

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2009年2月12日 (12.02.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/020116 A1

(51) 国際特許分類:

C08F 20/10 (2006.01) C08L 63/00 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)

内 Tokyo (JP). 若松 秀明 (WAKAMATSU, Hideaki)
[JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番地コニ
カミノルタテクノロジーセンター株式会社内 Tokyo
(JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/064021

(22) 国際出願日: 2008年8月5日 (05.08.2008)

(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2007-207804 2007年8月9日 (09.08.2007) 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): 木村 晃純
(KIMURA, Akiyoshi) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野
市さくら町 1 番地コニカミノルタテクノロジーセ
ンター株式会社内 Tokyo (JP). 當間 恭雄 (TAIMA,
Yasuo) [JP/JP]; 〒1918511 東京都日野市さくら町 1 番
地コニカミノルタテクノロジーセンター株式会社(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, 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, 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, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: RESIN MATERIAL FOR OPTICAL PURPOSES, AND OPTICAL ELEMENT UTILIZING THE SAME

(54) 発明の名称: 光学用樹脂材料及びそれを用いた光学素子

(57) Abstract: Disclosed is a resin material for optical purposes, which has high light permeability and high refractive index stability against temperature variation. Also disclosed is an optical element utilizing the resin material. The resin material for optical purposes comprises a curable resin and an inorganic microparticle comprising two or more metal oxides having different refractive indexes and dispersed in the curable resin, wherein the inorganic microparticle has a refractive index distribution, has the surface treated with a surface-treating agent, and is at least partially modified with a surface-modifying agent having a polymerizable functional group, and wherein the refractive index of the curable resin after being cured (nh) and the refractive index of the inorganic microparticle (ng) meet the requirement represented by the formula (1).

(57) 要約: 本発明は、光線透過率が高く、屈折率の温度安定性が高い光学用樹脂材料及びそれを用いた光学素子を提供する。この光学用樹脂材料は、硬化性樹脂に、屈折率が異なる2種以上の金属酸化物からなる無機微粒子を分散した光学用樹脂材料であって、前記無機微粒子は、屈折率分布を有し、かつ、表面処理剤により表面処理され、少なくとも一部が重合性官能基を持つ表面修飾剤で改質されており、前記硬化性樹脂の硬化後の屈折率をnh、前記無機微粒子の屈折率をngとすると、下記式(1)の条件を満たすことを特徴とする。(1) |ng - nh| ≤ 0.07

WO 2009/020116 A1

明 細 書

光学用樹脂材料及びそれを用いた光学素子

技術分野

[0001] 本発明は、レンズ、フィルター、グレーティング、光ファイバー、平板光導波路等として好適に用いられる光学用樹脂材料及びそれを用いた光学素子に関する。

背景技術

[0002] MO、CD、DVDといった光情報記録媒体に対して、情報の読み取りや記録を行うプレーヤー、レコーダー、ドライブといった情報機器には、光ピックアップ装置が備えられている。光ピックアップ装置は、光源から発した所定波長の光を光情報記録媒体に照射し、反射した光を受光素子で受光する光学素子ユニットを備えており、光学素子ユニットは、これらの光を光情報記録媒体の反射層や受光素子で集光させるためのレンズ等の光学素子を有している。

[0003] 電子部品や固体撮像素子モジュールの実装では、リフローと呼ばれる290℃程度の高温の炉で半田を熔融させる半田付け工程がある。プラスチック製レンズではリフロー半田付けの高温に耐えられる耐熱性がないため、リフロー半田付け後にレンズを取り付けている。そのため、組立の生産効率が低下するという問題があり、組立の効率化の面から耐熱性の高いレンズが求められている。しかし、一般的な熱可塑性樹脂で、熱に強いTgが高い樹脂を用いる場合には、成形温度が高く、成形が不可能になってしまっていた。そこで、熱硬化性樹脂または紫外線硬化性樹脂は常温で液体であり、熱または紫外線により硬化するため、硬化後のTg等熱物性がよい樹脂組成物を容易に得ることができる。

[0004] ところで、例えば、CD/DVDプレーヤーのような、複数種の光情報記録媒体に対して情報の読み書きが可能な情報機器の場合、光ピックアップ装置は、両者の光情報記録媒体の形状や適用する光の波長の違いに対応した構成とする必要がある。この場合、光学素子ユニットは、いずれの光情報記録媒体に対しても共通とすることがコストやピックアップ特性の観点から好ましい。

[0005] 一方、プラスチックを材料として適用した光学素子ユニットにおいては、ガラスレンズ

のような光学的安定性を有する物質であることが求められている。光学的プラスチック物質は、湿度に対しては大幅に改善され安定な屈折率を有するのに対し、温度に対しては屈折率の安定性の改良は未だ十分でないのが現状である。

[0006] 上記のようなプラスチックレンズの屈折率を修正する方法の1つとして、微細粒子充填材を使用する方法が、種々提案されている。その1つとして、感温性を有するポリマー状ホスト材料と、分散された微細粒子物質から構成され、感温性が減少した微細合成物光学製品が提案されている(例えば、特許文献1、2参照)。特許文献1、2には、例えば、ホスト材料中に、酸化アルミニウムや酸化マグネシウムの微粒子を40質量%以上混合することにより感温性が減少されることが記載されている。しかしながら、この方法では、ホスト材料との屈折率差が大きい無機微粒子を多量に混合するため、光線透過率の低下が大きく、光学素子として用いることができなかった。

[0007] また、特許文献3には、微粒子の深さ方向に屈折率分布を持つ微粒子と透明な樹脂とを含有してなる高屈折率樹脂組成物が提案されている。しかしながら、特許文献3に記載の微粒子は凝集が起こりやすく、透明性が不十分であるとともに、十分な感温性の抑制が認められない。

[0008] 特許文献4には、Si以外の金属元素とSiとからなる複合金属酸化物ナノ微粒子を含む有機無機複合材料が提案されている。しかしながら、この方法では粒子の屈折率の調整は可能であるものの、粒子の表面処理が難しく、樹脂と粒子間の層分離と考えられる白濁が観察された。さらに、高温状態での粒子からの発泡が観察され、光学樹脂としての応用は難しいものであった。

特許文献1:特開2002-207101号公報

特許文献2:特開2003-240901号公報

特許文献3:特開2005-213410号公報

特許文献4:特開2005-146042号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、光線透過率が高く、屈折率の温度安定性が高い光学用樹脂材料及びそれを用いた光学素子を提供す

ることにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明の上記課題は、以下の構成により達成される。

[0011] 1. 硬化性樹脂に、屈折率が異なる2種以上の金属酸化物からなる無機微粒子を分散した光学用樹脂材料であって、前記無機微粒子は、屈折率分布を有し、かつ、表面処理剤により表面処理され、少なくとも一部が重合性官能基を持つ表面修飾剤で改質されており、前記硬化性樹脂の硬化後の屈折率を n_h 、前記無機微粒子の屈折率を n_g とすると、下記式(1)の条件を満たすことを特徴とする光学用樹脂材料。

[0012] (1) $|n_g - n_h| \leq 0.07$

2. 前記無機微粒子は、表面の屈折率が内部の屈折率より低いことを特徴とする前記1に記載の光学用樹脂材料。

[0013] 3. 前記硬化性樹脂が、環状オレフィン構造を有することを特徴とする前記1または2に記載の光学用樹脂材料。

[0014] 4. 前記1～3のいずれか1項に記載の光学用樹脂材料を用いて成型されていることを特徴とする光学素子。

発明の効果

[0015] 本発明により、光線透過率が高く、屈折率の温度安定性が高い光学用樹脂材料及びそれを用いた光学素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1]本発明の光学素子を用いた光ピックアップ装置の構成を示す概略図である。

符号の説明

[0017] 15 対物レンズ(光学素子)

発明を実施するための最良の形態

[0018] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、硬化性樹脂に、屈折率が異なる2種以上の金属酸化物からなる無機微粒子を分散した光学用樹脂材料であって、前記無機微粒子は、屈折率分布を有し、かつ、表面処理剤により表面処理され、少なくとも一部が重合性官能基を持つ表面修飾剤で改質されており、前記硬化性樹

脂の硬化後の屈折率 n_h と前記無機微粒子の屈折率 n_g との関係が一定条件を満たす場合に、温度変化に対する屈折率変化が極めて小さい光学用樹脂材料が得られることを見出し、本発明に至ったものである。

[0019] 以下、本発明を実施するための最良の形態について説明する。ただし、以下に述べる実施形態には、本発明を実施するために技術的に好ましい限定がされているが、発明の範囲は以下の記載に限定されるものではない。

[0020] [硬化性樹脂]

本発明で用いられる硬化性樹脂は、加熱処理によって硬化する熱硬化性樹脂、または紫外線、電子線照射によって硬化する光硬化性樹脂であり、未硬化の状態が無機微粒子と混合した後、硬化することによって透明な樹脂組成物を形成する物であれば特に制限なく使用でき、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、シリコーン樹脂等が好ましく用いられる。一例として、以下にエポキシ樹脂とその構成組成物について説明するが、これらに限定されない。

[0021] (水素化エポキシ樹脂)

本発明に用いられる硬化性樹脂として、水素化エポキシ樹脂が挙げられるが、好ましく使用されるのは芳香族エポキシ樹脂を水素化したエポキシ樹脂である。このエポキシ樹脂の例としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、3, 3', 5, 5' -テトラメチルー4, 4' -ビフェノール型エポキシ樹脂または4, 4' -ビフェノール型エポキシ樹脂のようなビフェノール型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、トリスフェニロールメタン型エポキシ樹脂、テトラキスフェニロールエタン型エポキシ樹脂、及びフェノールジシクロペンタジエンノボラック型エポキシ樹脂の芳香環を水素化したエポキシ樹脂等が挙げられる。これらの中で、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂及びビフェノール型エポキシ樹脂の芳香環を直接水添した水素化エポキシ樹脂が、高水添率のエポキシ樹脂が得られるという点で特に好ましい。

[0022] また、脂環式オレフィンをエポキシ化して得られる脂環式エポキシ樹脂を、水素化エポキシ樹脂中に5～50質量%添加し併用することができる。特に好ましい脂環式

エポキシ樹脂は3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3', 4'-エポキシシクロヘキサンカルボキシレートであり、この脂環式エポキシ樹脂を配合すると、エポキシ樹脂組成物の配合粘度を低下でき作業性を向上させることができる。

[0023] (環状オレフィン構造を有する硬化性樹脂)

硬化性樹脂の中では、透明性、耐熱性、低吸湿性等の特性に優れる点から、環状構造を有する樹脂が好ましい。環状構造としては、環状アルカン(飽和脂環炭化水素、シクロアルカン)構造、環状オレフィン(不飽和脂環炭化水素、シクロアルケン)構造等が挙げられるが、本発明では環状オレフィン構造を有することが好ましく、例えば、特開2003-73559号公報、段落番号0031~0036に記載の樹脂を用いてもよい。

[0024] (酸無水物硬化剤)

硬化性樹脂にエポキシ樹脂を用いる場合には、酸無水物硬化剤を添加することが好ましい。酸無水物硬化剤は、分子中に炭素-炭素の二重結合を持たない酸無水物硬化剤が好ましい。具体的には、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、水添無水ナジック酸、水添無水メチルナジック酸、水添無水トリアルキルヘキサヒドロフタル酸、無水2, 4-ジエチルグルタル酸等が挙げられる。これらの中で、無水ヘキサヒドロフタル酸及び/または無水メチルヘキサヒドロフタル酸が耐熱性に優れ、無色の硬化物が得られる点で特に好ましい。

[0025] 酸無水物硬化剤の添加割合はエポキシ樹脂のエポキシ当量により異なるが、好ましくはエポキシ樹脂100質量部に対し、40~200質量部の範囲内で配合される。

[0026] (硬化促進剤)

硬化性樹脂にエポキシ樹脂を用いる場合には、上記酸無水物硬化剤との硬化反応を促進する目的で硬化促進剤を使用することができる。硬化促進剤の例としては、3級アミン類及びその塩類、イミダゾール類及びその塩類、有機ホスフィン化合物類、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ等の有機酸金属塩類が挙げられ、特に好ましい硬化促進剤は、有機ホスフィン化合物類である。添加する硬化促進剤の配合割合は、酸無水物硬化剤100質量部に対し、0.01~10質量部の範囲内である。この範囲を外れると、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性及び耐湿性のバランスが悪くなるため好まし

くない。

[0027] 〔無機微粒子〕

(無機微粒子の種類と特性)

本発明に用いられる無機微粒子は、屈折率が異なる2種以上の異なる金属酸化物からなる、屈折率分布を有する無機微粒子であり、本発明の目的達成を可能とする無機微粒子の中から任意に選択することができる。

[0028] 屈折率分布を有する無機微粒子とは、1個の無機微粒子内で屈折率の異なる部分があることを言い、無機微粒子内の局所的な屈折率は、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、EDX等の局所元素分析により無機微粒子の成分組成に関する情報を得て、得られた成分から算出可能することができる。

[0029] 上記金属酸化物としては、金属酸化物を構成する金属が、Li、Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Nb、Zr、Mo、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Cs、Ba、La、Ta、Hf、W、Ir、Tl、Pb、Bi及び希土類金属からなる群より選ばれる2種以上の金属を含有する金属酸化物を用いることができ、具体的には、例えば、酸化珪素、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム、酸化バリウム、酸化インジウム、酸化錫、酸化鉛等の酸化物が2種以上混合した構成の酸化物微粒子が挙げられる。この中から、光学素子として使用する波長領域において吸収、発光、蛍光等が生じないものを適宜選択して使用することが好ましい。

[0030] 発明者らの検討の結果、硬化性樹脂の硬化後の屈折率と分散した無機微粒子の屈折率の差が小さいと、光を透過させた場合に散乱を起こし難いということが分かった。このため、硬化性樹脂中に無機微粒子を分散させる際には、母材となる硬化性樹脂の硬化後の屈折率と無機微粒子の屈折率の差が0.07以下であることが必要であり、0.05以下であることが好ましい。

[0031] また、硬化性樹脂と無機微粒子の接触界面での光散乱を起こし難くするため、硬化性樹脂の硬化後の屈折率と、硬化性樹脂と接する無機微粒子の表面の屈折率の差は小さいことが好ましい。この場合、硬化性樹脂の硬化後の屈折率と無機微粒子の

屈折率(平均屈折率)の差を小さくすることが困難なときにも、光散乱を低下することができる。実際に選択可能な硬化性樹脂の硬化後の屈折率は、無機微粒子の屈折率(平均屈折率)より低いことが多く、従って、無機微粒子は、硬化性樹脂と接する表面の屈折率が内部の屈折率より低いことが好ましい。ここで無機微粒子の内部とは、中心から粒子径の10～90%までの範囲の中央部を指し、表面とはこの表層部を指す。無機微粒子の内部、表面の局所的な屈折率は、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察において、EDX等の局所元素分析により無機微粒子の成分組成に関する情報を得て、得られた成分から算出可能することができる。

[0032] 硬化性樹脂に無機微粒子を分散させる際、無機微粒子が大きい程、光を透過させた時の散乱を起こしやすくなるが、硬化性樹脂と分散する無機微粒子の屈折率の差が小さいと、比較的大きな無機微粒子を用いても光の散乱が発生する度合いが小さく、また無機微粒子の含有量を増加しても透明性を維持することが可能であることを発見した。

[0033] また、発明者らの研究により、比較的屈折率の低い無機微粒子を分散させることで、光学用樹脂材料の $|dn/dT|$ を効果的に小さくすることができることが分かった。ここで n は屈折率、 T は温度である。屈折率が低い無機微粒子を分散した光学用樹脂材料の $|dn/dT|$ が小さくなる理由について、詳細は分かっていないものの、光学用樹脂材料における無機微粒子の体積分率の温度変化が、無機微粒子の屈折率が低いほど、光学用樹脂材料の $|dn/dT|$ を小さくする方向に働くのではないかと考えられる。

[0034] 光学用樹脂材料の $|dn/dT|$ の低減効果、光透過性、所望の屈折率等を全て同時に向上させることは困難であり、硬化性樹脂に分散する無機微粒子は、光学用樹脂材料に求められる特性に応じて、無機微粒子自体の dn/dT の大きさ、無機微粒子の dn/dT と硬化性樹脂の dn/dT との差、及び無機微粒子の屈折率等を考慮して適宜選択することができる。さらに、母材となる硬化性樹脂との相性、即ち、硬化性樹脂に対する分散性、散乱を引き起こし難い無機微粒子を適宜選択して用いることは、光透過性を維持する上で好ましい。

[0035] 具体的に、適用される無機微粒子としては、酸化珪素とAl、B、Ge、P、Ti、Nb、Zr

、Y、W、La、Gd、Ta等の酸化物が複合された複合酸化物粒子が好ましい。

[0036] 上記屈折率は、無機微粒子を例えばASTMD542規格に則りアッペ式屈折計等により測定されるものが該当し、種々の文献に記載されている値を用いることができる。また、無機微粒子を、屈折率を調整した種々の溶媒に分散させて分散液の吸光度を測定し、その値が最小になる溶媒の屈折率を測定することにより、無機微粒子の屈折率を確認できる。

[0037] 無機微粒子、すなわち屈折率が異なる2種以上の金属酸化物からなる微粒子は、2種以上の金属酸化物を複合することにより、上記の屈折率範囲に調整することが好ましい。この際、得られる光学用樹脂材料の透明性が維持できていれば、無機微粒子内部に存在する2種以上の異なる金属原子が、均一に存在していてもよいし、局在化していてもよい。屈折率が異なる2種以上の金属酸化物の微粒子の屈折率 n_g は、それぞれの金属酸化物の体積分率及び屈折率からほぼ見積もることができる。

[0038] さらに、屈折率が異なる2種類以上の金属酸化物からなる微粒子は、粒子径が20nm以下の場合、コアシェル型の粒子でも、均一分散型の粒子でも、光学的にはほぼ同様の性質を示すことが分かっている。従って、この範囲の粒子径であれば、表面処理剤とより親和性のある無機酸化物を外面に存在させることが好ましい。表面処理においては、耐熱性の観点からシランカップリング剤を用いることが好ましい。その場合は、特にシリカを表面形成したコアシェルタイプの粒子が効果的である。また、粒子の光線散乱の低減のため粒子の表面がより低屈折率であることが望ましい。

[0039] 例えば、光学素子に好ましく用いられる環状オレフィン構造を有する硬化性樹脂を用いる場合、光透過性を維持しながら $|dn/dT|$ を小さくする無機微粒子としては、上述の屈折率1.45～1.6の範囲の無機微粒子が好ましく、その結果得られる光学用樹脂材料の屈折率が1.49～1.55の範囲となることにより好ましい効果が発揮される。

[0040] 本発明における無機微粒子とは、平均粒子径が1～50nm以下である無機微粒子を示す。無機微粒子は、平均粒子径が1～20nm以下であることがより好ましく、1～10nm以下であることがさらに好ましい。平均粒子径が1nm未満の場合、無機微粒子の分散が困難になり所望の性能が得られない可能性がある。他方、平均粒子径が

50nmを超えると、得られる光学用樹脂材料が濁る等して透明性が低下し、光線透過率が80%未満となる可能性がある。ここでいう平均粒子径とは、無機微粒子を同体積の球に換算した時の直径(球換算粒径)の体積平均値のことである。

[0041] さらに、無機微粒子の形状は、特に限定されるものではないが、球状の無機微粒子が好適に用いられる。具体的には、無機微粒子の最小径(無機微粒子の外周に接する2本の接線を引いたとき、該接線間の距離の最小値)/最大径(無機微粒子の外周に接する2本の接線を引いたとき、該接線間の距離の最大値)が0.5~1.0であることが好ましく、0.7~1.0であることがさらに好ましい。

[0042] また、無機微粒子の粒子径の分布に関しても特に制限されるものではないが、本発明の効果をより効率よく発現させるためには、広範な分布を有するものよりも、比較的狭い分布を持つものが好適に用いられる。

[0043] (無機微粒子の製造方法、表面修飾)

無機微粒子の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のいずれの方法も用いることができる。機械的方法(塊上の複合材料をボールミル、アトライター等の粉碎装置で小粒径化する方法)、熱分解法(原料を加熱分解して微粒子を得る方法。噴霧乾燥法、火炎噴霧法、プラズマ法、気相反応法、凍結乾燥法、加熱ケロシン法、加熱石油法)、沈殿法(共沈法)、加水分解法(塩水溶液法、アルコキシド法、ゾルゲル法)、水熱法(沈殿法、結晶化法、水熱分解法、水熱酸化法)等が挙げられる。このうち、熱分解法や、沈殿法、加水分解法は小粒径の無機粒子を作製する観点で好ましい手法である。また、これらの手法を複数組み合わせることも好ましい。

[0044] 例えば、複数のハロゲン化金属やアルコキシ金属を原料に用い、水を含有する反応系において加水分解することにより、所望の無機微粒子(酸化物微粒子)を得ることができる。この際、無機微粒子の安定化のために有機酸や有機アミン等を併用する方法も用いられる。

[0045] また、通常、無機微粒子(酸化物微粒子)の作製によく用いられる酸素を含む雰囲気内においてバーナにより化学炎を形成し、この化学炎中に金属粉末を、粉塵雲を形成しうる量投入して燃焼させて、5~100nmの酸化物微粒子を合成する方法や、特開2005-218937号公報のように原料気体流と酸素ガスの反応により気相中で

所望の酸化物微粒子を得ることもできる。

- [0046] 表面修飾する方法は、特に限定されるものではなく、公知のいずれの方法も用いることができる。例えば、水が存在する条件下で加水分解により微粒子の表面に修飾する方法が挙げられる。この方法では、酸またはアルカリ等の触媒が好適に用いられ、微粒子表面の水酸基と、表面修飾剤が加水分解して生じる水酸基とが、脱水して結合を形成することが一般に考えられている。
- [0047] 本発明の光学用樹脂材料においては、無機微粒子が表面修飾剤で表面改質されている。
- [0048] 無機微粒子の表面処理の方法としては、カップリング剤等の表面修飾剤による表面処理、ポリマーグラフト、メカノケミカルによる表面処理等が挙げられる。
- [0049] 無機微粒子の表面処理に用いられる表面修飾剤としては、シラン系カップリング剤等の有機シラン化合物を始め、シリコーンオイル、チタネート系、アルミネート系等が挙げられる。これらは特に限定されず、無機微粒子及び無機微粒子を分散する熱可塑性樹脂の種類により適宜選択することが可能である。また、各種表面処理を二つ以上同時または異なる時に行ってもよい。
- [0050] 具体的には、例えば、シラン系の表面処理剤として、ビニルシラザン、トリメチルクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、メチルトリクロロシラン、トリメチルアルコキシシラン、ジメチルジアルコキシシラン、メチルトリアルコキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が挙げられ、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン等が好ましく用いられる。
- [0051] シリコーンオイル系処理剤としては、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイルといったストレートシリコーンオイルやアミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、片末端反応性変性シリコーンオイル、異種官能基変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、メチルスチリル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、親水性特殊変性シリコーンオイル、高級

アルコキシ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸含有変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル等の変性シリコーンオイルを用いることができる。

[0052] 重合性官能基を持つ表面処理剤としては、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-キシグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン等が市販されており任意に選択して用いることができる。

[0053] またこれらの処理剤はヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、アセトン水等で適宜希釈して用いてもよい。

[0054] 表面修飾剤による表面処理の方法としては、湿式加熱法、湿式濾過法、乾式攪拌法、インテグルブレンド法、造粒法等が挙げられる。50nm以下の無機微粒子を表面改質する場合、乾式攪拌法が粒子凝集抑制の観点から好ましく用いられるが、これに限定されるものではない。

[0055] これらの表面修飾剤は複数種類を併用してもよく、さらに、用いる表面修飾剤によって得られる表面修飾微粒子の性状は異なることがあり、光学用樹脂材料を得るにあたって用いる熱可塑性樹脂との親和性を、表面修飾剤を選ぶことによって図ることも可能である。表面修飾の割合は特に限定されるものではないが、本発明においては、重合性官能基を持つ表面処理剤を持つことが必要であり、粒子に対して1~40%、より好ましくは10~30%程度の表面処理剤を用いることが好ましい。重合性官能基を表面に持つことで、樹脂が硬化する際に、ポリマーマトリックスへ粒子表面の重合性基が組み込まれ、高い感温性の抑制効果を発揮することができる。

[0056] 《光学素子》

本発明の光学素子は、上記の光学樹脂用材料を用いることを特徴とする。以下、光学素子の製造方法等について詳細に説明する。

[0057] (光学素子用成形体の作製方法)

本発明の光学樹脂用材料を用いた光学素子の成形方法としては、格別制限される

ものはないが、低複屈折性、機械強度、寸法精度等の特性に優れた成形物を得るためには、溶融成形法が好ましい。

[0058] 溶融成形法としては、例えば、プレス成形、押し出し成形、射出成形等が挙げられるが、射出成形が成形性、生産性の観点から好ましい。

[0059] 成形条件は、使用目的、または成形方法により適宜選択される。例えば、射出成形における樹脂組成物(樹脂単独の場合または樹脂と添加物との混合物の両方がある)の温度は、成形時に適度な流動性を樹脂に付与して成形品のヒケやひずみを防止し、樹脂の熱分解によるシルバーストリークの発生を防止し、さらに、成形物の黄変を効果的に防止する観点から150～400℃の範囲が好ましく、さらに好ましくは200～350℃の範囲であり、特に好ましくは200～330℃の範囲である。

[0060] 本発明に係る成形物は、球状、棒状、板状、円柱状、筒状、チューブ状、繊維状、フィルムまたはシート形状等種々の形態で 사용할ことができ、また、低複屈折性、透明性、機械強度、耐熱性、低吸水性に優れるため、本発明の光学素子の一つである光学用樹脂レンズとして用いられるが、その他の光学部品としても好適である。

[0061] (光学素子への適用例)

本発明の光学樹脂用材料は、上記の作製方法により得られるが、光学素子への具体的な適用例について説明する。

[0062] 例えば、光学レンズや光学プリズムとして、カメラの撮像系レンズ;顕微鏡、内視鏡、望遠鏡レンズ等のレンズ;眼鏡レンズ等の全光線透過型レンズ;CD、CD-ROM、WORM(追記型光ディスク)、MO(書き換え可能な光ディスク;光磁気ディスク)、MD(ミニディスク)、DVD(Digital Versatile Disc)等の光ディスクのピックアップレンズ;レーザビームプリンターのf θ レンズ、センサー用レンズ等のレーザ走査系レンズ;カメラのファインダー系のプリズムレンズ等が挙げられる。

[0063] 光ディスク用途としては、CD、CD-ROM、WORM(追記型光ディスク)、MO(書き換え可能な光ディスク;光磁気ディスク)、MD(MiniDisc)、DVD(Digital Versatile Disc)等が挙げられる。その他の光学用途としては、液晶ディスプレイ等の導光板;偏光フィルム、位相差フィルム、光拡散フィルム等の光学フィルム;光拡散板;光カード;液晶表示素子基板等が挙げられる。

- [0064] これらの中でも、低複屈折性が要求されるピックアップレンズやレーザ走査系レンズとして好適であり、ピックアップレンズに最も好適に用いられる。
- [0065] 本発明の光学樹脂用材料は、優れた温度特性を有し、青紫色レーザ光源を用いた高密度な光ディスク用レンズとして好適に用いられる。
- [0066] 上述した成形物の中でも、低複屈折性が要求されるピックアップレンズや、レーザ走査系レンズ等の光学素子として好適に用いられ、以下、図を参照しながら、本実施形態における光学樹脂用材料によって成形された光学素子が用いられた光ピックアップ装置1について説明する。
- [0067] 図1に示すように、本実施形態における光ピックアップ装置1には、光源としての3種類の半導体レーザ発振器LD1、LD2、LD3が具備されている。このうち、半導体レーザ発振器LD1は、BD(またはAOD)10用として波長350～450nm中の特定波長、例えば、405nm、407nmの波長の光束を出射するようになっている。また、半導体レーザ発振器LD2は、DVD20用として波長620～680nm中の特定波長の光束を出射するようになっている。さらに、半導体レーザLD3は、CD30用として750～810nm中の特定波長の光束を出射するようになっている。
- [0068] 半導体レーザ発振器LD1から出射される青色光の光軸方向には、図1中下方から上方に向かって、シェイバSH1、スプリッタBS1、コリメータCL、スプリッタBS4、BS5及び対物レンズ15が順次配設されており、対物レンズ15と対向する位置には、光情報記録媒体であるBD10、DVD20またはCD30が配置されるようになっている。また、スプリッタBS1の図1中右方には、シリンドリカルレンズL11、凹レンズL12及び光検出器PD1が順次配設されている。
- [0069] 半導体レーザ発振器LD2から出射される赤色光の光軸方向には、図1中左方から右方に向けてスプリッタBS2、BS4が順次配設されている。また、スプリッタBS2の図1中下方にはシリンドリカルレンズL21、凹レンズL22及び光検出器PD2が順次配設されている。
- [0070] 半導体レーザ発振器LD3から出射される光の光軸方向には、図1中右方から左方に向けてスプリッタBS3、BS5が順次配設されている。また、スプリッタBS3の図1中下方にはシリンドリカルレンズL31、凹レンズL32及び光検出器PD3が順次配設され

ている。

[0071] 光学素子である対物レンズ15は、光情報記録媒体としてのBD10、DVD20またはCD30に対向配置されるものであり、各半導体レーザ発振器LD1、LD2、LD3から出射された光を、BD10、DVD20またはCD30に集光するようになっている。このような対物レンズ15には、2次元アクチュエータ2が具備されており、この2次元アクチュエータ2の動作により、対物レンズ15は、上下方向に移動自在となっている。

[0072] 次に、光ピックアップ装置の作用について説明する。

[0073] 本実施形態における光ピックアップ装置1は、記録媒体の種類によってそれぞれ異なる動作をするため、以下において、BD10、DVD20及びCD30に対する動作態様の詳細について、それぞれ説明する。

[0074] 初めに、BD10に対する光ピックアップ装置1の動作について説明する。

[0075] BD10への情報の記録動作時や、BD10に記録された情報の再生動作時には、半導体レーザ発振器LD1が光を出射する。その光は、図1に示すように、光線L1となって、シェイバSH1を透過して整形され、スプリッタBS1を透過して、コリメータCLで平行光とされる。そして、各スプリッタBS4、BS5及び対物レンズ15を透過し、BD10の記録面10aに集光スポットを形成する。

[0076] 集光スポットを形成した光は、BD10の記録面10aで情報ピットにより変調され、記録面10aによって反射される。そして、この反射光は、対物レンズ15、スプリッタBS5及びコリメータCLを透過し、スプリッタBS1で反射した後、シンドリカルレンズL11を透過して、非点収差が与えられる。その後、凹レンズL12を透過して、光検出器PD1で受光される。以後、このような動作が繰り返し行われ、BD10に対する情報の記録動作や、BD10に記録された情報の再生動作が完了する。

[0077] 次に、DVD20に対する光ピックアップ装置1の動作について説明する。

[0078] DVD20への情報の記録動作時や、DVD20に記録された情報の再生動作時には、半導体レーザ発振器LD2が光を出射する。その光は、図1に示すように、光線L2となって、スプリッタBS2を透過し、スプリッタBS4によって反射される。反射された光線L2は、スプリッタBS5及び対物レンズ15を透過し、DVD20の記録面20aに集光スポットを形成する。

- [0079] 集光スポットを形成した光は、DVD20の記録面20aで情報ピットにより変調されて、記録面20aによって反射される。そして、この反射光は、対物レンズ15及びスプリッタBS5を透過し、各スプリッタBS4、BS2で反射した後、シンドリカルレンズL21を透過して、非点収差が与えられる。その後、凹レンズL22を透過して、光検出器PD2で受光される。以後、このような動作が繰り返し行われ、DVD20に対する情報の記録動作や、DVD20に記録された情報の再生動作が完了する。
- [0080] 最後に、CD30に対する光ピックアップ装置1の動作について説明する。
- [0081] CD30への情報の記録時や、CD30に記録された情報の再生時には、半導体レーザ発振器LD3から光が出射される。出射された光は、図1に示すように、光線L3となって、スプリッタBS3を通過し、スプリッタBS5によって反射される。反射された光線L3は、対物レンズ15を透過し、CD30の記録面30aに集光スポットを形成する。
- [0082] 集光スポットを形成した光は、CD30の記録面30aで情報ピットにより変調されて、記録面30aによって反射される。そして、この反射光は、対物レンズ15を透過し、各スプリッタBS5、BS3で反射した後、シンドリカルレンズL31を透過して、非点収差が与えられる。その後、凹レンズL32を透過して、光検出器PD3で受光される。以後、このような動作が繰り返し行われ、CD30に対する情報の記録動作や、CD30に記録された情報の再生動作が完了する。
- [0083] なお、光ピックアップ装置1には、BD10、DVD20またはCD30に対する情報の記録動作時や、BD10、DVD20またはCD30に記録された情報の再生動作時には、各光検出器PD1、PD2、PD3でのスポットの形状変化または位置変化による光量変化を検出して、合焦検出またはトラック検出を行うようになっている。そして、このような光ピックアップ装置1は、各光検出器PD1、PD2、PD3の検出結果に基づいて、2次元アクチュエータ2が半導体レーザ発振器LD1、LD2、LD3からの光をBD10、DVD20またはCD30の記録面10a、20a、30aに結像するように対物レンズ15を移動させるとともに、半導体レーザ発振器LD1、LD2、LD3からの光を各記録面10a、20a、30aの所定のトラックに結像させるように対物レンズ15を移動させるようになっている。

実施例

[0084] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量%」を表す。

[0085] 実施例

〔無機微粒子の作製〕

（無機微粒子1の作製）

ホソカワミクロン（株）製のナノクリエータを用い、SiとTiのモル比が2.5:1になるようにポリジメチルシロキサンとテトラ（2-エチルヘキシル）チタネートを調製した原料気体流と酸素ガスを高温雰囲気（約1000℃）の反応空間に流入して反応させ、白色微粉末状の無機微粒子を作製した。

[0086] その後、無機微粒子に表面改質処理を施した。具体的には、5gの無機微粒子にメタノール300gと1モル%の硝酸水溶液を添加した。この液を50℃で攪拌しながら、メタノール100gとシクロペンチルトリメトキシシラン6gの混合液を60分かけて添加し、その後さらにビニルトリメトキシシラン3gを加え24時間攪拌した。さらに、得られた透明な分散液を酢酸エチルに懸濁させ、遠心分離を行い、無機微粒子1を作製した。

[0087] 無機微粒子1は、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察、EDXの局所元素分析により、 TiO_2 をコア、 SiO_2 をシェルとするコアシェル型の構造を有し、内部の屈折率が2.7、表面の屈折率が1.48であった。

[0088] （無機微粒子2の作製）

原料気体流として、SiとTiのモル比が1.5:1になるようにポリジメチルシロキサンとテトラ（2-エチルヘキシル）チタネートを調製した溶液を用い、表面改質処理を施さず、それ以外は無機微粒子1の作製と同様の方法で、白色微粉末状の無機微粒子2を作製した。

[0089] 無機微粒子2は、透過型電子顕微鏡（TEM）による観察、EDXの局所元素分析により、 TiO_2 をコア、 SiO_2 をシェルとするコアシェル型の構造を有し、内部の屈折率が2.7、表面の屈折率が1.48であった。

[0090] （無機微粒子3の作製）

原料気体流として、SiとTiのモル比が1.5:1になるようにポリジメチルシロキサンと

テトラ(2-エチルヘキシル)チタネートを調製した溶液を用い、それ以外は無機微粒子1の作製と同様の方法で、白色微粉末状の無機微粒子3を作製した。

[0091] 無機微粒子3は、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察、EDXの局所元素分析により、 TiO_2 をコア、 SiO_2 をシェルとするコアシェル型の構造を有し、内部の屈折率が2.7、表面の屈折率が1.48であった。

[0092] (無機微粒子4の作製)

原料気体流として、SiとTiのモル比が9:1になるようにポリジメチルシロキサンとテトラ(2-エチルヘキシル)チタネートとを調製した溶液を用い、それ以外は無機微粒子1の作製と同様の方法で、白色微粉末状の無機微粒子4を作製した。

[0093] 無機微粒子4は、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察、EDXの局所元素分析により、 SiO_2 の中に TiO_2 が分散した構造を有し、内部及び表面の屈折率が1.49であった。

[0094] (無機微粒子5の作製)

純水160ml、エタノール560ml、アンモニア水(25%)30mlの混合溶液にAluminium Oxide C(日本アエロジル社製)を10g加えて作製した懸濁液にLS-2430を4ml加え、ウルトラアペックスミル(壽工業株式会社製)を用いて分散し、アルミナ粒子の分散液を得た。次に、この分散液を攪拌しながら、当該分散液に対しLS-2430(テトラエトキシシラン、信越化学株式会社製)62ml、水16ml、エタノール56mlの混合溶液を8時間かけて滴下した。さらに1時間攪拌を続けたところで、アンモニア水を用いて溶液のpHを10.4まで上げ、室温で15時間攪拌を行った。その後、遠心分離を用いて粒子を分離し、190°Cで5時間加熱して乾燥し、白色粉末状の無機微粒子5を作製した。

[0095] 無機微粒子5は、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察、EDXの局所元素分析により、 Al_2O_3 をコア、 SiO_2 をシェルとするコアシェル型の構造を有し、内部の屈折率が1.8、表面の屈折率が1.48であった。

[0096] (無機微粒子6の作製)

原料気体流として、SiとZrのモル比が3:1になるようにオクタメチルシクロテトラシロキサンと2-エチルヘキサン酸ジルコニウムとを調製した溶液を用い、それ以外は無

機微粒子1の作製と同様の方法で、白色微粉末状の無機微粒子6を作製した。

[0097] 無機微粒子6は、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察、EDXの局所元素分析により、 ZrO_2 をコア、 SiO_2 をシェルとするコアシェル型の構造を有し、内部の屈折率が2.2、表面の屈折率が1.48であった。

[0098] (無機微粒子7の作製)

無機微粒子として市販のAluminum Oxide C(酸化アルミニウム、日本アエロジル社製)を適用し、これを無機微粒子7とした。

[0099] [無機微粒子の平均粒径、屈折率の測定]

作製した無機微粒子について、平均粒径、及び下記方法で屈折率を測定した。

[0100] (屈折率の測定)

市販の標準屈折液(株式会社モリテックス、カーギル標準屈折液)の中から、波長588nmの光における屈折率が1.45～1.75の範囲の液を、約0.01刻みで用意した。次に、超音波洗浄機を用いて、上記標準屈折液中に無機微粒子を分散させ、各分散液の波長588nmの光における透過率が最も高くなったときの屈折液の屈折率を無機微粒子の透過率とした。

[0101] 測定結果を表1に示す。

[0102] [表1]

無機微粒子 No.	組成		表面処理	平均粒径 (nm)	屈折率		
	コア	シェル			ng	内部	表面
1	TiO_2	SiO_2	有り	110	1.57	2.70	1.48
2	TiO_2	SiO_2	無し	115	1.62	2.70	1.48
3	TiO_2	SiO_2	有り	115	1.62	2.70	1.48
4	SiO_2 中に TiO_2 が分散		有り	25	1.49	1.49	1.49
5	Al_2O_3	SiO_2	有り	20	1.51	1.70	1.48
6	ZrO_2	SiO_2	有り	25	1.55	2.18	1.48
7	均一 Al_2O_3		無し	13	1.70	1.70	1.70

[0103] [光学用樹脂材料の作製]

(光学用樹脂材料1の作製)

熱硬化性モノマーとして1-アダマンチルメタクリレート39g、無機微粒子として上記

無機微粒子1を23g、酸化防止剤としてIrganox1010(フェノール系酸化防止剤、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)を0.1g、及びラジカル重合開始剤として1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン(パーヘキサ3M-95、日本油脂社製)0.05gを混合後、混練装置としてポリラボミキサーシステム(HAAKE社製)を用い、ロータ回転数10rpmで、10分混練し樹脂組成物を得た。

[0104] 樹脂組成物を30mm×30mm×3mmの寸法の金型内に充填した後、110℃で1時間加熱プレスすることで板状の光学用樹脂材料1(試験用プレート)を作製した。

[0105] (光学用樹脂材料2～7の作製)

光学用樹脂材料1の作製と同様の方法で、無機微粒子1を無機微粒子2～7に換えて、それぞれ光学用樹脂材料2～7を作製した。

[0106] [光学用樹脂材料の評価]

作製した光学用樹脂材料(試験用プレート)を、下記方法で透過率及び屈折率の温度安定性を評価した。

[0107] (透過率の測定)

ASTM D1003に準拠した方法で各試料の透過率を測定した。具体的には、東京電色(株)製のTURBIDITY METER T-2600DAを用いて光線透過率を測定し、この光線透過率を透過率とした。

[0108] なお、測定した透過率が80%未満では、透明度に乏しく、光学素子に適さないと判定した。

[0109] (屈折率の温度安定性の測定)

光学用樹脂材料1の作製において、無機微粒子1を添加していない光学用樹脂材料を作製し、これを加熱溶融した後、厚さが3mmのプレート状に成形した。このプレートを加工研磨し、自動屈折計(KPR-200、カルニュー光学工業製)を用いて、温度を23℃から60℃まで変化させて各温度での波長588nmの光における屈折率を測定するとともに、その温度変化に伴う屈折率の温度変化率(樹脂の dn/dT)を算出した。

[0110] 次に、無機微粒子1～7を添加して作製した光学用樹脂材料1～7を加熱溶融した後、厚さが3mmのプレート状に成形し、温度を23℃から60℃まで変化させて各温度

での波長588nmの光における屈折率を測定するとともに、その温度変動に伴う屈折率の温度変化率(試料の dn/dT)を算出した。

[0111] これら算出結果に基づいて、下記式により、 dn/dT 変化率(%)を算出し、これを屈折率の温度安定性とした。

[0112] dn/dT 変化率(%) = (樹脂の dn/dT - 試料の dn/dT) / (樹脂の dn/dT) × 100

評価の結果を表2に示す。

[0113] [表2]

光学用樹脂 材料No.	硬化性樹脂		無機微粒子			$ n_h - n_g $	屈折率の 温度安定性	透過率 (%)	備 考
	種類	n_h	No.	n_g	表面改質				
1	ADM	1.51	2	1.62	なし	0.11	-74	8	比較例
2	ADM	1.51	7	1.70	なし	0.90	測定不能	測定不能	比較例
3	ADM	1.51	3	1.62	あり	0.11	-70	19	比較例
4	ADM	1.51	1	1.57	あり	0.06	-40	80	本発明
5	ADM	1.51	4	1.49	あり	0.02	-45	85	本発明
6	ADM	1.51	5	1.51	あり	0.00	-41	89	本発明
7	ADM	1.51	6	1.55	あり	0.04	-43	80	本発明

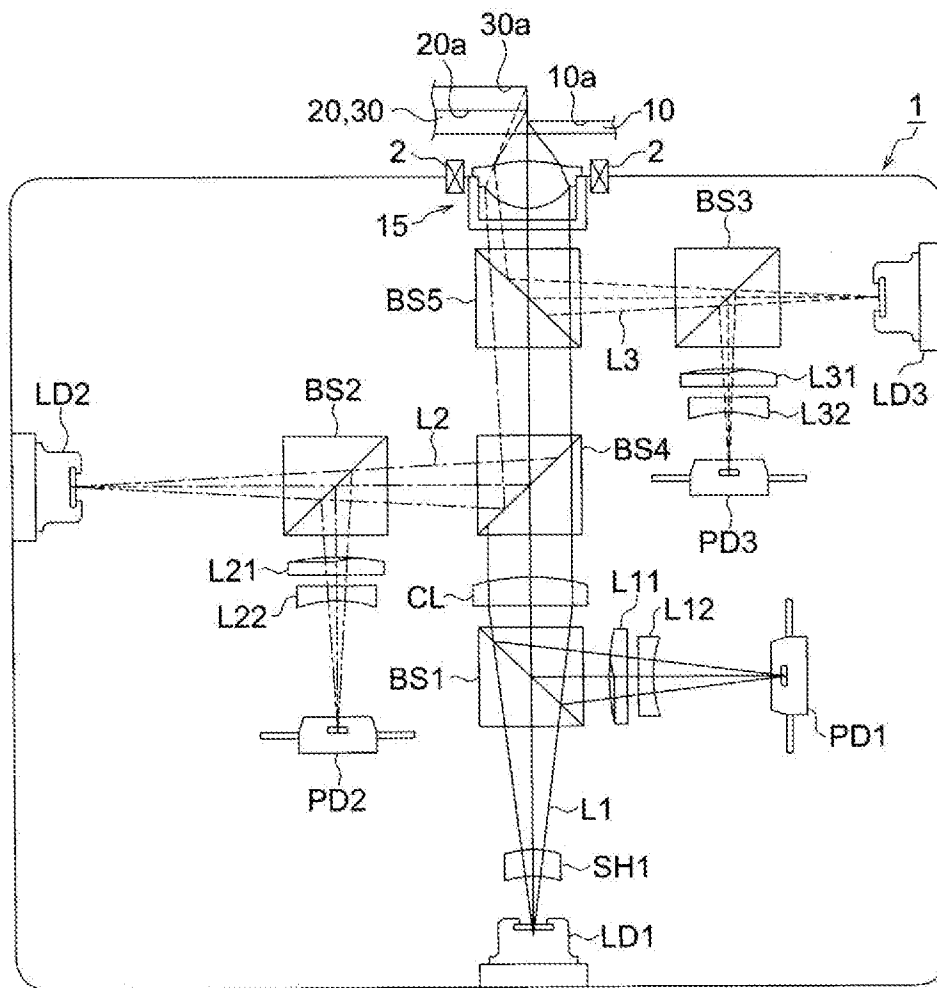
ADM: 1-アダマンチルメタクリレート

[0114] 表より、本発明の試料は、光線透過率が高く、屈折率の温度安定性が高いことが分かる。

請求の範囲

- [1] 硬化性樹脂に、屈折率が異なる2種以上の金属酸化物からなる無機微粒子を分散した光学用樹脂材料であつて、前記無機微粒子は、屈折率分布を有し、かつ、表面処理剤により表面処理され、少なくとも一部が重合性官能基を持つ表面修飾剤で改質されており、前記硬化性樹脂の硬化後の屈折率を n_h 、前記無機微粒子の屈折率を n_g とすると、下記式(1)の条件を満たすことを特徴とする光学用樹脂材料。
- $$(1) \quad |n_g - n_h| \leq 0.07$$
- [2] 前記無機微粒子は、表面の屈折率が内部の屈折率より低いことを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光学用樹脂材料。
- [3] 前記硬化性樹脂が、環状オレフィン構造を有することを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の光学用樹脂材料。
- [4] 請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の光学用樹脂材料を用いて成型されていることを特徴とする光学素子。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/10(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, G02B1/04(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)

C08F20/00-34/02, C08F2/00-60, C08L1/00-101/16, G02B1/04

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 1996-2008

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2008 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2008

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.
X	JP 2007-154159 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 21 June, 2007 (21.06.07), Claims 1, 5, 6; Par. Nos. [0038], [0039], [0044], [0048] to [0050], [0054] (Family: none)	1-4
P, A	WO 2007/116803 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 18 October, 2007 (18.10.07), Claims 1 to 7 (Family: none)	1-4
A	JP 2005-325349 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 24 November, 2005 (24.11.05), Claims 1 to 8; Par. No. [0167] (Family: none)	1-4

☒ 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
16 October, 2008 (16.10.08)Date of mailing of the international search report
28 October, 2008 (28.10.08)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/064021

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 2003-73564 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims 1 to 10 (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F20/10(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i, G02B1/04(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. C08F 20/00-34/02, C08F2/00-60, C08L 1/00-101/16, G02B1/04

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 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 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 請求の範囲の番号
X	JP 2007-154159 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2007.06.21, 請求項 1, 5, 6, 【0038】, 【0039】, 【0044】, 【0048】 - 【0050】, 【0054】 (ファミリーなし)	1-4
P, A	WO 2007/116803 A1 (コニカミノルタオプト株式会社) 2007.10.18, 請求の範囲 1 - 7 (ファミリーなし)	1-4
A	JP 2005-325349 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2005.11.24, 請求項 1 - 8, 【0167】 (ファミリーなし)	1-4

☒ 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 6 . 1 0 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

2 8 . 1 0 . 2 0 0 8

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)

久保田 英樹

4 J

3 7 7 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
A	JP 2003-73564 A (三井化学株式会社) 2003.03.12, 請求項 1 - 1 0 (ファミリーなし)	1-4