

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2010 年 8 月 19 日(19.08.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/092722 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 1/11 (2006.01) G11B 7/135 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/069610
- (22) 国際出願日: 2009 年 11 月 19 日(19.11.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-028352 2009 年 2 月 10 日(10.02.2009) JP
特願 2009-066363 2009 年 3 月 18 日(18.03.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (Konica Minolta Opto, Inc.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小嶋 健 (KOJIMA Takeshi) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王

子市石川町 2 9 7 0 番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).

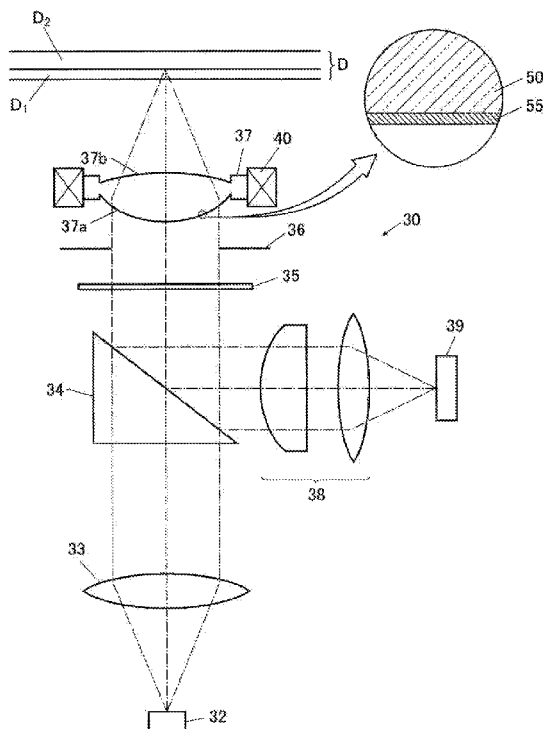
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ,

[続葉有]

(54) Title: OPTICAL ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 光学素子及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: An optical element characterized by comprising a molded section constituted of a cycloolefin resin and an antireflection film formed on an optical surface of the molded section, the antireflection film being an inorganic-compound layer, the inorganic-compound layer having a carbon concentration determined by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) of 0.2-5 at.%. The optical element suffers no peeling of the antireflection film and fluctuates little in spherical aberration.

(57) 要約: 本発明は、光学素子であって、シクロオレフィン樹脂製の成形部と、前記成形部の光学面上に形成された反射防止膜とを、備え、前記反射防止膜が無機化合物層であり、前記無機化合物層のX線光電子分光法(XPS)により検出される炭素濃度が0.2~5at. %であることを特徴とし、反射防止膜の膜剥れがなく、球面収差の変動が少ない光学素子が提供できる。

WO 2010/092722 A1



CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, 添付公開書類:
TD, TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 光学素子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は光学素子及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、CDやDVDなどの光情報記録媒体の読取りや書込みに使用される光学系として、安価に大量生産が可能なプラスチック製の光学素子を使用されている。そのプラスチック材料としては、低吸湿、高透過率、低複屈折などの特性に優れたシクロオレフィン系の樹脂が多用されている。

[0003] 近年では、記録密度を高めたBlu-ray光学系が主流となってきている。当該光学系では、波長405nm付近のレーザが使用されるため、ピックアップレンズなどの光学素子に耐光性が必要とされ、例えば、特許文献1に記載の技術では、耐光性が改良されたシクロオレフィン樹脂の使用が試みられている。

[0004] さらに近年では、光学素子の光学面に対し無機酸化物から構成される反射防止膜が形成されるのが通常となっており、その製膜技術として、真空蒸着などの手法が広く一般的に用いられている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2004-144954号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、光学素子の樹脂部分が有機物であるのに対し反射防止膜は無機物であり、その線膨張係数が互いに異なることに加え、十分な接着性が得られないために、膜剥れの現象が生じることが問題となっている。また、膜の強度が十分でない場合には、反射防止膜がレーザ光の照射を受けた際に発生する樹脂表面の劣化による変形を抑制できず、その結果樹脂が変形して

光学素子の球面収差が変動したりする場合があることが明らかになった。

[0007] したがって、本発明の主な目的は、反射防止膜の膜剥れが抑えられ、樹脂の変形が抑制されることで球面収差の変動が少ない光学素子及びその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] そこで、本発明者がこのような問題に鑑みその解決策を検討したところ、無機酸化物からなる反射防止膜中に炭素原子を導入することで樹脂と反射防止膜との接着性を高め、膜剥がれを抑制できることが明らかになった。しかしながら、炭素原子の濃度が高すぎると反射防止膜の強度が十分に得られず、樹脂の変形を抑制できないことが明らかになった。

[0009] これらの課題は、下記の構成により解決できる。

[0010] 本発明の一態様によれば、
シクロオレフィン樹脂製の成形部と、
前記成形部の光学面上に形成された反射防止膜とを、備え、
前記反射防止膜が無機化合物層であり、
前記無機化合物層のX線光電子分光法（XPS）により検出される炭素濃度が0.2～5 atomic %であることを特徴とする光学素子が提供される。

[0011] 本発明の他の態様によれば、
シクロオレフィン樹脂を成形して成形部を形成する工程と、
前記成形部上に反射防止膜を形成する工程とを、備え、
前記反射防止膜を形成する工程では、ゾルゲル法にしたがって、炭素原子を含む無機化合物層の前駆体を形成し、その前駆体に対し断続的に赤外線を照射しながら前記前駆体を焼結し、X線光電子分光法（XPS）により検出される炭素濃度が0.2～5 atomic %である前記無機化合物層を形成することを特徴とする光学素子の製造方法が提供される。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、反射防止膜の層中に、一定範囲の炭素原子が含有される

から、反射防止膜の膜剥れを抑えながらも、樹脂製の成形部の変形を抑制することができ、反射防止膜の膜剥れがなく、球面収差の変動が少ない光学素子が提供できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明の好ましい実施形態にかかる光ピックアップ装置の概略構成を示す図面である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、図面を参照しながら本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0015] 図1に示す通り、光ピックアップ装置30には、半導体レーザ発振器32が具備されている。半導体レーザ発振器32は光源の一例であり、BD（Blu-ray Disc）用として波長350～450nmの特定波長（例えば405nm）のブルーレーザ光（青紫色レーザ）を出射するようになっている。半導体レーザ発振器32から出射されるブルーレーザ光の光軸上には、半導体レーザ発振器32から離間する方向に向かって、コリメータ33、ビームスプリッタ34、1/4波長板35、絞り36、対物レンズ37が順次配設されている。

[0016] ビームスプリッタ34と近接した位置であって、上述した青紫色光の光軸と直交する方向には、2組のレンズからなるセンサーレンズ群38、センサー39が順次配設されている。

[0017] 対物レンズ37は、高密度な光ディスクD（BD用光ディスク）に対向した位置に配置されており、半導体レーザ発振器32から出射されたブルーレーザ光を光ディスクDの一面上に集光するようになっている。対物レンズ37は光学素子の一例であり、像側開口数NAが0.7以上となっている。対物レンズ37の周縁部にはフランジ部が形成されており、当該フランジ部に2次元アクチュエータ40が装着されている。2次元アクチュエータ40の動作により、対物レンズ37は光軸上を移動自在となっている。

[0018] 図1中拡大図に示す通り、対物レンズ37は主には成形部50で構成されており、その表面37aと裏面37bとに対しそれぞれ反射防止膜55が形

成されている（図１では表面３７aに対してのみ反射防止膜５５が描写されている。）。成形部５０はレンズ形状に成形されており、表面３７aと裏面３７bとが光学面となって集光機能などの本質的な光学機能を発揮するようになっている。

[0019] 成形部５０はシクロオレフィン樹脂で構成されている。成形部５０を構成可能なシクロオレフィン樹脂の一例が特開２００５－２２１９８８号公報（段落００１４～０１４８など参照）に開示されている。具体的には、シクロオレフィン樹脂として、日本ゼオン製：ＺＥＯＮＥＸ、三井化学製：ＡＰＥＬ、ＪＳＲ製：アートン、チコナ製：ＴＯＰＡＳなどが好適に用いられる。

[0020] 本発明において、無機化合物層であって、上記炭素濃度が特定のものである反射防止膜は、成形部の光学面上に形成された反射防止膜である。成形部の光学面上に形成された反射防止膜とは成形部に接触して形成された反射防止膜である。

[0021] 反射防止膜５５は単層構造を有してもよいし、複数層構造を有してもよい。即ち、本発明に係る反射防止層の上に他の反射防止層を有していてもよい。

[0022] 反射防止膜５５は単層構造であっても反射防止機能を十分に発揮するが、２層以上の層から構成される複数層構造のほうが反射防止効果を高めることができる。

[0023] 本実施の形態では、反射防止膜５５が無機化合物層（無機化合物から構成された層）であり、その無機化合物層はＳｉ、Ａｌ、Ｚｒ、Ｔｉ、Ｔａ、Ｃｅ、Ｈｆ、Ｌａ、Ｇｅのうち少なくとも１つの元素を含有していることが好ましい。

[0024] 反射防止膜５５を単層構造とする場合、その層はＳｉＯ₂、Ａｌ₂Ｏ₃、ＺｒＯ₂などで構成することができる。

[0025] 対物レンズ３７では、例えば反射防止膜を全体で２～７層構造としてもよい。この場合、成形部５０に直に接触する層は、本発明に係る特定量の炭素を有する無機化合物層である。

[0026] 本発明に係る反射防止膜としては、S i を含有する膜が好ましく、特に S i を含有する膜であることが好ましい。この場合反射防止膜は、S i O₂で構成される。

[0027] また、本発明に係る反射防止膜としては、屈折率が1.30～1.42である反射防止膜が好ましく用いられ、特にS i を含有し屈折率がこの範囲である反射防止膜が好ましい。屈折率の調整については後述する。

[0028] 続いて、対物レンズ37の製造方法について説明する。

[0029] 始めに、上記シクロオレフィン樹脂を一定条件下で金型に対し射出成形し、所定形状を有する成形部50を形成する。

[0030] その後、成形部50の表面37aと裏面37bとに対しそれぞれ反射防止膜55を形成する。この工程では、ゾルゲル法にしたがって、(1)、(2)の処理を行う。ここでいう「ゾルゲル法(Sol-Gel process ing)」とは、公知のゾルゲル法であって、一般に金属アルコキシドからなるゾルを、流動性を失ったゲルとし、このゲルを加熱して酸化物を得る方法である。

(1) はじめに、一定の化合物を調製して無機化合物層の前駆体(ゾル)を作製し、そのゾル中に成形部50を一定時間浸漬して当該ゾル中から引き上げ、その後成形部50を乾燥させ、表面37aと裏面37bとに塗布したゾルをゲル化する。

[0031] 当該前駆体としては、好ましくはアルコキシ基を有する金属アルコキシド(及び／又はその縮合体)を使用する。

[0032] 具体的に、金属アルコキシドは式(A)で表される。

[0033] $(R_1)_x M (OR_2)_y \cdots (A)$

式(A)中、「R₁」で示される置換基はアルキル基を表し、「R₂」は低級アルキル基を表す。「x」及び「y」は、 $x + y = 4$ でかつ「x」は2以下となる整数を表す。「M」は構成金属であって、特に制限はないが、使いやすさの観点から、珪素、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウムが望ましい。

- [0034] 式（A）で示された金属アルコキシドは、2官能性、3官能性、4官能性の金属アルコキシドを示している。
- [0035] 2官能性金属アルコキシドとしては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、これらに対応するジアルコキシジルコニウム、ジアルコキシチタンなどが挙げられる。
- [0036] 3官能性金属アルコキシドとしては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、これらに対応するトリアルコキシアルミニウム（トリプロポキシアルミニウムを含む。）、トリアルコキシジルコニウム、トリアルコキシチタンなどが挙げられる。
- [0037] 4官能性金属アルコキシドとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ-n-プロポキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ-n-ブトキシシラン、テトライソブトキシシラン、テトラ-sec-ブトキシシラン、テトラ-tert-ブトキシシラン、これらに対応するテトラアルコキシジルコニウム（テトラプロポキシジルコニウムを含む。）、テトラアルコキシチタンなどが挙げられる。
- [0038] 前記金属アルコキシドは、1種単独であるいは2種以上を組み合わせで使用することができる。
- [0039] 2種類以上の金属アルコキシドを使用する場合の混合比は任意であるが、4官能性の金属アルコキシドの配合比率が高くなるにつれて、反応性が増し、硬い塗膜を得ることができる。
- [0040] 一方、2官能または3官能性の金属アルコキシドの配合比率が高くなるにつれて、柔軟性の高い塗膜を得ることができる。
- [0041] 前記金属アルコキシドは縮合体を使用しても良い。
- [0042] 金属アルコキシドの縮合体として市販されている商品としては、多摩化学（株）製 Mシリケート51、Mシリケート56、Mシリケート60、シリケート40、シリケート45、シリケート48等を挙げることができる。
- （2）次に、成形部50の表面37aと裏面37bとに形成した前駆体（ゲ

ル)を一定温度で加熱して当該前駆体を焼結する。

[0043] この場合、例えば、成形部50の表面37aと裏面37bとにそれぞれ対し断続的に赤外線を照射しながら加熱・焼結する。赤外線の照射装置としては、例えばエルスティン社製赤外線ヒータを用いることができ、好ましくはエルスティン社製セラミックバータイプヒータ(HLSシリーズ)を用いることができる。

[0044] 赤外線を断続的に照射するときは、赤外線の照射装置と成形部50とを対向配置した状態で、その間に赤外線に遮光性を有する遮蔽板を配置し当該遮蔽板を定期的に抜き差し(開閉)したり、赤外線の照射装置自体のON/OFFを定期的に切り替えたりすればよい。

[0045] 以上の(1)、(2)の処理により、X線光電子分光法(XPS)により検出される炭素濃度が0.2~5 atomic%である無機化合物層を、成形部50の表面37aと裏面37bとにそれぞれ形成することができ、その結果対物レンズ37を製造することができる。炭素濃度を減少させるためには、(2)の加熱・焼結時間を長くするか、赤外線の照射光量を増加させればよく、適宜調整することで反射防止膜55中の炭素濃度を調整することができる。

[0046] また、本発明に係る無機化合物層の屈折率は上記のように、1.30~1.42であることが好ましいが、屈折率をこの範囲とするためには、上記(1)、(2)に加えて、乾燥工程における乾燥条件(乾燥温度及び乾燥時間)を調整すれば良い。換言すると、乾燥工程における乾燥条件を変えて、表面にゾルが塗布された成形部50を乾燥させることで、所望の屈折率を有する反射防止膜55が得られる。また、赤外線を断続的に照射しながら加熱・焼結することにより、成形部50の熔融変形を避けることが可能となる。

[0047] なお、成形部50に対し複数層構造の反射防止膜55を形成する場合には、反射防止膜55を形成する層のうち、成形部に接触する層が上記したゾルゲル法にしたがって形成されればよく、その層以外は他の手法(真空蒸着やスパッタリングなど)により形成されてもよい(もちろんその層以外も上記

したゾルゲル法にしたがって形成されてもよい。) 。

[0048] さらに、本実施形態では対物レンズ 37 の表面 37 a と裏面 37 b とに反射防止膜 55 が形成された例を示したが、いずれか一方の面に形成されてもよい。

[0049] 続いて、光ピックアップ装置 30 の動作について説明する。

[0050] 光ディスク D への情報の記録動作時や光ディスク D に記録された情報の再生動作時に、半導体レーザ発振器 32 からブルーレーザ光が出射される。出射されたブルーレーザ光は、コリメータ 33 を透過して無限平行光にコリメートされた後、ビームスプリッタ 34 を透過して、1/4 波長板 35 を透過する。さらに、当該ブルーレーザ光は絞り 36 及び対物レンズ 37 を透過した後、光ディスク D の保護基板 D₁ を介して情報記録面 D₂ に集光スポットを形成する。

[0051] 集光スポットを形成したブルーレーザ光は、光ディスク D の情報記録面 D₂ で情報ビットによって変調され、情報記録面 D₂ によって反射される。そして、この反射光は、対物レンズ 37 及び絞り 36 を順次透過した後、1/4 波長板 35 によって偏光方向が変更され、ビームスプリッタ 34 で反射する。その後、当該反射光は、センサーレンズ群 38 を透過して非点収差が与えられ、センサー 39 で受光されて、最終的には、センサー 39 によって光電変換されることによって電氣的な信号となる。

[0052] 以後、このような動作が繰り返し行われ、光ディスク D に対する情報の記録動作や、光ディスク D に記録された情報の再生動作が完了する。

[0053] 以上の本実施形態によれば、対物レンズ 37 においては、反射防止膜 55 の層中に、炭素濃度が 0.2 ~ 5 atomic % である一定範囲の炭素原子が含有されるから、反射防止膜 55 の膜剥れを抑えながらも樹脂製の成形部 50 の変形を抑制することができ、球面収差の変動が少ない光学素子を得ることができる。

実施例

[0054] (実施例 1)

(1) サンプルの作製

(1. 1) サンプル 1

シクロオレフィン樹脂として日本ゼオン社製ゼオネックス 340R を使用し、当該樹脂を射出成形して有効系 ϕ 3 mm、開口数 0.85 の B l u e r a y 光学系の対物レンズ（成形部）を作製した。

[0055] その後、ゾルゲル法を用いて無機化合物前駆体を作製した。具体的には、テトラエトキシシラン／エタノール／水／塩酸を、モル比で 1／5／10／0.01 の割合で混合し攪拌した。得られたゾル中に成形部を浸漬し、その後当該成形部を、フランジ部が垂直になる方向に沿って 1 mm／min の速度でゾル中から引き上げた。この成形部を 60℃ で 4 時間乾燥させた。

[0056] その後、乾燥後の成形部を、S 1 面（光入射面）が赤外線ヒータに向き合うよう設置し、熱電対の温度が 500℃ となるように成形部を所定位置に配置した。当該熱電対は成形部の近傍に配置し、ヒータに対し、成形部とヒータとの距離と同じ距離の位置に配置した。ヒータと成形部との間にセラミック製の遮蔽板を設置し、その遮蔽板の抜き差しにより、成形部への赤外線の照射時間（赤外線の断続的な照射）をコントロールした。詳しくは、赤外線ヒータによる成形部の S 1 面への照射加熱を 0.2 秒行い、その直後にセラミック板での遮蔽により 4 秒間の休止（放熱）時間を与えた。この赤外線の照射サイクルを 10 回繰り返した。さらに成形部の S 2 面（光出射面）に対しても同様の処理を行った（赤外線照射方法 A）。

[0057] ここで得られた光学素子を「サンプル 1」とした。

[0058] (1. 2) サンプル 2

サンプル 1 の赤外線照射方法 A において、成形部の S 1 面、S 2 面の両面に対し、赤外線の照射サイクルを 5 回繰り返した（赤外線照射方法 B）。それ以外はサンプル 1 の作製手法に従って光学素子を作製し、これを「サンプル 2」とした。

[0059] (1. 3) サンプル 3

サンプル 1 の赤外線照射方法 A において、成形部の S 1 面、S 2 面の両面

に対し、赤外線の照射サイクルを1回のみ行った（赤外線照射方法C）。それ以外はサンプル1の作製手法に従って光学素子を作製し、これを「サンプル3」とした。

[0060] (1. 4) サンプル4

サンプル1の赤外線照射方法Aにおいて、成形部のS1面、S2面の両面に対し、赤外線の照射サイクルを20回繰り返した（赤外線照射方法D）。それ以外はサンプル1の作製手法に従って光学素子を作製し、これを「サンプル4」とした。

[0061] (1. 5) サンプル5

サンプル1と同様の対物レンズについて、ゾルゲル法を使用せず、また赤外線照射も行わず、代りの手法として、成形部のS1面、S2面の両面に対し、真空蒸着を行って酸化シリコン層を形成し（真空蒸着法）、これを「サンプル5」とした。

[0062] (1. 6) サンプル6

サンプル1と同様の対物レンズ（成形部）を作製した。

[0063] その後、トリプロポキシアルミニウム／イソプロパノール／水／塩酸を、モル比で1／5／10／0.01の割合で混合し攪拌した。得られたゾル中に成形部を浸漬し、その後当該成形部を、フランジ部が垂直になる方向に沿って1mm/minの速度でゾル中から引き上げた。この成形部を60℃で4時間乾燥させた。

[0064] その後、乾燥後の成形部を、S1面（光入射面）が赤外線ヒータに向き合うよう設置し、熱電対の温度が600℃となるように成形部を所定位置に配置した。当該熱電対は成形部の近傍に配置し、ヒータに対し、成形部とヒータとの距離と同じ距離の位置に配置した。その後、サンプル1の赤外線照射方法Aに従って光学素子を作製し、これを「サンプル6」とした。

[0065] (1. 7) サンプル7

サンプル6の作製において、赤外線照射方法Aに代えて赤外線照射方法B（サンプル2参照）に従って光学素子を作製し、これを「サンプル7」とし

た。

[0066] (1. 8) サンプル 8

サンプル 6 の作製において、赤外線照射方法 A に代えて赤外線照射方法 C (サンプル 3 参照) に従って光学素子を作製し、これを「サンプル 8」とした。

[0067] (1. 9) サンプル 9

サンプル 6 の作製において、赤外線照射方法 A に代えて赤外線照射方法 D (サンプル 4 参照) に従って光学素子を作製し、これを「サンプル 9」とした。

[0068] (1. 10) サンプル 10

サンプル 1 と同様の対物レンズについて、ゾルゲル法を使用せず、また赤外線照射も行わず、代りの手法として、真空蒸着法 (サンプル 5 参照) によって酸化アルミニウム層を形成し、これを「サンプル 10」とした。

[0069] (1. 11) サンプル 11

サンプル 1 と同様の対物レンズ (成形部) を作製した。

[0070] その後、テトラプロポキシジルコニウム / イソプロパノール / 水 / 塩酸を、モル比で 1 / 5 / 10 / 0.01 の割合で混合し攪拌した。得られたゾル中に成形部を浸漬し、その後当該成形部を、フランジ部が垂直になる方向に沿って 1 mm / min の速度でゾル中で引き上げた。この成形部を 60℃で 4 時間乾燥させた。

[0071] その後、乾燥後の成形部を、S1 面 (光入射面) が赤外線ヒータに向き合うよう設置し、熱電対の温度が 700℃となるように成形部を所定位置に配置した。当該熱電対は成形部の近傍に配置し、ヒータに対し、成形部とヒータとの距離と同じ距離の位置に配置した。その後、サンプル 1 の赤外線照射方法 A に従って光学素子を作製し、これを「サンプル 11」とした。

[0072] (1. 12) サンプル 12

サンプル 11 の作製において、赤外線照射方法 A に代えて赤外線照射方法 B (サンプル 2 参照) に従って光学素子を作製し、これを「サンプル 12」とした。

とした。

[0073] (1. 13) サンプル13

サンプル11の作製において、赤外線照射方法Aに代えて赤外線照射方法C（サンプル3参照）に従って光学素子を作製し、これを「サンプル13」とした。

[0074] (1. 14) サンプル14

サンプル11の作製において、赤外線照射方法Aに代えて赤外線照射方法D（サンプル4参照）に従って光学素子を作製し、これを「サンプル14」とした。

[0075] (1. 15) サンプル15

サンプル1と同様の対物レンズについて、ゾルゲル法を使用せず、また赤外線照射も行わず、代りの手法として、真空蒸着法（サンプル5参照）によって酸化ジルコニウム層を形成し、これを「サンプル15」とした。

[0076] (2) サンプルの評価

(2. 1) 膜厚の測定

各サンプル1～15において、分光反射スペクトルにより解析を行ったところ、サンプル1～5（酸化シリコン層）の厚みはいずれも約70nmで、サンプル6～10（酸化アルミニウム層）の厚みはいずれも約75nmで、サンプル11～15（酸化ジルコニウム層）の厚みはいずれも約70nmであった。

[0077] (2. 2) 炭素濃度の測定

各サンプル1～15において、形成した反射防止膜のXPS（X線光電子分光分析）による膜中の炭素濃度を測定した。その測定結果を表1に示す。

[0078] (2. 3) レーザ試験

各サンプル1～15において、 ϕ 1mmのエリアに対し、波長405nmのレーザ（100mW）を85℃で168時間照射した。このときの反射防止膜の剥れの有無を顕微鏡で確認し、併せて球面収差の変動（ ΔSA ）を干渉計にて測定した。その観察・測定結果を表1に示す。

[0079] 表 1 中、「膜剥れ」の項目の基準と、 $\Delta S A$ の項目の基準とは、下記のとおりとした。

[膜剥れ]

「○」…実用レベルでの使用を許容できる

「×」…実用レベルでの使用は不可である

[球面収差の変動 ($\Delta S A$)]

「○」…初期値との差が $0.02\lambda\text{rms}$ 以内である

「×」…初期値との差が $0.02\lambda\text{rms}$ を超える (上回る)

[0080] [表1]

サンプル	反射防止膜成分	成膜方法	XPSによる炭素濃度 (atomic%)	405nmレーザー試験	
				膜剥れ	$\Delta S A$
1 (実施例)	SiO_2	赤外線照射 A	0.3	○	○
2 (実施例)		赤外線照射 B	4.5	○	○
3 (比較例)		赤外線照射 C	6	○	×
4 (比較例)		赤外線照射 D	0.1	×	×
5 (比較例)		真空蒸着	0	×	×
6 (実施例)	Al_2O_3	赤外線照射 A	0.4	○	○
7 (実施例)		赤外線照射 B	4.9	○	○
8 (比較例)		赤外線照射 C	5.8	○	×
9 (比較例)		赤外線照射 D	0	×	×
10 (比較例)		真空蒸着	0	×	×
11 (実施例)	ZrO_2	赤外線照射 A	0.3	○	○
12 (実施例)		赤外線照射 B	2.6	○	○
13 (比較例)		赤外線照射 C	6.1	○	×
14 (比較例)		赤外線照射 D	0	×	×
15 (比較例)		真空蒸着	0	×	×

[0081] (3) まとめ

表 1 に示す通り、酸化シリコン、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムのいずれの材料で反射防止膜を構成した場合においても、膜中の炭素濃度が 5 atomic% を超えるサンプル 3, 8, 13 では、レーザ光の照射により膜自体が変形し、 $\Delta S A$ が $0.02\lambda\text{rms}$ を上回っていた。

[0082] 一方、炭素濃度が0%であるか又は検出限界である0.1 atomic%以下のサンプル4, 5, 9, 10, 14, 15では、樹脂と反射防止膜との密着性がよくなかったり樹脂の変形が大きかったりして膜の剥離が確認され、 ΔSA も0.02 λ rmsを上回った。

[0083] これに対し、反射防止膜中の炭素濃度が0.2~5 atomic%であるサンプル1, 2, 6, 7, 11, 12では、波長405 nmのレーザ光に対し、膜剥れや ΔSA の結果が良好であり、反射防止膜の炭素濃度が、上記本発明の濃度である、場合に膜剥れや球面収差の変動を抑えるのに有用であることがわかった。

[0084] (実施例2)

<光学素子試料1の作製>

(対物レンズ(成形部)の作製工程)

シクロオレフィン樹脂として日本ゼオン社製ゼオネックス340Rを使用し、当該樹脂を射出成形して有効径 ϕ 3 mm、開口数0.85のBlue-ray光学系の対物レンズ(成形部)を作製した。

[0085] (塗膜形成工程)

その後、ゾルゲル法を用いて珪素化合物の前駆体を作製した。具体的には、テトラエトキシシラン/エタノール/水/塩酸を、モル比で1/5/10/0.01の割合で混合し攪拌した。得られたゾル中に上記対物レンズ(成形部)を浸漬し、その後、当該対物レンズを、フランジ部が垂直になる方向に沿って、1 mm/minの速度でゾル中から引き上げた。

[0086] (乾燥工程)

上記の塗膜形成で得られた対物レンズを、50℃で24時間乾燥させた。

[0087] (焼結工程)

乾燥後の対物レンズをS1面(光入射面)が赤外線ヒータに向き合うように設置し、熱電対の温度が500℃になるように対物レンズを所定位置に配置した。当該熱電対は対物レンズの近傍に配置し、ヒータに対し、対物レンズとヒータとの距離と同じ距離の位置に配置した。ヒータと対物レンズとの

間にセラミック製の遮蔽板を設置し、その遮蔽板の抜き差しにより、対物レンズへの赤外線照射時間（赤外線の断続的な照射）をコントロールした。詳しくは、赤外線ヒータによる対物レンズのS 1面への照射加熱を0. 2秒行い、その直後にセラミック板での遮蔽により4秒間の休止（放熱）時間を与えた。この赤外線照射サイクルを5回繰り返した。さらに、対物レンズのS 2面（光出射面）に対しても同様の処理を行った。これにより、表面に酸化珪素膜（反射防止膜55）が形成された光学素子試料1を作製した。

[0088] <光学素子試料2の作製>

乾燥工程における乾燥条件以外は、すべて光学素子試料1の作製と同様に実施することで、光学素子試料2を作製した。

[0089] （乾燥工程）

光学素子試料2に係る乾燥工程では、塗膜形成で得られた対物レンズを、80℃で2時間乾燥させた。

[0090] <光学素子試料3の作製>

乾燥工程における乾燥条件以外は、すべて光学素子試料1の作製と同様に実施することで、光学素子試料3を作製した。

[0091] （乾燥工程）

光学素子試料3に係る乾燥工程では、塗膜形成で得られた対物レンズを、23℃で168時間乾燥させた。

[0092] （2）光学素子試料の評価

（2. 1）膜厚及び屈折率の測定

上記で得られた光学素子試料について、得られた酸化珪素膜（反射防止膜）の膜厚と屈折率とをエリプソメータにより測定した。その測定結果を表2に示す。光学素子試料1の反射防止膜の膜厚は90nmであり、光学素子試料2の反射防止膜の膜厚は100nmであった。一方、光学素子試料3の反射防止膜の膜厚は100nmであった。

[0093] また、光学素子試料1に係る反射防止膜の屈折率 n_d は1. 41であり、光学素子試料2に係る反射防止膜の屈折率 n_d は1. 31であった。一方光

光学素子試料 3 に係る反射防止膜の屈折率 n_d は 1.45 であった。

[0094] (2. 2) 透過率の測定

上記光学素子試料について、波長 405 nm のレーザを照射して、透過率を測定した。その測定結果を表 2 に示す。表 2 中、透過率の評価基準を以下の通りにした。

[0095] 「○」：透過率が 90 % 以上であり、実用レベルで使用を許容できる

「△」：透過率が 85 % 以上、90 % 未満であり、実用レベルで使用を許容できる

「×」：透過率が 85 % 未満であり、実用レベルで使用する事が好ましくない

(2. 3) レーザ照射試験

上記光学素子試料について、 ϕ 1 mm のエリアに対し、波長 405 nm のレーザ (100 mW) を 85 °C で 168 時間照射した。レーザ照射の前後において、球面収差の変動 (ΔSA) を干渉計によって測定した。その測定結果を表 2 に示す。表 2 中、球面収差の変動 (ΔSA) の評価基準を以下の通りにした。

[0096] 「○」：初期値との差が $0.02 \lambda_{rms}$ 以内である

「×」：初期値との差が $0.02 \lambda_{rms}$ を超える (上回る)

(膜剥れ)

実施例 1 における評価と同様にして、上記光学素子試料の膜剥れを評価した。光学素子試料 1、2、3 とともに、○のレベルであった。

[0097] [表2]

光学素子	XPSによる 炭素濃度 (atomic%)	エリプソメータによる 膜厚と屈折率		405nm透過率	405nm レーザー試験 ΔSA
		膜厚 (nm)	屈折率 n_d		
試料 1	3.0	90	1.41	○	○
試料 2	3.0	100	1.31	○	○
試料 3	3.0	100	1.45	△	○

[0098] (3) まとめ

上記結果より、本発明の光学素子試料 1 ～ 3 に係る反射防止膜は、赤外線
の断続照射により作製された反射防止膜であり膜剥れがなく、樹脂の変形が
少ないことが分かる。また、これらの中でも光学素子試料 1 および 2 は酸化
珪素膜（反射防止膜）の屈折率が 1.30 ～ 1.42 の範囲に含まれており
、透過率が良好（90%以上）で好ましいものであった。

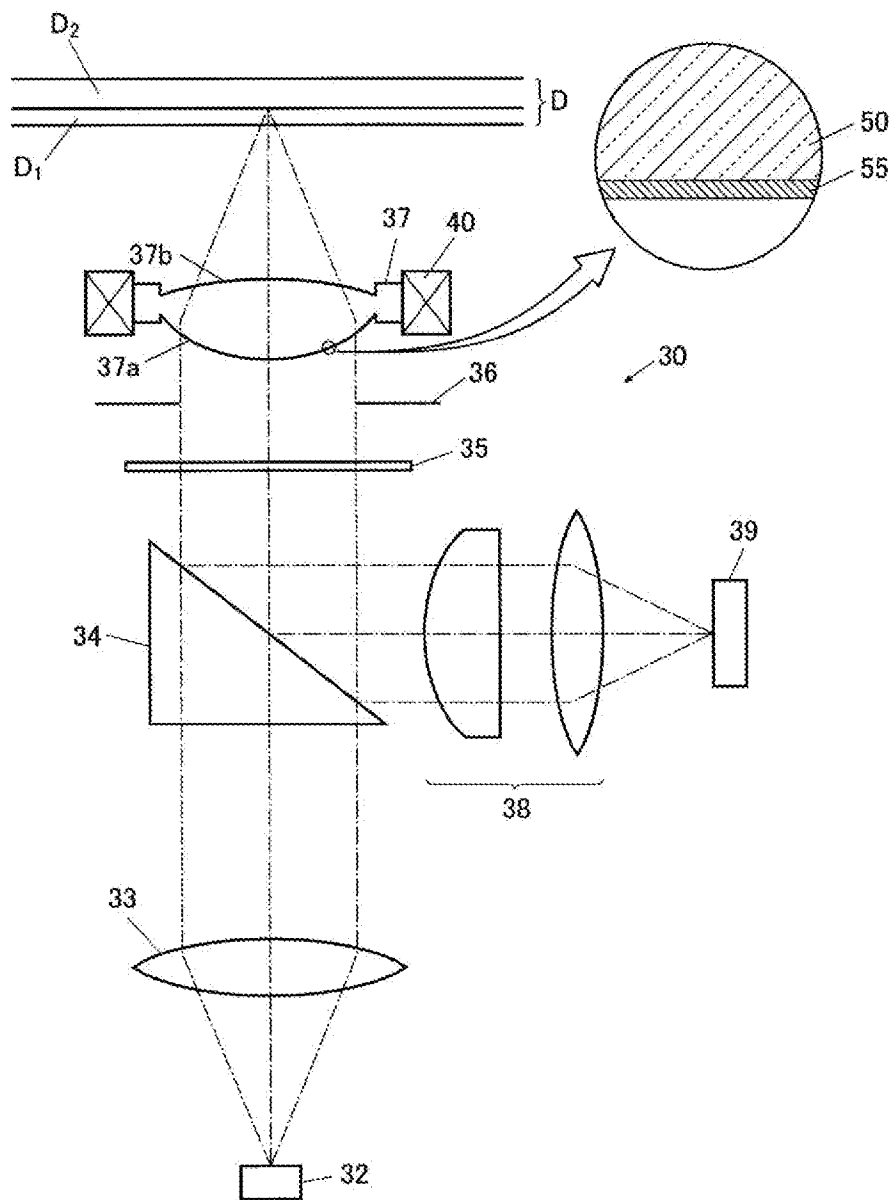
符号の説明

- [0099] 30 光ピックアップ装置
 32 半導体レーザ発振器
 33 コリメータ
 34 ビームスプリッタ
 35 1/4 波長板
 36 絞り
 37 対物レンズ
 37a 表面
 37b 裏面
 38 センサーレンズ群
 39 センサー
 40 2次元アクチュエータ
 50 成形部
 55 反射防止膜
 D 光ディスク
 D₁ 保護基板
 D₂ 情報記録面

請求の範囲

- [請求項1] シクロオレフィン樹脂製の成形部と、
前記成形部の光学面上に形成された反射防止膜とを、備え、
前記反射防止膜が無機化合物層であり、
前記無機化合物層のX線光電子分光法（XPS）により検出される炭素濃度が0.2～5 atomic %であることを特徴とする光学素子。
- [請求項2] 請求項1に記載の光学素子において、
前記無機化合物層がSi, Al, Zr, Ti, Ta, Ce, Hf, La, Geのうち少なくとも1つの元素を含有することを特徴とする光学素子。
- [請求項3] 前記無機化合物層がSiを含有し、前記反射防止膜の屈折率が1.30～1.42であることを特徴とする請求項2に記載の光学素子。
- [請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載の光学素子において、
光ピックアップ装置用のピックアップレンズとして使用されることを特徴とする光学素子。
- [請求項5] シクロオレフィン樹脂を成形して成形部を形成する工程と、
前記成形部上に反射防止膜を形成する工程と、
を備える光学素子の製造方法であって、
前記反射防止膜を形成する工程では、ゾルゲル法にしたがって、炭素原子を含む無機化合物層の前駆体を形成し、その前駆体に対し断続的に赤外線を照射しながら前記前駆体を焼結し、X線光電子分光法（XPS）により検出される炭素濃度が0.2～5 atomic %である前記無機化合物層を形成することを特徴とする光学素子の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069610

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B1/11(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G11B7/135(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B1/11, G02B1/04, G11B7/135

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-251354 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 15 September 2005 (15.09.2005), claims 1, 3, 10; paragraphs [0034] to [0035], [0152], [0159] (Family: none)	1-5
Y	JP 2004-246241 A (Konica Minolta Holdings, Inc.), 02 September 2004 (02.09.2004), claims 1, 3 to 4, 17; paragraph [0042] (Family: none)	1-5
Y	JP 5-229822 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 07 September 1993 (07.09.1993), claim 1 (Family: none)	5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
18 January, 2010 (18.01.10)Date of mailing of the international search report
26 January, 2010 (26.01.10)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/069610

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-108066 A (Hitachi, Ltd.), 30 April 1996 (30.04.1996), claim 1 (Family: none)	1, 5
A	JP 2005-208477 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 04 August 2005 (04.08.2005), claim 6 (Family: none)	1, 5
P, A	JP 2009-078191 A (Ibaraki-Ken), 16 April 2009 (16.04.2009), claim 1 (Family: none)	5
A	JP 2001-110635 A (Minebea Co., Ltd.), 20 April 2001 (20.04.2001), claim 6 & US 2002/0025450 A1 & EP 1091370 A3 & CA 2313768 A1	5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B1/11(2006.01)i, G02B1/04(2006.01)i, G11B7/135(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. G02B1/11, G02B1/04, G11B7/135

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	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 1 0 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 0 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 0 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-251354 A（コニカミノルタオプト株式会社）2005.09.15, 請求項 1, 請求項 3, 請求項 10, 段落 0034-0035, 段落 0152, 段落 0159（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 2004-246241 A（コニカミノルタホールディングス株式会社）2004.09.02, 請求項 1, 請求項 3-4, 請求項 17, 段落 0042（ファミリーなし）	1-5
Y	JP 5-229822 A（三菱電線工業株式会社）1993.09.07, 請求項 1（フ	5

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 8 . 0 1 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 1 . 2 0 1 0

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 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

渡邊 勇

2 0

4 0 8 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 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 請求項の番号
	ファミリーなし)	
A	JP 8-108066 A (株式会社日立製作所) 1996. 04. 30, 請求項 1 (ファミリーなし)	1, 5
A	JP 2005-208477 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2005. 08. 04, 請求項 6 (ファミリーなし)	1, 5
P, A	JP 2009-078191 A (茨城県) 2009. 04. 16, 請求項 1 (ファミリーなし)	5
A	JP 2001-110635 A (ミネベア株式会社) 2001. 04. 20, 請求項 6 & US 2002/0025450 A1 & EP 1091370 A3 & CA 2313768 A1	5