

(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
2020年2月13日(13.02.2020)



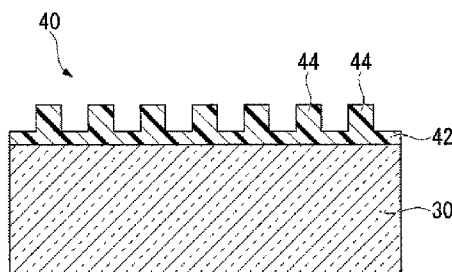
(10) 国際公開番号

WO 2020/031524 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 59/02 (2006.01) C08L 63/10 (2006.01)
C08F 220/24 (2006.01) G02B 1/04 (2006.01)
C08K 5/10 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2019/024779
- (22) 国際出願日: 2019年6月21日(21.06.2019)
- (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 2018-149650 2018年8月8日(08.08.2018) JP
- (71) 出願人: A G C 株式会社 (AGC INC.) [JP/JP];
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: ▲ 高 ▼ 木 圭介 (TAKAGI Keisuke);
〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 桜田 智明 (SAKURADA Tomoaki); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP). 佐々木 崇 (SASAKI Takashi); 〒1008405 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号 A G C 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 T. S. パートナーズ, 外 (T.S. PARTNERS et al.); 〒1010048 東京都千代田区神田司町二丁目8番地1 P M O 神田司町3階 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

(54) Title: OPTICAL MEMBER, MANUFACTURING METHOD THEREFOR, AND CURABLE COMPOSITION FOR OPTICAL MEMBER

(54) 発明の名称: 光学部材、その製造方法、および光学部材用硬化性組成物



(57) Abstract: Provided are: an optical member which is highly transparent and has a large Abbe number, and which has excellent adhesion between a cured product and a base material as well as excellent releasability between the cured product and a mold; a manufacturing method therefor; and, a curable composition for the optical member capable of forming the cured product, which is highly transparent and has a large Abbe number and which has excellent adhesion to a base material as well as excellent releasability from the mold. Provided is an optical member 40 comprising a cured product (cured product layer 42) which is obtained by curing a curable composition in which the proportion of a fluorine-containing polymer is 11 mass% or more out of 100 mass% of the curable composition, said curable composition comprising a photoacid generator and the fluorine-containing polymer, which has a unit a containing a cationically polymerizable reactive group which has an oxygen atom.

(57) 要約: 透明性及びアッペ数が高く、硬化物と基材との密着性及び硬化物とモールドとの離型性に優れる光学部材、その製造方法および透明性及びアッペ数が高く、基材との密着性及びモールドとの離型性に優れる硬化物を形成できる光学部材用硬化性組成物の提供。酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する単位 a を有する含フッ素ポリマーと、光酸発生剤とを含み、含フッ素ポリマーの割合が硬化性組成物の 100 質量%のうち 11 質量%以上である硬化性組成物を硬化した硬化物(硬化物層 42)を含む、光学部材 40。

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称：

光学部材、その製造方法、および光学部材用硬化性組成物

技術分野

[0001] 本発明は、光学部材及びその製造方法、ならびに光学部材用硬化性組成物に関する。

背景技術

[0002] 硬化性組成物を硬化した硬化物は、インプリント法、注型成形法等によって硬化性組成物から様々な形状の硬化物を短時間で形成できる、ガラスに比べて割れにくく、軽量である、等の利点を有することから、ガラスに代わる光学部材用材料として注目されている。

[0003] 光学部材用材料には、透明性が高いことが求められ、特にレンズ用材料には、色収差を低減することが求められることがあるため、アッペ数が高いことが求められることがある。

光学部材用材料として用いられる硬化性組成物には、硬化物と基材（ガラス、石英ガラス等）との密着性に優れることが求められる場合がある。また、光学部材用材料として用いられる硬化性組成物には、硬化物と、インプリント法、注型成形法等に用いたモールドとの離型性に優れることが求められる。

[0004] 離型性、光学特性（透明性等）等に優れる硬化物を形成できる硬化性組成物としては、下記のものが提案されている。

（１）フッ素原子を含まないモノマーを５０～９８質量％、含フッ素モノマーを０．１～４５質量％、及び含フッ素ポリマーを０．１超～２０質量％、ならびに光重合開始剤を１～１０質量％含む光硬化性組成物（特許文献１）。

（２）（メタ）アクリロイルオキシ基を有する化合物を主成分とし、特定の含フッ素（メタ）アクリレートに由来する単位と、特定のポリ（オキシア

ルキレン)鎖を有する(メタ)アクリレートに由来する単位と、特定の脂肪族炭化水素基を有する(メタ)アクリレートに由来する単位とを有するコポリマーを含む光硬化性組成物(特許文献2)。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1: 国際公開第2006/114958号

特許文献2: 日本特許第5315263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、(1)、(2)の光硬化性組成物を硬化した硬化物は、モールドとの離型性に優れるものの、基材(ガラス、石英等)との密着性が不十分である。

本発明は、透明性及びアッペ数が高く、硬化物と基材との密着性及び硬化物とモールドとの離型性に優れる光学部材、およびその製造方法、ならびに透明性及びアッペ数が高く、基材との密着性及びモールドとの離型性に優れる硬化物を形成できる光学部材用硬化性組成物を提供する。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は、下記の態様を有する。

酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する単位aを有する含フッ素ポリマーと、光酸発生剤とを含み、前記含フッ素ポリマーの割合が硬化性組成物の100質量%のうち11質量%以上である硬化性組成物を硬化した硬化物を含む、光学部材。

酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する単位aを有する含フッ素ポリマーと、光酸発生剤とを含み、前記含フッ素ポリマーの割合が光学部材用硬化性組成物の100質量%のうち11質量%以上である、光学部材用硬化性組成物。

基材と、前記基材の表面に設けられた硬化物の層とを有する光学部材を製

造する方法であり、モールドと前記基材との間に、前記光学部材用硬化性組成物を挟持し、前記光学部材用硬化性組成物を硬化させて前記硬化物の層を形成し、前記硬化物の層と前記モールドとを分離する、光学部材の製造方法。

発明の効果

[0008] 本発明の光学部材は、透明性及びアッペ数が高く、硬化物と基材との密着性及び硬化物とモールドとの離型性に優れる。

本発明の光学部材の製造方法によれば、透明性及びアッペ数が高く、硬化物と基材との密着性及び硬化物とモールドとの離型性に優れる光学部材を製造できる。

本発明の光学部材用硬化性組成物によれば、透明性及びアッペ数が高く、基材との密着性及びモールドとの離型性に優れる硬化物を形成できる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]本発明の光学部材の一例を示す模式断面図である。

[図2]本発明の光学部材の製造方法の一例を示す模式説明図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下の用語の定義は、本明細書及び特許請求の範囲にわたって適用される。

「モノマー」とは、ポリマーの構成単位となり得る化合物を意味する。モノマーとしては、エチレン性二重結合を有する化合物、エチレン性二重結合と反応し得る基（チオール基等）を有する化合物が挙げられる。

「単位」とは、モノマーに由来する原子団を意味する。単位は、モノマーの重合によって直接形成された原子団であってもよく、ポリマーを処理することによって前記原子団の一部が別の構造に変換された原子団であってもよい。

「（メタ）アクリレート」は、アクリレート及びメタクリレートの総称であり、「（メタ）アクリロイルオキシ」は、アクリロイルオキシ及びメタクリロイルオキシの総称であり、「（メタ）アクリル酸」は、アクリル酸及び

メタクリル酸の総称であり、「(メタ)アクリルアミド」は、アクリルアミド及びメタクリルアミド酸の総称である。

「光」は、紫外線、可視光線、赤外線、電子線及び放射線の総称である。

[0011] 「硬化物の厚さ 1 mm あたりの波長 400 nm の光の透過率」は、硬化物の厚さが 1 mm 以外の場合、下式 I I から求める。なお、硬化物の厚さが 1 mm の場合、厚さ 1 mm の硬化物の波長 400 nm の光の透過率である。

硬化物の $\cdots$ nm の光の透過率 $= T_1 \times (1 - r)^2 \cdots$ 式 I I

ただし、 T_1 は、硬化物の厚さ 1 mm あたりの波長 400 nm の光の内部透過率 (%) であり、下式 I I I から求める。 $r = \{ (n - 1) / (n + 1) \}^2$ であり、 n は、硬化物の 25 °C における波長 400 nm の光に対する屈折率である。

$T_1 = (T_Y / 100)^{1/Y} \times 100 \cdots$ 式 I I I

ただし、 Y は、硬化物の厚さ (mm) であり、 T_Y は、硬化物の厚さ Y mm あたりの波長 400 nm の光の内部透過率 (%) であり、下式 I V から求める。

(厚さ Y mm の硬化物の波長 400 nm の光の透過率) $/ (1 - r)^2 \cdots$
 $\cdots$ 式 I V

[0012] 「厚さ Y mm の硬化物の波長 400 nm の光の透過率」は、J I S K 7361 : 1997 (I S O 13468-1 : 1996) に記載された方法によって波長 400 nm の光を用いて 25 °C で測定された値である。

「硬化物のアッベ数 ν_D 」は、下式 V から求められる。

$\nu_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \cdots$ 式 V

ただし、式 V 中、 n_D は、硬化物の 25 °C における波長 589 nm の光に対する屈折率であり、 n_F は、硬化物の 25 °C における波長 486 nm の光に対する屈折率であり、 n_C は、硬化物の 25 °C における波長 656 nm の光に対する屈折率である。

数値範囲を表す「 $\sim$ 」は、特段の定めがない限り、その前後に記載される数値を下限値及び上限値として含むことを示す。また、単位を有する場合は

、簡潔化のため、

下限値の単位を省略する場合がある。

図1、図2は模式図であり、寸法比は、便宜上、実際のものとは異なるものである。

[0013] <光学部材用硬化性組成物>

本発明の光学部材用硬化性組成物（以下、硬化性組成物とも記す。）は、特定の含フッ素ポリマー（以下、含フッ素ポリマーAとも記す。）と光酸発生剤とを含む。硬化性組成物は、硬化性モノマーをさらに含んでもよい。硬化性組成物は、光ラジカル重合開始剤をさらに含んでもよい。硬化性組成物は、必要に応じて他の成分を含んでもよい。

[0014] 硬化性組成物の粘度は、 $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、 $0.2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上がより好ましく、 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上がさらに好ましい。硬化性組成物の粘度は $15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下が好ましく、 $12 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下がより好ましい。硬化性組成物の粘度が $0.1 \sim 15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内であれば、特別な操作（例えば、硬化性組成物を高温に加熱して低粘度にする操作等）を行うことなく、硬化性組成物をモールドに容易に接触させることができる。また、硬化性組成物を基材の表面から流れ出させることなく、簡便に基材の表面に塗布できる。

特に、厚さ 3 mm 以上の硬化物の層を形成する場合、基材から硬化性組成物が流れ出ないように粘度が高い方が望ましく、硬化性組成物の粘度は、 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上が好ましく、 $2.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上がより好ましい。厚さ 3 mm 以上の硬化物の層を形成する場合、特別な操作を行うことなく、硬化性組成物をモールドに容易に接触させることができるため、硬化性組成物の粘度は、 $1.0 \sim 15 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲が好ましい。

[0015] 硬化性組成物のフッ素含有率は、 $5 \text{ 質量}\%$ 以上が好ましく、 $10 \text{ 質量}\%$ 以上がより好ましく、 $15 \text{ 質量}\%$ 以上がさらに好ましい。フッ素含有率が前記下限値以上であれば、硬化性組成物を硬化した硬化物とモールドとの離型性を十分に発揮できる。フッ素含有率は $80 \text{ 質量}\%$ 以下が好ましく、 $60 \text{ 質量}\%$

%以下がより好ましい。フッ素含有率が前記上限値以下であれば、硬化性組成物を硬化した硬化物と基材との密着性の低下を十分に抑えることができる。硬化組成物のフッ素含有率は、5～80質量%の範囲が好ましい。

[0016] (含フッ素ポリマーA)

含フッ素ポリマーAは、特定の単位aを有する。含フッ素ポリマーAは、特定の単位b及び特定の単位cのいずれか一方又は両方をさらに有することが好ましい。含フッ素ポリマーAは、必要に応じて単位a、単位b及び単位c以外の単位dをさらに有していてもよい。

[0017] 単位aは、酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する単位である。

含フッ素ポリマーAが単位aを有することによって、含フッ素ポリマーAを含む硬化物が、基材との密着性を発揮できる。

すなわち、露光によって光酸発生剤から発生した酸によって、単位aにおける酸素原子を有するカチオン重合性反応基と、基材の表面の反応性基（水酸基等）とが反応し、含フッ素ポリマーAを含む硬化物とモールド基材とが化学的に結合する。

[0018] 酸素原子を有するカチオン重合性反応基としては、環状エーテル、ビニルエーテル、アリルエーテル等が挙げられ、反応性が高く、速やかに結合を形成する点から、環状エーテルが好ましい。

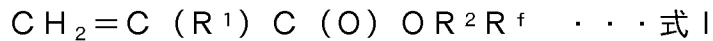
環状エーテルとしては、エポキシ基、オキセタン基、3,4-エポキシシクロヘキシル基等が挙げられる。ビニルエーテルとしては、ビニルオキシ基等が挙げられる。アリルエーテルとしては、アリルオキシ基等が挙げられる。

[0019] 単位aの具体例としては、酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有するモノマーm1に由来する単位が挙げられる。

モノマーm1としては、グリシジル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。モノマーm1は、1種を

単独でも2種以上を併用してもよい。

[0020] 単位bは、下式Iで表されるモノマーm2に由来する単位（ただし、単位bを除く。）である。含フッ素ポリマーAが単位bを有することによって、含フッ素ポリマーAを含む硬化物が、モールドとの離型性を発揮できる。

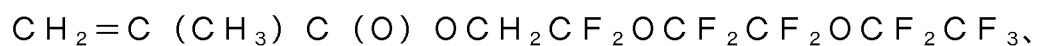
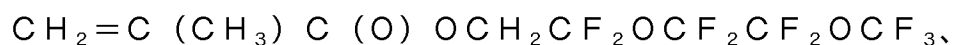
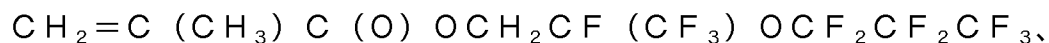
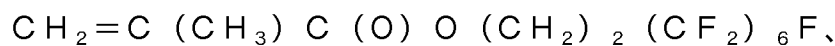
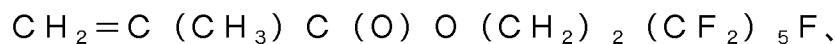
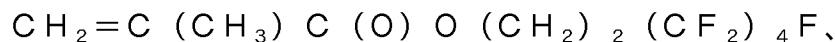
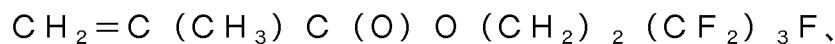
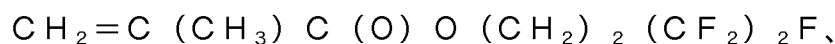


[0021] ただし、式I中、 R^1 は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子（フッ素原子、塩素原子等）であり、 R^2 は、フッ素原子を有さない2価の連結基であり、 R^f は、炭素数2～6のフルオロアルキル基又は炭素数2～6のフルオロアルキル基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 R^f は、 R^2 に結合する炭素原子が少なくとも1つのフッ素原子を有する。

R^2 としては、モノマーm2の入手のしやすさの点から、アルキレン基が好ましく、炭素数1～3のアルキレン基がより好ましい。

R^f としては、離型性の点から、炭素数2～6のペルフルオロアルキル基又は炭素数2～6のペルフルオロアルキル基の炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基が好ましい。 R^f の炭素数は、離型性の点から、4～6が好ましく、6が特に好ましく、環境負荷を抑える点から、6以下である。 R^f が有するエーテル性酸素原子の数は、1であってもよく、複数であってもよい。

[0022] モノマーm2としては、下記の化合物が挙げられる。



$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、
 [0023] $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_2\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_3\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_4\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6\text{F}$ 等。

モノマーm2は、1種を単独でも用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] 単位cは、ペンダント基にエチレン性二重結合を有する構成単位である。

含フッ素ポリマーAが単位cを有することによって、含フッ素ポリマーAを含む硬化性組成物の硬化性が良くなる。

単位cは、例えば、第1の反応性基を有するモノマーm3に由来する単位c'に、第1の反応性基と反応し得る第2の反応性基及びエチレン性二重結合を有するモノマーXを反応させることによって形成できる。

第1の反応性基としては、水酸基、カルボキシル基、アミノ基等が挙げられる。

第2の反応性基としては、イソシアネート基、カルボキシル基、酸クロライド基等が挙げられる。

[0025] モノマーm3としては、水酸基を有する（メタ）アクリレート、水酸基及びエチレン性二重結合を有する化合物（ただし、（メタ）アクリレートを除

く。)、カルボキシル基を有する(メタ)アクリレート、カルボキシル基及びエチレン性二重結合を有する化合物(ただし、(メタ)アクリレートを除く。)、水酸基及びチオール基を有する化合物、カルボキシル基及びチオール基を有する化合物、アミノ基及びエチレン性二重結合を有する化合物、チオール基、アミノ基及びカルボキシル基を有する化合物等が挙げられる。

水酸基を有する(メタ)アクリレートとしては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

水酸基及びエチレン性二重結合を有する化合物としては、N-(ヒドロキシメチル)(メタ)アクリルアミド、N-(ヒドロキシエチル)(メタ)アクリルアミド等が挙げられる。

[0026] カルボキシル基を有する(メタ)アクリレートとしては、 β -カルボキシエチル(メタ)アクリレート、コハク酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、フタル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、ヘキサヒドロフタル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル)、フタル酸モノ(2-(メタ)アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル)等が挙げられる。

カルボキシル基及びエチレン性二重結合を有する化合物としては、(メタ)アクリル酸、6-アクリルアミドヘキサン酸等が挙げられる。

水酸基及びチオール基を有する化合物としては、2-メルカプトエタノール、3-メルカプト-1-プロパノール、 α -チオグリセロール、2,3-ジメルカプト-1-プロパノール、6-メルカプト-1-ヘキサノール等が挙げられる。

カルボキシル基及びチオール基を有する化合物としては、チオグリコール酸、チオ乳酸、チオリンゴ酸、3-メルカプトイソ酪酸、1-(メルカプトメチル)シクロプロパン酢酸、3-メルカプト安息香酸、4-メルカプト安息香酸等が挙げられる。

アミノ基及びエチレン性二重結合を有する化合物としては、（メタ）アクリルアミド等が挙げられる。

チオール基、アミノ基及びカルボキシル基を有する化合物としては、レーシステイン等が挙げられる。

モノマー m_3 は、1種を単独でも用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0027] モノマー X としては、イソシアネート基を有する（メタ）アクリレート、カルボキシル基を有するモノマー、酸クロライド基を有するモノマー等が挙げられる。

イソシアネート基を有する（メタ）アクリレートとしては、メタクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工社製、カレンズMOI（商品名））、アクリロイルオキシエチルイソシアネート（昭和電工社製、カレンズAOI（商品名））、1, 1-（ビスアクリロイルオキシメチル）エチルイソシアネート（昭和電工社製、カレンズMOI-BEI（商品名））、メタクリロイルオキシエトキシエチルイソシアネート（昭和電工社製、カレンズMOI-EG（商品名））等が挙げられる。

[0028] カルボキシル基を有するモノマーとしては、（メタ）アクリル酸、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、コハク酸モノ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）、フタル酸モノ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）、ヘキサヒドロフタル酸モノ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）、フタル酸モノ（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル-2-ヒドロキシエチル）等が挙げられる。

酸クロライド基を有するモノマーとしては、アクリロイルクロライド、メタクリロイルクロライド等が挙げられる。

モノマー X は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0029] 単位 d は、単位 a 、単位 b 及び単位 c 以外の単位である。モノマー X と反応せずに残存する単位 c' は、単位 d に含まれる。

単位 d としては、モノマー m_1 及びモノマー m_2 以外のモノマー m_4 に由

来する構成単位が挙げられる。

[0030] モノマーm4としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、ジシクロペンタニル（メタ）アクリレート、アダマンチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

モノマーm4は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0031] 含フッ素ポリマーAのフッ素含有率は、22質量%以上が好ましく、25質量%以上がより好ましく、30質量%がさらに好ましい。フッ素含有率が前記下限値以上であれば、含フッ素ポリマーAを含む硬化物が、モールドとの離型性を充分に発揮できる。含フッ素ポリマーAのフッ素含有率は、75質量%以下が好ましく、50質量%以下がより好ましい。フッ素含有率が上限値以下であれば、硬化性組成物における含フッ素ポリマーAと含フッ素ポリマーA以外の成分との相溶性がよい。含フッ素モノマーAのフッ素含有率は、22～75質量%の範囲が好ましい。

含フッ素ポリマーAの全単位中の単位bの割合は、含フッ素ポリマーAのフッ素含有率が前記範囲内となるように適宜調整する。

[0032] 単位aの含有量は、単位bの100質量部に対して、10～150質量部が好ましい。単位aの含有量が10質量部以上であれば、含フッ素ポリマーAを含む硬化物が、基材との密着性を充分に発揮できる。また、含フッ素ポリマーAと含フッ素ポリマーA以外の成分との相溶性がよい。単位aの含有量は、20質量部以上がより好ましく、30質量部以上がさらに好ましい。

単位 a の含有量が 150 質量部以下であれば、他の単位による効果を損ないにくい。単位 a の含有量は、120 質量部以下がより好ましく、100 質量部以下がさらに好ましい。

[0033] 含フッ素ポリマー A が単位 c を含む場合、単位 c の含有量は、単位 b の 100 質量部に対して、10～200 質量部が好ましい。単位 c の含有量が 10 質量部以上であれば、含フッ素ポリマー A を含む硬化性組成物の硬化性がさらによくなる。単位 c の含有量は、20 質量部以上がより好ましく、30 質量部以上がさらに好ましく、60 質量部以上がさらに好ましい。単位 c の含有量は、180 質量部以下がより好ましく、150 質量部以下がさらに好ましく、120 質量部以下がさらに好ましい。

[0034] 単位 d の含有量は、単位 b の 100 質量部に対して、0～30 質量部が好ましく、0～20 質量部がより好ましく、0～10 質量部がさらに好ましい。単位 d の割合が前記範囲の上限値以下であれば、他の単位による効果を損ないにくい。

含フッ素ポリマー A における各単位の割合は、例えば、含フッ素ポリマー A を製造する際に用いた各モノマーの質量比から求めることができる。

[0035] 含フッ素ポリマー A の質量平均分子量 (Mw) は、1,000～50,000 が好ましい。Mw は、1,500 以上がより好ましく、2,000 以上がさらに好ましい。Mw は、40,000 以下がより好ましく、30,000 以下がさらに好ましい。含フッ素ポリマー A の Mw が前記範囲内であれば、含フッ素ポリマー A が硬化物の表面に偏在しやすい。その結果、硬化物が、モールドとの離型性を充分に発揮できる。

含フッ素ポリマー A は、溶液重合法、バルク重合法、乳化重合法等の公知の重合法によって製造できる。重合法としては、溶液重合法が好ましい。

[0036] (光酸発生剤)

光酸発生剤は、光を照射することによって酸を発生する化合物であればよい。

光酸発生剤としては、トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニ

ウム塩、スルホニルジアゾメタン等が挙げられる。

トリアリールスルホニウム塩又はジアリールヨードニウム塩のカチオン部分の具体例としては、トリフェニルスルホニウム、ジフェニル-4-メチルフェニルスルホニウム、トリス(4-メチルフェニル)スルホニウム、ジフェニル-2, 4, 6-トリメチルフェニルスルホニウム、ジフェニルヨードニウム、4-イソプロピル-4'-メチルジフェニルヨードニウム、4-メチル-4'-メチルプロピルジフェニルヨードニウム、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム等が挙げられる。

[0037] トリアリールスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩のアニオン部分の具体例としては、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘキサフルオロホスフェート、テトラフルオロボレート、トリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート、トリス(ヘプタフルオロプロピル)トリフルオロホスフェート、トリス(ノナフルオロイソブチル)トリフルオロホスフェート、ビス(ノナフルオロイソブチル)テトラフルオロホスフェート等が挙げられる。

[0038] スルホニルジアゾメタンの具体例としては、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(tert-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トルエンスルホニル)ジアゾメタン等が挙げられる。

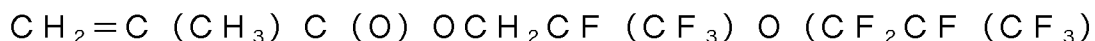
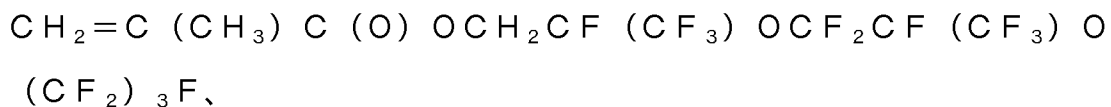
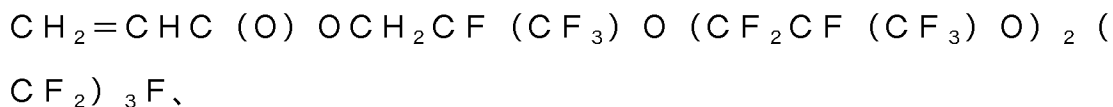
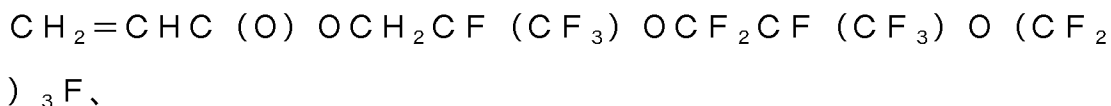
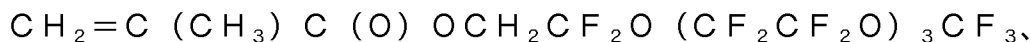
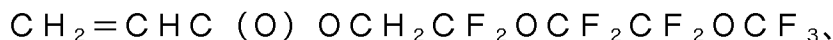
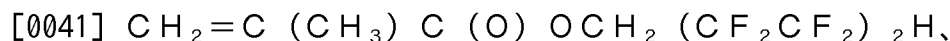
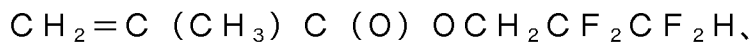
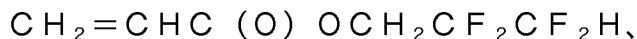
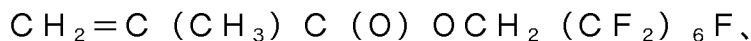
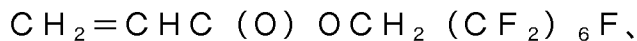
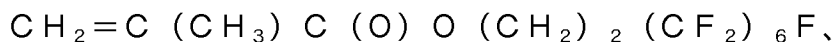
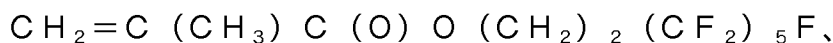
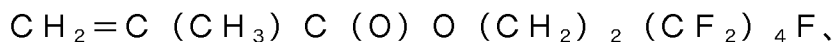
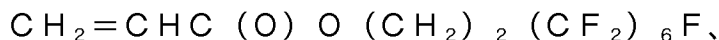
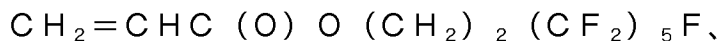
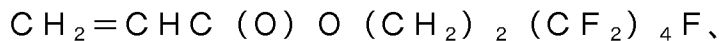
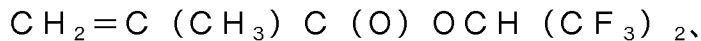
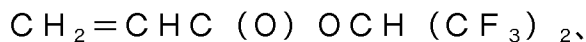
[0039] (硬化性モノマー)

硬化性モノマーは、エチレン性二重結合を1つ以上有する化合物である。

硬化性組成物が硬化性モノマーを含むことによって、硬化性組成物の硬化性が良くなる。

硬化性モノマーは、硬化性組成物を硬化した硬化物が、モールドとの離型性を充分に発揮できる点、及び硬化性モノマーと含フッ素ポリマーAとの相溶性がよくなる点から、含フッ素モノマーを含むことが好ましい。硬化性モノマーは、フッ素原子を有さない非フッ素系モノマーを含んでいてもよい。

[0040] 含フッ素モノマーとしては、相溶性の点から、フルオロ（メタ）アクリレートが好ましい。フルオロ（メタ）アクリレートとしては、下記の化合物が挙げられる。



$\text{O})_2 (\text{CF}_2)_3 \text{F}$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$
 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_p\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ (ただし、 p は1～20の整数である。)、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CF}_2(\text{OCF}_2\text{CF}_2)_p\text{OCF}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ (ただし、 p は1～20の整数である。)、
 [0042] $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{CH}_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{CH}=\text{CH}_2$ 、
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ 等。

含フッ素モノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0043] 非フッ素系モノマーとしては、下記の化合物が挙げられる。

2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、 n -ブチル(メタ)アクリレート、 $tert$ -ブチル(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシエチル(メタ)アクリレート、アリル(メタ)アクリ

レート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ベヘニル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、イソステアリル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、2-メチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、2-エチル-2-アダマンチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-1-アダマンチル（メタ）アクリレート、1-アダマンチル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、4-tert-ブチルシクロヘキシル（メタ）アクリレート、3-（トリメトキシシリル）プロピル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、2-（tert-ブチルアミノ）エチル（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸、2-（メタ）アクリロイルオキシエチルコハク酸、1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ピペリジル（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、フェノキシエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェノキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、ベンジル（メタ）アクリレート、2-ナフチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（4-ベンゾイル-3-ヒドロキシフェノキシ）エチル（メタ）アクリレート、9-アントラセニル（メタ）アクリレート、フルオレセイン-9-（メタ）アクリレート、2-（9H-カルバゾール-9-イル）エチル（メタ）アクリレート、ジルコニウム（メタ）アクリレート、 β -カルボキシエチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート（エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコー

ルジ（メタ）アクリレート等）、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート（ジプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等）、1, 3-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、グリセロール1, 3-ジグリセロレートジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールエトキシレートジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールプロポキシレートジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシ-2, 2-ジメチルプロピオネートジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールプロポキシレートジ（メタ）アクリレート、グリセロールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールグリセロレートジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリプロピレングリコールグリセロレートジ（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-メチル-1, 3-プロパンジオールジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエトキシトリ（メタ）アクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、1, 3-ビス（3-メタクリロイロキシプロピル）-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン、グリセリンプロポキシトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレートモノステアリル酸、トリメチロールプロパンエトキシレートメチルエーテルジ（メタ）アクリレート、ペンタリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールエトキシテトラ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、プロポキシ化ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、

リレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、各種ウレタンアクリレート等。

非フッ素系モノマーは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0044] 硬化性モノマーのフッ素含有率は、1質量%以上が好ましく、3質量%以上がより好ましく、5質量%以上がさらに好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。フッ素含有率が前記下限値以上であれば、硬化性組成物を硬化した硬化物が、モールドとの離型性を充分に発揮でき、硬化性組成物における硬化性モノマーと含フッ素ポリマーAとの相溶性がよい。硬化性モノマーのフッ素含有率は、80質量%以下が好ましく、75質量%以下がより好ましく、50質量%以下がさらに好ましい。フッ素含有率が前記上限値以下であれば、硬化性組成物における硬化性モノマーと含フッ素ポリマーA以外の成分との相溶性がよい。硬化性モノマーのフッ素含有率は、1～80質量%の範囲が好ましい。

[0045] 硬化性モノマーのフッ素含有率が前記下限値以上であれば、同じくフッ素原子を有する含フッ素ポリマーAとの相溶性がよくなる。硬化性モノマーと含フッ素ポリマーAとの相溶性がよければ、硬化性組成物中の含フッ素ポリマーAの割合を増やすことができる（11質量%以上にできる）ため、基材との密着性及びモールドとの離型性がさらに優れる硬化物を形成できる。

一方、硬化性モノマーが非フッ素系モノマーのみの場合、硬化性モノマーと含フッ素ポリマーAとの相溶性が悪い。そのため、含フッ素ポリマーAの割合を増やすことができない（10質量%以下にする必要がある）。そのため、硬化性モノマーが非フッ素系モノマーのみの場合、硬化物と基材との密着性及び硬化物とモールドとの離型性ともに不十分である。

[0046] （光ラジカル重合開始剤）

光ラジカル重合開始剤としては、光を吸収することによってラジカルを発生する化合物である。硬化性組成物が光ラジカル重合開始剤を含むことによって、光照射により容易に硬化物を与える。

光ラジカル重合開始剤としては、アルキルフェノン系、アシルホスフィンオキシド系、チタノセン系、オキシムエステル系、オキシフェニル酢酸エステル系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系又はチオキサントンの光重合開始剤、ベンジルー（ α -エトキシカルボニル）- α -モノオキシム、グリオキシエステル、3-ケトクマリン、2-エチルアンスラキノン、カンファークキノン、テトラメチルチウラムスルフィド、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルペルオキシド、ジアルキルペルオキシド、*tert*-ブチルペルオキシピバレート等が挙げられる。感度及び相溶性の点から、アルキルフェノン系、アシルホスフィンオキシド系、ベンゾイン系又はベンゾフェノン系の光重合開始剤が好ましい。

光ラジカル重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0047] （他の成分）

他の成分としては、界面活性剤、酸化防止剤（耐熱安定剤）、チクソトロピック剤、消泡剤、耐光安定剤、ゲル化防止剤、光増感剤、樹脂、樹脂オリゴマー、炭素化合物、金属微粒子、金属酸化物粒子、シランカップリング剤、他の有機化合物等が挙げられる。

硬化性組成物は、溶剤を含んでいてもよい。ただし、硬化性組成物を硬化する前には、溶剤を除去することが好ましい。

溶剤としては、含フッ素ポリマーA、光酸発生剤、硬化性モノマー、光ラジカル重合開始剤を溶解可能な溶剤であればいずれも用いることができる。なかでも、エステル構造、ケトン構造、水酸基、エーテル構造のいずれか1つ以上を有する溶剤が好ましい。

溶剤を用いる場合、硬化性組成物中の溶剤の含有量は、目的の粘度、塗布性、目的とする膜厚等によって適宜調整すればよい。

[0048] （硬化性組成物の各成分の割合）

含フッ素ポリマーAの割合は、硬化性組成物（溶剤を除く。）の100質量%のうち、11質量%以上である。含フッ素ポリマーAの割合が11質量

%以上、好ましくは15質量%以上、さらに好ましくは19質量%以上であれば、基材との密着性及びモールドとの離型性に優れる硬化物を形成できる。含フッ素ポリマーAの割合が99質量%以下、好ましくは94質量%以下、さらに好ましくは89質量%以下であれば、含フッ素ポリマーA以外の成分との相溶性が良く、また含フッ素ポリマーA以外の成分による効果を損ないにくい。

[0049] 光酸発生剤の割合は、硬化性組成物（溶剤を除く。）の100質量%のうち、0.01～7質量%が好ましい。光酸発生剤の割合が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であれば、基材との密着性がさらに優れる硬化物を形成できる。光酸発生剤の割合が、好ましくは7質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下であれば、硬化物に残存する光酸発生剤が少なくなり、硬化物の物性の低下が抑えられる。

[0050] 硬化性モノマーの割合は、硬化性組成物（溶剤を除く。）の100質量%のうち、0～88質量%が好ましい。硬化性モノマーの割合が、好ましくは0質量%超、より好ましくは3質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上であれば、硬化性組成物の硬化性がさらによくなる。硬化性モノマーの割合が88質量%以下、より好ましくは84質量%以下、さらに好ましくは80質量%以下であれば、硬化性モノマー以外の成分による効果を損ないにくい。

[0051] 光ラジカル重合開始剤の割合は、硬化性組成物（溶剤を除く。）の100質量%のうち、0.01～7質量%が好ましい。光ラジカル重合開始剤の割合が、好ましくは0.01質量%以上、より好ましくは0.05質量%以上、さらに好ましくは0.1質量%以上であれば、硬化性組成物の硬化性がさらによくなる。光ラジカル重合開始剤の割合が7質量%以下、より好ましくは5質量%以下、さらに好ましくは3質量%以下であれば、硬化物に残存する光ラジカル重合開始剤が少なくなり、硬化物の物性の低下が抑えられる。

[0052] 他の成分の合計の割合は、硬化性組成物（溶剤を除く。）の100質量%

のうち、0～10質量％が好ましく、0～7質量％がより好ましく、0～5質量％がさらに好ましい。

[0053] 以上説明した本発明の光学部材用硬化性組成物にあっては、酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する単位 a を有する含フッ素ポリマー A を 11 質量％以上含み、かつ光酸発生剤を含むため、基材との密着性に優れる硬化物を形成できる。すなわち、露光によって光酸発生剤から発生した酸によって、単位 a における酸素原子を有するカチオン重合性反応基と、基材の表面の反応性基とが反応し、含フッ素ポリマー A を含む硬化物と基材とが化学的に結合する。その結果、硬化物と基材と密着性が発揮される。

また、本発明の光学部材用硬化性組成物にあっては、フッ素原子を有する含フッ素ポリマー A を 11 質量％以上含むため、モールドとの離型性に優れる硬化物を形成できる。

また、本発明の光学部材用硬化性組成物にあっては、酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する単位 a を有する含フッ素ポリマー A を含むため、含フッ素ポリマー A と含フッ素ポリマー A 以外の成分との相溶性がよい。その結果、透明性が高い硬化物を形成できる。

また、本発明の光学部材用硬化性組成物にあっては、フッ素原子を有する含フッ素ポリマー A を 11 質量％以上含むため、アッペ数が高い硬化物を形成できる。

[0054] <光学部材>

本発明の光学部材は、本発明の光学部材用硬化性組成物を硬化した硬化物を含む。本発明の光学部材は、基材と、基材の表面に設けられた硬化物層とを有するものでもよい。

図 1 は、本発明の光学部材の一例を示す模式断面図である。光学部材 40 は、基材 30 と、基材 30 の表面に最表層として設けられた、微細パターン 44 を表面に有する硬化物層 42 とを有する。

[0055] (基材)

基材としては、無機材料製基材又は有機材料製基材が挙げられる。

無機材料としては、ガラス（強化されたガラス、結晶化ガラス、石英ガラスも含む。）、シリコンウェハ、金属（アルミニウム、ニッケル、銅等）、金属酸化物（サファイア、酸化インジウムスズ（ITO）等）、窒化珪素、窒化アルミニウム、ニオブ酸リチウム等が挙げられる。有機材料としては、フッ素樹脂、シリコン樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル（ポリエチレンテレフタレート等）、ポリアミド、ポリイミド、ポリプロピレン、ポリエチレン、ナイロン樹脂、ポリフェニレンサルファイド、トリアセチルセルロース、環状ポリオレフィン等が挙げられる。

基材としては、透明性、表面平坦性及び光学的等方性の点から、ガラスが好ましく、硬化物の層との密着性に優れる点から、表面処理された基材を用いてもよい。表面処理としては、UVオゾン処理、プラズマエッチング処理等が挙げられる。

[0056] (硬化物)

硬化物層は、硬化性組成物を硬化した硬化物の層である。

硬化物層は、複数の凸部及び複数の凹部のいずれか一方又は両方を有する微細パターンを表面に有してもよい。微細パターンは、後述するモールドの微細パターンに対応した反転パターンである。

凸部としては、硬化物層の表面に延在する長尺の凸条、表面に点在する突起等が挙げられる。凹部としては、硬化物層の表面に延在する長尺の溝、表面に点在する孔等が挙げられる。

[0057] 凸条又は溝の形状としては、直線、曲線、折れ曲がり形状等が挙げられる。凸条又は溝は、複数の平行に、又は交差することなく存在して縞状をなしていてもよい。

凸条又は溝の、長手方向に直交する方向の断面形状としては、長方形、台形、三角形、半円形等が挙げられる。

突起又は孔の形状としては、三角柱、四角柱、六角柱、円柱、三角錐、四角錐、六角錐、円錐、半球、多面体等が挙げられる。

[0058] 凸条又は溝の幅は、 $1\text{ nm} \sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $10\text{ nm} \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$

mがより好ましく、 $15\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ がさらに好ましい。凸条の幅とは、長手方向に直交する方向の断面における底辺の長さを意味する。溝の幅とは、長手方向に直交する方向の断面における上辺の長さを意味する。

[0059] 突起又は孔の幅は、 $1\text{ nm}\sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $15\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ がさらに好ましい。突起の幅とは、底面が細長い場合、長手方向に直交する方向の断面における底辺の長さを意味し、そうでない場合、突起の底面における最大長さを意味する。孔の幅とは、開口部が細長い場合、長手方向に直交する方向の断面における上辺の長さを意味し、そうでない場合、孔の開口部における最大長さを意味する。

[0060] 凸部の高さは、 $1\text{ nm}\sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $15\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ がさらに好ましい。凹部の深さは、 $1\text{ nm}\sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $15\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ がさらに好ましい。

微細パターンが密集している領域において、隣接する凸部（又は凹部）間のピッチ（中心間距離）は、 $1\text{ nm}\sim 500\text{ }\mu\text{ m}$ が好ましく、 $10\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ がより好ましく、 $15\text{ nm}\sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ がさらに好ましい。

[0061] 硬化物のフッ素含有率は、5質量%以上が好ましく、10質量%以上がより好ましく、15質量%以上がさらに好ましい。フッ素含有率が前記下限値以上であれば、モールドとの離型性を十分に発揮できる。かかるフッ素含有率は80質量%以下が好ましく、60質量%以下がより好ましい。フッ素含有率が前記上限値以下であれば、基材との密着性の低下を抑えることができる。硬化物のフッ素含有率は、硬化前の硬化性組成物のフッ素含有率と同じになる。硬化物のフッ素含有率は、5～80質量%の範囲が好ましい。

[0062] 硬化物の厚さ1 mmあたりの波長 400 nm の光の透過率は、88%以上が好ましく、89%以上がより好ましく、90%以上がさらに好ましい。かかる透過率が前記下限値以上であれば、硬化物の透明性がさらに優れる。

硬化物のアッペ数は、54以上が好ましく、56以上がより好ましく、58以上がさらに好ましい。アッペ数が前記範囲の下限値以上であれば、色収

差が発生しにくい。アッペ数は高ければ高いほどよく、上限は特に限定されないが、有機物であることを考慮すると70程度である。

硬化物の波長589nmの光に対する屈折率は、1.45以上が好ましく、1.48～1.53がより好ましい。屈折率が前記範囲内であれば、ガラス等の基材と組み合わせた場合であってもフレネル反射が起こりにくく、透過率の損失が少ない。

[0063] 以上説明した本発明の光学部材にあっては、本発明の光学部材用硬化性組成物を硬化した硬化物を含むため、透明性及びアッペ数が高く、硬化物と基材との密着性及び硬化物とモールドとの離型性に優れる。

[0064] <光学部材の製造方法>

本発明の光学部材の製造方法は、例えば、下記の工程(a)～(c)を有する。

工程(a)：図2に示すように、微細パターン12を表面に有するモールド10と基材30との間に、モールド10の微細パターン12が硬化性組成物20に接するように、硬化性組成物20を挟持する工程。

工程(b)：硬化性組成物20を硬化させて硬化物層を形成する工程。

工程(c)：硬化物層とモールドとを分離する工程。

[0065] (モールド)

モールドは、表面に微細パターンを有してもよい。微細パターンは、光学部材の微細パターンに対応した反転パターンである。

モールドとしては、微細パターンを表面に有するマスターモールドを用いたインプリント法によって、微細パターンの反転パターンが表面に転写された硬化物の層を有するレプリカモールドを用いてもよい。

[0066] モールドとしては、非透光材料製モールド又は透光材料製モールドが挙げられる。

非透光材料製モールドとしては、シリコンウェハ、ニッケル、銅、ステンレス、チタン、SiC、マイカ等が挙げられる。

透光材料製モールドとしては、石英ガラス等のガラス、ポリジメチルシロ

キサン、環状ポリオレフィン、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、透明フッ素樹脂等が挙げられる。透光材料製モールドは、複数の材料から構成されてもよい。

基材及びモールドのうち少なくとも一方は、光酸発生剤及び光ラジカル重合開始剤が作用する波長の光を40%以上透過する材料であることが好ましい。

[0067] (工程(a))

基材の表面に硬化性組成物を配置する方法としては、インクジェット法、ポットイング法（ディスペンス法）、スピコート法、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法、ダイコート法、ラングミュラープロジェクト法、真空蒸着法等が挙げられる。

硬化性組成物は、基材の表面の全体に配置してもよく、基材の表面の一部に配置してもよい。

[0068] モールドを硬化性組成物に押しつける際のプレス圧力（ゲージ圧）は、0超～10MPa以下が好ましく、0.1～5MPaがより好ましい。

モールドを硬化性組成物に押しつける際の温度は、0～110℃が好ましく、10～80℃がより好ましい。

工程(a)においては、アライメントマークによってモールドと基材との位置調整を行ってもよい。

[0069] (工程(b))

硬化性組成物に光を照射して硬化性組成物を硬化させる。

光を照射する方法としては、透光材料製モールドを用いてモールド側から光照射する方法、透光材料製基材を用いて基材側から光照射する方法、モールド及び基材の隙間から光照射する方法が挙げられる。光の波長は、200～500nmが好ましい。光を照射する際には、硬化性組成物を加熱して硬化を促進してもよい。

光を照射する際の温度は、0～110℃が好ましく、10～80℃がより好ましい。

(工程 (c))

硬化物層とモールドとを分離する際の温度は、 $0 \sim 110^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $10 \sim 80^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。

[0070] 以上説明した本発明の光学部材の製造方法にあつては、本発明の光学部材用硬化性組成物を硬化させて硬化物を形成しているため、透明性及びアッペ数が高く、硬化物と基材との密着性及び硬化物とモールドとの離型性に優れる光学部材を製造できる。

実施例

[0071] 以下、実施例によって本発明を詳細に説明するが、本発明は以下の実施例によつては限定されない。なお、例1～7、13は実施例であり、例8～12は比較例である。

[0072] <物性、評価>

(ポリマーの質量平均分子量：Mw)

下記装置を用い、下記条件にて測定して求めた。

GPCシステム：HLC-8220GPC (東ソー社製)、

カラム：TSK guard Column Super MZ-L、TSK gel HZ4000、TSK gel HZ3000、TSK gel HZ2500、TSK gel HZ2000 (この順に連結して使用した)、

カラムオープン温度： 40°C 、

溶媒：テトラヒドロフラン、流量： 0.35 mL/分 、標準サンプル：ポリスチレン。

[0073] (硬化性組成物の粘度)

硬化性組成物の粘度は、動的粘弾性測定装置 (Anton Paar社製、Physica MCR301) を用いて、 10 s^{-1} の剪断速度における動的粘弾性を 25°C で測定して求めた。

[0074] (剥離強度測定用の試験体の作製)

トリシクロデカンジメタノールジアクリレート (新中村化学工業社製、N

KエステルA-D C P) の100質量部に、光ラジカル重合開始剤(B A S F ジャパン社製、I r g a c u r e (商品名) 1173) の3質量部を添加してレプリカモールド用材料を調製した。

離型処理を施した石英ガラス基板(マスターモールドに相当)の表面にレプリカモールド用材料を塗布し、レプリカモールド用材料が塗布されていない部分に厚さ100 μ mのP E T (ポリエチレンテレフタレート) フィルムをスペーサーとして設置した。硬化物との密着性を向上させるためにプライマー処理したスライドガラス基板(モールド基材に相当)をレプリカモールド用材料の表面に重ね、スライドガラス基板側の高圧水銀ランプから紫外線を露光量: 1000 m J / c m²で照射し、硬化物層を形成した後、石英ガラス基板を硬化物層から剥離した。硬化物層の表面をエタノールで洗浄し、乾燥させた後、125℃で15分間ベークすることで、表面が平坦な硬化物層(厚さ: 100 μ m) 付きのスライドガラス基板(レプリカモールドに相当)を得た。

[0075] レプリカモールドの硬化物層の表面に光学部材用硬化性組成物を塗布した。離型処理を施した石英ガラス基板を、厚さ50 μ mのP E T フィルムのスペーサーを介して硬化性組成物の表面に重ね、石英ガラス基板側の高圧水銀ランプから紫外線を露光量: 1000 m J / c m²で照射し、硬化性組成物の硬化物を形成した後、石英ガラス基板を硬化性組成物の硬化物から剥離した。被転写材料の硬化物の表面をエタノールで洗浄し、乾燥させた後、125℃で15分間ベークすることで、レプリカモールドの硬化物層の表面に厚さ: 50 μ mの硬化性組成物の硬化物(光学部材に相当)を有する試験体を得た。

[0076] (P o s i T e s t 試験機による剥離強度の測定)

二液混合型のエポキシ系急速硬化接着剤(ハンツマン・アドバンスト・マテリアルズ・ジャパン社製、アラルダイト(商品名)ラピッド)を介して試験体の光学部材の表面に剥離強度測定密着子(ドリー)を接合し、接合面からはみ出した余分な接着剤を掻き取り、24時間養生して試験体の光学部材

とドリーとを接着させた。接着剤が固化した後、専用カッターを用いて試験体のスライドガラス基板に到達するまでドリーに沿って光学部材及び硬化物層に刃を入れ、ドリーと光学部材の硬化物との接合面が 3.14 cm^2 になるように切れ目を入れた。

[0077] ドリーを接着した試験体について、PosiTest 試験機 (Defelsko 社製) を用い、ASTM D4541 (ISO 4624) の試験法に準拠して、試験体の光学部材と硬化物層との界面、又は硬化物層とスライドガラス基板との界面の剥離強度を測定した。PosiTest 試験機のアクチュエーターに、ドリー用固定治具を介して、試験体のドリーを連結した後、ポンプで圧力をかけてドリー部分の試験体の光学部材又は硬化物層が引き剥がされるまでの剥離荷重を測定した (ドリーサイズ: $20 \text{ mm } \phi$ 、分解能: $\pm 0.01 \text{ MPa}$ 、精度: $\pm 1\%$ 、測定範囲: $0 \sim 20 \text{ MPa}$)。その後、引き剥がれ後の試験体の光学部材及び硬化物層の剥離状態を調べ、下記基準にて評価した。

良好 (○) : スライドガラス基板の表面に硬化物層が浮きもなく全面にわたって残存し、かつ硬化物層の表面に光学部材がまったく残存していない。

不良 (×) : 硬化物層の表面に光学部材が一部でも残っている ; スライドガラス基板の表面から硬化物層に浮きが発生した ; スライドガラス基板の表面に何も残存しない ; 又は、スライドガラス基板が破損した。

[0078] (評価用硬化物の作製)

離型処理した石英ガラス基板の表面に光学部材用硬化性組成物を塗布した。離型処理を施していないスライドガラス基板を用意し、 1 mm のスペーサーを介して石英ガラス基板とスライドガラス基板との間に硬化性組成物を挟み込み、高圧水銀ランプから紫外線を露光量: $3000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で硬化性組成物に照射した。離型処理した石英ガラス基板を剥がすことによって、スライドガラス基板の表面に密着した硬化物を得た。得られた硬化物に、 180°C で 15 分間熱処理を施し、厚さ: 1 mm の評価用硬化物を得た。

[0079] (硬化物の透過率)

評価用硬化物について、紫外・可視・近赤外分光光度計（島津製作所社製、Solid Spec-3700）を用いて透過率を測定した。

[0080] （硬化物の屈折率）

屈折率測定装置（米国メトリコン社製プリズムカプラ：2010/M）を用いて、温度：25℃で、評価用硬化物の波長473nm、594nm及び658nmの光に対する屈折率を測定し、装置付属のMetriCon Fitを用いて波長400nm及び589nmの光に対する屈折率を算出した。

[0081] （硬化物のアッペ数）

前記屈折率測定装置付属のMetriCon Fitを用いて各波長における評価用硬化物の屈折率を算出し、上式Vからアッペ数を算出した。

[0082] （耐湿熱試験）

評価用硬化物を温度：85℃、相対湿度：85%の雰囲気下で1000時間保持する試験（耐湿熱試験）に付した。試験後の硬化物とガラス基材との密着状態を調べ、下記基準にて評価した。

良好（○）：ガラス基板の表面からの硬化物の剥がれ及び浮きが発生しなかった。

不良（×）：ガラス基板の表面からの硬化物の剥がれ又は浮きが発生した。

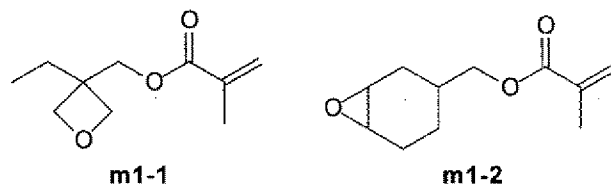
[0083] <原料>

（モノマーm1）

モノマーm1-1：（3-エチルオキセタン-3-イル）メチルメタクリレート（大阪有機化学工業社製、OXE-30）。

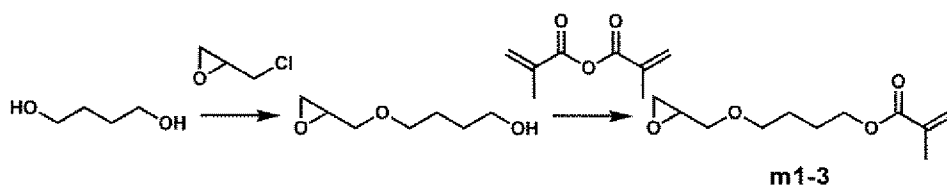
モノマーm1-2：3，4-エポキシシクロヘキシルメチルメタアクリレート（ダイセル社製、サイクロマーM100）。

[化1]



[0084] モノマー m1-3 : 4-ヒドロキシブチルメタクリレートグリシジルエーテルの合成。

[化2]



[0085] 1 L の 3 つ口フラスコに、1, 4-ブタンジオールの 123.0 g、エピクロロヒドリンの 500.0 g を仕込み、攪拌しながら 150 mmHg に減圧した。内温を 61 ~ 65℃ に保ちながら、48% 水酸化ナトリウム水溶液の 120 g を 4 時間かけて滴下し、滴下終了後さらに 1 時間攪拌した。その間、1 時間ごとに留出した水層を除去し、有機層を反応液に戻して反応を続けた。室温に戻し、イオン交換水の 300 g を加えて 30 分間攪拌した後、水層を抽出した。ロータリーエバポレーターで未反応のエピクロロヒドリンを除去した後、トルエンで 1 回、酢酸エチルで 2 回抽出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン = 1／1）で精製を行い、4-（2, 3-エポキシプロポキシ）ブタノールの 75.7 g を得た。

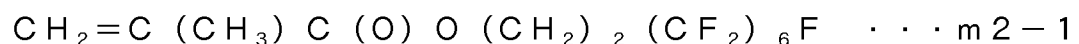
[0086] 500 mL の 3 つ口フラスコに、4-（2, 3-エポキシプロポキシ）ブタノールの 30.0 g、トリエチルアミンの 31.3 g、およびテトラヒドロフランの 100 mL を仕込み、攪拌しながら氷浴で 10℃ 以下に冷却した。メタクリル酸無水物の 38.2 g を 5 分かけて滴下した後、10℃ 以下で

1時間攪拌し、室温に戻しさらに1晩攪拌した。ジエチルエーテルの100 mLおよび飽和塩化アンモニウム水溶液の100 mLを加え、30分間攪拌した。その後、有機層を抽出し、飽和食塩水、飽和重層水、飽和食塩水の順番で洗浄した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（展開溶媒：酢酸エチル／ヘキサン＝1／10）で精製を行い、モノマーm1-3の20.3 gを得た。得られたモノマーm1-3について¹H-NMRで同定を行った。

¹H-NMR（アセトン-d₆、テトラメチルシラン（TMS）、300 MHz）：6.05（s、1H of C(CH₃)=CH₂）、5.59（s、1H of C(CH₃)=CH₂）、4.14（t、2H of CH₂-O-CO）、3.68（dd、1H of O-CH₂-CH(O)CH₂）、3.50（q、2H of CH₂-CH₂-O-CH₂）、3.28（dd、1H of O-CH₂-CH(O)CH₂）、3.05（m、1H of CH(O)CH₂）、2.69（dd、1H of CH(O)CH₂）、2.51（dd、1H of CH(O)CH₂）、1.90（s、3H of C(CH₃)=CH₂）、1.70（m、4H of CH₂-CH₂-CH₂-CH₂）

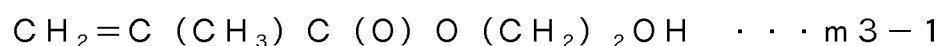
[0087] （モノマーm2）

モノマーm2-1：3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクチルメタクリレート。



[0088] （モノマーm3）

モノマーm3-1：2-ヒドロキシエチルメタクリレート。

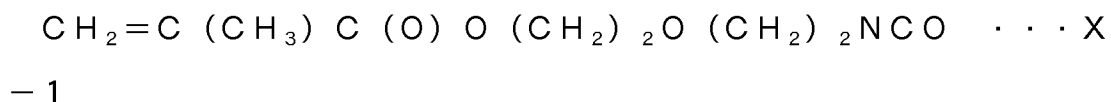


モノマーm3-2：α-チオグリセロール。



[0089] （モノマー（X））

モノマーX-1：メタクリロイルオキシエトキシエチルイソシアネート（昭和電工社製、カレンズMOI-EG（商品名））。



[0090] (熱重合開始剤)

2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)。

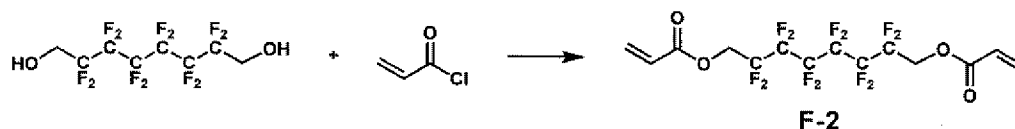
[0091] (含フッ素モノマー)

モノマーF-1: 3, 3, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 8, 8, 8-トリデカフルオロオクタチルメタクリレート((モノマーm2-1と同じ)。



[0092] モノマーF-2: 1H, 1H, 8H, 8H-ドデカフルオロ-1, 8-オクタジオールジアクリレートの合成。

[0093] [化3]



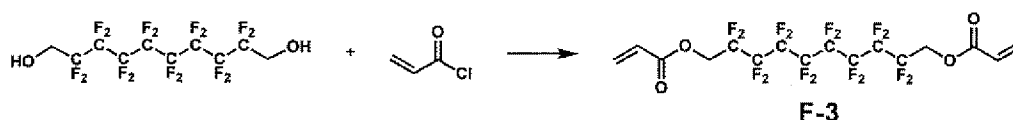
[0094] 1 Lの3つ口フラスコに、1H, 1H, 8H, 8H-ドデカフルオロ-1, 8-オクタジオールの90.0 g、トリエチルアミンの55.3 g、およびテトラヒドロフランの1200 mLを仕込み、攪拌しながら氷浴で10℃以下に冷却した。アクリロイルクロライドの49.5 gを2時間かけて滴下した後、10℃以下で5時間攪拌し、室温に戻しさらに1晩攪拌した。テトラヒドロフランを留去した後、塩酸(1M)の300 mL、および酢酸エチルの300 mLを加え、30分間攪拌した。その後、有機層を抽出し、飽和食塩水、飽和重層水、飽和食塩水の順番で洗浄した。有機層から酢酸エチルを留去し、残った液体にシリカゲルカラム精製(展開溶媒: 酢酸エチル/ヘキサン=1/4)を行い、無色透明のモノマーF-2の95.9 gを得た。収率は82%であった。得られたモノマーF-2について¹H-NMRで同

定を行った。

$^1\text{H-NMR}$ (クロロホルム- d_1 、テトラメチルシラン (TMS)、 300 MHz) : 6.52 (d、 2 H of $\text{CH}=\text{CH}_2$)、 6.17 (dd、 2 H of $\text{CH}=\text{CH}_2$)、 5.98 (d、 2 H of $\text{CH}=\text{CH}_2$)、 4.66 (t、 4 H of CH_2)。

[0095] モノマーF-3 : 1 H , 1 H , 10 H , 10 H -ヘキサデカフルオロ-1, 10-デカンジオールジアクリレートの合成。

[0096] [化4]



[0097] 1 L の3つ口フラスコに、 1 H , 1 H , 10 H , 10 H -ヘキサデカフルオロ-1, 10-デカンジオールの 20.0 g 、トリエチルアミンの 9.6 g 、およびテトラヒドロフランの 100 mL を仕込み、攪拌しながら氷浴で 10°C 以下に冷却した。アクリロイルクロライドの 8.0 g を30分間かけて滴下した後、 10°C 以下で3時間攪拌し、室温に戻しさらに1晩攪拌した。塩酸 (1 M) の 200 mL 、および酢酸エチルの 100 mL を加え、さらに30分間攪拌した。その後、有機層を抽出し、飽和食塩水、飽和重層水、飽和食塩水の順番で洗浄した。有機層から、酢酸エチルを留去し、残った液体にシリカゲルカラム精製 (展開溶媒 : 酢酸エチル/ヘキサン = $1/4$) を行い、無色透明のモノマーF-3の 21.9 g を得た。収率は 89% であった。得られたモノマーF-3について $^1\text{H-NMR}$ で同定を行った。

$^1\text{H-NMR}$ (クロロホルム- d_1 、テトラメチルシラン (TMS)、 300 MHz) : 6.51 (d、 2 H of $\text{CH}=\text{CH}_2$)、 6.16 (dd、 2 H of $\text{CH}=\text{CH}_2$)、 5.96 (d、 2 H of $\text{CH}=\text{CH}_2$)、 4.65 (t、 4 H of CH_2)。

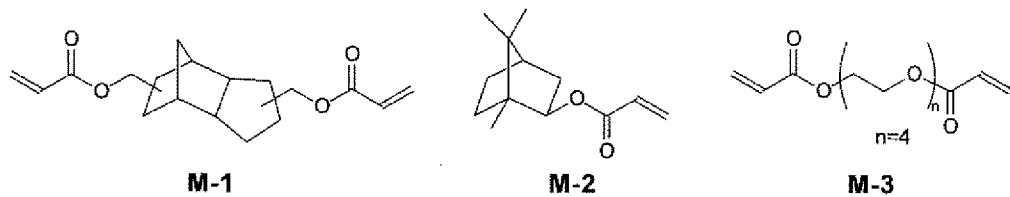
[0098] (非フッ素系モノマー)

モノマーM-1：トリシクロデカンジメタノールジアクリレート（新中村化学工業社製、NKエステルA-DCP）。

モノマーM-2：イソボルニルアクリレート（共栄社化学社製、ライトアクリレートI-BXA）。

モノマーM-3：ポリエチレングリコールジアクリレート（新中村化学工業社製、NKエステルA-200）。

[0099] [化5]



[0100] (光酸発生剤)

トリアリールスルホニウム塩系光酸発生剤（サンアプロ社製、CPI-100P）。

[0101] (光ラジカル重合開始剤)

2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン（BASFジャパン社製、Irgacure（商品名）1173）。

[0102] <含フッ素ポリマーAの製造>

(製造例1)

含フッ素ポリマーA-1の製造：

還流冷却管、窒素導入管を備えた二つ口フラスコ中に、モノマーm1-1の11.2g、モノマーm2-1の28.9g、熱重合開始剤の0.48g及び2-ブタノン（MEK）の361gを仕込み、窒素置換した後、50℃に加熱し、24時間攪拌した。薄層クロマトグラフィ（TLC）によりモノマーが消費されていることを確認した後、70℃まで昇温し、30分間攪拌した。全量がおよそ100gになるまで濃縮した後、室温まで冷却し、得ら

れた反応液をメタノールの1 Lに加え、固体を析出させて回収した。さらに、得られた固体をMEKの15 gに溶解し、メタノールの1 Lに加え、再度固体を析出させて回収し、真空乾燥して含フッ素ポリマーA-1を得た。結果を表1及び表2に示す。

[0103] (製造例2)

含フッ素ポリマーA-2の製造：

モノマーm1-1の代わりにモノマーm1-2の15.0 gを用い、モノマーm2-1の量を37.0 gに変更し、熱重合開始剤の量を0.60 gに変更した以外は、製造例1と同様にして、含フッ素ポリマーA-2を得た。結果を表1及び表2に示す。

[0104] (製造例3)

含フッ素ポリマーA-3の製造：

還流冷却管、窒素導入管を備えた二つ口フラスコ中に、モノマーm1-2の10.8 g、モノマーm2-1の18.0 g、モノマーm3-1の2.9 g、モノマーm3-2の3.2 g、熱重合開始剤の0.37 g及びMEKの81.5 gを仕込み、窒素置換した後、50℃に加熱し、24時間撹拌した。薄層クロマトグラフィ(TLC)によりモノマーが消費されていることを確認した後、70℃まで昇温し、30分間撹拌した。全量がおよそ100 gになるまで濃縮した後、室温まで冷却し、得られた反応液をヘキサンの1 Lに加え、粘稠体を析出させて回収した。さらに、得られた粘稠体をMEKの15 gに溶解し、ヘキサンの1 Lに加え、再度粘稠体を析出させて回収し、真空乾燥して含フッ素ポリマーA-3の前駆体(Mw: 2,300)を得た。

[0105] 還流冷却管、窒素導入管を備えた二つ口フラスコ中に、含フッ素ポリマーA-3の前駆体の28.0 g、ジラウリル酸ジブチル錫(DBTDL)の4.1 mg、ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)の116 mg、モノマーX-1の13.1 g、MEKの159 gを仕込み、窒素置換した後、40℃に加熱し、24時間撹拌した。FT-IRによってイソシアネート由来ピー

ク (2250 cm^{-1} 付近) が消失していることを目安とし、モノマーX-1が消費されていることを確認した後、 70°C まで昇温し、30分間攪拌した。全量がおおよそ100gになるまで濃縮した後、室温まで冷却し、得られた反応液をヘキサン1Lに加え、粘稠体を析出させて回収した。さらに、得られた粘稠体をMEKの15gに溶解し、ヘキサンの1Lに加え、再度粘稠体を析出させて回収し、真空乾燥して含フッ素ポリマーA-3を得た。結果を表1及び表2に示す。

[0106] (製造例4)

含フッ素ポリマーA-4の製造：

モノマーm-1の量を8.0gに変更し、モノマーm2-1の量を32.0gに変更し、かつ熱重合開始剤の量を0.29gに変更した以外は、製造例1と同様にして、含フッ素ポリマーA-4を得た。結果を表1及び表2に示す。

[0107] (製造例5)

含フッ素ポリマーA-5の製造：

モノマーm1-2の量を10.4gに変更し、モノマーm2-1の量を21.5gに変更し、モノマーm3-1の量を4.0gに変更し、モノマーm3-2の量を5.9gに変更し、かつ熱重合開始剤の量を0.47gに変更した以外は、製造例3と同様にして、含フッ素ポリマーA-5の前駆体 ($M_w : 3,300$) を得た。

含フッ素ポリマーA-3の前駆体の代わりに含フッ素ポリマーA-5の前駆体の32.0gを用い、DBTDLの量を5.4mgに変更し、BHTの量を150mgに変更し、モノマーX-1の量を16.9gに変更した以外は、製造例3と同様にして、含フッ素ポリマーA-5を得た。結果を表1及び表2に示す。

[0108] (製造例6)

含フッ素ポリマーA-6の製造：

モノマーm1-1をモノマーm1-3の27.0gに変更し、モノマーm

2-1の量を21.0gに変更し、かつ熱重合開始剤の量を0.43gに変更した以外は、製造例1と同様にして、含フッ素ポリマーA-6を得た。結果を表1及び表2に示す。

[0109] (製造例7)

含フッ素ポリマーA-7の製造：

モノマーm1-2を使用せず、モノマーm2-1の量を19.0gに変更し、モノマーm3-1の量を5.7gに変更し、モノマーm3-2の量を2.7gに変更し、かつ熱重合開始剤の量を0.28gに変更した以外は、製造例3と同様にして、含フッ素ポリマーA-7の前駆体(Mw: 3,400)を得た。

含フッ素ポリマーA-3の前駆体の代わりに含フッ素ポリマーA-7の前駆体の22.0gを用い、DBTDLの量を4.7mgに変更し、BHTの量を132mgに変更し、モノマーX-1の量を15.0gに変更した以外は、製造例3と同様にして、含フッ素ポリマーA-7を得た。結果を表1及び表2に示す。

[0110] [表1]

製造例	仕込み量						
	モノマー m1		モノマー m2-1	モノマー m3-1	モノマー m3-2	モノマー X-1	熱重合 開始剤
	種類	質量%	質量%	質量%	質量%	質量部*1	mol%*2
1	m1-1	28	72	—	—	—	1.5
2	m1-2	29	71	—	—	—	1.5
3	m1-2	31	52	8	9	47	1.0
4	m1-1	20	80	—	—	—	1.0
5	m1-2	26	54	10	10	53	0.5
6	m1-3	56	44	—	—	—	1.5
7	—	—	69	21	10	68	0.5

*1:モノマーm3-1の物質質量×1に相当するモノマーX-1の、モノマーm1、m2、m3の合計100質量部に対する質量部数と、モノマーm3-2の物質質量×2に相当するモノマーX-1の、モノマーm1、m2、m3の合計100質量部に対する質量部数との合計。

*2:モノマーm1、m2、m3の総物質質量に対する重合開始剤の物質質量。

[0111]

[表2]

製造例	含フッ素ポリマーA				
	単位a 質量部	単位b 質量部	単位c 質量部	フッ素含有率 質量%	質量平均分子量 (Mw)
1	38.8	100	—	41.2	23,000
2	40.5	100	—	40.7	24,000
3	60.0	100	125	20.1	2,500
4	25.0	100	—	45.7	31,000
5	48.5	100	136	20.1	3,600
6	129	100	—	25.0	35,000
7	—	100	142	23.6	3,900

[0112] (例1～13)

表3に記載の各成分を、表3に記載の配合組成にしたがって配合し、ミックスローターで攪拌、混合することで均一で透明な硬化性組成物を得た。評価結果を表4に示す。

[0113] [表3]

例	含フッ素ポリマーA		含フッ素モノマー		非フッ素系モノマー			光ラジカル重合開始剤	光酸発生剤	硬化性モノマー
	種類	質量%	種類	質量%	M-1 質量%	M-2 質量%	M-3 質量%	質量部*1	質量部*1	フッ素含有率(%)
1	A-1	28	F-2	72	—	—	—	1.0	0.5	48.5
2	A-2	32	F-3	68	—	—	—	1.0	0.5	53.3
3	A-3	62	F-1	8	10	6	14	0.8	0.5	12.0
4	A-4	14	F-2	86	—	—	—	1.0	0.5	48.5
5	A-5	15	F-1	4	1	2	78	0.8	0.5	2.7
6	A-5	15	F-2	17	32	36	—	0.8	0.5	8.2
7	A-6	15	F-2	50	20	15	—	0.8	0.5	28.5
8	A-4	10	F-2	90	—	—	—	1.0	0.5	48.5
9	A-5	10	F-2	13	37	40	—	1.0	0.5	7.0
10	A-5	10	F-1	2.5	2.5	1.0	84	1.0	0.5	1.6
11	A-7	50	F-1	14	12	8	16	1.0	0.5	16.0
12	A-7	15	F-2	17	32	36	—	1.0	0.5	9.7
13	A-5	100	—	—	—	—	—	2.0	1.0	—

*1: 含フッ素ポリマーA、含フッ素モノマー、非フッ素系モノマーの合計100質量部に対する光ラジカル重合開始剤又は光酸発生剤の質量部数。

[0114]

[表4]

例	硬化性組成物		試験体		評価用硬化物				
	フッ素含有率 (%)	粘度 (Pa・s)	剥離強度 (MPa)	剥離状態の評価	400nm透過率 (%)	400nm屈折率 (—)	589nm屈折率 (—)	アッペ数 (—)	耐湿熱試験
1	46.4	0.6	0.15	○	91.0	1.422	1.411	71.4	○
2	49.3	0.7	0.16	○	91.4	1.423	1.414	64.3	○
3	17.0	3.6	0.11	○	92.3	1.490	1.476	55.1	○
4	48.1	0.1	0.16	○	91.8	1.415	1.406	67.4	○
5	5.3	0.1	0.27	○	90.8	1.513	1.494	64.0	○
6	10.0	0.3	0.23	○	90.5	1.509	1.495	58.0	○
7	27.3	0.2	0.27	○	91.9	1.435	1.423	62.6	○
8	48.2	0.04	0.10	○	91.2	1.413	1.407	68.0	×
9	8.3	0.1	0.15	○	90.2	1.520	1.501	65.7	×
10	3.4	0.06	0.30	×	89.3	1.419	1.408	54.3	×
11	19.8	4.2	0.08	○	91.0	1.488	1.471	55.3	×
12	11.8	0.6	0.12	○	91.5	1.512	1.499	63.8	×
13	20.1	14.3	0.14	○	90.3	1.423	1.411	70.3	○

[0115] 例1～7、13の硬化物は、その硬化用組成物が含フッ素ポリマーAを11質量%以上含むため、ガラス基材との密着性が高く、またレプリカモールドとの離型性にも優れていた。一方、例8、9の硬化物は、その硬化用組成物が含フッ素ポリマーAの含有量が10質量%以下であるため、ガラス基材との密着性に劣り、耐湿熱試験後に剥がれが発生した。

例10の硬化物は、その硬化用組成物のフッ素含有率が3.4質量%であるため、レプリカモールドとの離型性に劣り、剥離強度の測定の際にモールド基材が割れた。また、その硬化用組成物の含フッ素ポリマーAの含有量が10質量%以下であるため、耐湿熱試験後に剥がれが発生した。

例11、12の硬化物は、含フッ素ポリマーAの代わりに、酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有さない含フッ素ポリマーを用いたため、ガラス基材との密着性に劣り、耐湿熱試験後に剥がれが発生した。

産業上の利用可能性

[0116] 本発明の光学部材は、光学素子（マイクロレンズアレイ、光導波路素子、光スイッチング素子（グリッド偏光素子、波長板等）、フレネルゾーンプレート、バイナリー光学素子、ブレース光学素子、フォトニクス結晶）、ディスプレイ用光学部材（反射防止部材、指紋付着抑止部材等）等として有用である。

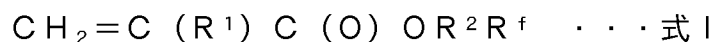
[0117] なお、2018年8月8日出願された日本特許出願2018-149650号の明細書、特許請求の範囲、図面、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

符号の説明

[0118] 10：モールド、12：微細パターン、20：硬化性組成物、30：基材、40：光学部材、42：硬化物層、44：微細パターン。

請求の範囲

- [請求項1] 酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する単位 a を有する含フッ素ポリマーと、光酸発生剤とを含み、前記含フッ素ポリマーの割合が硬化性組成物の 100 質量%のうち 11 質量%以上である硬化性組成物を硬化した硬化物を含む、光学部材。
- [請求項2] 前記酸素原子を有するカチオン重合性反応基が、エポキシ基、オキセタン基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、ビニルオキシ基、またはアリルオキシ基である、請求項 1 に記載の光学部材。
- [請求項3] 前記酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する単位 a が、グリシジル（メタ）アクリレート、（3-エチルオキセタン-3-イル）メチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートグリシジルエーテル、および 3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも 1 種のモノマーに由来する、請求項 1 又は 2 に記載の光学部材。
- [請求項4] 前記含フッ素ポリマーのフッ素含有率が、22～75 質量%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] 前記硬化物が、前記含フッ素ポリマーの割合が硬化性組成物の 100 質量%のうち 11～89 質量%である硬化性組成物を硬化した硬化物である、請求項 1～4 のいずれか一項に記載の光学部材。
- [請求項6] 基材と、前記基材の表面に設けられた前記硬化物の層とを有する、請求項 1～5 のいずれか一項に記載の光学部材。
- [請求項7] 前記含フッ素ポリマーが、下式 I で表されるモノマーに由来する単位 b（ただし、前記単位 a を除く。）をさらに有する、請求項 1～6 のいずれか一項に記載の光学部材。



ただし、 R^1 は、水素原子、メチル基又はハロゲン原子であり、 R^2 は、フッ素原子を有さない 2 価の連結基であり、 R^f は、炭素数 2～6 のフルオロアルキル基、又は炭素数 2～6 のフルオロアルキル基

の炭素原子間にエーテル性酸素原子を有する基であり、 R^1 は、 R^2 に結合する炭素原子が少なくとも1つのフッ素原子を有する。

[請求項8] 前記含フッ素ポリマーが、ペンダント基にエチレン性二重結合を有する単位cをさらに有する、請求項1～7のいずれか一項に記載の光学部材。

[請求項9] 前記硬化物のフッ素含有率が、5質量%以上である、請求項1～8のいずれか一項に記載の光学部材。

[請求項10] 前記硬化性組成物が、硬化性モノマーをさらに含み、
前記硬化性モノマーが、含フッ素モノマーを含む、請求項1～9のいずれか一項に記載の光学部材。

[請求項11] 前記硬化物の厚さ1mmあたりの波長400nmの光の透過率が、88%以上である、請求項1～10のいずれか一項に記載の光学部材。

[請求項12] 前記硬化物のアッペ数が、54以上である、請求項1～11のいずれか一項に記載の光学部材。

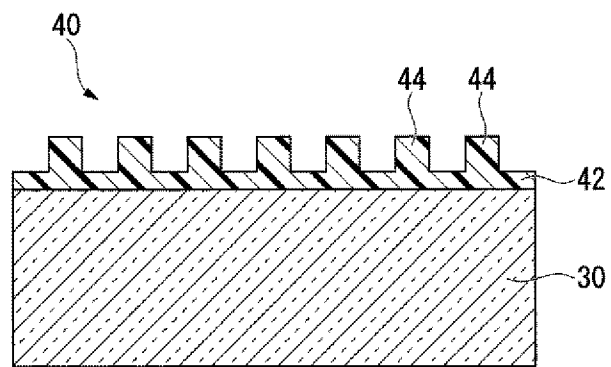
[請求項13] 酸素原子を有するカチオン重合性反応基を有する単位aを有する含フッ素ポリマーと、光酸発生剤とを含み、前記含フッ素ポリマーの割合が光学部材用硬化性組成物の100質量%のうち11質量%以上である、光学部材用硬化性組成物。

[請求項14] 前記光学部材用硬化性組成物のフッ素含有率が、5質量%以上である、請求項13に記載の光学部材用硬化性組成物。

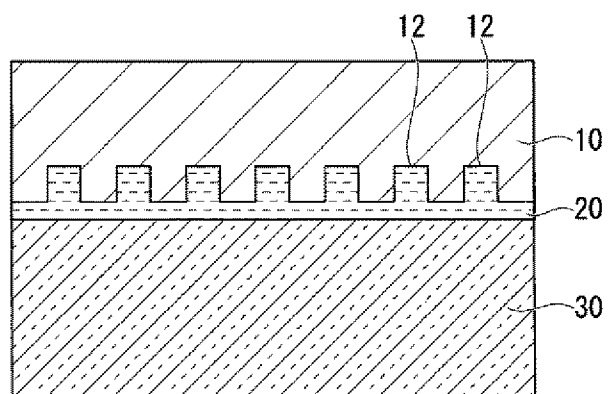
[請求項15] 基材と、前記基材の表面に設けられた硬化物の層とを有する光学部材を製造する方法であり、

モールドと前記基材との間に、請求項13又は14に記載の光学部材用硬化性組成物を挟持し、前記光学部材用硬化性組成物を硬化させて前記硬化物の層を形成し、前記硬化物の層と前記モールドとを分離する、光学部材の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08G59/02 (2006.01) i, C08F220/24 (2006.01) i, C08K5/10 (2006.01) i, C08L63/10 (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)

Int. Cl. C08G59/02, C08F220/24, C08K5/10, C08L63/10, G02B1/04

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2019

Registered utility model specifications of Japan 1996-2019

Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 2008-287251 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 27	1-14
Y	November 2008, claims, paragraphs [0029], [0048], [0074], [0098], [0099] & KR 10-2008-0093929 A	15
X	JP 5-302058 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 16 November	1-7, 9-14
Y	1993, claims, paragraphs [0002], [0016]-[0019],	15
A	[0025], examples, tables 1, 2 (Family: none)	8
X	JP 2000-109694 A (JSR CORP.) 18 April 2000,	1-9, 11-14
Y	claims, paragraphs [0002], [0048], [0059], [0076],	15
A	examples, tables 1, 3 & US 6207728 B1, claims, column 1, lines 5-30, examples & EP 965618 A1 & KR 10-2000-0006232 A	10



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
16.07.2019

Date of mailing of the international search report
30.07.2019

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/024779

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2013/154112 A1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 17	15
A	October 2013, claims, paragraphs [0079], [0112] & US 2015/0064909 A1, claims, paragraphs [0173], [0259] & CN 104220224 A & KR 10-2014-0133929 A	1-14
A	JP 2003-26774 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 29 January 2003 (Family: none)	1-15
A	JP 1-158402 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 21 June 1989 (Family: none)	1-15
A	WO 2017/082307 A1 (ASAHI GLASS CO., LTD.) 18 May 2017, & US 2018/0202934 A1 & EP 3376286 A1 & CN 108351591 A & KR 10-2019-0028646 A	1-15

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08G59/02(2006.01)i, C08F220/24(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L63/10(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 (IPC))

Int.Cl. C08G59/02, C08F220/24, C08K5/10, C08L63/10, 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	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019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	JP 2008-287251 A (ダイキン工業株式会社) 2008. 11. 27, 特許請求の範囲, [0029], [0048], [0074], [0098], [0099] & KR 10-2008-0093929 A	1-14 15
X Y A	JP 5-302058 A (旭硝子株式会社) 1993. 11. 16, 特許請求の範囲, [0002], [0016]-[0019], [0025], 実施例, 表 1, 表 2 (ファミリーなし)	1-7, 9-14 15 8

☑ 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

16. 07. 2019

国際調査報告の発送日

30. 07. 2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

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)

三宅 澄也

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J

1201

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
X Y A	JP 2000-109694 A (ジェイエスアール株式会社) 2000. 04. 18, 特許請求の範囲, [0002], [0048], [0059], [0076], 実施例, 表 1, 表 3 & US 6207728 B1, 特許請求の範囲, 1 欄 5 - 3 0 行, 9 欄 5 1 - 1 0 欄 6 4 行, 実施例 & EP 965618 A1 & KR 10-2000-0006232 A	1-9, 11-14 15 10
Y A	WO 2013/154112 A1 (ダイキン工業株式会社) 2013. 10. 17, 特許請求の範囲, [0079], [0112] & US 2015/0064909 A1, 特許請求の範囲, [0173], [0259] & CN 104220224 A & KR 10-2014-0133929 A	15 1-14
A	JP 2003-26774 A (宇部興産株式会社) 2003. 01. 29, (ファミリーなし)	1-15
A	JP 1-158402 A (住友電気工業株式会社) 1989. 06. 21, (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2017/082307 A1 (旭硝子株式会社) 2017. 05. 18, & US 2018/0202934 A1 & EP 3376286 A1 & CN 108351591 A & KR 10-2019-0028646 A	1-15