

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4504354号  
(P4504354)

(45) 発行日 平成22年7月14日(2010.7.14)

(24) 登録日 平成22年4月30日(2010.4.30)

(51) Int. Cl. F I  
**CO3B 20/00 (2006.01)** CO3B 20/00 G  
**CO3B 8/02 (2006.01)** CO3B 20/00 F  
 CO3B 8/02 Z

請求項の数 5 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2006-504573 (P2006-504573)	(73) 特許権者	501094502
(86) (22) 出願日	平成16年3月8日(2004.3.8)		デグサ ノヴァラ テクノロジー ソチエ
(65) 公表番号	特表2006-520313 (P2006-520313A)		タ ベル アツィオーニ
(43) 公表日	平成18年9月7日(2006.9.7)		Degussa Novara Technology S. p. A.
(86) 国際出願番号	PCT/EP2004/002327		イタリア国 ペロ (ミラノ) ヴィア
(87) 国際公開番号	W02004/083137		ピサカーネ 7/ビー
(87) 国際公開日	平成16年9月30日(2004.9.30)		Via Pisacane 7/B, I
審査請求日	平成17年11月21日(2005.11.21)		-20016 Pero (MI), I
(31) 優先権主張番号	N02003A000004	(74) 代理人	100061815
(32) 優先日	平成15年3月20日(2003.3.20)		弁理士 矢野 敏雄
(33) 優先権主張国	イタリア(IT)	(74) 代理人	100094798
			弁理士 山崎 利臣

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学製品および該光学製品を製造するためのゾルゲル法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ほぼ完全な等方性および500 μmに等しいかまたは500 μm未満の寸法を有する、酸化珪素それ自体からなるかまたは珪素以外の元素の1個以上の酸化物の添加によって変性された酸化珪素からなる、最終寸法の光学製品を製造する方法であって、

全て一緒にカスケードとして連続的に実施することができ、および望ましい工程で停止させることができる以下の1つ以上の処理：

- a) 元来高い精度の金型を製造し；
- b) シリコンゴム中に、同じ寸法を有しかつ先行する工程によって得ることができる金型に関連して逆対称を有する1つ以上の刻印の再現をし；
- c) 項目b)によって得られる1つ以上の刻印を使用することによって、開始される金型/刻印に関連して、減少された寸法を有し、かつ、逆対称を有する光学製品をゾルゲル法により製造する工程であり、かつ、該ゾルゲル法による工程が予備工程を有し、重要な酸化物前駆体を含有するゾルで充填された金型を冷却し、ゾルをゲル化し、ゲルを乾燥させ、ゲルを金型から除去し、乾燥されたゲルを最終的に小形化する工程；
- d) こうして得られた光学製品内で、減少された寸法を有しかつ逆対称を有する他の製品の製造を再度するかまたは項目b)による刻印の形成をし；
- e) さらに、本方法の物理的限界に基づいて望ましい寸法になるまでかまたは最小の寸法になるまで、ゾルゲル法による光学製品の製造をし、または項目b)による刻印の形成をし；

f) 任意の工程に関連して、まさしく当該工程で得られた刻印または製品の分離をすることを特徴とする、光学製品を製造する方法。

【請求項 2】

項目 a) の金型をアルミニウム担体上のニッケル / 燐合金およびアルミニウム合金の中から有利に選択された材料によって製造する、請求項 1 に記載の光学製品を製造する方法。

【請求項 3】

金型に予め粘着防止剤による表面処理を施す、請求項 2 に記載の光学製品を製造する方法。

【請求項 4】

金型を予め酸化珪素前駆体で充填する、請求項 2 に記載の光学製品を製造する方法。

【請求項 5】

また、金型をチタン、ゲルマニウム、ランタニドおよび希土類の少なくとも 1 つの酸化物の前駆体によって充填する、請求項 4 に記載の光学製品を製造する方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ほぼ完全な等方性および 500 μm に等しいかまたは 500 μm 未満の寸法を有する、酸化珪素それ自体からなるかまたは適当に組み合わせられた酸化珪素からなる、最終寸法またはほぼ最終寸法の光学製品に関し；さらに、本発明は、このような光学製品の製造を実施するために使用される装置ならびにこれら光学製品および装置の双方を製造するための方法に関する。

【0002】

光学材料、特に透明な光学材料は、公知の機械加工が困難な典型的な材料であり、ときどき製造することが問題となる。それというのも、この光学材料の脆さおよび硬さにより、例えば光学製品および装置が製品の品質のために一般に受け入れられないので、熱成形品を状態調節することになるからである。

【0003】

通常、通常でない形態の光学的素子を製造するための方法は、適当な予備成形物を極めて正確にレンズでフライス削り処理することによって状態を変化させることを有し、また、この方法は、適当な装置を使用することによってさえも極めて正確な取り扱いを必要とする方法である。それというのも、この方法は、ときどき再現が困難となり、処理も柔軟性が乏しいからである。

【0004】

1 つの解決は、直接に望ましい光学材料の適当な予備成形物から、高温および高圧での調製によって非球面レンズを製造することによって達成されたが、しかし、この方法は、適用可能性の限界を有し、高度に複雑な装置を必要とし、多大な投資によってのみ実施可能である。

【0005】

費用を減少させる 1 つの方法は、有機光学材料、即ちプラスチック材料を使用することであり、この場合、このプラスチック材料は、極めて経済的な方法を用いて溶融可能であり、成形可能である。しかしながら、プラスチック材料の使用は、ときどき最終光学製品の寸法の欠陥の原因となる。それというのも、十分に制御不可能な材料は、成形処理の間に収縮を生じるからである。

【0006】

本出願人は、公知技術水準により光学材料の製造方法における全ての欠点を、自由に使用しうる欧州特許第 586013 号明細書および欧州特許第 705797 号明細書中に定義された対象によって克服することができ、かかる欧州特許明細書の記載によれば、熱化学的な高密度化処理をシリカおよび / または他の酸化物の無定形のモノリシックエーロゲ

10

20

30

40

50

ルに適用し、高精度の工具を使用し、所謂ゾルゲル法によりかかるエーロゲルを先に製造することによって、ゲルが形成されるまで中間体の製品に超音波処理を掛けながら、完璧なまでに完全な等方性の光学製品を最終寸法かまたはほぼ最終寸法で製造することを可能にする。

【0007】

許容し得る投資額および絶対的に繰り返し可能な方法によって得ることができる最終光学製品は、極めて高い精度および寸法的な不変性によって特徴付けられているが、しかし、このように当該の製造方法は、光学製品の寸法が閾値を超えた場合には有利であり、この場合には、金型の形成、殊に通常の機械加工工具では加工することができないマイクロ構造体を表現する金型の製造において機械加工の困難が生じる可能性があり、この場合この機械加工工具は、既存の機械加工の閾値を保護しながらそれぞれの素子の寸法的な解像度を必要とするマイクロレンズマトリックスまたは他の周期的なマイクロ構造体である。このような困難は、特殊な微小光学分野における光学製品を製造する場合に増加し、この場合には、位置決めおよび整列の問題は、ミクロンおよびそれ以下の程度の大きさで解決されなければならない、さらに伝統的な光学素子、例えば遠隔通信、ピックアップレーザー、半導体レーザー、光学メモリに関連するもの以外にも当てはまる。

10

【0008】

ところで、本出願人は、実際に望ましい寸法の金型を予め配置し、その後まさしく光学製品の製造に前記金型を使用するような経済的に有利で繰り返し可能な方法により、可能な最小の寸法になるまで全ての上記の欠点を克服することができ、その結果、光学製品を製造することができることを見出した。

20

【0009】

それ故に、本発明は、光学的な製品の製造に適した金型を製造する方法ならびにこのような光学製品を製造する方法に関し、この場合この光学製品は、ほぼ完全な等方性および  $500\ \mu\text{m}$  に等しいかまたは  $500\ \mu\text{m}$  未満の寸法によって特徴付けられた、酸化珪素それ自体からなるかまたは適当な添加剤と一緒に酸化珪素からなり、前記方法は、全て一緒に落下物として連続的に実施することができおよび/または望ましい工程または適当な工程で停止させることができる以下の1つ以上の処理：

- a) 元来高い精度の金型を製造し；
- b) シリコンゴムまたは他の適当な化合物中に、同じ寸法を有しかつ先行する工程によって得ることができる金型に関連して逆対称を有する1つ以上の刻印の再現を可能にし；
- c) 先行する工程で得られた1つ以上の製品を使用することによって、減少された寸法を有しかつゾルゲル法により開始される金型/刻印に関連して逆対称を有する光学製品を製造し；
- d) こうして得られた光学製品内で、減少された寸法を有しかつ逆対称を有する他の製品の製造を再度可能にするかまたは先行する項目b)による刻印の形成を可能にし；
- e) さらに、本方法の物理的限界に基づいて望ましい寸法になるまでかまたはとにかく最小の寸法になるまで、ゾルゲル法による光学製品の製造を可能にしおよび/または項目b)による刻印の形成を可能にし；
- f) 任意の工程に関連して、まさしく当該工程で得られた刻印および/または製品の分離を可能にすることによって特徴付けられている。

30

40

【0010】

上記の処理工程の幾つかは、さらに詳説することができる：

- a) 以下に、元来の金型として定義されたように、アルミニウム合金によって形成されたかまたは適当な化学的安定性を有する他の材料中に製造され、正確な機械加工処理に掛けることができる金型を製造し；
- b) シリコンゴムまたは他の適当な化合物中に、同じ寸法を有しかつ元来の金型に関連して逆対称(鏡像)を有する1つ以上の刻印を形成させ；
- c) こうして得られた刻印を新規の金型(元来の金型に関連して逆対称を生じる)として使用することによって、金型により製造された製品を線形の収縮係数による低い寸法およ

50

び元来の金型と同じ対称性を有するシリカガラス中でゾルゲル法によって製造する。こうして得られたシリカガラスは、光学製品として使用することもできるし、次の成形処理のための金型として使用することもでき；

d) こうして得られた製品は、さらに減少された寸法および元来の金型に関連して逆対称性（鏡像）を有する光学製品をゾルゲル法により製造するためのもう一つの処理に関連して逆刻印として使用されることができ。

【0011】

シリコーンゴム（または他の材料）によって形成された逆刻印の使用は、可能性の1つであり、必要に応じてかまたは当業者により適切に処理過程中に繰り返されてよい。

【0012】

項目a)による元来の金型の製造は、本発明による落下方法の第1の処理工程であることができるかまたはこの元来の金型の製造は、独立に実施されることができ、得られた金型は、適当に貯蔵されてもよく、その後で使用されてもよい。

【0013】

このような元来の金型の製造は、当業者に十分に公知の技術により行なわれ、この技術の選択は、実際に金型それ自体の寸法に依存する。常用の技術から出発する技術の根拠は、次の通りである：

多数の制御された機械の使用；

”回転ダイヤモンド”を備えた特殊な機械工具の使用；

常用の光学的網状組織を処理するための切断機の使用；

マイクロエロージョン技術と結合した、フォトリトグラフィーを提供する技術を基礎とする顕微鏡的幾何学；

高出力レーザー照射による融蝕。

【0014】

元来の金型を製造するために使用される材料は、通常、金属合金、有利にアルミニウム担体上のニッケル/燐を基礎とする合金であるかまたはUNI規則：9006/1、9006/2、9006/4、9006/5、9006/6によって定義されているように、”アンチコロダル”として商業的に公知のアルミニウム合金である。勿論、必要な加工性および定常度特性を有する任意の他の担体の使用を可能にする。また、元来の金型上に何らの危険も発生させることなく、前記の金型のシリコーンゴム（または他の材料）への複製は、当業界で十分に公知の方法により実施される。この製造工程の主要目的は、必要ではないとしても、任意のその後の処理の関連して好ましい金型数での生産ならびに元来の金型の保守にある。

【0015】

更に、それによって得られた金型内、元来の金型中ならびにその後の刻印中に、減少された寸法およびときどき逆対称性を有する金型として使用可能な他の製品または光学製品は、ゾルゲル法によって製造され、このゾルゲル法は、まさに通常の方法および方法に基づいて十分に公知の技術により実施され、参考のために、米国特許第4317668号明細書、米国特許第4426216号明細書、米国特許第4432956号明細書および米国特許第4806328号明細書が挙げられる。

【0016】

上記の落下処理法の任意の工程で生産が光学製品を得ることを目標とする場合には、乾燥されたゲルは、金型から除去され、適当な等方性の最小化に掛けられる。

【0017】

本発明の方法の工程b)後に製造された金型および/または光学製品の組成物は、酸化珪素それ自体を有するかまたは性質、殊に光学的性質を変性する元素の酸化物によって添加された酸化珪素を有する。

【0018】

シリカガラスの光学的性質の変性の1例は、屈折率の増加にあり、この場合この屈折率の増加は、ゾルの適当な化学処方によって得られ、その際に適当な酸化物の前駆体は、特

10

20

30

40

50

に酸化チタンおよび/または酸化ゲルマニウムに添加される。同様の方法により、他の光学的性質、例えば光分散は、ランタン族に属する元素の酸化物の前駆体の添加によって変性される。また、ゾルへの適当な活性の酸化物前駆体の添加は、光学的性質以外の性質の変性を促進し、例えばシリカガラスのサーモメカニカル特性、主に特殊な熱膨張度は、ガラス処方物が酸化チタン画分を有する程度の大きさを超えて減少されうる。更に、シリカガラスに新規の官能的性質、例えば磁場内で特に活性の酸化物、例えば適当に励起される希土類酸化物の痕跡の存在によって得ることができる、特殊なエミッタンスおよび励起スペクトル選択性を有する光ルミネセンスを与えることが可能である。

【 0 0 1 9 】

本発明による方法により得られた製品を金型として使用する場合には、その後得られた製品の除去を可能にする適当な粘着防止剤により、光学製品または金型に再び表面処理が掛けられ、最小化落下法が実施される。

10

【 0 0 2 0 】

シリカガラス金型の製造の1例は、表面シラン化によって記載され、成形される目的をもつシリカゲルの付着を回避させるために、全表面活性部位（ヒドロキシル基またはヒドロキシル基前駆体）が不動態化される。

【 0 0 2 1 】

実施例

例 1

ダイヤモンド切断構造

20

A . 元来の金型の製造

元来の金型を後記の記載と同様に製造した。図 1 および図 2 に示された製図は、極めて高精度の作業のために認定された工場により、商業的に公知の " 回転ダイヤモンド " 機械工具によって供給され、それによって、20 nm 未満の平均荒さを有する金属表面を仕上げることが可能である。

【 0 0 2 2 】

元来の金型を形成する材料は、商業的に " CERTAL " として公知のアルミニウム合金であった。

【 0 0 2 3 】

元来の金型の構造は、一辺 2 mm および高さ約 1 . 7 5 mm を有する四角錐によって全体的に覆われている直径 4 8 mm のリング状物であった。構成されたリング状物は、直径 5 6 mm を有する、アルミニウム合金 " CERTAL " によって形成された金属ディスクの中心部に存在した。

30

【 0 0 2 4 】

この構造体の図は、実際の構造体のレイアウトに関連して 2 倍の寸法で図 1 に示されている。1つの四角錐が説明されており、この場合には、図 2 の斜視図によって著しく拡大された寸法 ( 1 0 : 1 ) で示されている。

【 0 0 2 5 】

約 2 mm 以上の寸法の直線セグメントによって一体成形された、形成されるべき構造体は、図の種類に関連する限り、使用される機械の型に十分に適合する寸法の範囲内であった。必要とされる規格を満足させる元来の金型の原型は、エンチャージされた ( encharge d ) 工場によって簡単に得られた。

40

【 0 0 2 6 】

B . シリコンゴムの刻印による逆対称の複製

元来の金型の刻印をまさしく製造業者によって示唆された通常の方法により、WACKER CHEMIE GmbH社によって製造された適当な化合物ELASTOSIL M4601を使用することによって得た。

【 0 0 2 7 】

C . シリカガラス中で最小化された複製 n . 1

上記 B によって得られたシリコンゴムの刻印を、米国特許第 5 9 4 8 5 3 5 号明細書

50

の記載により、常用の高精度の成形用シリカゾルのための金型として使用した。

【 0 0 2 8 】

従って、次の操作を実施した：T E O S（テトラエチルオルトシリケート） 1 0 0 g を 1 0 0 0 m l の硼硅酸ガラス製フラスコ中に、電磁アンカーを適当に攪拌しながら装入した。2 回蒸留した水中の 0 . 0 1 N の H C l 3 0 0 g を前記フラスコ中の T E O S に添加した。T E O S の完全な加水分解を超音波プローブ処理によって 1 0 分間に亘って達成した。加水分解エタノールを減圧下で 1 5 0 m l の体積の液体によって部分的に抽出した。AEROSIL SiO<sub>2</sub>、OX-50 DEGUSSA A.G.、6 0 g をロータリーエバポレータから回収された残留物に添加し、適度に均一化し、遠心分離した。シリカゾルをシリコンゴムの金型中に注入する前に、0 . 5 N の水酸化アンモニア水の段階的な添加によって p H 4 にもたらした。

10

【 0 0 2 9 】

ゾルのゲル化が約 6 0 分間起きた。得られたゲルを米国特許第 5 9 4 8 5 3 5 号明細書の記載により、常法により処理し、エーロゲルに変換し、密度を高めてシリカガラスに変えた。

【 0 0 3 0 】

きわめて純粋なシリカガラスとして得られた製品は、元来の金型の最小化された複製であった。目視的検査によって、元来の金型の構造は、約 1 / 2 倍の全寸法の等方的な線形減少を有するガラス製の複製に忠実に再現されたことに注目することができる。

【 0 0 3 1 】

D . 逆対称の刻印 N o . 2

上記の操作で得られたシリカガラスを使用することによって、新規の刻印を元来の金型に関連して前記の方法により製造した。

20

【 0 0 3 2 】

E . シリカガラスの最小化された複製 N o . 2

前記 D で得られたシリコンゴムの刻印を、操作 C で予め規定した方法と同様の方法により金型として使用した。得られたシリカガラスの製品は、操作 C で 1 回最小化されかつ操作 E で再度最小化された元来の金型構造のきわめて良好な品質の複製であった。目視的検査によって、元来の金型の構造は、約 1 / 4 倍の等方的な線形収縮で明らかに忠実に再現されたことに注目することができる。

30

【 0 0 3 3 】

同様の方法は、シリコンゴムの刻印ならびにシリカガラスの最小化のその後の操作によって、元来の金型構造を減少させる第 3 および第 4 の減少レベルを達成させるために適用された。

【 0 0 3 4 】

それによって得られた全てのシリカガラス構造の寸法の分析の結果は、第 1 表中に記載されている。

【 0 0 3 5 】

【表 1】

第 1 表

	オリジナル	減少レベル 1	減少レベル 2	減少レベル 3	減少レベル 4
ディスクの外径 (mm)	56.0	28.0	14.0	7.0	3.5
四角錐の一辺 (mm)	2.0	1.0	0.5	0.25	0.125

10

## 【0036】

第 1 表のデータは、本発明のレベルおよび開示された発明の工業的有用性を略示するものである。マイクロ構造は、高精度の常用の機械的处理を使用することができ、元来の金型を形成させることができ、ならびに新規のカスケード最小化法によって同じ精度をマイクロメーター規模に移行させることができる新規の "カスケード" 法によって得られた。

20

## 【0037】

## 例 2

## マクロレンズマトリックス

## A. 元来の金型の製造

元来の金型を例 1、項目 A の記載と同様に製造したが、しかし、次の点が相違していた：例 1 の一辺 2 mm および高さ 1.75 mm を有する四角錐を、一辺の長さは上記の四角錐に等しいが、しかし、高さ 1.6 mm で平頭の四角錐に代えた。

## 【0038】

## B. シリコンゴムによる逆対称の複製

元来の金型の刻印を例 1 の項目 B に既に開示された方法によって得た。

30

## 【0039】

## C. シリカガラス中で最小化された複製 n. 1

元来の金型の複製を例 1 の項目 C に既述された方法によって製造した。良好な光学的性質を有するシリカガラスの元来の複製は、1 つ 1 つが対応することにより、元来の金型の形態に理想的に対応する形態をも有する元来のものと同様のものではあった。寸法だけは、1/2 に線形に減少して小さくなっていた。特に、平頭の四角錐の底面の一辺は、1 mm に減少し、高さは、0.82 mm に減少していた。

## 【0040】

得られた製品は、光学的分野において、マイクロレンズのマトリックスとして使用された。従って、物体は、平頭の四角錐の辺を含む底面の下方に 1.5 mm 離れて置かれた。画像を捕集し、物体に対して反対側であっても構造を見るための位置で、それ故に、平頭の四角錐の上方に鉛直に、構造体の辺に基づく底面に対して垂直方向に光軸を有するレンズによってピント調節した。

40

## 【0041】

結果は、図 3 に写真のように示されており、この場合には、多重の画像によって忠実に再現された、数 0.2 を有する三角形のマークによって構成された物体が示されており、それぞれの物体は、円形のマトリックスの異なるレンズ、即ち成形された構造体の平頭の四角錐から形成されている。

## 【0042】

対照として、図 4 は、同じ光学的条件下で同じ四角錐の構造を示し、この場合物体は、

50

取り除かれており、明らかに、物体の多重画像は、存在しない。

【 0 0 4 3 】

本例で製造された製品は、同じ例中で所謂 ” 八工の目 ( fly eye ) ” と呼ばれる光学的デバイス、即ち定められた水平方向の上方で  $360^\circ$  の緯度で物体を示すことができる光学系のマルチチャンネルレンズとして使用される。図 3 と 4 の比較により、得られた結果の概要が示されている。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 4 】

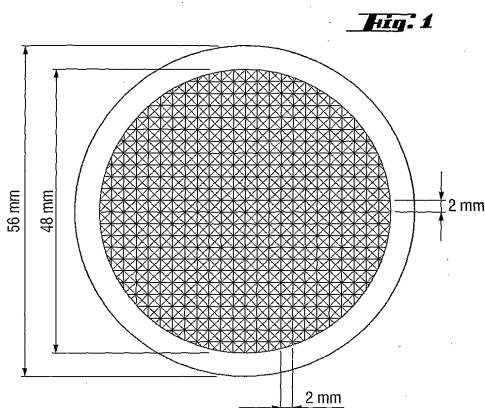
【 図 1 】極めて高精度の作業のために認定された工場により、商業的に公知の ” 回転ダイヤモンド ” 機械工具によって供給され、それによって、仕上げられた  $20\text{ nm}$  未満の平均荒さを有する金属表面を有する元来の金型を示す略図。

【 図 2 】元来の金型を全体的に覆う、一辺  $2\text{ mm}$  および高さ約  $1.75\text{ mm}$  を有する四角錐を示す略図。

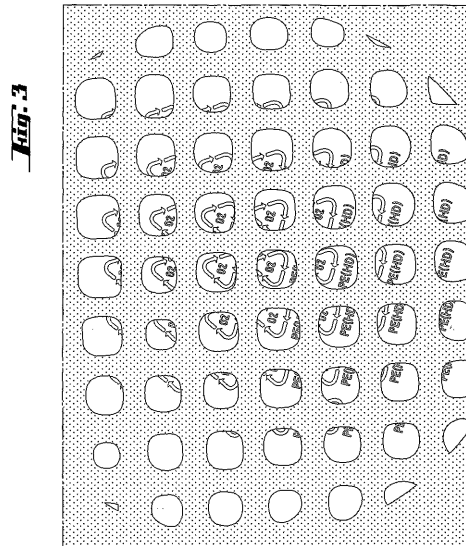
【 図 3 】多重の画像によって忠実に再現された、数  $0.2$  を有する三角形のマークによって構成された物体が示されている四角錐の構造を示す略図。

【 図 4 】物体は、取り除かれ、明らかに、物体の多重画像は、存在しない、図 3 と同じ光学的条件下で同じ四角錐の構造を示す略図。

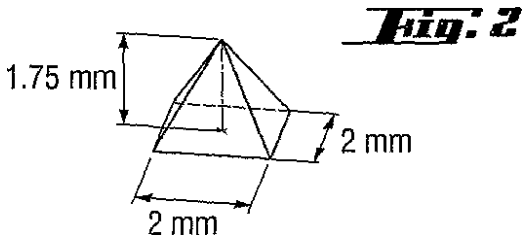
【 図 1 】



【 図 3 】

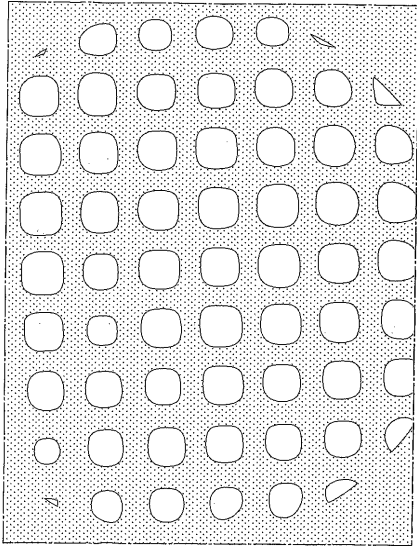


【 図 2 】



【 図 4 】

*Fig. 4*



## フロントページの続き

- (74)代理人 100099483  
弁理士 久野 琢也
- (74)代理人 100114890  
弁理士 アインゼル・フェリックス＝ラインハルト
- (74)復代理人 100156812  
弁理士 篠 良一
- (72)発明者 フルヴィオ コスタ  
イタリア国 ソンモ ヴィア ローマ 92
- (72)発明者 ロレンツォ コスタ  
イタリア国 ソンモ ヴィア ローマ 92
- (72)発明者 ルチア ギーニ  
イタリア国 ノヴァラ ヴィア サン フランチェスコ ディ アッシジ 20

審査官 押見 幸雄

- (56)参考文献 国際公開第93/021120(WO, A1)  
特開昭63-052104(JP, A)  
特開2002-234741(JP, A)  
特開平10-273329(JP, A)  
特開2002-068755(JP, A)  
特開平08-190001(JP, A)  
特開昭64-056330(JP, A)  
特開平06-190939(JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C03B 19/12-20/00  
C03B 1/00- 5/44  
C03B 8/00- 8/04