

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報(A)

(11) 特許出願公開番号
特開2020-157626
(P2020-157626A)

(43) 公開日 令和2年10月1日(2020.10.1)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
B 3 2 B 7/023 (2019.01)	B 3 2 B 7/023	2 K 0 0 9
B 3 2 B 27/20 (2006.01)	B 3 2 B 27/20 Z	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/30 (2006.01)	B 3 2 B 27/30 A	
B 3 2 B 27/36 (2006.01)	B 3 2 B 27/36 1 0 2	
G 0 2 B 1/18 (2015.01)	G 0 2 B 1/18	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2019-60180 (P2019-60180)	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成31年3月27日 (2019.3.27)	(74) 代理人	100094112 弁理士 岡部 譲
		(74) 代理人	100101498 弁理士 越智 隆夫
		(74) 代理人	100106183 弁理士 吉澤 弘司
		(74) 代理人	100128668 弁理士 齋藤 正巳
		(72) 発明者	川▲崎▼ 純二 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

最終頁に続く

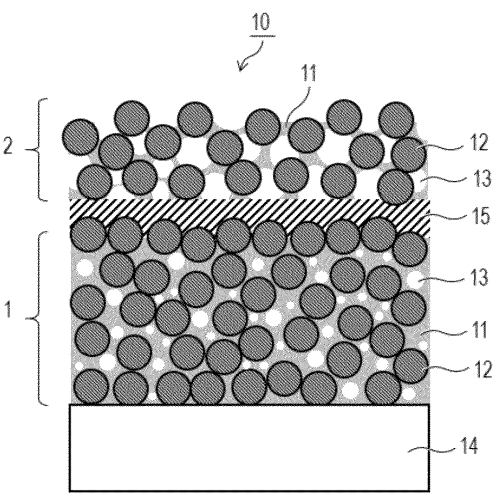
(54) 【発明の名称】 光学部材およびその保護方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 光学部材の上に粘着フィルムを貼り付け、高温高湿環境下で保管した場合においても、光学部材の表面における親水性の低下を抑制することが可能な光学部材を提供する。

【解決手段】 基材14の上に下層親水膜1、親水性ポリマー15、および上層シリカ粒子膜2をこの順に有し、該上層シリカ粒子膜2は二酸化ケイ素からなるシリカ粒子12を含有し、該上層シリカ粒子膜2が有する500nmの波長を有する光に対する屈折率が1.22以上1.23以下であり、該上層シリカ粒子膜2の膜厚は400nm以上800nm以下である光学部材10。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

基材の上に下層親水膜、親水性ポリマー層、および上層シリカ粒子膜をこの順に有し、
該上層シリカ粒子膜は二酸化ケイ素からなるシリカ粒子を含有し、
該上層シリカ粒子膜が有する 500 nm の波長を有する光に対する屈折率は 1.22 以上 1.23 以下であり、
該上層シリカ粒子膜の膜厚は 400 nm 以上 800 nm 以下である、ことを特徴とする光学部材。

【請求項 2】

前記シリカ粒子の平均粒径が 10 nm 以上 20 nm 以下である請求項 1 に記載の光学部材。 10

【請求項 3】

前記親水性ポリマー層が、親水基を有するアクリルモノマーの重合体の片末端にシラノール基を有するアクリルポリマーを含有する請求項 1 または 2 に記載の光学部材。

【請求項 4】

前記親水性ポリマー層の厚さが、5 nm 以上 100 nm 以下である請求項 1～3 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 5】

前記下層親水膜が、二酸化ケイ素からなるシリカ粒子を含有する請求項 1～4 のいずれか一項に記載の光学部材。 20

【請求項 6】

前記シリカ粒子と前記シリカ粒子の接点が、バインダーで結合されている接点を含む請求項 1～5 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 7】

前記バインダーが、シロキサン結合を含んでいる請求項 6 に記載の光学部材。

【請求項 8】

前記基材の材料がポリカーボネート樹脂を含む請求項 1～7 のいずれか一項に記載の光学部材。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか一項に記載の光学部材の上に保護フィルムとしての粘着フィルムを貼ることを含む光学部材の保護方法。 30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は親水性シリカ多孔質膜を用いた光学部材および光学部材の保護方法に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、店舗、ホテル、銀行、駅などの様々な場所において防犯等の目的により監視カメラが使用されている。監視カメラ本体には様々な環境からの保護を目的としてカメラカバーが取り付けられている。カメラカバーには透明性や耐衝撃性の観点からアクリル樹脂やポリカーボネート樹脂等の材料が用いられている。 40

【0003】

監視カメラは、屋外に設置される場合も多く、雨天時は水滴が球状にカメラカバーに付着し撮影画像に悪影響を及ぼす。そのため、カメラカバー表面に親水膜を形成し、水滴が付着した際にも水滴を液膜化させることで、雨天時の撮影画像への悪影響を軽減する技術が知られている。

【0004】

上記のカメラカバーのような表面に親水膜を形成した製品は、工場での製造後から屋外に設置されるまでの間、梱包して保管される。保管時には、カメラカバーの表面にシロキサン化合物などの疎水性汚染物が吸着することにより、親水性が低下することが知られて 50

いる。また、屋外に設置されるまでの間における取扱いによって、製品の表面に傷が生じた場合には、生じた傷によって光の散乱が増加し、製品の光学性能が低下する。

【0005】

特許文献1には、保管時における表面の親水性の低下や、傷の発生から親水性部材を保護するために、親水性部材の上に保護膜として水溶性コーティング剤を塗布する方法が記載されている。また、特許文献1にはさらに、親水性部材の上の保護膜を上質紙などの保護フィルムで覆う発明が記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特開2002-46225号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

特許文献1に記載の保護膜および保護フィルムでは、高温高湿環境下で保管した場合において、親水性部材の表面における疎水性汚染物の吸着や傷の発生を十分に防止できないという課題があった。

【0008】

本発明は、光学部材の上に保護フィルムとしての粘着フィルムを貼り付け、高温高湿環境下で保管した場合においても、光学部材の表面における親水性の低下を抑制することが可能な光学部材を提供することを目的とする。また、製造後の光学部材を高温高湿環境下で保管した場合においても、光学部材の表面における親水性の低下を抑制することが可能な光学部材の保護方法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】

【0009】

上記課題は、以下の本発明によって解決される。すなわち、本発明に係る光学部材は、基材の上に下層親水膜、親水性ポリマー層、および上層シリカ粒子膜をこの順に有し、該上層シリカ粒子膜は二酸化ケイ素からなるシリカ粒子を含有し、該上層シリカ粒子膜が有する500nmの波長を有する光に対する屈折率は1.22以上1.23以下であり、該上層シリカ粒子膜の膜厚は400nm以上800nm以下であることを特徴とする。

【0010】

また、本発明に係る光学部材の保護方法は、上記光学部材の上に、保護フィルムとしての粘着フィルムを貼ることを含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0011】

本発明の一態様によれば、光学部材の上に保護フィルムとしての粘着フィルムを貼り付け、高温高湿環境下で保管した場合においても、光学部材の表面における親水性の低下を抑制することが可能な光学部材を提供することができる。また、本発明の他の態様によれば、製造後の光学部材を高温高湿環境下で保管した場合においても、光学部材の表面における親水性の低下を抑制することが可能な光学部材の保護方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】本発明に係る光学部材の一実施形態を示す模式図である。

【図2】粘着フィルムが密着した領域における、光学部材の表面の水に対する接触角と、上層シリカ粒子膜の膜厚との関係を示す図である。

【図3】粘着フィルムが密着していない領域における、光学部材の表面の水に対する接触角と、上層シリカ粒子膜の膜厚との関係を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

特許文献1には、親水性部材を、親水性を有するポリマーでコーティングすることが記

10

20

30

40

50

載されている。これにより、製造後の親水性部材を保管する期間において、親水性ポリマーの層がバリアとなり、疎水性汚染物の親水性部材への吸着が抑制される。また、親水性ポリマーの上にさらに保護フィルムを貼り付けて親水性部材を保管することで、親水性部材の表面における傷の発生を抑制することができる。

【0014】

しかし、保護フィルムは、平坦でない部材、例えば、カメラカバー等のドーム形状やリブがある形状の部材に隙間なく貼ることができず、部材の表面と保護フィルムとの間に空間を含む部分が生じる。そのため、部材の表面と保護フィルムとの間に空間を含む部分において、親水性ポリマーで形成された保護膜が外気と触れることになる。

【0015】

本発明者らの検討によれば、高温高湿環境下において親水性ポリマーの流動性が高くなり、保護膜が外気と触れる部分では親水性ポリマーで形成された保護膜の膜厚ムラが発生する場合があった。そのため、膜厚が薄くなった個所では、親水性部材の表面に対する疎水性汚染物の吸着を十分に防止できない場合があった。

【0016】

さらに、簡便性の観点から、保護フィルムは粘着材を介して貼り付ける粘着フィルムであることが好ましいが、親水性ポリマーの層が薄い場合には、粘着フィルムから発せられる疎水性物質や粘着材による親水性部材の汚染を十分に防止することができない。また、親水性ポリマーの層が厚い場合には、高温高湿環境下では粘着フィルムが剥がれてしまう場合があった。

【0017】

本発明者らは、鋭意検討の結果、本発明に係る光学部材を用いることで、光学部材の上に保護フィルムとしての粘着フィルムを貼り付け、高温高湿環境下で保管した場合においても、光学部材の表面における親水性の低下を抑制できることを見出した。

【0018】

以下、本発明について詳細に説明する。

〔光学部材〕

図1は、本発明に係る光学部材の一実施形態を示す模式図である。本発明に係る光学部材10は、基材14の上に、下層親水膜1、親水性ポリマー層15、および上層シリカ粒子膜2をこの順に有している。

【0019】

図1に示すように、本発明においては、光学部材は親水性ポリマー層15の上に、さらに上層シリカ粒子膜2を有する。そのため、高温高湿環境下において親水性ポリマーの流動性が上昇し、それに伴って膜厚ムラが発生することを抑制することができる。

【0020】

光学部材10に保護フィルムとしての粘着フィルムを貼り付けて保管する際には、上層シリカ粒子膜2に粘着フィルムが密着する部分は、粘着フィルムから発せられる疎水性汚染物や粘着材によって汚染される。しかし、粘着フィルムをはがして光学部材10を使用する際には、疎水性汚染物や粘着材によって汚染された上層シリカ粒子膜2の一部分は、粘着フィルムと共に除去される。これにより光学部材10の表面を親水性が高い状態で維持することができる。

【0021】

上層シリカ粒子膜2の膜厚は400nm以上800nm以下である。膜厚が400nm以上であることで、粘着フィルムを貼り付けて光学部材10を保管した場合においても、粘着フィルムから発せられる疎水性汚染物や粘着材が下層親水膜1を汚染することを防止できる。また膜厚が800nm以下であることで、上層シリカ粒子膜2を設けることによる光学部材10のヘイズの上昇を抑制できる。

【0022】

また、上層シリカ粒子膜2の500nmの波長を有する光に対する屈折率は1.22以上1.23以下である。屈折率は、上層シリカ粒子膜2が含有する空隙（ボイド）13の

10

20

30

40

50

割合と相関する。空隙 13 に含まれる空気（屈折率 1.0）はシリカ粒子 12 の屈折率よりも低いため、空隙の割合が小さく、上層シリカ粒子膜 2 が有するシリカ粒子 12 同士およびバインダー 11 が密に結合しているほど、上層シリカ粒子膜 2 の屈折率は高くなる。上層シリカ粒子膜 2 の 500 nm の波長を有する光に対する屈折率が 1.22 以上であれば、上層シリカ粒子膜 2 の密度が十分に高く、高温高湿環境下において親水性ポリマーの流動性が上昇することによる膜厚ムラの発生を抑制することができる。また、上層シリカ粒子膜 2 の 500 nm の波長を有する光に対する屈折率が 1.23 以下であれば、上層シリカ粒子膜 2 の密度が高くなり過ぎない。そのため、粘着フィルムをはがす際に、疎水性汚染物や粘着材によって汚染された上層シリカ粒子膜 2 の一部分を、粘着フィルムと共に除去することができる。

10

【0023】

上でも述べたように、粘着フィルムは、平坦でない光学部材、例えば、カメラカバー等のドーム形状やリブがある形状の光学部材に、全面に隙間なく貼ることができない。そのため、光学部材に粘着フィルムを貼り付けて高温高湿環境下で保管するに際し、光学部材の表面における粘着フィルムが密着した領域と密着していない領域のいずれにおいても、親水性の低下を抑制する必要がある。

【0024】

そこで本発明者らは、光学部材の表面に粘着フィルムを貼り付けて高温高湿環境下で保管した後、光学部材の表面におけるフィルムが密着した領域と、フィルムが浮いていて密着していない領域のそれぞれについて親水性を評価する試験を実施した。

20

【0025】

試験においては、粘着フィルムを表面に貼り付けた光学部材を 60℃90% の高温高湿環境下で 286 時間保管した。続いて粘着フィルムを剥離した後、光学部材の表面の水に対する接触角を測定することにより親水性を評価した。具体的には、光学部材の表面の水に対する接触角は 30 度以下であることが好ましい。

【0026】

図 2 は、粘着フィルムが密着した領域における、光学部材の表面の水に対する接触角と、上層シリカ粒子膜の膜厚との関係を示す図である。図 2 には、基材の上に、下層親水膜、親水性ポリマー層、および上層シリカ粒子膜をこの順に有し、上層シリカ粒子膜が有する屈折率がそれぞれ 1.22、1.23 および 1.24 である光学部材について試験した結果を示す。

30

【0027】

屈折率が 1.22 である光学部材および屈折率が 1.23 である光学部材においては、膜厚の増大に伴って接触角が減少した。特に、屈折率が 1.22 である光学部材では、膜厚が 300 nm 以上で接触角は 30 度以下を示した。また、屈折率が 1.23 である光学部材では、膜厚が 150 nm 以上であるとき、接触角は 30 度以下を示した。一方で、屈折率が 1.24 である光学部材では、膜厚に拘らず接触角は 60 度程度であった。

【0028】

粘着フィルムが密着した領域では、高温高湿環境下での保管時に粘着フィルムの粘着剤が流動し、上層シリカ粒子膜の凹凸や空隙を埋める。結果として粘着フィルムと上層シリカ粒子膜の密着力は増加する。そして、先に述べたように粘着フィルム剥離時には、粘着剤や粘着フィルムからの疎水性汚染物が浸透した領域のシリカ粒子も一緒に剥離する。結果として粘着剤および疎水性汚染物が浸透していないシリカ粒子が表面に現れるため、光学部材表面の親水性を維持できると考えられる。

40

【0029】

しかし、屈折率が 1.24 である上層シリカ粒子膜を有する光学部材では、屈折率がそれぞれ 1.22 および 1.23 である上層シリカ粒子膜を有する光学部材に比べて粒子間結合力が大きい。そのため、粘着フィルム剥離時に粘着剤が吸着した粒子膜が粘着フィルムと共に剥がれずそのまま残り、結果として光学部材表面の水に対する接触角が大きくなったと考えられる。

50

【0030】

また、屈折率がそれぞれ1.22および1.23である上層シリカ粒子膜を有する光学部材においても、上層シリカ粒子膜の膜厚が小さい場合には、接触角の値が大きくなる。これは、膜厚が小さい場合には、粘着フィルムからの粘着剤および疎水性汚染物が上層シリカ粒子膜を透過し、親水性ポリマー層および下層親水膜にまで到達することに起因すると考えられる。すなわち、粘着フィルムと共に薄い上層シリカ粒子膜が除去されたとき、親水性ポリマー層もしくは、流動性の高い親水性ポリマー層の膜厚ムラにより部分的に下層親水膜が、光学部材の表面に現れると考えられる。このとき、上層シリカ粒子膜の膜厚が小さい場合には、親水性ポリマー層および下層親水膜が、粘着剤や疎水性汚染物により汚染されているため、結果として粘着フィルム剥離後の光学部材表面における接触角の値が大きくなったと考えられる。

10

【0031】

図3は、粘着フィルムが密着していない領域における、光学部材の表面の水に対する接触角と、上層シリカ粒子膜の膜厚との関係を示す図である。図3には、基材の上に、下層親水膜、親水性ポリマー層、および上層シリカ粒子膜をこの順に有し、上層シリカ粒子膜が有する屈折率がそれぞれ1.22および1.23である光学部材について試験した結果を示す。また、図3にはさらに、親水性ポリマー層を有しなく、基材の上に、下層親水膜および上層シリカ粒子膜をこの順に有し、上層シリカ粒子膜が有する屈折率が1.22である光学部材について試験した結果も合わせて示す。

20

【0032】

いずれの光学部材においても、上層シリカ粒子膜の膜厚に対する接触角の値の変化は小さかった。図1に示す構成を有する光学部材では、いずれも接触角は30度未満であったのに対し、親水性ポリマー層を有しない光学部材では、接触角が40度より大きい値であった。

【0033】

粘着フィルムが浮いている非密着領域では、高温高湿環境下での保管時に、粘着フィルムから発生するシロキサン化合物などの疎水性汚染物が光学部材表面に吸着し、親水性を低下させる原因となる。シロキサン化合物などの疎水性汚染物は、特にシリカに吸着しやすい性質を有する。

【0034】

図1に示す構成を有する光学部材と、図1に示す構成のうち親水性ポリマー層15を有しない光学部材とはいずれも、表面に上層シリカ粒子膜2を有する。そのため、いずれの光学部材に対しても、疎水性汚染物質が吸着する程度は同じであるように思われる。しかし、試験結果によれば親水性ポリマー層15を有する光学部材では、親水性ポリマー層15を有しない光学部材に比べて接触角の値が小さかった。この理由は以下のように考えられる。

30

【0035】

図1に示す構成を有する光学部材の作製において、親水性ポリマー層15の上に上層シリカ粒子膜2を形成する際、親水性ポリマーの一部が、上層シリカ粒子膜内に拡散する。疎水性汚染物質は、シリカ粒子には吸着しやすいが、親水性ポリマーには吸着しにくい。そのため、上層シリカ粒子膜内に拡散した親水性ポリマーの一部が、光学部材表面に対する疎水性汚染物質の吸着を抑制したと考えられる。

40

【0036】

以下、光学部材10の各構成要素について詳細に説明する。

(基材)

基材14の材料は、アクリル樹脂およびポリカーボネート樹脂などを含むことが好ましい。また基材14の形状は限定されることはなく、平面、曲面、ドーム形状であっても良い。

【0037】

(親水膜)

50

親水膜は、基材 1 4 の上に下層親水膜 1、親水性ポリマー層 1 5、および上層シリカ粒子膜 2 がこの順に積層されて形成されている。

【0038】

上層シリカ粒子膜 2 は二酸化ケイ素（シリカ）からなるシリカ粒子 1 2 を含有する。また、下層親水膜 1 は、二酸化ケイ素（シリカ）からなるシリカ粒子 1 2 を含有することが好ましい。シリカ粒子 1 2 とシリカ粒子 1 2 の接点は、シリカ粒子 1 2 同士が直接結合した部分でもよく、またはバインダー 1 1 を介して結合した部分でもよい。

【0039】

また、上層シリカ粒子膜 2 および、下層親水膜 1 がシリカ粒子 1 2 を含有する場合、下層親水膜 1 は、シリカ粒子 1 2 とシリカ粒子 1 2 の間に空隙（ボイド）1 3 を有している。空隙 1 3 に含まれる空気（屈折率 1. 0）によって膜の屈折率は、空隙以外の膜の構成材料より低くなる。空隙 1 3 は単独の孔であったり、連通孔であったりしてもよい。下層親水膜 1 および上層シリカ粒子膜 2 中の空隙 1 3 の割合は、シリカ粒子 1 2 とバインダー 1 1 との比により決定される。

【0040】

下層親水膜 1 の厚さは、350 nm 以上 900 nm 以下であることが好ましい。また、下層親水膜 1 における、500 nm の波長を有する光の屈折率は 1. 23 以上 1. 26 以下であることが好ましい。下層親水膜 1 の厚さおよび屈折率が上記範囲内であれば、光学部材 1 0 を野外等で使用し、水濡れにより親水性ポリマー層 1 5 が流されて除去された場合でも、光学部材を保護する親水膜として良好に機能する。

【0041】

親水性ポリマー層 1 5 は、親水基を有するアクリルモノマーの重合体の片末端にシラノール基を有するアクリルポリマー（以下「水溶性ポリマー」とも称する。）を含有することが好ましい。

【0042】

親水性ポリマー層 1 5 の形成において、下層親水膜 1 の上に水溶性ポリマーを含む水溶液をコートし、焼成することで、末端のシラノール基がシリカ粒子のシラノールと縮合し、ポリマーが固定化されて親水性ポリマーブラシとなる。また、上層シリカ粒子膜を形成する際に、水溶性ポリマーの一部が上層シリカ粒子膜内に拡散し、上層シリカ粒子膜内においても親水ポリマーブラシを形成する。これにより上層シリカ粒子膜に対する疎水性汚染物の吸着が抑制される。

【0043】

水溶性ポリマーは、両イオン性の親水基を有することが好ましい。両イオン性の親水基としてはスルホベタイン基、カルボキシベタイン基およびホスホベタイン基などが挙げられる。

【0044】

親水性ポリマー層 1 5 の厚さは 5 nm 以上 100 nm 以下であることが好ましい。

厚さが 5 nm 以上であれば、疎水性汚染物の付着を抑制する効果を高く得ることができ、厚さが 100 nm 以下であれば、高温高湿環境下における親水性ポリマーの流動性の増大に伴う上層シリカ粒子膜の剥離等の不具合を抑制することができる。

【0045】

親水性ポリマー層の厚さは、親水性ポリマーのみからなる部分の厚さと、親水性ポリマーが浸透し、親水性ポリマー層と、下層親水膜および上層シリカ粒子膜とが重複した部分の厚さとを合わせたものである。なお、図 3 に示される結果から、親水性ポリマーの一部は、表面に達するまで上層シリカ粒子膜内を拡散していると考えられる。しかし、表層に達するまで拡散している親水性ポリマーの量はごく微量であると考えられる。すなわち、上層シリカ粒子膜は、親水性ポリマーが濃密に浸透し、親水性ポリマー層の厚さとして含まれる部分と、そこからさらにごく微量に拡散した親水性ポリマーを含むが、親水性ポリマー層の厚さには含まれない部分との 2 つの部分を含むと考えられる。

【0046】

上層シリカ粒子膜 2 の厚さは、先にも述べたように 400 nm 以上 800 nm 以下である。また、上層シリカ粒子膜 2 が有する、500 nm の波長を有する光に対する屈折率は 1.22 以上 1.23 以下である。この上層シリカ粒子膜の屈折率とは、実製品とは別に用意した上層シリカ粒子膜の屈折率確認用のシリコン基板に上層シリカ粒子膜を実製品と同じコート条件で膜形成した後で、分光エリプソメータで計測した値である。

【0047】

上層シリカ粒子膜、親水性ポリマー層および下層親水膜の厚さは、次のようにして測定することができる。

【0048】

まず、親水膜の断面を走査型透過電子顕微鏡（S-TEM）により観察し、明視野像（BF 像）におけるコントラストの違いから、上層シリカ粒子膜、親水性ポリマー層および下層親水膜の領域を認定する。上層シリカ粒子膜および下層親水膜については、それぞれ認定された領域の厚さを計測することで求めることができる。

【0049】

親水性ポリマー層の厚さについては、まず上記のコントラストの違いから、親水性ポリマーのみを含む部分の領域（暗い領域）の厚さを計測する。また、下層親水膜および上層シリカ粒子膜それぞれの断面についてエネルギー分散型 X 線分光法（TEM-EDS）により C 元素のマッピングを行い、C 元素を含む領域の厚さを計測する。これにより親水性ポリマー層と、下層親水膜および上層シリカ粒子膜とが重複した部分の厚さを求める。続いて、上記により求められた親水性ポリマーのみを含む部分の厚さと、親水性ポリマー層と、下層親水膜および上層シリカ粒子膜とが重複した部分の厚さとを合算し、親水性ポリマー層の厚さとする。

【0050】

（シリカ粒子）

上層シリカ粒子膜 2 が含有するシリカ粒子 12 の平均粒径は 10 nm 以上 20 nm 以下であることが好ましい。シリカ粒子 12 の平均粒径が 10 nm 以上 20 nm 以下であることで、上層シリカ粒子膜 2 の密度を好適に調整することができる。

【0051】

また、下層親水膜 1 がシリカ粒子 12 を含有するとき、シリカ粒子 12 の平均粒径は、10 nm 以上 60 nm 以下であることが好ましい。シリカ粒子 12 の平均粒径が 10 nm 以上であれば、粒子が緻密に配列されることがなく、所望の空隙率を実現でき、屋外暴露時に疎水性汚染物を膜内に拡散（吸収）させることで親水性を長期に亘り維持することができる。また、シリカ粒子 12 の平均粒径が 60 nm 以下であれば、粒子間の空隙が大きくなり過ぎず、また粒子自体に起因する光の散乱を抑制することができる。

【0052】

シリカ粒子 12 の形状は球状または鎖状（平均で 2 から 8 個の球状粒子が不規則に連なったもの）であってよい。シリカ粒子 12 が鎖状である場合は、鎖状を形成する球状粒子が、上記の好ましい範囲内の平均粒径を有すればよい。シリカ粒子 12 としては、例えば、IPA-ST-30（登録商標）、IPA-ST-O（登録商標）、スノーテックス（登録商標）-UP、IPA-ST-UP（登録商標）、MEK-ST-UP（登録商標）（いずれも日産化学株式会社製）などが挙げられる。

【0053】

シリカ粒子の平均粒径、および鎖状のシリカ粒子がいくつの球状粒子が連なって構成されているかは、次のようにして求めることができる。すなわち、まず、透過型電子顕微鏡像の視野において、50 個以上のシリカ粒子 12 について、粒子径および球状粒子の連なった数を計測する。続いて、計測された値の平均値を求める。

【0054】

（バインダー）

下層親水膜 1 はバインダー 11 を含む。また、上層シリカ粒子膜 2 はバインダー 11 を含んでいても良い。上層シリカ粒子膜 2 がバインダー 11 を含むとき、シリカ粒子 12 と

シリカ粒子 1 2 の接点が、バインダー 1 1 で結合されている接点を含むことが好ましい。シリカ粒子 1 2 に対するバインダー 1 1 の割合を上げると、膜中の空隙率が減り、膜密度が上昇する。

【0055】

バインダー 1 1 には、シリカ粒子 1 2 との間でシロキサン結合を形成して、シリカ粒子 1 2 同士を結合する材料を用いることが好ましい。シリカ粒子 1 2 との間でシロキサン結合を形成する材料として、アルコキシシランの加水分解縮合物を含む溶液を用いることができる。アルコキシシランの加水分解縮合物を含む溶液は、アルコキシシランを加水分解した後に縮合することにより調製できる。

【0056】

アルコキシシランの加水分解縮合物の前駆体であるアルコキシシランは水に相溶しないため、反応初期はアルコキシシランと水の二層が分離した状態である。反応が進むと、アルコキシ基の加水分解によりアルコキシシランがシラノール化し、水層に溶解するため、均一に混合する。

【0057】

アルコキシシランの加水分解縮合物を含む溶液の調製のためには、アルコキシシランに対して水を 5 から 20 当量用いることが好ましい。加水分解を進めるために触媒として酸または塩基を加えてもよい。触媒としては硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、アンモニア、ホスフィン酸、ホスホン酸からなる群より選択される 1 種または 2 種以上の酸または塩基を含む触媒を 1 質量% 以下の濃度で用いることが好ましい。

【0058】

アルコキシシランの加水分解と縮合反応の進行度は、アルコキシシランの加水分解縮合物の平均粒径で評価することができる。アルコキシシランと水を含む反応溶液を、動的光散乱法で測定した際の、アルコキシシランの加水分解縮合物の平均粒径は 8 nm 以上 30 nm 以下であることが好ましい。また、平均粒径は、8 nm 以上 15 nm 以下であることがより好ましい。

【0059】

〔光学部材の製造方法〕

次に、本発明に係る光学部材の製造方法についてその一例を説明する。

始めに、基材 1 4 の上に下層親水膜 1 を形成する。下層親水膜 1 の形成においては、まず、基材 1 4 の上に、バインダー 1 1 を形成するために必要な成分を含む溶液とシリカ粒子と溶媒とを含有する分散液を塗布する。その後、分散液を塗布した前記基材を乾燥させる。これにより、シリカ粒子 1 2 間をバインダー 1 1 で結合させた下層親水膜 1 を形成する。

【0060】

次に、下層親水膜 1 の上に、親水性ポリマー層を形成するための塗工液を塗布し乾燥させる。

【0061】

続いて、乾燥させた親水性ポリマー層を形成するための塗工液の層の上に、シリカ粒子と溶媒と、必要に応じてバインダー 1 1 を形成するために必要な成分を含む溶液とを含有する分散液を塗布する。その後、分散液を塗布した前記基材を乾燥させる。これにより、上層シリカ粒子膜を形成し、本発明に係る光学部材を得る。

【0062】

シリカ粒子を含む分散液および、親水性ポリマー層を形成するための塗工液は、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、スリットコート法、印刷法など、公知の手法を用いて塗布することができる。乾燥は乾燥機、ホットプレート、電気炉などを用いることができる。シリカ粒子を含む分散液の乾燥条件は、基材に影響を与えず且つ下層親水膜 1 および上層シリカ粒子膜 2 に含まれるシリカ粒子に配位していない溶媒を気化できる程度の温度と時間とする。一般的には 150 °C 以下の温度を用いることが好ましい。また、親水性ポリマー層を形成するための塗工液の乾燥は、例えば熱風循環オーブン中で

10

20

30

40

50

90℃15分間加熱することで行うことができる。

【0063】

〔光学部材の保護方法〕

本発明の他の態様に係る光学部材の保護方法は、これまで述べてきた光学部材の上に、保護フィルムとしての粘着フィルムを貼ることを含む。

【0064】

粘着フィルムが有する粘着剤はエラストマー、ゴム系、アクリル系、シリコン系でもよい。また粘着フィルムのフィルム基材はポリプロピレンやポリエチレンであってもよい。

【0065】

保護フィルムとしての粘着フィルムとしては、例えば、アプトテック AF-012R（登録商標）（四国化工製）、EC-755（登録商標）（スミロン製）、ハイシボペタックM-11（登録商標）（林一二製）等が挙げられる。

【実施例】

【0066】

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。

シリカ粒子を含む分散液と、親水性ポリマー層を形成するための塗工液をそれぞれ以下の方法で調製した。

【0067】

（a）シリカ粒子を含む分散液の調製

（分散液1）

シリカの球状粒子が鎖状につながったシリカ粒子の2-プロパノール（IPA）分散液からエバポレーターによりIPAを除去し、その後シリカ粒子を溶媒の1-エトキシ-2-プロパノールに分散した。これにより、シリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液（固形分濃度31.07wt%）を調製した。シリカ粒子のIPA分散液には、動的光散乱法による粒子径が40～100nm、固形分濃度15wt%のIPA-ST-UP（登録商標）（日産化学株式会社製）を用いた。

【0068】

ケイ酸エチル62.6gと1-エトキシ-2-プロパノール36.8gの溶液に、0.01mol/Lの希塩酸54gを徐々に加え、室温で5時間攪拌し、固形分濃度11.8質量%のバインダー溶液を調製した。

【0069】

シリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液9.01gに1-エトキシ-2-プロパノール8.90gを追加し、さらに上記バインダー溶液2.37gを徐々に加えた後、室温で2時間攪拌してシリカ粒子の分散液1を調製した。

【0070】

（分散液2）

球状のシリカ粒子のIPA分散液からエバポレーターによりIPAを除去し、その後シリカ粒子を溶媒の1-エトキシ-2-プロパノールに分散した。これにより、シリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液（固形分濃度31.07wt%）を調製した。シリカ粒子のIPA分散液には、平均粒径12nm、固形分濃度15wt%のIPA-ST-30（登録商標）（日産化学株式会社製）を用いた。

【0071】

得られたシリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液5.79gに1-エトキシ-2-プロパノール14.21gを追加し、室温で2時間攪拌してシリカ粒子の分散液2を調製した。

【0072】

（分散液3）

球状のシリカ粒子のIPA分散液からエバポレーターによりIPAを除去し、その後シ

10

20

30

40

50

リカ粒子を溶媒の1-エトキシ-2-プロパノールに分散した。これにより、シリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液（固形分濃度31.07wt%）を調製した。シリカ粒子のIPA分散液には、平均粒径12nm、固形分濃度15wt%のIPA-ST-30（登録商標）（日産化学株式会社製）を用いた。

【0073】

得られたシリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液9.98gに1-エトキシ-2-プロパノール10.02gを追加し、室温で2時間攪拌してシリカ粒子の分散液3を調製した。

【0074】

（分散液4）

10

球状のシリカ粒子のIPA分散液からエバポレーターによりIPAを除去し、その後シリカ粒子を溶媒の1-エトキシ-2-プロパノールに分散した。これにより、シリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液（固形分濃度31.07wt%）を調製した。球状粒子のIPA分散液には、平均粒径12nm、固形分濃度15wt%のIPA-ST-30（登録商標）（日産化学株式会社製）を用いた。

【0075】

得られたシリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液5.79gに1-エトキシ-2-プロパノール13.67gを追加し、さらにバインダー溶液0.61gを徐々に加えた後、室温で2時間攪拌してシリカ粒子の分散液4を調製した。

【0076】

20

ここで用いたバインダー溶液は次のようにして調製した。すなわち、ケイ酸エチル62.6gと1-エトキシ-2-プロパノール36.8gの溶液に、0.01mol/Lの希塩酸54gを徐々に加え、室温で5時間攪拌し、固形分濃度11.8質量%のバインダー溶液を調製した。

【0077】

（分散液5）

球状のシリカ粒子のIPA分散液からエバポレーターによりIPAを除去し、その後シリカ粒子を溶媒の1-エトキシ-2-プロパノールに分散した。これにより、シリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液（固形分濃度31.07wt%）を調製した。シリカ粒子のIPA分散液には、平均粒径12nm、固形分濃度15wt%のIPA-ST-30（登録商標）（日産化学株式会社製）を用いた。

30

【0078】

得られたシリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液9.98gに1-エトキシ-2-プロパノール9.10gを追加し、さらにバインダー溶液1.05gを徐々に加えた後、室温で2時間攪拌してシリカ粒子の分散液5を調製した。

【0079】

ここで用いたバインダー溶液は次のようにして調製した。すなわち、ケイ酸エチル62.6gと1-エトキシ-2-プロパノール36.8gの溶液に、0.01mol/Lの希塩酸54gを徐々に加え、室温で5時間攪拌し、固形分濃度11.8質量%のバインダー溶液を調製した。

40

【0080】

（分散液6）

球状のシリカ粒子のIPA分散液からエバポレーターによりIPAを除去し、その後シリカ粒子を溶媒の1-エトキシ-2-プロパノールに分散した。これにより、シリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液（固形分濃度31.07wt%）を調製した。シリカ粒子のIPA分散液には、平均粒径12nm、固形分濃度15wt%のIPA-ST-30（登録商標）（日産化学株式会社製）を用いた。

【0081】

得られたシリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液11.26gに1-エトキシ-2-プロパノール8.74gを追加し、室温で2時間攪拌してシリカ粒子の分散液

50

6を調製した。

【0082】

(分散液7)

球状のシリカ粒子のIPA分散液からエバポレーターによりIPAを除去し、その後シリカ粒子を溶媒の1-エトキシ-2-プロパノールに分散した。これにより、シリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液(固形分濃度31.07wt%)を調製した。シリカ粒子のIPA分散液には、平均粒径12nm、固形分濃度15wt%のIPA-ST-30(登録商標)(日産化学株式会社製)を用いた。

【0083】

得られたシリカ粒子の1-エトキシ-2-プロパノール分散液5.79gに1-エトキシ-2-プロパノール13.13gを追加し、さらにバインダー溶液1.22gを徐々に加えた後、室温で2時間攪拌してシリカ粒子の分散液7を調製した。

【0084】

ここで用いたバインダー溶液は次のようにして調製した。すなわち、ケイ酸エチル62.6gと1-エトキシ-2-プロパノール36.8gの溶液に、0.01mol/Lの希塩酸54gを徐々に加え、室温で5時間攪拌し、固形分濃度11.8質量%のバインダー溶液を調製した。

【0085】

(b)親水性ポリマー層を形成するための塗工液の調製

スルホベタイン基を有したアクリルポリマーの水溶液であるLAMBI C-771W(大阪有機化学工業社製)50gに純水50gを加えて希釈し、室温で10分間攪拌することにより親水性ポリマー層形成用塗工液を調製した。

【0086】

上述した分散液および親水性ポリマー層形成用塗工液を用いて、以下の実施例および比較例にかかる光学部材を作製した。

【0087】

(実施例1)

基板は、直径(ϕ)50mm厚さ4mmのポリカーボネート基板($n_d=1.58$ 、 $v_d=30.2$)および直径3インチのシリコン基板の2つの基板を用いた。ポリカーボネート基板を用いて作製した光学部材は、高温高湿環境下で保管した後の光学部材表面の親水性およびヘイズの評価に用いた。また、シリコン基板には上層シリカ粒子膜のみを形成し、これにより得られた部材を上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率の測定に用いた。

【0088】

ポリカーボネート基板に、分散液1を0.4mL滴下し、1500rpmで30秒スピコートを行った。その後、熱風循環オープン中で90℃15分間加熱した。親水性ポリマー層形成用塗工液を0.4mL滴下し、2000rpmで20秒間スピコートを行った。その後、熱風循環オープン中で90℃15分間加熱した。続いて分散液2を0.4mL滴下し1500rpmで30秒スピコートを行った。その後、熱風循環オープン中で90℃15分間加熱し、光学部材を作製した。

【0089】

またシリコン基板に分散液2を0.4mL滴下し1500rpmで30秒スピコートを行った。その後、熱風循環オープン中で90℃15分間加熱し、上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板を作製した。

【0090】

(実施例2)

分散液2の代わりに分散液3を用いた以外は実施例1と同様にして光学部材および上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板を作製した。

【0091】

(実施例3)

分散液2の代わりに分散液4を用いた以外は実施例1と同様にして光学部材および上層

10

20

30

40

50

シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板を作製した。

【0092】

(実施例4)

分散液2の代わりに分散液5を用いた以外は実施例1と同様にして光学部材および上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板を作製した。

【0093】

(比較例1)

親水ポリマー膜を形成しなかった以外は実施例1と同様にして光学部材および上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板を作製した。

【0094】

(比較例2)

親水ポリマー膜を形成しなかった以外は実施例2と同様にして光学部材および上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板を作製した。

【0095】

(比較例3)

分散液2の代わりに分散液6を用いた以外は実施例1と同様にして光学部材および上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板を作製した。

【0096】

(比較例4)

分散液2の代わりに分散液7を用いた以外は実施例1と同様にして光学部材および上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板を作製した。

【0097】

[光学部材の評価]

上記実施例および比較例で得られた光学部材および上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板について、以下の方法により評価した。

【0098】

(1) 膜厚および屈折率の測定

分光エリプソメータ(商品名:VASE(登録商標)、ジェー・エー・ウーラム・ジャパン製)を用い、上層シリカ粒子膜の膜厚および屈折率測定用基板について、波長380nmから800nmまでの光を用いた測定を行った。得られた結果より、上層シリカ粒子膜を単層のCauchyモデルと仮定して解析を行い、波長500nmでの膜厚と屈折率を求めた。

【0099】

また、親水性ポリマー層および下層親水膜の厚さは、上で述べた方法により求めた。ただし、比較例1および2については、親水膜の断面のS-TEMから確認された親水膜全体の厚さから、屈折率測定用基板について分光エリプソメータを用いて測定された上層シリカ粒子膜の厚さを差し引くことで下層親水膜の厚さを求めた。

【0100】

(2) 高温高湿耐環境下での保管後の光学部材表面の親水性およびヘイズの評価

上記実施例および比較例で得られた光学部材のそれぞれの上に、保護用の粘着フィルムとしてEC-755(スミロン製)を貼り付けた。このとき、粘着フィルムを全面的に密着させたものと、粘着フィルムの一部を浮かせて密着させない部分を有するものの2通りを用意した。続いて、それぞれの光学部材を60℃90%の環境下で286時間保管した。その後、粘着フィルムを剥がし、各光学部材表面の水に対する接触角およびヘイズを測定した。

【0101】

ヘイズ値の測定はヘイズメーター(商品名:NDH2000、日本電色工業株式会社製)を用いて行った。また、水に対する接触角には全自動接触角計(商品名:DM-701、共和界面科学株式会社製)を用い、23℃50%RHで純水2μlの液滴を接触した時の接触角を測定した。なお、測定値は、粘着フィルム密着部および粘着フィルム浮き部の

10

20

30

40

50

両方を含んだ平均値である。

結果を表 1 に示す。

【 0 1 0 2 】

【 表 1 】

表 1

	親水性ポリマー層	上層シリカ粒子膜		下層親水膜	接触角	
	膜厚(nm)	屈折率	膜厚(nm)	膜厚(nm)	粘着フィルム 密着部	粘着フィルム 浮き部
実施例 1	50	1.22	400	400	28	23
実施例 2	50	1.22	800	400	15	24
実施例 3	50	1.23	400	400	20	15
実施例 4	50	1.23	800	400	14	23
比較例 1	—	1.22	400	400	20	45
比較例 2	—	1.22	800	400	10	50
比較例 3	50	1.22	900	400	16	25
比較例 4	50	1.24	400	400	60	35

10

【 0 1 0 3 】

表 1 に示す結果から、次のことが確認できた。

上層シリカ粒子膜の 500 nm の波長を有する光に対する屈折率が 1.22 以上 1.23 以下であり、さらに膜厚が 400 nm 以上 800 nm 以下であるとき、粘着フィルムが密着した領域および浮いている領域のいずれにおいても接触角は 30 度未満、ヘイズは 2.5 以下であった。

【 0 1 0 4 】

屈折率が 1.22 であっても膜厚が 900 nm である場合（比較例 3）はヘイズが 3.5 と悪化した。

【 0 1 0 5 】

また、上層シリカ粒子膜の 500 nm の波長を有する光に対する屈折率が 1.22 以上 1.23 以下であり、膜厚が 400 nm 以上 800 nm 以下であっても親水性ポリマー層がない場合（比較例 1 および 2）は粘着フィルムが浮いている領域で接触角が 30 度を超えた。

30

【 0 1 0 6 】

さらに、上層シリカ粒子膜の屈折率が 1.23 を超える場合（比較例 4）は、粘着フィルムが密着した領域および浮いている領域のいずれにおいても接触角が 30 度を超え、特に粘着フィルムが密着した領域での接触角は 60 度となり、親水性が大きく低下した。

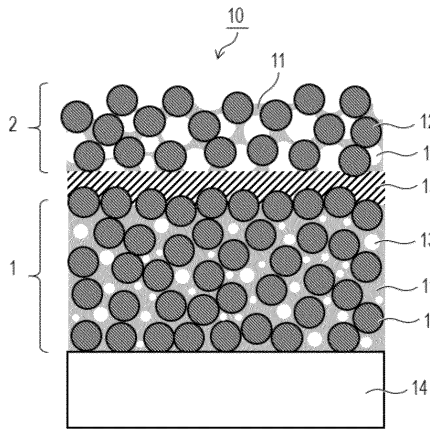
【 符号の説明 】

【 0 1 0 7 】

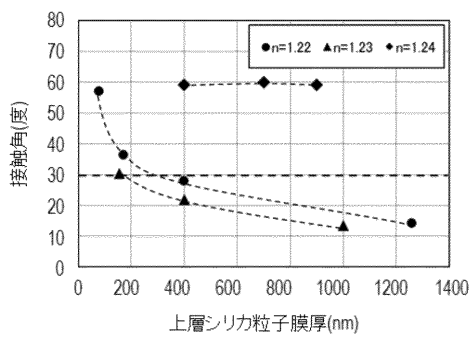
- 1：下層親水膜
- 2：上層シリカ粒子膜
- 10：光学部材
- 11：シリカ粒子
- 12：バインダー
- 13：空隙（ポイド）
- 14：基材
- 15：親水ポリマー

40

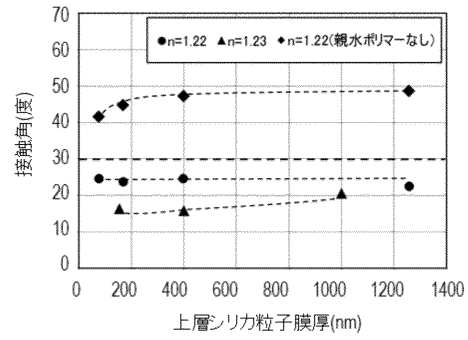
【図 1】



【図 2】



【図 3】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2K009 BB11 CC09 CC21 CC42 DD02 EE02
4F100 AA20B AA20D AH06C AK01C AK25C AK45A AK52B AK52D BA04 BA07
BA10A BA10D CA23B CA23D CB05G EH46 EJ42 EJ86 GB41 JB05
JB05B JB05C JL06 JL13G JN01 JN18D YY00D