

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-262157

(P2004-262157A)

(43) 公開日 平成16年9月24日(2004.9.24)

(51) Int.C1.⁷

B29C 39/10
G02B 3/00
// B29K 83:00
B29L 11:00

F 1

B29C 39/10
G02B 3/00
B29K 83:00
B29L 11:00

テーマコード(参考)

4 F 2 O 4

A

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号
(22) 出願日

特願2003-56448 (P2003-56448)
平成15年3月3日 (2003.3.3)

(71) 出願人 000004008
日本板硝子株式会社
大阪府大阪市中央区北浜四丁目7番28号
(74) 代理人 100128152
弁理士 伊藤 俊哉
(72) 発明者 辰巳砂 昌弘
大阪府堺市大美野128-16
(72) 発明者 忠永 清治
大阪府堺市長曾根町256-1 フローネ
中央401
(72) 発明者 松田 厚範
愛知県豊橋市北山町字東浦2-1 合同宿
舍高師住宅4棟301
F ターム(参考) 4F204 AA33 AB16 AG01 AG05 AH75
EA03 EB01 EB11 EE02 EE21
EE23 EK17 EK18

(54) 【発明の名称】レンズの製造方法

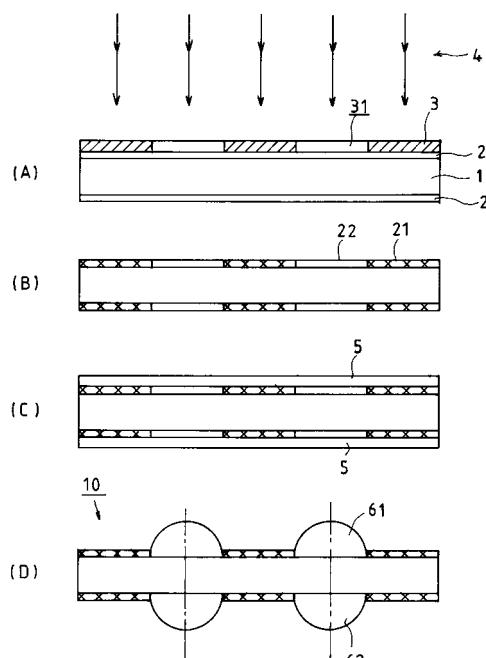
(57) 【要約】

【課題】基板両面に微小凸レンズを形成したレンズの製造方法を提供する。

【解決手段】濡れ性の大きな区域と濡れ性の小さな区域とを規則的に配列したパターンを用いて、前記濡れ性の大きな区域に凸部を形成させるレンズの製造方法において、

前記基材表面のパターンは、基材表面に光触媒活性の酸化物層およびその上に光触媒作用で分解する撥水性基を有する化合物層、または、基材表面に光触媒活性の酸化物および光触媒作用で分解する撥水性基を有する化合物を含有する層を形成し、フォトマスクを通して光照射してなり、前記光照射を平行光にて照射することを特徴とするレンズの製造方法である。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

濡れ性の大きな区域と濡れ性の小さな区域とを規則的に配列したパターンを有する基材の表面に光学素子形成用液状組成物を付着させ、ついで前記組成物を硬化して前記濡れ性の大きな区域に凸部を形成させるレンズの製造方法において、

前記基材表面のパターンは、基材の両表面に光触媒活性の酸化物層およびその上に光触媒作用で分解する撥水性基を有する化合物層、

または、基材表面に光触媒活性の酸化物および光触媒作用で分解する撥水性基を有する化合物を含有する層を形成し、フォトマスクを通して光照射してなり、

前記光照射を実質的に平行な光にて照射することを特徴とするレンズの製造方法。 10

【請求項 2】

前記光学素子形成用組成物として加水分解、縮重合可能な金属化合物を少なくとも1種含有する液を用いることを特徴とする請求項1に記載のレンズの製造方法。

【請求項 3】

前記金属化合物は珪素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、スズおよびアンチモンよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属のアルコキシドまたはキレート化合物である請求項2に記載のレンズの製造方法。

【請求項 4】

前記液は前記金属化合物として下記式(1)、



(ここでYはアルキル基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、フェニル基またはベンジル基を示し、Xはそれぞれ独立にハロゲンまたはアルコキシル基を示し、nは0または1である。)で表される珪素化合物を含有する請求項2または3に記載のレンズの製造方法。 20

【請求項 5】

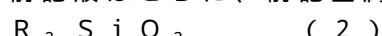
上記式(1)におけるYがフェニル基またはベンジル基であり、Xがメトキシル基またはエトキシル基であり、nが1である請求項4に記載のレンズの製造方法。

【請求項 6】

前記液は、前記珪素化合物の他にさらに、前記金属化合物として、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシドおよびこれらのキレート化合物よりなる群から選ばれた少なくとも1種の化合物を含有する請求項2または3に記載のレンズの製造方法。 30

【請求項 7】

前記液はさらに、前記金属化合物として、下記式(2)、



(ここで、Rはそれぞれ独立にアルキル基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、フェニル基またはベンジル基を示し、Qはそれぞれ独立にハロゲンまたはアルコキシル基を示す)で表される珪素化合物を含有する請求項2~4のいずれか1項に記載のレンズの製造方法。 40

【請求項 8】

上記式(2)におけるRがフェニル基またはメチル基であり、Qがメトキシル基またはエトキシル基である請求項7に記載のレンズの製造方法。

【請求項 9】

前記液状組成物の塗布後に、100~300で加熱して液状組成物を前記濡れ性の大きな区域に集合させる請求項1~8のいずれか1項に記載のレンズの製造方法。

【請求項 10】

前記光触媒活性の酸化物は酸化チタンであり、前記撥水性基を有する化合物はフルオロアルキルトリアルコキシランまたはその加水分解、縮重合物である請求項1~9のいずれか1項に記載のレンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はレンズの製造方法に関する。

【0002】**【従来の技術】**

従来から用いられている光学素子のうち、特に微小レンズ、さらに複数の微小レンズを平面上に光軸が互いに平行になるように規則的に配置して構成したマイクロレンズアレイは、ファインオプティックスの分野で広く使われてきている。最近の通信用光学部品の需要の増大により、その必要性はますます高まっている。

【0003】

このような微小レンズ（マイクロレンズ）の製造方法として、本発明者らは、濡れ性の大きな区域と濡れ性の小さな区域とを、規則的に配列したパターンを表面に有する基材の表面に光学素子形成用液状組成物を付着させ、ついで前記組成物を硬化して前記濡れ性の大きな区域に凸部を形成させる技術を開示している（WO 02/07413 A1）。

【0004】

このほか、参考となる文献を以下に挙げる。

本発明者らは、特開2001-129474公報にて、撥水性部分と親水性部分からなるパターンと、コロイダルシリカと水を含む液体を用いて、大きな膨らみ形状の形成方法を開示した。

【0005】

また、濡れ性の違いによるパターンを利用して凸レンズ形状物を製造する技術が開示されている（特開2000-199805公報、特開200-227506公報、特開2001-109091公報）。

【0006】

さらに、撥水性膜を形成しそれを部分的に除去し、その選択性を利用してカラーフィルタを製造する技術が開示されている（特開平8-179113号公報、特開平8-292313号公報、特開平9-33711号公報）。

【0007】

なお、両凸のレンズアレイに関しては、本出願人が以下の公報で開示している（特開平11-245266号公報、特開2001-147304公報）。

【0008】**【特許文献1】**

WO 02/07413 A1

【特許文献2】

特開2001-129474公報

【特許文献3】

特開2000-199805公報

【特許文献4】

特開200-227506公報

【特許文献5】

特開2001-109091公報

【特許文献6】

特開平8-179113号公報

【特許文献7】

特開平8-292313号公報

【特許文献8】

特開平9-33711号公報

【特許文献9】

特開平11-245266号公報

【特許文献10】

特開2001-147304公報

10

20

30

40

50

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

上述のWO 02/07413 A1では、具体的に基板の両面に微小凸レンズを形成したマイクロレンズアレイおよびその製造方法については、述べられていない。

【0010】

本発明では、基板両面に微小凸レンズを形成したレンズの製造方法を提供することにある。さらに、微小凸レンズをアレイ状に形成してもよい。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上述のWO 02/07413 A1で開示した技術に基づき、濡れ性の大きな区域と濡れ性の小さな区域とを規則的に配列したパターンを利用して、基材の両面に正確にアライメントされた微小凸レンズを形成したレンズの製造方法である。 10

【0012】

まず基材表面に、濡れ性の大きな区域と濡れ性の小さな区域とを、規則的に配列したパターンを形成する方法について説明する。

なお本発明において、基材表面の濡れ性の大きな区域および濡れ性の小さな区域とは、基材表面に光学素子形成用液状組成物である加水分解、縮重合可能な金属化合物を含有する液がそれぞれ相対的に付着しやすい部分と相対的に付着しにくい部分をいう。

【0013】

濡れ性の大きな区域と濡れ性の小さな区域とを、規則的に配列したパターンは、光触媒と光触媒作用で分解し濡れ性に関する有機基を有する物質とを含有する層を基板の両面に被覆し、フォトマスクを通して実質的に平行な光を、基材の両面に照射し露光部分の前記物質の有機基を分解させて、露光部分の濡れ性と非露光部分の濡れ性とに差を生じさせる方法により形成することができる。 20

【0014】

またその他の方法として、感光性樹脂層を基板上に被覆し、フォトマスクを通して実質的に平行な光を基板の両面に照射し、露光部分（または非露光部分）を溶媒で溶解除去して基材を露出させる。そして基板自体の濡れ性と、溶解除去されずに残った感光性樹脂の濡れ性とに、差を生じさせる方法を例示することができる。この場合は、露光部分（または非露光部分）を溶解除去して露出した基材（ガラスである場合）表面は、溶解除去されない感光性樹脂層表面よりも、大きな濡れ性を有する。 30

【0015】

前者の方法において、基材の両表面に形成する光触媒、および光触媒作用で分解する有機基を有する物質を含有する一つの層に代えて、光触媒活性の酸化物層、およびその上に光触媒作用で分解する有機基を有する化合物層からなる2層を、基材の両表面に形成してもよい。

【0016】

光触媒活性の酸化物層、およびその上に光触媒作用で分解する有機基を有する化合物の層からなる2層を基材の両表面に形成して、フォトマスクを通して光照射する。これにより、露光部分の前記物質の有機基を分解させて、露光部分の濡れ性と非露光部分の濡れ性とに差を生じさせる。このことにより、濡れ性の大きな区域と濡れ性の小さな区域とを、規則的に配列したパターンを両表面に形成する。 40

【0017】

光触媒活性の酸化物層（以下、単に光触媒層ということがある）は、通常の薄膜製造方法、すなわち真空蒸着法、化学気相蒸着（CVD）法、ゾルゲル法、微粒子焼付け法等を利用して、形成される。具体的な酸化物としては、酸化チタン（TiO₂）、ZnO、WO₃、Fe₂O₃、SrTiO₃、In₂O₃、MoO₂、TiO₂-Pt-RuO₂などであり、膜厚としては、10～200nmが好ましい。

【0018】

現在最も広範に用いられている酸化チタン（TiO₂）膜は、例えば真空蒸着法を用いて 50

、酸化チタン結晶薄膜を形成させることができる。

【0019】

また、化学気相蒸着(CVD)法やゾルゲル法を用いる場合には、最初に形成された非晶質の酸化チタン薄膜を結晶化させるための熱処理が必要である。そしてこの結晶化加熱処理は、通常450～550で10分～2時間行われる。

【0020】

酸化チタン膜としては、光触媒活性を示すものならなんでもよい。酸化チタン膜は、水分散ゾルや、水アルコール混合溶剤分散チタニアゾルなどを用いて、液状で塗布乾燥することにより得られる。

【0021】

水分散ゾルとしては、例えば、市販の光触媒活性微粒子、具体的には石原産業株式会社製光触媒酸化チタン微粒子(商品名「STS-01」(粒径(X線粒径)7nm),「STS-02」(粒径(X線粒径)7nm),「CS-N」),多木化学株式会社製チタニアゾル「M-6」(結晶子サイズ5nm)などが、市販されている。

【0022】

水アルコール混合溶剤分散チタニアゾルとしては、石原産業株式会社製「ST-K01」,「ST-K03」が市販されており、これはバインダーを含んでいる。

【0023】

また、チタンアルコキシド、チタンアセチルアセトネート、チタンカルボキシレートのようなチタンの有機化合物が好適に使用される。チタンアルコキシドとしては、一般にTi(OR)₄(Rは炭素数4までのアルキル基)で表わされる。反応性から考えて、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシドが好ましく用いられる。

【0024】

また、チタンの場合にはアセチルアセトネートを用いた方が、その安定性から好ましいことも従来から知られている。この場合には一般式として、Ti(OR)_mL_n(m+n=4, n=0)で表わされる(L:アセチルアセトン)。

【0025】

この場合には、チタンアルコキシドをアセチルアセトンによってアセチルアセトネート化しても構わないし、市販のチタンアセチルアセトネートを使用しても構わない。

【0026】

さらには、カルボン酸塩を使用することも考えられる。これらのチタンの有機化合物および酸触媒を含む溶液を基板表面に被覆し、加熱することにより基板表面に酸化チタンの光触媒層が被覆される。

【0027】

次に、この光触媒層の上に、光触媒作用で分解して濡れ性が変化する化合物を形成する。特に、光触媒作用で分解する有機基例えば撥水性基を有する化合物を含有する層を形成することが好ましい。その形成方法は、ゾルゲル法、真空蒸着、気相蒸着などの方法を挙げることができる。また形成する層の厚みは、1～100nm、好ましくは1～50nmである。

【0028】

撥水性基を有する化合物としては、撥水性基を有するシラン化合物が好ましく使用される。その例として、1個または2個以上の撥水性基、例えばアルキル基、フルオロアルキル基などを分子内に有するシラン化合物を挙げることができる。

【0029】

アルキル基を有するシラン化合物としては、アルキル基含有クロロシラン、アルキル基含有アルコキシシラン、アルキル基含有アシロキシシラン、アルキル基含有イソシアネートシランを例示することができる。それぞれの具体的化合物を、以下に列挙する。

【0030】

(アルキル基含有クロロシラン)

CH₃(CH₂)₃SiCl₃, CH₃(CH₂)₂SiCl₃,

10

20

30

40

50

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{SiCl}_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{SiCl}_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{SiCl}_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{SiCl}_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{SiCl}_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SiCl}_3$,
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiCl}$,
 CH_3SiCl_3 , $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$

のようなアルキル基含有クロロシラン。

10

【0031】

(アルキル基含有アルコキシラン)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOCH}_3$,
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}$
 $_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOCH}_2\text{H}_5$,
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$,
 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_2\text{H}_5$

のようなアルキル基含有アルコキシラン。

40

【0032】

(アルキル基含有アシロキシラン)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCOC}_3)_3$

50

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$,
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$,
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiOCOCH}_3$, $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$,
 $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiOCOCH}_3$

のようなアルキル基含有アシロキシシラン。

10

【0033】

(アルキル基含有イソシアネートシラン)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NCO})_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{NCO})_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{NCO})_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{NCO})_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{NCO})_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_1\text{Si}(\text{NCO})_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{NCO})_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{NCO})_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{NCO})_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{NCO})_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{NCO})_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{NCO})_3$, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{NCO})_3$,
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_3$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Si}(\text{NCO})_3$,
 $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$, $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{SiNCO}$,
 $\text{CH}_3\text{Si}(\text{NCO})_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NCO})_2$, $(\text{CH}_3)_3\text{SiNCO}$

のようなアルキル基含有イソシアネートシラン。

【0034】

フロオロアルキル基を有するシラン化合物としては、フロオロアルキル基含有トリクロロシラン、フロオロアルキル基含有トリアルコキシシラン、フロオロアルキル基含有トリアシロキシシラン、フロオロアルキル基含有トリイソシアネートシランを例示することができる。それぞれの具体的な化合物を以下に列挙する。

【0035】

(フロオロアルキル基含有トリクロロシラン)

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_1(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_1(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{Cl})_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$, $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$

のようなフロオロアルキル基含有トリクロロシラン。

【0036】

(フロオロアルキル基含有トリアルコキシシラン)

$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_1(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_1(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_9(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_8(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

40

50

$\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_5 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_4 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_3 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_2 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$, $\text{C F}_3 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCH}_3)_3$
,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_{11} (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_{10} (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_9 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_8 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_7 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_6 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_5 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_4 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_3 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_2 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,
 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, $\text{C F}_3 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OC}_2\text{H}_5)_3$
)

のようなフロオロアルキル基含有トリアルコキシシラン。

【0037】

20

(フロオロアルキル基含有トリアシロキシシラン)

$\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_{11} (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_{10} (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_9 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_8 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_7 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_6 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_5 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_4 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_3 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_2 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{OCOC}_3)_3$

のようなフロオロアルキル基含有トリアシロキシシラン。

【0038】

30

(フロオロアルキル基含有トライソシアネートシラン)

$\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_{11} (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_{10} (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_9 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_8 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_7 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_6 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_5 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_4 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_3 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 (\text{C F}_2)_2 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$,
 $\text{C F}_3 \text{CF}_2 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$, $\text{C F}_3 (\text{C H}_2)_2 \text{Si} (\text{NCO})_3$

のようなフロオロアルキル基含有トライソシアネートシラン。

【0039】

40

これらの中でフロオロアルキル基含有トリアルコキシシラン、特にフッ素原子の数が 1 3 50

～22のフルオロアルキルトリメトキシシラン、フルオロアルキルトリエトキシシランが好ましく用いられる。

【0040】

ついで、光触媒層および光触媒作用で分解して濡れ性が変化する化合物の層を被覆された基板の上に、光透過区域と光遮蔽区域とを規則的に配列したパターンのフォトマスクを配置する。光透過区域または光遮蔽区域は、直径が10～500μmの正方形、円、橢円、正六角形等の形状とすることでき、形成すべき光学素子の底面の形状と一致させることができが好ましい。

【0041】

前記化合物の層が撥水性基を有する化合物からなる場合には、光透過区域を上記形状とすることが好ましく、そして前記化合物の層が光触媒作用で分解して濡れ性が小さくなるような化合物からなる場合には、逆に光遮蔽区域を上記形状とすることが好ましい。

【0042】

このフォトマスクを通して光照射する。この光照射することにより、酸化チタンの光触媒活性を発現させ、照射部と未照射部の表面エネルギーが異なる領域が周期的に存在するパターン構造を作製する。

【0043】

この光照射に用いる光線として、光触媒層中の光触媒活性の酸化物（例えば酸化チタン）が光触媒活性を示せば、どのような光でもよく、好ましくは励起波長が380nm以下の紫外線が好適に用いられる。

【0044】

このような紫外線を発するものとしては、水銀ランプ、メタルハライドランプ、キセノンランプ、エキシマレーザ、YAGレーザ（第3高調波、第4高調波）、He-Gdレーザなどの光源が好適に用いられる。

【0045】

この照射により、フォトマスクの光透過区域を通過して、露光された前記化合物層部分は、その下地の光触媒層の作用によって濡れ性が変化する。前記化合物層が、撥水性基、例えばフルオロアルキル基を有するアルコキシシラン、その加水分解物または縮重合物からなる場合には、露光部分のフルオロアルキル基が光触媒の作用により分解して、この部分の撥水性は失われる。この結果、露光部分は大きな濡れ性を有することとなる。非露光部は、撥水性基は失われないので、小さな濡れ性を有したままである。

【0046】

このようにして、前記化合物層が撥水性基を含有する化合物からなる場合は、フォトマスクの光透過区域と光遮蔽区域に対応して、濡れ性が相対的に大きな領域と、濡れ性が相対的に小さな領域とが、規則的に存在するパターニング構造が、前記基板表面に形成される。

【0047】

ついで、光学素子形成用液状組成物として使用される加水分解、縮重合可能な金属化合物を少なくとも1種含有する液を、このパターニング構造が形成された基板表面に被覆する。この加水分解、縮重合可能な金属化合物としては、金属アルコキシドや金属キレートを挙げることができる。

【0048】

金属アルコキシドとして具体的には、珪素(Si)、アルミニウム(Al)、ジルコニウム(Zr)、チタン(Ti)、スズ(Sn)およびアンチモン(Sb)等のメトキシド、エトキシド、プロポキシド、ブトキシドなどが、単体あるいは混合体として好ましく用いられる。

【0049】

例えば、珪素アルコキシドの例として、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリエトキシシランなどを挙げることができる。金属キレートとしては、珪素、アルミニウム、ジルコニウム、チタン、スズおよびアンチモ

10

20

30

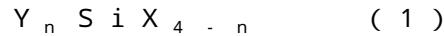
40

50

ン等のアセチルアセトネート錯体、アセト酢酸エチル錯体およびベンゾイルアセトネート錯体が好ましく用いられる。

【0050】

これらの中で、下記式(1)、



(ここでYはアルキル基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、フェニル基、ベンジル基を示し、Xはハロゲン、アルコキシル基を示し、nは0または1である)で表される珪素化合物がより好ましく用いられる。

【0051】

上記式(1)中のYのアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、2-エチルブチル基、オクチル基などの直鎖状、あるいは分岐状のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等のシクロアルキル基が好ましい。

【0052】

上記珪素化合物の中で、上記式(1)中のYがフェニル基またはベンジル基であり、Xがメトキシル基またはエトキシル基であり、nが1である有機金属化合物、すなわちフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシランがさらに好ましく用いられ、これらの中でフェニルトリエトキシシランが特に好ましい。

【0053】

上記式(1)で表される珪素化合物を2種以上組み合わせて、使用することができる。光学素子形成用液状組成物としての加水分解、縮重合可能な金属化合物として、例えば、フェニルトリエトキシシランを単独で使用する場合に得られる光学素子の屈折率は、約1.53である。さらに、フェニルトリエトキシシランとメチルトリエトキシシランとを組み合わせると、屈折率が1.48~1.53の光学素子が得られる。このとき、フェニルトリエトキシシランとメチルトリエトキシシランの混合比率を調整することにより、光学素子の屈折率を精密に制御することができる。

【0054】

また上記式(1)で表される珪素化合物と、チタンアルコキシド、ジルコニウムアルコキシド、アルミニウムアルコキシドおよびこれらのキレート化合物よりなる群から選ばれた、少なくとも1種の化合物を組み合わせて使用することができる。

【0055】

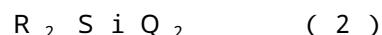
例えば、テトラn-ブトキシチタン、トリブトキシアルミニウム、テトラブトキシジルコニウムなどのアルコキシド化合物や、チタンのアセチルアセトナート錯体のような、酸化物の屈折率が酸化珪素より高屈折率を有する金属化合物を上記式(1)で表される珪素化合物と組み合わせて使用することにより、形成される光学素子の屈折率を制御することができる。

【0056】

これらの金属化合物はあまり多量に使用すると光学素子形成用液状組成物が液滴状になる際の流動が起こり難くなるので、金属元素のモル分率で表して30%以下で使用するのが好ましく、3~20%で使用するのがより好ましい。

【0057】

また、上記式(1)で表される珪素化合物と、下記式(2)、



(ここでRはそれぞれ独立にアルキル基、ビニル基、アミノ基、エポキシ基、フェニル基またはベンジル基を示し、Qはそれぞれ独立にハロゲンまたはアルコキシル基を示す)で表される珪素化合物(以下、「式(2)の珪素化合物」という)とを組み合わせて使用することができる。

【0058】

これらの中で上記式(2)におけるRが、フェニル基またはメチル基であり、Qがメトキシル基またはエトキシル基である珪素化合物が好ましく用いられる。これにより、光学素

10

20

30

40

50

子形成用液状組成物が液滴状になる際の流動性を良好にする効果がある。上述のように酸化珪素より高屈折率を有する金属化合物を併用する場合に、さらに式(2)の珪素化合物を併用することにより、高屈折率を有する金属化合物の多量に併用による光学素子形成用液状組成物が液の流動が起り難くなるのを防止することができる。

【0059】

式(2)の珪素化合物は加水分解、縮重合可能な金属化合物ではあるけれども、これ単独ではネットワーク構造を形成しないので、この含有量があまり多すぎると光学素子の機械的強度が低くなるので、光学素子形成用液状組成物中の珪素、チタンなどの金属合計100モル%に対して、式(2)の珪素化合物はその金属元素のモル分率で表して50%以下で使用するのが好ましい。

10

【0060】

光学素子形成用液状組成物は、加水分解、縮重合可能な金属化合物（例えば珪素アルコキシド）、水、酸触媒および溶媒を含有する。これらの珪素アルコキシドに水を加え、加水分解および縮重合させることにより重合度を増したシランが得られる。このとき用いる触媒としては塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸類、酢酸、しゅう酸、蟻酸、プロピオン酸、p-トルエンスルホン酸などの有機酸類が用いられる。使用する酸触媒の量は、モル比で表して、珪素アルコキシド1モルに対して、3ミリモル～200ミリモルが好ましく、より好ましくは10ミリモル～100ミリモルである。

【0061】

水は加水分解に必要な化学量論比以上加えることが好ましい。水の添加量が化学量論比より少ないとゲル化のための乾燥時に未反応の珪素アルコキシドが揮発しやすくなるので好ましくない。通常、水の添加量は、触媒水溶液の水も含めて、必要な化学量論比の1.1～30倍であり、モル比で表して、珪素アルコキシドに対して1.5～20倍が好ましく、より好ましくは2～10倍である。

20

【0062】

本発明で使用される溶媒（有機溶剤）は、被覆の形成方法に依存する。キャスト法、ディップコート法、スピンドル法、グラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法、スプレー法、刷毛塗り法などが好適に使用されるが、基板の両側に一度に塗布できることから、ディップコート法が好ましい。キャスト法やディップコート法で用いられる有機溶剤は蒸発速度の速い溶媒が好適である。これは溶媒の蒸発速度があまりにも遅いと塗膜の乾燥が遅いので液の流動性が高くなり均一なウェット塗膜が形成されないので、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、tert-ブトキシアルコールなどの蒸発速度の速いアルコール系の溶媒が好適に使用できる。一方グラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法に使用される有機溶剤は、蒸発速度の遅い溶媒が好適である。これは蒸発速度が速い溶媒では、十分にレベリングが行われないうちに溶媒が蒸発してしまうため、最終的に得られるマイクロレンズの高さが不均一になる場合がある。

30

【0063】

溶媒の蒸発速度は、酢酸ブチルのそれを100とした相対蒸発速度指数で、一般的に評価されている。この値が40以下の溶媒はきわめて遅い蒸発速度をもつ溶媒として分類されており、このような溶媒がグラビアコート法、フレキソ印刷法、ロールコート法の有機溶媒として好ましい。

40

【0064】

たとえばエチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコール、トリプロピレングリコール、ジアセトンアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコールなどが挙げられる。

【0065】

本発明に使用されるコーティング液の溶媒は、このような溶媒を少なくとも一種含むことが望ましいが、コーティング方法やコーティング液の特性に応じて上記の溶媒を複数混合して使用しても構わない。使用する溶媒の量は、モル比で表して、珪素アルコキシドに対

50

して0.3~5倍が好ましく、より好ましくは0.5~3倍である。

【0066】

濡れ性が異なるパターニング構造が形成された基板表面上に光学素子形成用液状組成物を被覆する。この被覆方法としてスプレーコート法を用いる場合は、光学素子形成用組成物は液滴状で基板に付着するため、一旦濡れ性の小さい区域に付着したものが濡れ性の大きい区域への移動がしやすくなり好ましい。全体的なスプレー付着量を変化させることにより、最終的に得られるレンズの高さを調節することができる点で有利である。

【0067】

またディップコート法が基板の両表面に一度に塗布できることから、好ましく用いられる。上記パターニング膜付き基板を光学素子形成用液状組成物の浴の中に浸漬し、所定の引き上げ速度で引き上げることにより、基板表面の濡れ性の大きな区域のみに前記液状組成物が液滴状態で付着する。しかし場合によっては、基板表面の濡れ性の大きな区域および濡れ性の小さな区域の全体にわたってほぼ均一な厚みで前記液状組成物が被覆されることがあります、このときには、基板または被覆液層の振動、超音波振動などを与えたり、または被覆液層に空気の風を吹き付けたりすることにより前記液状組成物を基板表面の濡れ性の大きな区域に集合させることができる。

【0068】

ただし、ある種の光学素子形成用液状組成物、例えばフェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ベンジルトリメトキシシラン、ベンジルトリエトキシシランのようなトリアルコキシシラン、酸触媒、水、溶媒からなる液状組成物は、特に溶媒および水の量が相対的に少ないとときまたは基板表面の濡れ性の大きな区域の面積と濡れ性の小さな区域の面積の比率が大きなときには、塗布直後には基板表面の濡れ性の大きな区域への集合は生じないことがある。

【0069】

しかし塗布し、数時間乾燥させた後に、基板をその被覆面が上向きにほぼ水平になるように維持した状態で100~300で加熱すると、それまで固体状になっていた塗布膜は粘性が低下して軟化してあたかも融液状態となり基板表面の濡れ性の大きな区域への集合が生じる。さらに加熱を続けると、縮重合が進み完全に硬化して、基板上に強固に付着したフェニルポリシロキサンまたはベンジルポリシロキサンの凸レンズ状の微小凸部が前記濡れ性の大きな区域に形成される。

【0070】

前記液状組成物の塗布および必要に応じたその後の振動付与により、基板表面の濡れ性の大きな区域へ液状組成物が集合して液滴状になった後は、10~300で10分~300分加熱することにより加水分解および縮重合反応が進み、基板上の濡れ性が大であった区域に微小凸レンズ状の透明固体凸部が強固に付着してレンズまたはマイクロレンズアレイが得られる。

【0071】

本発明では露光部と非露光部の表面エネルギーの異なる領域を形成し、露光部と非露光部の表面エネルギーの差を利用してレンズを形成させてその表面エネルギーの差を制御することでレンズ形状を制御することも可能になる。従って所望の形状にあわせて前記撥水基を有する化合物を用いれば良い。

【0072】

本発明に用いる基材としては、耐熱性を有する平板状のものが好ましく用いられる。基材として200と20における基材表面の反り量（基材の表面方向の単位長さあたりのその表面に垂直な方向の熱変形長さ）が1cmあたり±5μm以内であることが望ましい。反り量がこの範囲を越えると膜の成形過程において基板と膜が界面で剥離もしくは膜に亀裂を生じるおそれがあるので、基材の材料、寸法、形状を選ぶことが好ましい。

【0073】

また、この基材は 1.5×10^{-5} /以下の線膨張率を有することが好ましい。基材の線膨張率が 1.5×10^{-5} /を超えると、オルガノポリシロキサン膜の成形過程にお

10

20

30

40

50

いて基材と膜が界面で剥離したり、膜に亀裂を生じるからである。基材としては透明のものが好ましい。通常の無機ガラスは 1.5×10^{-5} / 以下の線膨張率を有するので好ましく用いられる。

【0074】

また基材の少なくとも表面は酸化物であることが好ましい。もしオルガノポリシロキサン膜と接する基材表面が酸化物でない場合、膜の成形過程において付着強度が下がり、場合によっては基材と膜が界面で剥離を生じるからである。好ましい基材の材質の例として、珪酸塩系ガラス、ホウ珪酸塩系ガラス等の酸化物ガラス、石英、透明セラミックスなどを挙げることができる。

【0075】

また本発明における基材として、所望の波長の光、例えば可視域、紫外域または赤外域の光に対して透明な物体例えばガラス基板が用いられる場合、本発明では、レンズ、導波路、回折格子、プリズムなどの透過型光学素子をさらに複合させた機能を発揮することができる。

【0076】

本発明における光学素子の製造方法においては前記光学素子形成用液状組成物を表面エネルギーの異なる領域が規則的に存在する基板表面に塗布した後、100 以上的温度で熱処理することにより該パターン部の濡れ性に大きな親水性表面区域に光学素子形成用液状組成物を誘導し所望の素子を精度よく形成することができる。

【0077】

【発明の実施の形態】

以下に本発明を具体的に説明する。

【0078】

本発明のプロセスの概略を図 1 に示す。(A) では、ガラス基板 1 に(酸化チタン膜 + FAS 膜) 2 を形成している。その基板上に、上述した開口部を有するフォトマスク 3 を載せて、コリメートレンズ等で平行光とされた紫外光線 4 を照射している。

【0079】

この結果、露光された FAS 膜は光触媒作用により分解されて、ガラス基板の表面は、撥水部分 21 と親水部分 22 が形成される(B)。

この基板上に、レンズ材料となるゾルを塗布し、該ゲル化膜 5 を形成した(C)。この基板を加熱してゲル化膜 5 を液状とし、前記親水部分 22 に移動させることによって、凸部 61, 62 を形成する(D)。

【0080】

このように、平行光にて基板両面に、正確にアライメントされた親水部分を形成することができるので、基板両面に形成された凸部 61, 62 の光軸は、よく一致する。

【0081】

【実施例 1】

(酸化チタンゾルの調製と成膜)

チタニウム n -ブトキシド 0.1 モルをエタノール 16 モルで希釈したものをアセト酢酸エチル 0.1 モルで安定化し、硝酸を 0.01 モル / L の濃度で溶解した水 0.2 モルを加え、攪拌して酸化チタンゾルとした。

【0082】

無アルカリのアルミニウムホウケイ酸塩ガラス組成を有し、厚み 2.0 mm で 25 mm × 25 mm のガラス基板を、上記酸化チタンゾルの浴中に浸漬し 1.11 mm / 秒の引き上げ速度で引き上げることによりガラス基板の両表面に酸化チタンゾルの膜をディップコーティングし、ついで 500 で 30 分間加熱した。ガラス基板の両表面に約 20 nm の膜厚を有するアナターゼ型酸化チタン膜が形成された。

【0083】

(FAS のゾルの調製と成膜)

イソプロパノール 2.0 モルで希釈したヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン (

10

20

30

40

50

F A S) 0 . 0 1 モルに、硝酸を 0 . 0 6 重量 % 溶解した水 0 . 0 2 モルを加え攪拌して F A S ゾルを得た。

【 0 0 8 4 】

上記酸化チタン膜被覆ガラス基板とフラスコに入れた上記 F A S ゾルを密閉された電気炉中に置き、 2 4 0 で 3 0 分間加熱して、基板の両表面上に酸化チタン膜上に数 n m の膜厚の F A S 膜を蒸着被覆した。

【 0 0 8 5 】

(光照射による F A S の分解)

直径が 1 5 0 μm の円形開口部 (光透過部分) が間隔 (円中心の間) 1 7 5 μm で碁盤目状に約 2 0 0 0 0 個配置したフォトマスクを上記酸化チタン膜および F A S 膜を被覆したガラス基板の上に載せ、超高压水銀灯 (「 U I S - 2 5 1 0 2 」 ウシオ電機製 2 5 0 W 、光波長 2 5 0 n m ~ 4 5 0 n m) から 2 2 0 ~ 3 1 0 n m の範囲の波長の光で 2 3 . 0 m W / c m ² , 3 1 0 ~ 3 9 0 n m の範囲の波長の光で 7 3 . 0 m W / c m ² の照度で 5 分間光照射し、それによりパターニング F A S 付き基板 (パターン形成体) が得られた。この F A S 膜の露光部においては、 F A S のフルオロアルキル鎖は光触媒作用により分解されて蒸発し、 F A S はヒドロキシシロキサンまたはヒドロキシポリシロキサンに変化した。 F A S 膜の非露光部および露光部の接触角を接触角計 (C A - D T 、協和界面科学 (株) 製) を用いて、水および後述のフェニルシリセスキオキサンゾルによる接触角として測定したところ非露光部では 1 0 8 度 (水) および 5 7 度 (フェニルシリセスキオキサンゾル) であり、露光部では 5 度 (水) および 3 0 度 (フェニルシリセスキオキサンゾル) であった。

【 0 0 8 6 】

(フェニルシリセスキオキサンゾルの調製と成膜およびレンズアレイの形成)

フェニルトリエトキシシラン 1 モルをエタノール 1 . 5 モルで希釈し、 1 . 4 4 重量 % で塩酸を溶解した水 4 モルを加え約 2 時間攪拌することによりフェニルトリエトキシシランを加水分解してフェニルシリセスキオキサン (P h S i O ₃ / ₂) ゾルを得た。

【 0 0 8 7 】

上記パターニング F A S 付き基板を、上記フェニルシリセスキオキサンゾルの浴中に浸漬し、 3 . 0 3 m m / 秒の引き上げ速度で引き上げることにより、ガラス基板の両表面のパターニング F A S 膜表面にフェニルシリセスキオキサンゾルの膜を基板の両表面にディップコーティングした。ウェット膜厚は数十 μm であった。これを室温で約 1 5 時間乾燥してゲル膜とした。このゲル膜はパターニング F A S 膜表面にほぼ均一な厚みで広がり、その膜厚みは約 2 μm であり、溶媒の蒸発によりこのゾルは流動性を失ってゲル化して固体状になっていた。

【 0 0 8 8 】

次にこのゲル化膜を 2 0 0 に保ったところ約 1 0 分経過の時点でゲルに流動性が生じて液状となり、 F A S 膜非露光部の上にあったゲルは移動して F A S 膜露光部 (直径 1 5 0 μm の円形) の上に集合して凸部を形成した。この加熱をさらに 2 0 分続けたところ、 F A S 膜露光部上の凸部は完全にゲル化して硬化した直径 1 2 0 μm の半球状のレンズを形成し、基板の表面に約 2 0 0 0 0 個のレンズが固着したマイクロレンズアレイが得られた。

【 0 0 8 9 】

形成されたレンズアレイの表面を光学顕微鏡を用いて観察した結果を図 2 に示す。図 2 (a) は上面の観察結果であり、 (b) は背面の観察結果である。

【 0 0 9 0 】

またレンズの頂上で切断した断面プロファイルを図 3 に示す。レンズの頂点とボトムの間の厚みは約 7 μm であった。

【 0 0 9 1 】

前記形成したレンズの厚みのばらつきを 5 点評価したところ、両面のレンズに対して、 7 \pm 0 . 5 μm であり誤差は約 \pm 7 . 1 % であった。両面のレンズとしての焦点距離を測定

10

20

30

40

50

したところ $213 \pm 25 \mu\text{m}$ であり誤差は $\pm 5.9\%$ であった。さらにこの材料の波長 400 から 2500 nm の光の透過性を評価したところ通信帯の波長域で問題となるような吸収はないことを確認した。また基板との密着性も良好であり、基板周辺部の切断や洗浄時にも基板からのレンズの剥離はなかった。

【0092】

上記のマイクロレンズアレイについて、300 度で 2 時間保持する耐熱試験を行った後、室温に戻して、亀裂（クラック）の発生の有無を観察して耐熱性を評価した。その結果、レンズおよび基板に亀裂や剥離は生じず、すべてのレンズの焦点距離は耐熱試験前と変わらなかった。

【0093】

【実施例 2】

（ベンジルシルセスキオキサンゾルの調製と成膜およびレンズアレイの成形）

ベンジルトリエトキシシラン 1 モルをエタノール 1.5 モルで希釈し、1.44 重量 % で塩酸を溶解した水 4 モルを加え約 2 時間攪拌することによりベンジルトリエトキシシランを加水分解してベンジルシルセスキオキサン ($\text{BzSiO}_3/\text{H}_2$) ゾルを得た。

【0094】

実施例 1 と同様に FAS のパターニングを形成させた無アルカリガラス基板上に、上記ベンジルシルセスキオキサンゾルを用いて引き上げ速度 3.03 mm/s でディップコーティングにより成膜し、その後に室温で約 15 時間乾燥した。次にゲル膜を 200 度で 30 分間加熱したところ、実施例 1 と同様にゲル膜が軟化して FAS 膜露光部（直径 $150 \mu\text{m}$ の円形）の上に集合して凸部を形成した後に、完全にゲル化して硬化した直径 $120 \mu\text{m}$ の半球状のレンズを形成し、基板の表面に約 20000 個のレンズが固着したマイクロレンズアレイが得られた。レンズの頂点とボトムの間の厚みは約 $7 \mu\text{m}$ であった。

【0095】

前記形成したレンズの厚みのばらつきを 5 点評価したところ $7 \pm 0.3 \mu\text{m}$ であり誤差は約 $\pm 4.3\%$ であった。焦点距離を測定したところ $213 \pm 25 \mu\text{m}$ であり誤差は $\pm 5.9\%$ であった。さらにこの材料の波長 400 から 2500 nm の光の透過性を評価したところ通信帯の波長域で問題となるような吸収はないことを確認した。また基板との密着性もよく切断や洗浄時にも基板からのレンズの剥離はなかった。また耐熱性試験後の評価結果についても、レンズおよび基板に亀裂や剥離は生じず、すべてのレンズの焦点距離は耐熱試験前と変わらなかった。

【0096】

【実施例 3】

実施例 2 に使用したベンジルシルセスキオキサンゾルをエタノールで 2 倍に希釈した液をレンズ形成材料として用いて、実施例 1 と同様に FAS のパターニングを形成させた無アルカリガラス基板上に引き上げ速度 3.03 mm/s でディップコーティングにより基板の両表面に成膜したところ FAS 膜露光部（直径 $150 \mu\text{m}$ の円形）の上に集合して凸部を形成した。その後に室温で 15 時間乾燥し、さらに 200 度で 30 分間加熱して完全に硬化させた。その結果直径 $120 \mu\text{m}$ の半球状のレンズを形成し、基板の表面に約 20000 個のレンズが固着したマイクロレンズアレイが得られた。レンズの頂点とボトムの間の厚みは約 $3.3 \mu\text{m}$ であった。

【0097】

前記形成したレンズの厚みのばらつきを 5 点評価したところ $3.3 \pm 0.2 \mu\text{m}$ であり誤差は $\pm 6.1\%$ であった。焦点距離を測定したところ $450 \pm 65 \mu\text{m}$ であり誤差は $\pm 7.3\%$ であった。さらにこの材料の波長 400 nm から 2500 nm の光の透過性を評価したところ通信帯の波長域で問題となるような吸収はないことを確認した。また基板との密着性もよく切断や洗浄時にも基板からのレンズの剥離はなかった。また耐久性試験後の評価結果についても、レンズおよび基板に亀裂や剥離は生じず、すべてレンズの焦点距離は耐熱試験前と変わらなかった。

【0098】

10

20

30

40

50

[実施例4]

エタノール 81.2 g にテトラエトキシシラン 9.5 g とヘプタデカフルオロデシルトリメトキシシラン 0.26 g を添加し、20分間攪拌し、次いでこれに水 4.04 g と 0.1 N 塩酸 5.0 g を加えて 2 時間攪拌した。ついでこの溶液を密封容器に入れて 25 で 10 日間静置して溶液を得た。この溶液をエタノールで 5 倍に希釈して撥水処理液を得た。

【0099】

上記撥水処理液 10 g、酸化チタン微粒子 (TiO₂ 微粒子、平均粒径 7 nm、石原産業製光触媒酸化チタン微粒子「STS-01」) 0.09 g を取って混合し、コーティング液を調製した。このコーティング液をガラス基板上にフローコート法にて塗布し、その後温度 21 の乾燥室で乾燥させた後、さらに大気中で 120 で 20 分間乾燥させた。さらに実施例 1 と同じように直径 150 μm の円形開口部が間隔 175 μm で碁盤目状に約 20000 個配置したフォトマスクを上記酸化チタンおよび FAS 含有膜を被覆したガラス基板の上に載せ、実施例 1 で用いたのと同じ超高压水銀灯を用いて実施例 1 と同じ照度で 5 分間光照射し光照射部の FAS のフルオロアルキル鎖を光触媒作用により分解させた。露光部の接触角を水および後述のベンジルシリセスキオキサンゾルに対して測定したところ非露光部では 105 度 (水)、および 60 度 (ベンジルシリセスキオキサンゾル)、露光部では 4 度 (水) および 32 度 (ベンジルシリセスキオキサンゾル) であった。

【0100】

実施例 2 で調製したベンジルシリセスキオキサンゾルを用いて実施例 1 と同様に引き上げ速度 3.03 mm / 秒でディップコーティングにより基板の両表面に成膜し、これを室温で約 15 時間乾燥してゲル膜とした。このゲル膜はパターニング FAS 膜表面にほぼ均一な厚みで広がっており、溶媒の蒸発によりこのゾルは流動性を失ってゲル化して固体状になっていた。次にこのゲル化膜を 200 に保ったところ約 10 分経過の時点でゲルに流動性が生じて液状となり、FAS 膜非露光部の上にあったゲルは移動して FAS 膜露光部 (直径 150 μm の円形) の上に集合して凸部を形成した。この加熱をさらに 20 分続けたところ、FAS 膜露光部上の凸部は完全にゲル化して硬化した直径 120 μm の半球状のレンズを形成し、基板の表面に約 20000 個のレンズが固着したマイクロレンズアレイが得られた。レンズの頂点とボトムの間の厚みは約 7 μm であった。

【0101】

前記形成したレンズの厚みのばらつきを 5 点評価したところ $7 \pm 0.3 \mu m$ であり誤差は $\pm 4.3\%$ であった。両面レンズの焦点距離を測定したところ $215 \pm 21 \mu m$ であり誤差は $\pm 4.9\%$ であった。さらにこの材料の波長 400 nm から 2500 nm の光の透過性を評価したところ通信帯の波長域で問題となるような吸収はないことを確認した。また基板との密着性もよく切断や洗浄時にも基板からのレンズの剥離はなかった。上記のマイクロレンズについて、300 で 2 時間保持する耐熱試験を行った後、室温に戻して、亀裂 (クラック) の発生の有無を観察して耐熱性を評価した。その結果、レンズおよび基板に亀裂や剥離は生じず、すべてのレンズの焦点距離は耐熱試験前と変わらなかった。

【0102】

このように本実施例においては光触媒活性層の上に FAS のような撥水性を示す材料を塗布した後、光照射することで光照射部と未照射部のパターンを形成し、その光照射部、未照射部および加水分解、縮重合可能な金属化合物を含有するレンズ形成材料の各表面エネルギーの差を利用してレンズを形成するものである。このとき特定のレンズ形成材料を用いた場合には、均一膜厚で成膜し乾燥および加熱することにより一旦固体状であったレンズ形成材料が液滴状態になり表面エネルギーが増加することによりレンズが形成される。

【0103】

[実施例 5]
(チタンを含有するフェニルシリセスキオキサンゾルの調製と成膜およびレンズアレイの形成)

フェニルトリエトキシシラン 0.95 モルをエタノール 1 モルで希釈し、1.44 重量 %

10

20

30

40

50

で塩化水素を溶解した水4モルを加え、約30分間攪拌した。これに0.05モルのチタンのアセト酢酸エチル錯体を加え、さらに約30分攪拌し、チタンを含有するフェニルシリセスキオキサンゾルを得た。

【0104】

実施例1と同様の方法で、パターニングFAS付き基板の両表面上に上記チタンを含有するフェニルシリセスキオキサンゾルをコーティング、乾燥し、200処理により半球状のレンズを形成した。この時できたレンズ部の屈折率は1.55であった。なお実施例1で作製したレンズの屈折率は1.53であり、屈折率の制御が可能であることが示された。

【0105】

【実施例6】

(チタン等を含有するフェニルシリセスキオキサンゾルの調製と成膜およびレンズアレイの形成)

フェニルトリエトキシシラン0.45モル、ジフェニルジエトキシシラン0.45モルをエタノール1モルで希釈し、1.44重量%で塩化水素を溶解した水4モルを加え、約30分間攪拌した。これに0.10モルのチタンのアセト酢酸エチル錯体を加え、さらに約30分攪拌し、チタン等を含有するフェニルシリセスキオキサンゾルを得た。

【0106】

実施例1と同様の方法で、パターニングFAS付き基板上に上記チタン等を含有するフェニルシリセスキオキサンゾルをコーティング、乾燥し、200処理により半球状のレンズを形成した。この時できたレンズ部の屈折率は1.58であった。なお実施例1で作製したレンズの屈折率は1.53であり、屈折率の制御が可能であることが示された。

【0107】

【実施例7】

(メチルシリセスキオキサンを含有するフェニルシリセスキオキサンゾルの調製と成膜およびレンズアレイの形成)

フェニルトリエトキシシラン0.60モル、メチルトリエトキシシラン0.40モルをエタノール1.5モルで希釈し、1.44重量%で塩化水素を溶解した水4モルを加え、約30分攪拌し、メチルシリセスキオキサンを含有するフェニルシリセスキオキサンゾルを得た。

【0108】

実施例1と同様の方法で、パターニングFAS付き基板上に上記メチルシリセスキオキサンを含有するフェニルシリセスキオキサンゾルをコーティング、乾燥し、200処理により半球状のレンズを形成した。この時できたレンズ部の屈折率は1.50であった。実施例1で作製したレンズの屈折率は1.53であり、屈折率の制御が可能であることが示された。

【0109】

【比較例1】

実施例1において、基板の片面にマスキングをして、片面にのみパターン形成体を作製し、基板の片面にのみレンズを形成した以外は、同様にして実施した。前記形成したレンズの厚みのばらつきを5点評価したところ、両面のレンズに対して、 $7 \pm 0.5 \mu\text{m}$ であり誤差は約 $\pm 7.1\%$ であった。レンズとしての焦点距離を測定したところ $450 \pm 25 \mu\text{m}$ であり誤差は $\pm 5.9\%$ であり、実施例1よりも焦点距離が長かった。

【0110】

【発明の効果】

以上に説明したように本発明によれば、基板両面に光学的にアライメントされた両凸レンズからなるマイクロレンズアレイを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプロセスの概略を説明する図である。

【図2】本発明によって得られた両凸レンズの表面観察結果である。

10

20

30

40

50

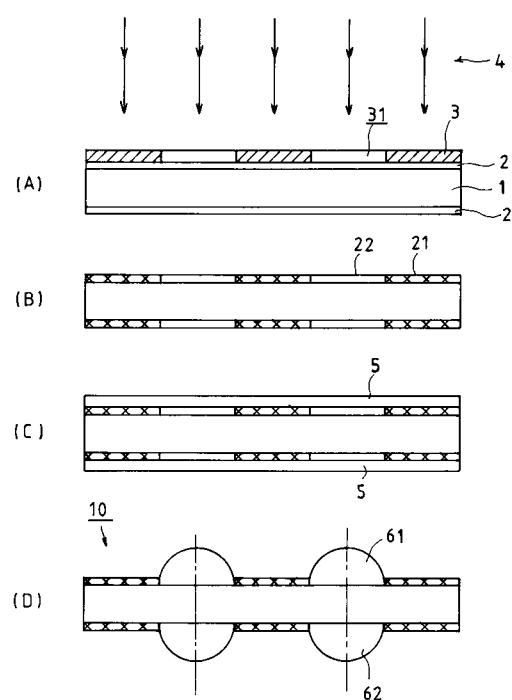
【図3】本発明によって得られた両凸レンズの断面プロファイルである。

【符号の説明】

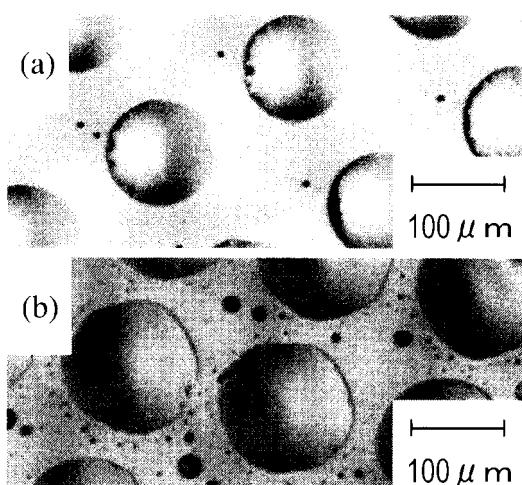
- 10 : 両凸レンズ
- 1 : ガラス基板
- 2 : (酸化チタン膜 + F A S 膜)
- 21 : 撥水部分
- 22 : 親水部分
- 3 : フォトマスク
- 31 : 開口部
- 4 : 紫外光線
- 5 : ゲル化膜
- 61, 62 : 凸部

10

【図1】



【図2】



【図3】

