

(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
2009年11月26日(26.11.2009)

PCT

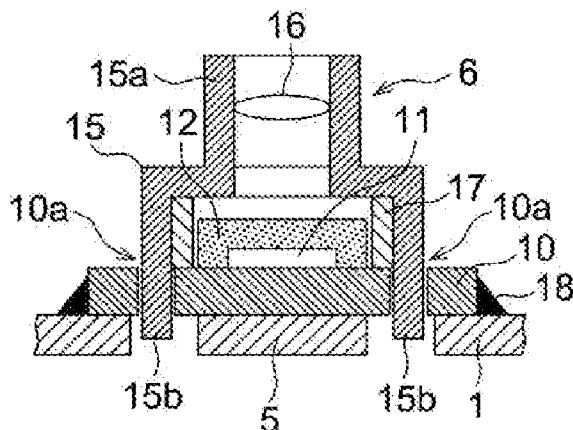
(10) 国際公開番号
WO 2009/142124 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 3/00 (2006.01) H01L 27/14 (2006.01)
G02B 1/10 (2006.01) H04N 5/335 (2006.01)
G02B 1/11 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/058823
- (22) 国際出願日: 2009年5月12日(12.05.2009)
- (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 2008-134066 2008年5月22日(22.05.2008) 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2970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): 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, 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, MK, 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 (条約第21条(3))

(54) Title: OPTICAL ELEMENT AND PROCESS FOR PRODUCING ELECTRONIC EQUIPMENT USING THE OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 光学素子、及びそれを用いた電子機器の製造方法

[図2]



(57) Abstract: Disclosed is an optical element comprising a functional layer composed mainly of an inorganic component on a surface thereof. The functional layer provided on the surface of the optical element is not broken or deformed even through a reflow treatment process. Also disclosed is a process for producing an electronic equipment, comprising placing an image pick-up device comprising the optical element together with an electronic component on a substrate and mounting the image pick-up device and the electronic component on the substrate by a reflow treatment process. The optical element comprises a base material containing a curing resin and inorganic fine particles and a functional layer composed mainly of an inorganic component provided on the surface of the base material. The optical element is characterized in that at least one type of inorganic fine particles is present on the surface of the base material, and the surface roughness is not less than 3 nm and not more than 100 nm.

(57) 要約:

[続葉有]

本発明は、表面に無機成分を主成分とする機能性層を有した光学素子であって、表面の機能性層がリフロー処理工程を経ても破損、若しくは変形することのない光学素子を提供する。更に、本発明の光学素子を有する撮像装置を電子部品とともに基板上に載置してリフロー処理工程により実装する電子機器の製造方法を提供する。本発明の光学素子は、硬化性樹脂と無機微粒子を含有する基材の表面に無機成分を主成分とする機能性層を有する光学素子であって、該基材の表面に少なくとも１種の無機微粒子が存在し、表面粗さが３ｎｍ以上１００ｎｍ以下であることを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：光学素子、及びそれを用いた電子機器の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、光学素子、及びそれを用いた電子機器の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 従来から、光学特性や機械的強度等が優れているという観点で、光学素子（主にレンズ）として一般に無機ガラス材料が用いられているが、光学素子が使用される機器の小型化が進むにつれ、光学素子の小型化も必要になり、無機ガラス材料では加工性の問題から、曲率（R）の大きなものや複雑な形状のものを作製することが困難になってきている。

[0003] また、無機ガラス材料はプラスチック材料と比較すると比重が大きいいため、光学素子として用いられた場合、光学系の質量が重くなる他、光学素子を駆動させる必要がある際には、駆動電圧を高く設定する必要があり、装置の大型化や消費電力が大きくなるという問題があった。

[0004] このことから加工がしやすく、比重の小さいプラスチック材料が検討され、使用されるようになってきている。光学素子用のプラスチック材料としては、ポリオレフィン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン等の透明性が良好な熱可塑性樹脂が挙げられる。また、プラスチック材料を成形する場合、無機ガラス材料に比較すると金型の寿命が非常に長くなる為、製造コストを大幅に削減することができる。

[0005] 一方、回路基板上にIC（Integrated Circuits）チップその他の電子部品を実装する場合において、回路基板の所定位置に予め金属ペースト（例えば半田ペースト）を塗布（ポッティング）しておき、その位置に電子部品を載置した状態で当該回路基板をリフロー処理（加熱処理）に供し、当該回路基板に電子部品を実装する技術により、低コストで電子モジュールを製造する技術が開発されている（例えば、特許文献1参照。）

。

- [0006] 近年では、回路基板に対し電子部品のほかに光学素子を更に載置した状態で、光学素子と一体化された光学モジュールとして、上記のような半田リフロー処理を行うことにより、撮像装置の生産システムにおいて更なる生産効率の向上が望まれている。
- [0007] 当然ながら、上述のリフロー処理を取り入れた生産システムにより製造させる光学モジュールにおいても、高コストなガラス製の光学素子よりも、低コストで製造可能なプラスチック製の光学素子を用いることが望まれている。
- [0008] この点、従来の光学素子用樹脂材料として用いられてきた熱可塑性樹脂は比較的低い温度で軟化、溶融するため加工性は良好であるが、成形された光学素子は、熱により変形しやすいという欠点をもつ。光学素子を組み込んだ電子部品を半田リフロー処理によって基板に実装するような場合は光学素子自体も260℃程度の加熱条件に曝されることになるが、耐熱性の低い熱可塑性樹脂からなる光学素子では形状劣化を起こし、問題となる。
- [0009] 硬化性樹脂は、硬化前は液状であるか又は流動性を示すとともに、加熱、または紫外光等の光エネルギーにより硬化する樹脂材料であり、熱可塑性樹脂と同様に加工性は良好である。そして、硬化後は熱可塑性樹脂のように過熱により溶融しにくい為、熱による変形も小さい。そのため、リフロー処理工程に適応可能な光学素子用樹脂材料として、シリコン系樹脂（特許文献2参照）のような熱硬化性樹脂の使用が検討されている。
- [0010] 一方、光学素子そのものの材料開発のみならず、光学素子の表面に種々の機能を有する層を形成することが知られている。例えば、光ピックアップ装置用の光学素子において、光源から出射されるレーザー光を効率よく利用するため（透過率を高めるため）、光学面に「反射防止膜」といった機能性層を形成する技術が開示されており、光の干渉を利用して光学面から反射する光の量を抑制するようにしている（特許文献3参照）。このような機能性層は、光ピックアップ装置用の光学素子のみでなく、眼鏡用やカメラ用、撮像素子用等の様々な用途の光学素子にも用いられており、上述のリフロー処理

工程への適用も望まれている。しかしながら、リフロー処理工程への適用に際しては、樹脂基材の表面に形成した機能性層が破損、変形したり、樹脂基材が着色してしまうといった課題がある。

[0011] 無機化合物膜の耐高温高湿性改善を目的とし、金属酸化物微粒子を含有した重合性化合物を基材として、その表面に無機化合物を被覆する方法（特許文献4参照）が知られているが、この技術は使用時の温度変化の繰り返しによるクラック発生を抑制することを目的としており、リフロー処理工程のような更に高温条件での機能性層の破損の改善を目的とするものではない。

[0012] また、基材の表面に有機材料からなる層を含んだ薄膜を備え、最表面の粗さが20nm以下である光学素子（特許文献5参照）が知られているが、この技術は有機材料を含む薄膜により光学素子の表面を平滑にすることが目的であり、リフロー処理工程に適用可能な無機成分を主成分とする機能性層を目的とするものではない。

特許文献1：特開2001-24320号公報

特許文献2：特開2004-146554号公報

特許文献3：特開2002-55207号公報

特許文献4：特開2005-338780号公報

特許文献5：国際公開特許07/102299号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0013] 本発明は上記課題に鑑みなされたものであり、本発明の目的は、表面に無機成分を主成分とする機能性層を有した光学素子であって、表面の機能性層がリフロー処理工程を経ても破損、若しくは変形することのない光学素子を提供することである。更に、本発明の光学素子を有する撮像装置を電子部品とともに基板上に載置してリフロー処理工程により実装する電子機器の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明の上記課題は以下の構成により達成される。

- [0015] 1. 硬化性樹脂と無機微粒子を含有する基材の表面に無機成分を主成分とする機能性層を有する光学素子であって、該基材の表面に少なくとも1種の無機微粒子が存在し、表面粗さが3 nm以上100 nm以下であることを特徴とする光学素子。
- [0016] 2. 前記基材の表面粗さが、5 nm以上50 nm以下であることを特徴とする前記1に記載の光学素子。
- [0017] 3. 前記基材の表面に無機微粒子が突出していることを特徴とする前記1または2に記載の光学素子。
- [0018] 4. 電子部品とともにリフロー処理により基板に実装される撮像装置に用いられることを特徴とする前記1～3のいずれか1項に記載の光学素子。
- [0019] 5. 前記1～4のいずれか1項に記載の光学素子を有する撮像装置を電子部品とともに基板上に載置する工程、及び、前記撮像装置と、前記電子部品と、前記基板とをリフロー処理に供し、前記撮像装置と前記電子部品とを前記基板に実装する工程、を有することを特徴とする電子機器の製造方法。

発明の効果

- [0020] 本発明によれば、硬化性樹脂と無機微粒子を含有する基材の表面に、表面粗さが3 nm以上100 nm以下となるように少なくとも1種の無機微粒子を存在させることにより、無機成分を主成分とする機能性層と該基材との密着性が向上し、リフロー処理工程の様な260℃程度の加熱条件に曝された際にも該機能性層の破損、変形等の劣化が抑制される。このことは、該基材表面に適度に突出した無機微粒子により、該機能性層の無機成分との相互作用による密着性の向上とともに、基材表面の熱による伸縮が抑制されることに起因するものと考えられる。更に、硬化性樹脂の加熱による着色も抑制されるという驚くべき効果も見られる。
- [0021] その結果、リフロー処理工程より基板上に実装される際に、表面の機能性層が劣化せず、好適な屈折率、透明性を有する光学素子を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0022] [図1]本発明の好ましい実施形態で使用される撮像装置の概略斜視図である。

[図2]本発明の好ましい実施形態で使用される撮像装置の一部を拡大した概略的な断面図である。

[図3]本発明の好ましい実施形態における撮像装置の製造方法を概略的に説明するための図面である。

発明を実施するための形態

[0023] 以下本発明を実施するための最良の形態について詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0024] 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。

[0025] 図1に示す通り、電子モジュールとしての撮像装置100は、携帯電話などの移動情報端末機器の電子回路を構成する電子部品が実装される回路基板1を有しており、回路基板1には撮像モジュール2が実装されている。撮像モジュール2はCCDイメージセンサとレンズを組み合わせた小型の基板実装用カメラであり、電子部品が実装された回路基板1をカバーケース3内に組み込んだ完成状態では、カバーケース3に設けられた撮像用開口4を介して撮像対象の画像取込ができるようになっている。

[0026] なお、図1では、撮像モジュール2の電子部品以外の電子部品の図示を省略している。

[0027] 図2に示す通り、撮像モジュール2は基板モジュール5とレンズモジュール6により構成され、基板モジュール5を回路基板1に実装することにより、撮像モジュール2全体が回路基板1に実装される。基板モジュール5は、撮像用の電子部品であるCCDイメージセンサ11をサブ基板10上に実装した受光モジュールであり、CCDイメージセンサ11上面は樹脂12で封止されている。

[0028] CCDイメージセンサ11の上面には、光電変換を行う画素が多数格子状に配列された受光部（図示略）が形成されており、この受光部に光学画像を結像させることにより各画素に蓄電された電荷を画像信号として出力する。サブ基板10は導電性材料18によって回路基板1に実装され、これにより

サブ基板 10 が回路基板 1 に固定されるとともに、サブ基板 10 の接続用電極（図示略）と回路基板 1 上面の回路電極（図示略）とが電氣的に導通する。

[0029] レンズモジュール 6 はレンズ 16 を支持するレンズケース 15 を備えている。レンズケース 15 の上部にはレンズ 16 が保持されており、レンズケース 15 の上部はレンズ 16 を保持するホルダ部 15a となっている。レンズケース 15 の下部はサブ基板 10 に設けられた装着孔 10a 内に挿通されてレンズモジュール 6 をサブ基板 10 に固定する装着部 15b となっている。この固定には、装着部 15b を装着孔 10a に圧入して固定する方法や、接着材によって接着する方法などが用いられる。

[0030] レンズ 16 はリフロー処理対応用の本発明の光学素子を好ましく使用することができる。

[0031] 本発明の光学素子について更に詳しく説明する。

[0032] 本発明は、硬化性樹脂と無機微粒子を含有する基材の表面に、表面粗さ 3nm 以上 100nm 以下となるように少なくとも 1 種の無機微粒子を存在させることを特徴とする。ここでいう表面粗さは、基材の最表面 1 μ m 当たりの算術平均粗さ（Ra、JIS B0601：2001）であり、5nm 以上 50nm 以下であることが更に好ましい。

[0033] ここで、表面粗さの測定法は、各種の方法が適用可能である。触針の接触式や、レーザーを用いる光学式、あるいは、原子間力顕微鏡のような原子間力を用いた測定法も適用可能である。原子間力顕微鏡は、表面粗さの精密な測定が行えるため、特に好ましい測定法である。

[0034] なお、本発明において、算術平均粗さの測定の対象となる基材の領域は、前記基材の最表面のうち、平面部分となることが期待される領域であり、前記基材の最表面 1 μ m 当たりの算術平均粗さは、当該箇所全体の平均値である。また、当該領域には、成型過程において、偶然基材表面に生じるキズなどの欠陥部分は含まれるが、基材に故意に設けられた凹凸の表面粗さは本発明の対象外となる。例えば基材上には、光学機能上必須な回折パターンの

ように表面に人為的な凹凸を設けることがある。本発明の表面粗さの測定に際しては、この回折パターンを除いた領域での算術平均粗さを測定する。また、設計上曲率を有する場合、曲率を補正した上で上記の R_a 測定法を適用する。また、 R_a のばらつきが見られる場合は、測定箇所数の少なくとも 4 / 5 以上の箇所の R_a が 3 nm 以上 100 nm 以下であることが必要である。

[0035] 次に、本発明の、硬化性樹脂と無機微粒子とを含有する基材について説明する。

[0036] [硬化性樹脂]

本発明で用いられる硬化性樹脂としては、紫外線及び電子線照射、あるいは加熱処理のいずれかの操作によって硬化し得るもので、無機微粒子と未硬化の状態で混合させた後、硬化させ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、例えば、エポキシ樹脂、ビニルエステル樹脂、シリコーン樹脂、アクリル系樹脂、アリルエステル系樹脂等が挙げられる。該硬化性樹脂は紫外線や電子線等の照射を受けて硬化する活性光線硬化性樹脂であってもよいし、加熱処理によって硬化する熱硬化性樹脂であってもよく、例えば、下記に列記したような種類の樹脂を好ましく使用することができる。

[0037] (シリコーン樹脂)

$Si-O-Si$ を主鎖としたシロキサン結合を有するシリコーン樹脂を使用することができる。当該シリコーン樹脂として、所定量のポリオルガノシロキサン樹脂よりなるシリコーン系樹脂が使用可能である（例えば特開平 6-9937 号公報参照）。

[0038] 熱硬化性のポリオルガノシロキサン樹脂は、加熱による連続的加水分解－脱水縮合反応によって、シロキサン結合骨格による三次元網状構造となるものである。特に制限はなく、一般に高温、長時間の加熱で硬化性を示し、一度硬化すると過熱により再軟化し難い性質を有する。

[0039] このようなポリオルガノシロキサン樹脂は、下記一般式 (A) が構成単位

として含まれ、その形状は鎖状、環状、網状形状のいずれであってもよい。

[0040] $((R_1)(R_2)SiO)_n \cdots (A)$

上記一般式(A)中、「R1」及び「R2」は同種又は異種の置換若しくは非置換の一価炭化水素基を示す。具体的には、「R1」及び「R2」として、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリール基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基、またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子をハロゲン原子、シアノ基、アミノ基などで置換した基、例えばクロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、シアノメチル基、 γ -アミノプロピル基、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピル基などが例示される。「R1」及び「R2」は水酸基及びアルコキシ基から選択される基であってもよい。また、上記一般式(A)中、「n」は50以上の整数を示す。

[0041] ポリオルガノシロキサン樹脂は、通常、トルエン、キシレン、石油系溶剤のような炭化水素系溶剤、またはこれらと極性溶剤との混合物に溶解して用いられる。また、相互に溶解しあう範囲で、組成の異なるものを配合して用いても良い。

[0042] ポリオルガノシロキサン樹脂の製造方法は、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。例えば、オルガノハロゲノシランの一種または二種以上の混合物を加水分解ないしアルコリシスすることによって得ることができ、ポリオルガノシロキサン樹脂は、一般にシラノール基またはアルコキシ基等の加水分解性基を含有し、これらの基をシラノール基に換算して1~10質量%含有する。

[0043] これらの反応は、オルガノハロゲノシランを溶融しうる溶媒の存在下に行うのが一般的である。また、分子鎖末端に水酸基、アルコキシ基またはハロゲン原子を有する直鎖状のポリオルガノシロキサンを、オルガノトリクロロシランと共加水分解して、ブロック共重合体を合成する方法によっても得ることができる。このようにして得られるポリオルガノシロキサン樹脂は一般

に残存するHClを含むが、本実施形態の組成物においては、保存安定性が良好なことから、10ppm以下、好ましくは1ppm以下のものを使用するのが良い。

[0044] (アダマンタン骨格を有する樹脂)

2-アルキル-2-アダマンチル(メタ)アクリレート(特開2002-193883号公報参照)、3,3'-ジアルコキシカルボニル-1,1'-ビアダマンタン(特開2001-253835号公報参照)、1,1'-ビアダマンタン化合物(米国特許第3342880号明細書参照)、テトラアダマンタン(特開2006-169177号公報参照)、2-アルキル-2-ヒドロキシアダマンタン、2-アルキレンアダマンタン、1,3-アダマンタンジカルボン酸ジ-tert-ブチル等の芳香環を有しないアダマンタン骨格を有する硬化性樹脂(特開2001-322950号公報参照)、ビス(ヒドロキシフェニル)アダマンタン類やビス(グリシジルオキシフェニル)アダマンタン(特開平11-35522号公報、特開平10-130371号公報参照)等を使用することができる。

[0045] (アリルエステル化合物を含有する樹脂)

芳香環を含まない臭素含有(メタ)アリルエステル(特開2003-66201号公報参照)、アリル(メタ)アクリレート(特開平5-286896号公報参照)、アリルエステル樹脂(特開平5-286896号公報、特開2003-66201号公報参照)、アクリル酸エステルとエポキシ基含有不飽和化合物の共重合化合物(特開2003-128725号公報参照)、アクリレート化合物(特開2003-147072号公報参照)、アクリルエステル化合物(特開2005-2064号公報参照)等を好ましく用いることができる。

[0046] (エポキシ樹脂)

エポキシ化合物としては、例えば、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテ

ル、2， 2′ -ビス（4 -グリシジルオキシシクロヘキシル）プロパン、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ノール、4 -エポキシシクロヘキサノール、ビニルシクロヘキセンジオキド、2 -（3， 4 -エポキシシクロヘキシル） - 5， 5 -スピロ -（3， 4 -エポキシシクロヘキサノール） - 1， 3 -ジオキサン、ビス（3， 4 -エポキシシクロヘキシル）アジペート、1， 2 -シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル、トリグリシジリスジアセレート、モノアリルジグリシジリスジアセレート、ジアリルモノグリシジリスジアセレート等を挙げることができる。

[0047] 硬化剤としては、酸無水物硬化剤やフェノール硬化剤等を好ましく使用することができる。酸無水物硬化剤の具体例としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸、あるいは3-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸と4-メチルーヘキサヒドロ無水フタル酸との混合物、テトラヒドロ無水フタル酸、無水ナジック酸、無水メチルナジック酸等を挙げることができる。また、必要に応じて硬化促進剤が含有される。硬化促進剤としては、硬化性が良好で、着色がなく、熱硬化性樹脂の透明性を損なわないものであれば、特に限定されるものではないが、例えば、2-エチルー4-メチルイミダゾール（2E4MZ）等のイミダゾール類、3級アミン、4級アンモニウム塩、ジアザビスクロウンデセン等の双環式アミジン類とその誘導体、ホスフィン、ホスホニウム塩等を用いることができ、これらを1種、あるいは2種以上を混合して用いてもよい。

[0048] [無機微粒子]

本発明において用いられる無機微粒子としては、酸化物微粒子、金属塩微粒子、半導体微粒子などが挙げられるが、特に酸化物微粒子が好ましく用いられる。これらの中から、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できる。

[0049] 本発明において好ましく用いられる酸化物微粒子としては、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1種または2種以上の金属であ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、これら酸化物より構成される複酸化物であるニオブ酸リチウム、ニオブ酸カリウム、タンタル酸リチウム、アルミニウム・マグネシウム酸化物 ($MgAl_2O_4$) 等が挙げられる。また、本発明において用いられる酸化物微粒子として希土類酸化物を用いることもでき、具体的には酸化スカンジウム、酸化イットリウム、酸化ランタン、酸化セリウム、酸化プラセオジム、酸化ネオジム、酸化サマリウム、酸化ユウロピウム、酸化ガドリニウム、酸化テルビウム、酸化ジスプロシウム、酸化ホルミウム、酸化エルビウム、酸化ツリウム、酸化イッテルビウム、酸化ルテチウム等も挙げられる。金属塩微粒子としては、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩などが挙げられ、具体的には炭酸カルシウム、リン酸アルミニウム等が挙げられる。

[0050] 本発明の光学素子は、実用上波長588nmにおける光路長3mm当たりの光線透過率が70%以上であることが好ましい。そのためには、硬化性樹脂と無機微粒子との屈折率差が絶対値で0.07以下であることが好ましく、更に好ましくは0.03以下、更に好ましくは0.01以下である。そのためには、例えば使用する硬化性樹脂の屈折率に合わせて任意の屈折率に調整が可能な、2種類以上の金属酸化物が複合化した複合酸化物微粒子が特に好ましく用いられ、その中でもシリカとケイ素以外の1種類以上の金属酸化物とが複合化した複合酸化物微粒子が更に好ましく用いられる。

[0051] 上記の微粒子は、1種類の無機微粒子を用いてもよく、また複数種類の無機微粒子を併用してもよい。異なる性質を有する複数種類の微粒子を用いる

ことで、必要とされる特性を更に効率よく向上させることもできる。

[0052] また、本発明に係る無機微粒子は、平均一次粒子径が1 nm以上30 nm以下であり、1 nm以上20 nm以下が好ましく、更に好ましくは1 nm以上10 nm以下である。平均一次粒子径が1 nm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恐れがあることから、平均一次粒子径は1 nm以上であることが好ましく、また平均一次粒子径が30 nmを超えると、得られる硬化性樹脂組成物が濁るなどして透明性が低下し、光線透過率が70%未満となる恐れがあることから、平均一次粒子径は30 nm以下であることが好ましい。ここでいう平均一次粒子径は各一次粒子を同体積の球に換算した時の直径（球換算粒径）の体積平均値をいう。

[0053] 更に、無機微粒子の形状は、特に限定されるものではないが、球状の微粒子が好適に用いられる。具体的には、粒子の最小径（微粒子の外周に接する2本の接線を引く場合における当該接線間の距離の最小値）／最大径（微粒子の外周に接する2本の接線を引く場合における当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であることが更に好ましい。

[0054] また、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。

[0055] 本発明の無機微粒子は、無機微粒子の表面に対し、表面処理を施した無機微粒子であることが好ましく、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などが挙げられ、無機微粒子を表面修飾剤が溶解した溶液中で処理する湿式法、無機微粒子の粉体をヘンセルミキサーやV型ミキサーのような高速攪拌混合機の中で攪拌し、そこに表面修飾剤の溶液を滴下し反応させる乾式法等が挙げられる。

[0056] 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を始め、シリコンオイル系、チタネート系、アルミネート系及びジルコネート系カップリング剤等が挙げられるが、特に限定されるものでは

ないが、特にシラン系カップリング剤が好ましく用いられる。

[0057] 上記シラン系カップリング剤としては、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、無機微粒子の表面を広く覆うためにヘキサメチルジシラザン等が好適に用いられる。

[0058] これらの表面修飾剤は、1種類のみが用いられてもよいし、複数種類が併用されてもよい。表面修飾の割合は、特に限定されるものではないが、表面修飾後の無機微粒子に対して、表面修飾剤の割合が10～99質量%の範囲であることが好ましく、30～98質量%の範囲であることがより好ましい。

[0059] [硬化性樹脂と無機微粒子の混合]

本発明は、前記硬化性樹脂と前記無機微粒子とを含有する基材であって、更に該無機微粒子が該基材の表面に存在することを特徴とする。ここでいう基材の表面とは、基材の最表面から1 μ mの深さまでの範囲をいい、この中に該無機微粒子が存在することにより、該基材の表面粗さが3nm以上100nm以下となることを特徴とする。また、該無機微粒子は、該基材の表面に突出していることが更に好ましい。本発明でいう「突出」とは、基材を形成する硬化性樹脂から無機微粒子が露出している状態をいう。

[0060] 本発明の上記基材表面に存在する無機微粒子は、公知の種々の方法により確認することができ、例えば、該基材を表面に対して垂直方向に切断した切片を電子顕微鏡で観察する方法により、該無機微粒子の状態を確認できる。また、該基材表面に機能性層を有した光学素子の状態でも、該機能性層と該基材の界面が判別可能であることから、同様の方法により無機微粒子の存在や状態を確認することができる。

[0061] 本発明の基材は、前記硬化性樹脂と前記無機微粒子を含有していれば、該無機微粒子が均一に分散していても局在していても良いが、光学素子としての透明性を維持するためには硬化性樹脂中に無機微粒子が均一に分散してい

ることが好ましく、特に上述したように30nm以下の一次粒子径で均一に分散していることが好ましい。

[0062] 硬化性樹脂に無機微粒子を分散させる方法としては、硬化性樹脂のモノマー、硬化剤、硬化促進剤、各種添加剤を、表面処理を適宜施した無機微粒子と混合し、紫外線及び電子線照射、あるいは加熱処理の何れかの操作によって硬化させる方法が好ましい。

[0063] 硬化性樹脂と無機微粒子の混合には適宜の手法を採用することができるが、例えば、乳鉢や、自転公転式ミキサー、ディゾルバーミキサー等を用いて硬化性樹脂と無機微粒子を予め混合した後、各種混練装置を用いて、十分なエネルギーを投入して均一に無機微粒子を分散させることが好ましい。

[0064] 前記混練装置としては、ラボプラストミル、ブラベンダー、バンバリーミキサー、ニーダー、ロール等のような密閉式混練装置またはバッチ式混練装置を挙げられる。また、単軸押出機、二軸押出機等のように連続式の熔融混練装置を用いて製造することも可能である。

[0065] 本発明において、該基材中に占める無機微粒子の含有量は、本発明の効果を発揮できる範囲であれば特に限定されず、樹脂と無機微粒子の種類により任意に決めることができる。

[0066] 無機微粒子の含有量が少ない場合、基材の表面粗さが不均一になり十分な効果が得られず、他方、無機微粒子の含有率が高い場合、無機微粒子の硬化性樹脂への添加が難しいことや、混合物の粘度が高くなり、混練中に発熱などが生じて均一な無機微粒子の分散が困難になる恐れがあるため好ましくない。以上より、体積分率 ϕ は $0.1 \leq \phi \leq 0.6$ であることが好ましく、 $0.2 \leq \phi \leq 0.5$ がより好ましく、 $0.25 \leq \phi \leq 0.4$ であることが更に好ましい。

[0067] なお、光学素子中に占める無機微粒子の体積分率 ϕ は、 $\phi = (\text{光学素子中の無機微粒子の総体積}) / (\text{光学素子の体積})$ によって算出されるものである。

[0068] 以上のような無機微粒子を硬化性樹脂に分散した樹脂材料を成形すること

により、本発明の光学素子となる基材を得ることができるが、その成形方法は特に限定されない。例えば、硬化性樹脂のモノマー、硬化剤などの樹脂組成物と無機微粒子の混合物を、硬化性樹脂が紫外線及び電子線硬化性樹脂の場合は、透光性の所定形状の金型等に樹脂組成物を充填、あるいは基板上に塗布した後、紫外線及び電子線を照射して硬化させれば良い。

[0069] また、硬化性樹脂が熱硬化性樹脂の場合は、圧縮成形、トランスファー成形、射出成形等により硬化成形することができる。

[0070] 本発明において、該基材の表面粗さを3 nm以上100 nm以下となるように、上記成形時の種々の条件を調整することもできるし、成形後の基材表面に化学的処理や機械的処理を施すこともできる。

[0071] 《添加剤》

本発明の樹脂材料の調製時や樹脂組成物の成型工程においては、必要に応じて各種添加剤（配合剤ともいう）を添加することができる。添加剤については、格別限定はないが、酸化防止剤、熱安定剤、耐光安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤などの安定剤；滑剤、可塑剤などの樹脂改質剤；軟質重合体、アルコール性化合物等の白濁防止剤；染料や顔料などの着色剤；帯電防止剤、難燃剤、フィラーなどが挙げられる。これらの配合剤は、単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は本発明に記載の効果を損なわない範囲で適宜選択される。本発明においては、特に、上記樹脂組成物が少なくとも可塑剤または酸化防止剤を含有することが好ましい。

[0072] [可塑剤]

可塑剤としては、特に限定はないが、リン酸エステル系可塑剤、フタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、ピロメリット酸系可塑剤、グリコレート系可塑剤、クエン酸エステル系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等を挙げることができる。

[0073] リン酸エステル系可塑剤では、例えば、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェ

ニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェート等、フタル酸エステル系可塑剤では、例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレート、ジブチルフタレート、ジ-2-エチルヘキシルフタレート、ブチルベンジルフタレート、ジフェニルフタレート、ジシクロヘキシルフタレート等、トリメリット酸系可塑剤では、例えば、トリブチルトリメリテート、トリフェニルトリメリテート、トリエチルトリメリテート等、ピロメリット酸エステル系可塑剤では、例えば、テトラブチルピロメリテート、テトラフェニルピロメリテート、テトラエチルピロメリテート等、グリコレート系可塑剤では、例えば、トリアセチン、トリブチリン、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレート等、クエン酸エステル系可塑剤では、例えば、トリエチルシトレート、トリー-n-ブチルシトレート、アセチルトリエチルシトレート、アセチルトリー-n-ブチルシトレート、アセチルトリー-n-(2-エチルヘキシル)シトレート等を挙げることができる。

[0074] 〔酸化防止剤〕

酸化防止剤としては、フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤などが挙げられ、これらの中でもフェノール系酸化防止剤、特にアルキル置換フェノール系酸化防止剤が好ましい。これらの酸化防止剤を配合することにより、透明性、耐熱性等を低下させることなく、成型時の酸化劣化等によるレンズの着色や強度低下を防止できる。これらの酸化防止剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができ、その配合量は、本発明の目的を損なわない範囲で適宜選択されるが、本発明に係る重合体100質量部に対して好ましくは0.001～5質量部、より好ましくは0.01～1質量部である。

[0075] フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが使用でき、例えば、2-t-ブチル-6-(3-t-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2,4-ジ-t-アミル-6-

(1-(3, 5-ジ-tert-アミル-2-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニルアクリレートなどの特開昭63-179953号公報や特開平1-168643号公報に記載されるアクリレート系化合物；オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル)ブタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン[すなわち、ペンタエリスリメチル-テトラキス(3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)]、トリエチレングリコールビス(3-(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)などのアルキル置換フェノール系化合物；6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ブチルアニリノ)-2, 4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、4-ビスオクチルチオ-1, 3, 5-トリアジン、2-オクチルチオ-4, 6-ビス-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-オキシアニリノ)-1, 3, 5-トリアジンなどのトリアジン基含有フェノール系化合物；などが挙げられる。

[0076] リン系酸化防止剤としては、一般の樹脂工業で通常使用される物であれば格別な限定はなく、例えば、トリフェニルホスファイト、ジフェニルイソデシルホスファイト、フェニルジイソデシルホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ジノニルフェニル)ホスファイト、トリス(2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、10-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-9, 10-ジヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナントレン-10-オキサイドなどのモノホスファイト系化合物；4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェニル)-ジトリデシルホスファイト)、4, 4'-イソプロピリデンビス(フェニル-ジアルキル(C12~C15)ホスファイト)などのジホ

スファイト系化合物などが挙げられる。これらの中でも、モノホスファイト系化合物が好ましく、トリス（ノニルフェニル）ホスファイト、トリス（ジノニルフェニル）ホスファイト、トリス（2，4-ジ-tert-ブチルフェニル）ホスファイトなどが特に好ましい。

[0077] イオウ系酸化防止剤としては、例えば、ジラウリル 3，3-チオジプロピオネート、ジミリスチル 3，3'-チオジプロピオネート、ジステアリル 3，3-チオジプロピオネート、ラウリルステアリル 3，3-チオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-（ β -ラウリル-チオ-プロピオネート）、3，9-ビス（2-ドデシルチオエチル）-2，4，8，10-テトラオキサスピロ〔5，5〕ウンデカンなどが挙げられる。

[0078] 〔耐光安定剤〕

耐光安定剤としては、ベンゾフェノン系耐光安定剤、ベンゾトリアゾール系耐光安定剤、ヒンダードアミン系耐光安定剤などが挙げられるが、本発明においては、レンズの透明性、耐着色性等の観点から、ヒンダードアミン系耐光安定剤を用いるのが好ましい。ヒンダードアミン系耐光安定剤（以下、HALSともいう）の中でも、テトラヒドロフラン（THF）を溶媒として用いたGPCにより測定したポリスチレン換算のMnが1000～10000であるものが好ましく、2000～5000であるものがより好ましく、2800～3800であるものが特に好ましい。Mnが小さすぎると、該HALSをブロック共重合体に加熱溶融混練して配合する際に、揮発のため所定量を配合できなかつたり、射出成型等の加熱溶融成型時に発泡やシルバーストリークが生じるなど加工安定性が低下する。また、ランプを点灯させた状態でレンズを長時間使用する場合に、レンズから揮発性成分がガスとなって発生する。逆にMnが大き過ぎると、ブロック共重合体への分散性が低下して、レンズの透明性が低下し、耐光性改良の効果が低減する。したがって、本発明においては、HALSのMnを上記範囲とすることにより加工安定性、低ガス発生性、透明性に優れたレンズが得られる。

[0079] このようなHALSの具体例としては、N，N'，N''，N' ''-テトラ

キスー〔4, 6-ビスー〔ブチルー(N-メチルー2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-4-イル)アミノ〕-トリアジン-2-イル〕-4, 7-ジアザデカン-1, 10-ジアミン、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ〔〔(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル〕〔(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)イミノ〕〕、1, 6-ヘキサジアミン-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)とモルフォリン-2, 4, 6-トリクロロ-1, 3, 5-トリアジンとの重縮合物、ポリ〔(6-モルフォリノー-s-トリアジン-2, 4-ジイル)(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)イミノ〕-ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)イミノ〕などの、ピペリジン環がトリアジン骨格を介して複数結合した高分子量HALS; コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジンエタノールとの重合物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸と1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチルー4-ピペリジノールと3, 9-ビス(2-ヒドロキシ-1, 1-ジメチルエチル)-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ〔5, 5〕ウンデカンとの混合エステル化物などの、ピペリジン環がエステル結合を介して結合した高分子量HALS等が挙げられる。

- [0080] これらの中でも、ジブチルアミンと1, 3, 5-トリアジンとN, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)ブチルアミンとの重縮合物、ポリ〔〔(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジイル〕〔(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)イミノ〕ヘキサメチレン〔(2, 2, 6, 6-テトラメチルー4-ピペリジル)イミノ〕〕、コハク酸ジメチルと4-ヒドロキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルー1-ピペリジンエタノールとの重合物など

の M_n が2000～5000のものが好ましい。

[0081] 本発明の樹脂材料に対する上記配合量は、硬化性樹脂100質量部に対して、好ましくは0.01～20質量部、より好ましくは0.02～15質量部、特に好ましくは0.05～10質量部である。添加量が少なすぎると耐光性の改良効果が十分に得られず、屋外で長時間使用する場合等に着色が生じる。一方、HALSの配合量が多すぎると、その一部がガスとなって発生したり、樹脂への分散性が低下して、レンズの透明性が低下する。

[0082] また、本発明の樹脂材料に、更に最も低いガラス転移温度が30℃以下である化合物を配合することにより、透明性、耐熱性、機械的強度などの諸特性を低下させることなく、長時間の高温高湿度環境下での白濁を防止できる。

[0083] [機能性層]

本発明の光学素子は、無機成分を主成分とする機能性層を有することを特徴とする。該機能性層とは、上術の通り成形された基材の表面に対し、無機成分を主成分とする膜が数層形成されたものをいう。

[0084] 該機能性層として形成可能な膜（膜種）としては、特に限定はないが、反射防止膜、増反射膜、ハーフミラー膜、ダイクロイックコート、偏光膜、赤外カット膜、熱線遮断膜、導電性膜、ハードコート（表面保護膜）等が挙げられ、これらの中でも特に反射防止膜が好適である。

[0085] 反射防止膜は、光の干渉により、光学素子の表面の反射を小さくすることができる。反射防止膜の役割を以下に挙げると、

(i) 透過光量の増加

光学素子の表面の反射率は屈折率に依存するが、BK-7のような低屈折率の硝材では4%、高屈折率硝材では8%にもなる。膜の種類にもよるが、コートした光学面は反射率が0.1～1%くらいになる。ズームレンズのように、レンズ枚数が多いと、膜の有無でレンズの透過率が大幅に変わる。反射防止膜を光学素子に形成すれば、反射率が低下するから当該光学素子を透過する光量が増加する。

[0086] (ii) フレア、ゴーストの減少

「フレア、ゴースト」とは、光学系を通過する結像光（被写体の像を形成する光）以外の結像面に達する光のことであり、被写体以外のぼやけた像を形成したり、被写体像のコントラストを低下させる原因になる。反射防止膜を光学素子に形成すれば、これらフレア、ゴーストを減少させることができる。

[0087] (iii) カラーバランスの調整

カラー写真では色の再現性（カラーバランス）が重要な評価要素であり、光学素子の分光透過率が写真の色再現に大きな影響を与える。光学素子の分光透過率は、利用するコートの選び方により幾分か変えることができ、光学素子に反射防止膜を形成すればカラーバランスの調整が可能である。

[0088] (iv) レンズの表面保護

（特にガラスレンズの場合）研磨し終えたままのレンズを長時間湿気の多い場所に放置しておくと、レンズの表面に白っぽい曇りを生じる。これを「ヤケ」と呼びレンズの光量低下の原因となる。反射防止膜はこのヤケを防ぐための有効な手段である。研磨後、きれいに洗浄したレンズにコートを行うとヤケは発生しない。コーティングによる膜の硬度はガラスよりかなり大きいので、光学素子を傷から護るのに有効である。この他、帯電性の緩和、外部環境変化の素子への影響を減少させる、など反射防止膜は光学素子の機械的、物理的及び化学的な安定性を高めている。

[0089] 反射防止膜を形成するには、低屈折率材料、中屈折率材料及び高屈折率材料を適宜選択して用いることができる。

[0090] 低屈折率材料としては、酸化シリコン、フッ化マグネシウム、フッ化アルミニウム、酸化シリコンと酸化アルミニウムの混合物若しくはこれらの混合物が好ましく用いられる。

[0091] 中屈折率材料としては、フッ化ランタン、フッ化ネオジウム、フッ化セリウム、フッ化アルミニウム、ランタンアルミネート、フッ化鉛、酸化アルミニウム若しくはこれらの混合物が用いられ、これらの中でも、酸化アルミニ

ウム、ランタンアルミネート若しくはこれらの混合物を用いるのが好ましい。
。

[0092] 高屈折率材料としては、酸化スカンジウム、酸化ランタン、チタン酸プラセオジウム、チタン酸ランタン、酸化チタン、ランタンアルミネート、酸化イットリウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム若しくはこれらの混合物が用いられ、これらの中でも、酸化スカンジウム、酸化ランタン、ランタンアルミネート、酸化イットリウム、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム若しくはこれらの混合物を用いるのが好ましい。特に高屈折率材料はチタン金属元素を含まないことが好ましい。

[0093] 反射防止層の好ましい構成例を列記する。下記において、「 n_1 , n_2 , ...」はそれぞれ第1層目（成形物の表面に直に接する層）、第2層目、...の波長405nmの光に対する屈折率を表し、「 d_1 , d_2 , ...」はそれぞれ第1層目、第2層目、...の膜厚を表している。

[0094] <1層構成：成形物／低屈折率材料>

1層目： $1.2 \leq n_1 \leq 1.55$, $60 \text{ nm} \leq d_1 \leq 80 \text{ nm}$

<2層構成：成形物／中又は高屈折率材料／低屈折率材料>

1層目： $1.55 \leq n_1$, $15 \text{ nm} \leq d_1 \leq 91 \text{ nm}$

2層目： $1.2 \leq n_2 < 1.55$, $30 \text{ nm} \leq n_2 \leq 118$

<3層構成：成形物／低屈折率材料／高屈折率材料／低屈折率材料>

1層目： $1.2 \leq n_1 < 1.55$, $10 \text{ nm} \leq d_1 \leq 15000 \text{ nm}$

2層目： $1.7 \leq n_2$, $20 \text{ nm} \leq d_2 \leq 110 \text{ nm}$

3層目： $1.2 \leq n_3 < 1.55$, $35 \text{ nm} \leq d_3 \leq 90 \text{ nm}$

<3層構成：成形物／中屈折率材料／高屈折率材料／低屈折率材料>

1層目： $1.55 \leq n_1 < 1.7$, $40 \text{ nm} \leq d_1 \leq 15000 \text{ nm}$

2層目： $1.7 \leq n_2$, $35 \text{ nm} \leq d_2 \leq 90 \text{ nm}$

3層目： $1.2 \leq n_3 < 1.55$, $45 \text{ nm} \leq d_3 \leq 85 \text{ nm}$

<5層構成：低又は中屈折率材料／高屈折率材料／低屈折率材料／高屈折率材料／低屈折率材料>

1層目：1. $2 \leq n_1 < 1.7$, $5 \text{ nm} \leq d_1 \leq 15000 \text{ nm}$

2層目：1. $7 \leq n_2$, $15 \text{ nm} \leq d_2 \leq 35 \text{ nm}$

3層目：1. $2 \leq n_3 < 1.55$, $25 \text{ nm} \leq d_3 \leq 45 \text{ nm}$

4層目：1. $7 \leq n_4$, $50 \text{ nm} \leq d_4 \leq 130 \text{ nm}$

5層目：1. $2 \leq n_5 < 1.55$, $80 \text{ nm} \leq d_5 \leq 110$

<7層構成：成形物／低又は中屈折率材料／高屈折率材料／低屈折率材料／高屈折率材料／低屈折率材料／高屈折率材料／低屈折率材料>

1層目：1. $2 \leq n_1 < 1.7$, $80 \text{ nm} \leq d_1 \leq 15000 \text{ nm}$

2層目：1. $7 \leq n_2$, $10 \text{ nm} \leq d_2 \leq 25 \text{ nm}$

3層目：1. $2 \leq n_3 < 1.55$, $30 \text{ nm} \leq d_3 \leq 45 \text{ nm}$

4層目：1. $7 \leq n_4$, $40 \text{ nm} \leq d_4 \leq 60 \text{ nm}$

5層目：1. $2 \leq n_5 < 1.55$, $10 \text{ nm} \leq d_5 \leq 20 \text{ nm}$

6層目：1. $7 \leq n_6$, $6 \text{ nm} \leq d_6 \leq 70 \text{ nm}$

7層目：1. $2 \leq n_7 < 1.55$, $60 \text{ nm} \leq d_7 \leq 100$

反射防止膜は上記の層構成に限定されず、4層構成、6層構成、8層構成又はそれ以上の層構成を有していてもよい。

[0095] 反射防止膜を含む各種の膜の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、CVD法、ゾルゲル法、大気圧プラズマ法、塗布法、ミスト法等の公知の手法を使用することができる。例えば、真空蒸着法により反射防止膜を形成する場合には、チャンバ内に酸素ガスを導入してチャンバ内を酸素雰囲気とした状態やチャンバ内を真空とした状態で、成形物に対し高屈折率材料、中屈折率材料、低屈折率材料を加熱・蒸着させて当該成形物に膜を形成（積層）する。この手法は通常のスパッタリング法でも使用可能である。

[0096] 上記の通り、有機無機複合材料の成形物の表面に膜を形成したら、その膜を強固にするためこの膜付きの成形物を加熱する。加熱の条件は、成形物の種類（熱硬化性樹脂や無機粒子等の種類）や成形物の大きさ、用途、膜種や膜厚等により適宜変更可能であり、例えば、加熱温度が60～150℃で加熱時間が12～50時間程度であれば所期の目的は達成することができる。

[0097] 《適用分野》

なお、本実施形態に係る光学素子は、例えば下記のような光学部品に応用される。

[0098] 例えば、光学レンズや光学プリズムとしては、カメラの撮像素子用レンズ；顕微鏡、内視鏡、望遠鏡レンズなどのレンズ；眼鏡レンズなど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（デジタルビデオディスク）などの光ディスクのピックアップレンズ；レーザービームプリンターのf θ レンズ、センサー用レンズなどのレーザー走査系レンズ；カメラのファインダー系のプリズムレンズなどが挙げられる。

[0099] 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（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）などが挙げられる。その他の光学用途としては、液晶ディスプレイなどの導光板；偏光フィルム、位相差フィルム、光拡散フィルムなどの光学フィルム；光拡散板；光カード；液晶表示素子基板などが挙げられる。

[0100] これらの中でも、本実施形態に係る光学素子の製造方法は、光学精度が要求される撮像素子用や光ピックアップ用の光学素子等の光学素子を製造するのに好適であり、特にリフロー処理により基板に実装される撮像装置に用いられる撮像素子に適している。

[0101] 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。

[0102] 図3を参照しながら、電子モジュールとしての撮像装置100の製造方法について説明する。

[0103] 始めに、基板モジュール5とレンズモジュール6とを組み立て、図3（a）に示す通り、レンズケース15内に予め装着されたカラー部材17の下端部がサブ基板10の上面に当接するまでレンズケース15の装着部15bをサブ基板10の装着孔10aに挿通・固定し、撮像モジュール2を形成する。

- [0104] その後、図3（b）に示す通り、予め導電性材料18が塗布（ポッティング）された回路基板1の所定の実装位置に撮像モジュール2やその他の電子部品を載置する。その後、図3（c）に示す通り、撮像モジュール2やその他の電子部品を載置した回路基板1をベルトコンベア等でリフロー炉（図示略）に移送し、当該回路基板1をリフロー処理に供して180～270℃程度の温度で加熱する。その結果、導電性材料18が熔融して撮像モジュール2がその他の電子部品と一緒に回路基板1に実装される。
- [0105] 以上の本実施形態では、撮像モジュール2のレンズ16が本発明の光学素子であることから、レンズ16がリフロー処理という高温の加熱処理（180～270℃程度）に供されても表面に形成された機能性層の劣化を抑制することができる（下記実施例参照）。

実施例

- [0106] 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。
- [0107] 実施例1
- ＜無機微粒子1の作製＞
- 始めに、TM-300（大明化学製γアルミナ、一次粒子径7nm）23gに対して、純水500g、アンモニア水（関東化学28%）4.8gを加え攪拌した。この溶液をウルトラアペックスミルUAM-015（寿工業株式会社製）で、0.05mmビーズを用いて、周速7m/secで4時間分散した。この際、当該溶液に対してテトラエトキシシラン（信越化学製LS-2430）11.5gを2時間かけて滴下した。
- [0108] 得られた微粒子分散液から327gを分取し、エタノール2280g、純水1050g、アンモニア水（関東化学28%）20gを加えて希釈した後、テトラエトキシシラン（信越化学製LS-2430）38gを8時間かけて滴下し、その後、室温で20時間攪拌した。
- [0109] 更に、この液を分画分子量2万の日本ガイシ社製セラミックUFフィルタに0.5MPaの圧力をかけながら循環し、液量が1/5になるまで限外ろ

過を行った。その後、排出した溶媒量と同量のアセトニトリルを加え、液量が1/5になるまでの限外ろ過操作を4回繰り返して行い、アセトニトリルに溶媒置換された無機微粒子分散液を作製した。

[0110] このアセトニトリル分散液に、無機微粒子量に対して50質量%のHMD Sを添加し、80℃で2時間表面処理を行い、表面処理済み無機微粒子のアセトニトリル分散液を得た。

[0111] 次に、分画分子量2万のセラミックUFフィルタを用い、前述と同様の方法でアセトニトリルの代わりにtert-ブチルアルコールを使用して、限外ろ過による溶媒置換を行った後、凍結乾燥機FDU-2200（東京理化工機株式会社）を用いて凍結乾燥を行い、白色の無機微粒子1の粉末を得た。

[0112] <基材1の作製>

新中村化学製 NKエステル DCP（トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート）に重合開始剤として日本油脂製 パーブチルOを1質量%添加し、その混合物を熱硬化性樹脂Aとした。これを150℃、10 Torr、真空下でプレスして、10分間硬化させ、直径11mm、厚さ3mmのテストピース（円板状成形物）を作製し、これを「基材1」とした。

[0113] <基材2の作製>

基材1の作製で使用した熱硬化性樹脂Aと無機微粒子1とを予め乳鉢で混合し、その後、ラボプラストミル（株式会社東洋精機製作所製ラボプラストミルKF-6V）を用いて、上記混合物を加熱せずに混練した。この際、無機微粒子1の体積濃度が5vol%となるように、熱硬化性樹脂Aと無機微粒子1の添加量を調整した。

[0114] 混練後、上記で得られた各混練物を、150℃、10 Torr、真空下でプレスして、10分間硬化させ、直径11mm、厚さ3mmのテストピース（円板状成形物）を作製し、これを「基材2」とした。

[0115] <基材3の作製>

基材2の作製において、無機微粒子1の体積濃度が15vol%となるよ

うにした以外は、基材 2 の作製と同じ方法で、「基材 3」を作製した。

[0116] <基材 4 の作製>

基材 2 の作製において、無機微粒子 1 の体積濃度が 25 vol % となるようにした以外は、基材 2 の作製と同じ方法で、「基材 4」を作製した。

[0117] <基材 5 の作製>

基材 2 の作製において、無機微粒子 1 の体積濃度が 35 vol % となるようにした以外は、基材 2 の作製と同じ方法で、「基材 5」を作製した。

[0118] <基材 6 の作製>

基材 4 の作製において、無機微粒子 1 を無機微粒子 2（日本アエロジル社製シリカ粒子 RX300 一次粒子径 7 nm）に変えた以外は、基材 4 の作製と同じ方法で、「基材 6」を作製した。

[0119] <基材 7 の作製>

ダイセル株式会社製芳香族含有エポキシ樹脂と硬化剤として大日本インキ化学工業株式会社製 酸無水物 EPICLON B-650 を各当量で混合し、その混合物を熱硬化性樹脂 B とした。これを 160℃、10 Torr、真空下でプレスして、10 分間硬化させ、直径 11 mm、厚さ 3 mm のテストピース（円板状成形物）を作製し、これを「基材 7」とした。

[0120] <基材 8 の作製>

基材 7 の作製で使用した熱硬化性樹脂 B と、無機微粒子 1 とを予め乳鉢で混合し、その後、ラボプラストミルを用いて、上記混合物を加熱せずに混練した。この際、無機微粒子 1 の体積濃度が 5 vol % となるように、熱硬化性樹脂 B と無機微粒子 1 の添加量を調整した。

[0121] 混練後、上記で得られた各混練物を、150℃、10 Torr、真空下でプレスして、10 分間硬化させ、直径 11 mm、厚さ 3 mm のテストピース（円板状成形物）を作製し、これを「基材 8」とした。

[0122] <基材 9 の作製>

基材 8 の作製において、無機微粒子 1 の体積濃度が 15 vol % となるようにした以外は、基材 8 の作製と同じ方法で、「基材 9」を作製した。

[0123] <機能性層の形成>

基材 1 ～ 9 の片面に、機能性層である反射防止膜を蒸着法で形成した。表 1 に示す条件で 1 層の反射防止膜を形成した試料を、それぞれ試料 1 A ～ 9 A とし、表 2 に示す条件で 5 層の反射防止膜を形成した（1 層目がテストピースに直に形成した膜である。）試料を、それぞれ試料 1 B ～ 9 B とした。

[0124] [表1]

製膜条件等	反射防止膜
蒸着材料	酸化シリコン
層材料	酸化シリコン
導入ガス	酸素ガス
屈折率	1.43～1.49
膜厚(nm)	60

[0125]

[表2]

製膜条件	反射防止膜				
	一層目	二層目	三層目	四層目	五層目
蒸着材料	酸化アルミニウム	酸化ジルコニウム	酸化シリコン	酸化ジルコニウム	酸化シリコン
層材料	酸化アルミニウム	酸化ジルコニウム	酸化シリコン	酸化ジルコニウム	酸化シリコン
導入ガス	酸素ガス	酸素ガス	酸素ガス	酸素ガス	酸素ガス
屈折率	1.62	1.93	1.46	1.93	1.46
膜厚 (nm)	60	15.1	29.5	123	82.7

[0126] <試料の評価>

得られた基材 1～9 について、AFM: WA-200 (日立建機ファインテック製) を使用して表面の粗さを測定した。基準長さは 1 μm とした。

[0127] また、基材 1～9 を基材表面に対して垂直に切断した切片を作製し、その切片を透過型電子顕微鏡により観察し、基材表面に存在する無機微粒子の有無と、基材表面に存在する無機微粒子のうち基材表面から突出している無機微粒子の個数を評価した。

[0128] 得られた試料 1A～9A 及び 1B～9B を、リフロー処理の代用として 2

60℃の炉に10分間投入した後、下記の評価を行った。

[0129] [耐拭き性の評価]

イソプロピルアルコールを染み込ませた綿棒で各サンプルの反射防止膜を形成した面を荷重5～10gで多数回拭いた。10回拭くごとに各サンプルの反射防止膜の成膜面を顕微鏡で観察し、反射防止膜の剥離の有無を観察した。そして、反射防止膜が剥離したときの拭き回数の合計で各サンプルの耐拭き性を評価した。その評価結果を表3に示す。表3中、○、△、×の基準は下記の通りとした。

[0130] ○：100回拭いても剥離は認められない

△：30回拭いた時点では剥離は認められないが、100回拭いた時点では剥離が認められる

×：30回拭いた時点で剥離が認められる。

[0131] [外観の評価]

各サンプルの反射防止膜を形成した面の外観を顕微鏡で観察した。260℃で10分処理した後と、260℃、10分の処理を2回実施した後について、室温で反射防止膜を顕微鏡で観察した。その評価結果を表3に示す。表3中、◎、○、×の基準は下記の通りとした。

[0132] ◎：260℃処理1回、260℃処理2回のいずれにおいてもクラック又は剥離は認められない

○：260℃処理2回においてはクラック又は剥離が認められる

×：260℃処理1回、260℃処理2回のいずれにおいてもクラック又は剥離が認められる

[光線透過率の評価]

各サンプルについて、ASTM D1003に準拠した方法で、東京電色(株)製のTURBIDITY METER T-2600DAを用いて光線透過率を測定した。その測定結果を表3に示す。

[0133] なお、測定した光線透過率が80%以下では、透明度に乏しく、光学素子に適さないと判定した。

[0134] [表3]

試料	基材	硬化性樹脂 種類	無機微粒子 種類	基材表面の 無機微粒子	基材の表面粗さ (nm)	機能性 膜種類	耐拭き性	外観	光線透過率 (%)	備考
1A	1	A	なし	なし	1	1	×	×	65	比較例
2A	2	A	1	存在するが 突出していない	3	1	○	○	83	本発明
3A	3	A	1	1/4程度が突出	15	1	○	◎	88	本発明
4A	4	A	1	半分程度が突出	40	1	○	◎	91	本発明
5A	5	A	1	大部分が突出	110	1	△	×	85	比較例
6A	6	A	2	半分程度が突出	30	1	○	◎	83	本発明
7A	7	B	なし	なし	0	1	×	×	48	比較例
8A	8	B	1	存在するが 突出していない	2	1	△	×	68	比較例
9A	9	B	1	半分程度が突出	30	1	○	◎	88	本発明
1B	1	A	なし	なし	1	2	×	×	32	比較例
2B	2	A	1	存在するが 突出していない	3	2	○	○	82	本発明
3B	3	A	1	1/4程度が突出	15	2	○	○	87	本発明
4B	4	A	1	半分程度が突出	40	2	○	◎	90	本発明
5B	5	A	1	大部分が突出	110	2	×	×	79	比較例
6B	6	A	2	半分程度が突出	30	2	○	◎	86	本発明
7B	7	B	なし	なし	0	2	×	×	20	比較例
8B	8	B	1	存在するが 突出していない	2	2	×	×	53	比較例
9B	9	B	1	半分程度が突出	30	2	○	◎	83	本発明

[0135] 表3より、本発明の構成である光学素子試料は、光線透過率、耐拭き性、クラックまたは剥離等がなく外観に優れていることが分かる。

符号の説明

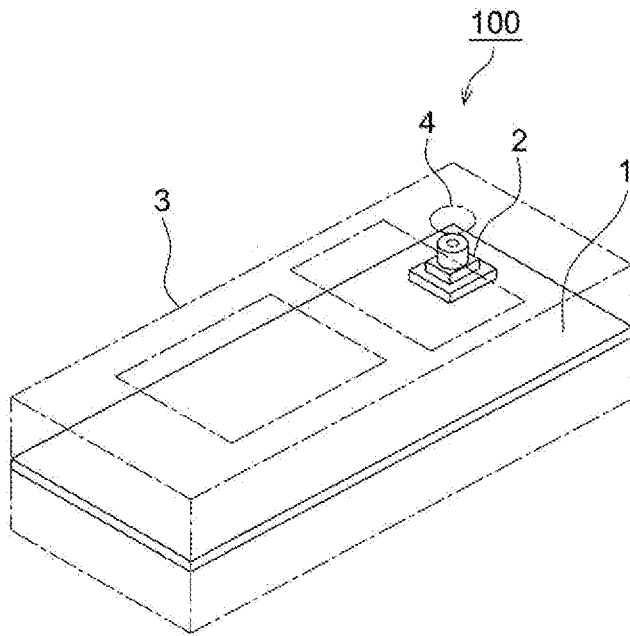
[0136] 100 撮像装置

- 1 回路基板
- 2 撮像モジュール
- 3 カバーケース
- 4 撮像用開口
- 5 基板モジュール
- 6 レンズモジュール
- 10 サブ基板
 - 10a 装着孔
- 11 CCDイメージセンサ
- 12 樹脂
- 15 レンズケース
 - 15a ホルダ部
 - 15b 装着部
- 16 レンズ
- 17 カラー部材
- 18 導電性材料

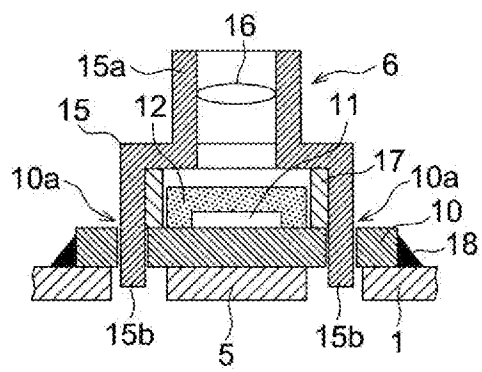
請求の範囲

- [請求項1] 硬化性樹脂と無機微粒子を含有する基材の表面に無機成分を主成分とする機能性層を有する光学素子であって、該基材の表面に少なくとも1種の無機微粒子が存在し、表面粗さが3 nm以上100 nm以下であることを特徴とする光学素子。
- [請求項2] 前記基材の表面粗さが、5 nm以上50 nm以下であることを特徴とする請求項1に記載の光学素子。
- [請求項3] 前記基材の表面に無機微粒子が突出していることを特徴とする請求項1または2に記載の光学素子。
- [請求項4] 電子部品とともにリフロー処理により基板に実装される撮像装置に用いられることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の光学素子。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の光学素子を有する撮像装置を電子部品とともに基板上に載置する工程、及び、前記撮像装置と、前記電子部品と、前記基板とをリフロー処理に供し、前記撮像装置と前記電子部品とを前記基板に実装する工程、を有することを特徴とする電子機器の製造方法。

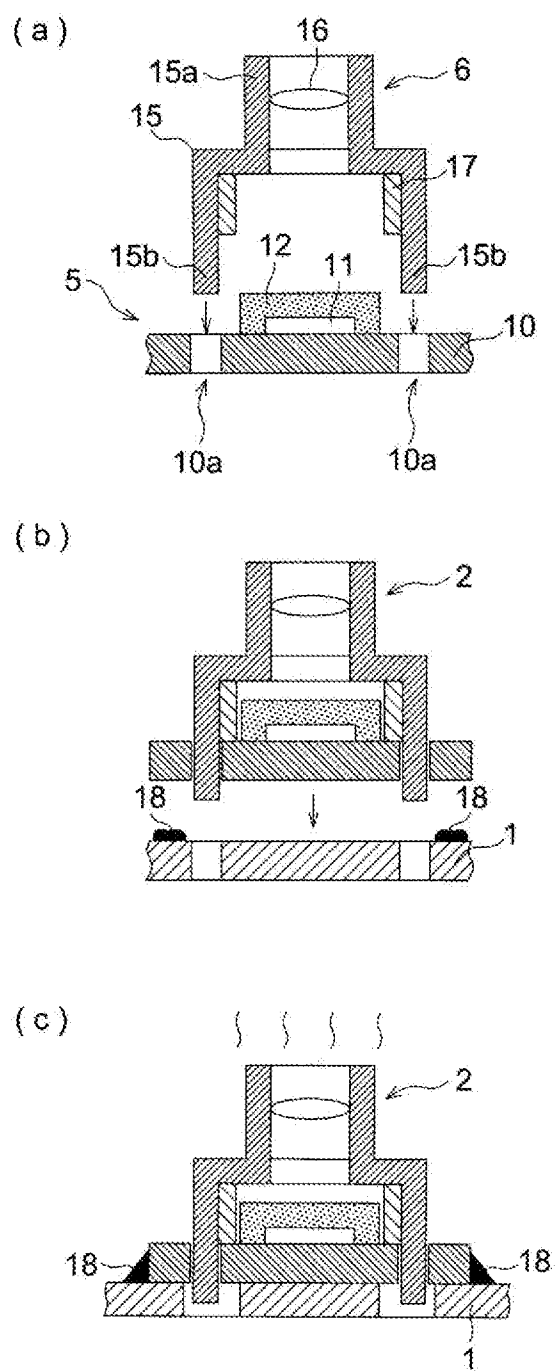
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/058823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B3/00(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i, H01L27/14
(2006.01)i, H04N5/335(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)

G02B3/00, G02B1/10, G02B1/11, H01L27/14, H04N5/335

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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 Y	WO 2007/102299 A1 (Konica Minolta Opto, Inc.), 13 September, 2007 (13.09.07), Par. Nos. [0022], [0073], [0074] (Family: none)	1-3 4, 5
X Y	JP 2003-183414 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 03 July, 2003 (03.07.03), Claim 11; Par. Nos. [0023], [0080] (Family: none)	1-3 4, 5
Y	JP 2008-88303 A (Sumitomo Electric Fine Polymer Inc.), 17 April, 2008 (17.04.08), Par. Nos. [0002] to [0006] & WO 2008/041680 A1	4, 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
02 June, 2009 (02.06.09)

Date of mailing of the international search report
09 June, 2009 (09.06.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G02B3/00(2006.01)i, G02B1/10(2006.01)i, G02B1/11(2006.01)i, H01L27/14(2006.01)i, H04N5/335(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. G02B3/00, G02B1/10, G02B1/11, H01L27/14, H04N5/335

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 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
X Y	WO 2007/102299 A1 (コニカミノルタオプト株式会社) 2007.09.13, 段落【0022】、【0073】、【0074】 (ファミリーなし)	1-3 4,5
X Y	JP 2003-183414 A (三菱化学株式会社) 2003.07.03, 請求項11、 段落【0023】、【0080】 (ファミリーなし)	1-3 4,5
Y	JP 2008-88303 A (住友電工ファインポリマー株式会社) 2008.04.17, 段落【0002】 - 【0006】 & WO 2008/041680 A1	4,5

☐ 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

0 2 . 0 6 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

0 9 . 0 6 . 2 0 0 9

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)

杉山 輝和

2 0

4 4 6 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 7 1