【0131】

(比較例 6 ~ 9)

ガラス基材 A の代わりに洗浄した TiO_2 を主成分とする $n_d = 1.847$ 、 $d = 23.8$ のガラス基材 B を用い、ポリイミド溶液 1 ~ 4 の代わりにポリイミド溶液 20 ~ 23 を用いた以外は実施例 1 ~ 4 と同様の操作を行った。

【0132】

ガラス基材 B 上にイソシアネート基を持たない一般式 (20) ~ (23) で表されるシラン化合物を含むポリイミド 5 膜を形成した。しかしながら、3 - アミノプロピルトリエトキシシランを含んだポリイミド溶液 19 は溶液調製時から増粘と黄変が見られ、それから得られたポリイミド 5 膜も厚膜化と黄色の着色が確認された。ポリイミド、酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶の順で光学膜を形成したところ、 $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率は 0.15% であった。

【0133】

一方、それ以外のポリイミド溶液を用いた際は、温水に浸漬し酸化アルミニウムを主成分とする板状結晶を形成する段階でクラックが発生し、一部でガラス基材 B とポリイミド膜との間で剥離が見られた。クラック、剥離が発生していない部分の $400 \sim 700 \text{ nm}$ の平均反射率は 0.07% であった。

【0134】

10

20

30

40

【化 2 4】

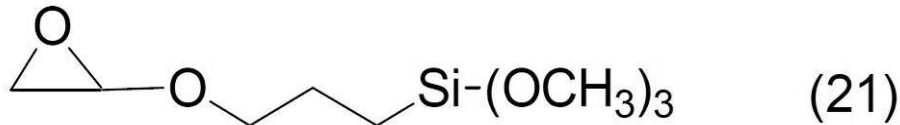


3-アミノプロピルトリエトキシシラン

【0 1 3 5】

10

【化 2 5】

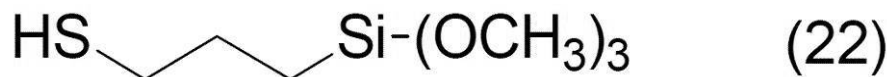


3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン

20

【0 1 3 6】

【化 2 6】

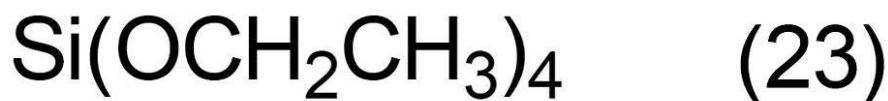


3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン

30

【0 1 3 7】

【化 2 7】



ケイ酸エチル

40

【産業上の利用可能性】

【0 1 3 8】

本発明の光学用部材は、任意の屈折率を有する透明基材に対応でき、可視光に対して優れた反射防止効果を示すとともに、長期的な耐候性を有するので、ワープロ、コンピュータ、テレビ、プラズマディスプレイパネル等の各種ディスプレイ。液晶表示装置に用いる偏光板、各種光学硝材及び透明プラスチック類からなるサングラスレンズ、度付メガネレンズ、カメラ用ファインダーレンズ、プリズム、フライアイレンズ、トーリックレンズ、各種光学フィルター、センサーなどの光学部材。さらにはそれらを用いた撮影光学系、双眼鏡などの観察光学系、液晶プロジェクタなどに用いる投射光学系。レーザービームプリンターなどに用いる走査光学系等の各種光学レンズ。各種計器のカバー、自動車、電車等

50

の窓ガラスなどの光学部材に利用することができる。

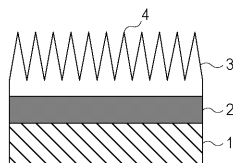
【符号の説明】

【 0 1 3 9 】

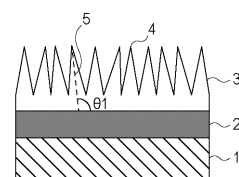
- 1 基材
- 2 ポリイミドを主成分とする層
- 3 微細凹凸構造からなる層
- 4 微細凹凸構造
- 5 板状結晶の傾斜方向
- 6 板状結晶の傾斜方向
- 7 基材表面の接線

10

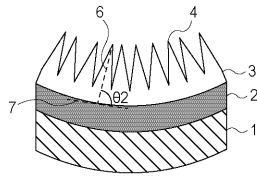
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 3 2 B 27/34 (2006.01) B 3 2 B 27/34

(56)参考文献 特開平 0 4 - 2 4 8 8 3 7 (J P , A)
特開 2 0 0 8 - 2 3 3 8 8 0 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 1 8 7 7 6 8 (J P , A)
特開 2 0 0 5 - 3 3 0 4 2 1 (J P , A)
特開 2 0 0 7 - 1 8 3 3 8 8 (J P , A)
特開 2 0 0 6 - 7 6 3 2 (J P , A)
特開 2 0 1 2 - 9 6 3 6 0 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
G 0 2 B 1 / 1 0 - 1 / 1 8
C A p l u s (S T N)