

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2008 年 10 月 2 日 (02.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2008/117656 A1(51) 国際特許分類:
G02B 1/04 (2006.01) G11B 7/135 (2006.01)

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

(21) 国際出願番号: PCT/JP2008/054373

(22) 国際出願日: 2008 年 3 月 11 日 (11.03.2008)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2007-084002 2007 年 3 月 28 日 (28.03.2007) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (KONICA MINOLTA OPTO, INC.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町 2 9 7 0 番地 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 菊地 雅子 (KIKUCHI, Masako) [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). 伊藤 博人 (ITO, Hiroto) [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

(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, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: ORGANIC/INORGANIC COMPOSITE MATERIAL FOR OPTICAL APPLICATIONS AND OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 光学用有機無機複合材料及び光学素子

(57) Abstract: Disclosed is an organic/inorganic composite material for optical applications which uses a resin that enables to produce an optical element at lower cost compared to a glass material, is sufficiently improved in temperature dependency of an optical property (refractive index) and has excellent permeability of a light having a shorter wavelength around 405 nm. Also disclosed is an optical element using the organic/inorganic composite material. In the organic/inorganic composite material, an inorganic microparticle comprising a composite oxide produced by complexing two or more types of metal oxides is dispersed in a resin in the form of a primary particle or an aggregation of several primary particles. The standard deviation σ of the refractive index of the inorganic microparticle dispersed is 0.03 or less. The average primary particle size of the inorganic microparticle ranges from 1 to 50 nm inclusive.(57) 要約: 本発明は、ガラス材料と比較して安価に光学素子を作製できる樹脂を用いながら、光学特性 (屈折率) の温度依存性も十分に改善されるとともに、波長 405 nm 付近の短波長の光に対しても光透過性に優れる光学用有機無機複合材料及びそれを用いた光学素子を提供する。この光学用有機無機複合材料は、2 種類以上の金属酸化物が複合化した複合酸化物からなる無機微粒子が、樹脂中に一次粒子の状態、または一次粒子が複数個凝集した状態で分散されており、これら分散粒子の屈折率のばらつき標準偏差 σ が 0.03 以下であり、かつ該無機微粒子の平均一次粒子径が、1 nm 以上、50 nm 以下であることを特徴とする。

WO 2008/117656 A1

明 細 書

光学用有機無機複合材料及び光学素子

技術分野

- [0001] 本発明は、レンズ、フィルター、グレーティング、光ファイバー、平板光導波路などとして好適に用いられ、温度による屈折率の変化率が小さく、かつ透明性に優れた有機無機複合材料及びそれを用いた光学素子に関するものである。

背景技術

- [0002] MO、CD、DVDといった光情報記録媒体(以下、単に媒体ともいう)に対して、情報の読み取りや記録を行うプレーヤー、レコーダー、ドライブといった情報機器には、光ピックアップ装置が備えられている。光ピックアップ装置は、光源から発した所定波長の光を媒体に照射し、反射した光を受光素子で受光する光学素子ユニットを備えており、光学素子ユニットはこれらの光を媒体の反射層や受光素子で集光させるためのレンズ等の光学素子を有している。
- [0003] 光ピックアップ装置の光学素子は、射出成形等の手段により安価に作製できる等の点で、プラスチックを材料として適用することが好ましい。
- [0004] 光学素子に適用可能なプラスチックとしては、例えば、環状オレフィンと α -オレフィンの共重合体(例えば、特許文献1参照。)等が知られている。
- [0005] プラスチックを構成材料として用いた光学素子ユニットにおいては、ガラスレンズのような光学的安定性を有する物質であることが求められている。例えば、環状オレフィンのような光学用プラスチック物質は、従来レンズ用プラスチックとして用いられてきたポリメチルメタクリレートに比べて吸水率が極めて低く、吸水による屈折率の変化が大幅に改善されている。しかしながら、光学特性(特に、屈折率)の温度依存性については未だ解決されておらず、屈折率の温度依存性は無機ガラスより一桁以上大きいのが現状である。
- [0006] 上記のような光学用プラスチック物質の短所を改善する方法の1つとして、微細粒子充填材を使用する方法が提案されている。例えば、特許文献2には、屈折率の温度依存性 $|dn/dT|$ を減少する方法として、 $dn/dT < 0$ であるポリマー状ホスト物

質中に、 $dn/dT > 0$ である微細粒子が分散された光学製品が提案されている。

[0007] しかしながら、上述した微細粒子を分散させた光学用プラスチック物質の場合、 $|dn/dT|$ を減少するために多量の無機微粒子を混合する必要があり、この場合、無機微粒子が光を散乱することによる光線透過率の低下が生じる。この問題を解決する技術として、特許文献3には、透明でかつ低線膨張係数を有する有機無機複合材料を提供する技術として、少なくとも1種のSi以外の金属元素とSiとからなる複合金属酸化物ナノ微粒子を含む有機無機複合材料が提案されている。

[0008] また、特許文献4には、透明でかつ高屈折率である樹脂組成物を提供する技術として、粒子の表面から中央部に向かって屈折率が連続的又は段階的に増加している透明な微粒子を含有する高屈折率樹脂組成物が提案されている。

特許文献1:特開2002-105131号公報 (第4頁)

特許文献2:特開2002-207101号公報 (特許請求の範囲)

特許文献3:特開2005-146042号公報 (特許請求の範囲)

特許文献4:特開2006-213410号公報 (特許請求の範囲)

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0009] ところで、近年光ピックアップ装置において、光ディスクに記録された情報の再生や、光ディスクへの情報の記録のための光源として使用されるレーザ光源の短波長化が進み、例えば、青紫色半導体レーザや、第2高調波発生を利用して赤外半導体レーザの波長変換を行う青紫色SHGレーザ等の波長405nmのレーザ光源が実用化されつつある。

[0010] これら青紫色レーザ光源を使用すると、DVDと同じ開口数(NA)の対物レンズを使用する場合は、直径12cmの光ディスクに対して、15~20GBの情報の記録が可能となり、対物レンズのNAを0.85まで高めた場合には、直径12cmの光ディスクに対して、23~27GBの情報の記録が可能となる。

[0011] このような青紫色レーザ光源を用いた光ピックアップ装置の光学素子に対し、上記各特許文献に記載されているような無機微粒子が分散された樹脂材料を適用しようとした場合、CDやDVDの場合に比べて、無機微粒子による光散乱の影響が無視で

きなくなるという問題がある。この問題は、無機微粒子の粒子径を制御するとともに、無機微粒子と樹脂の屈折率差を十分に小さくすることにより解決され、そのためには樹脂に近い屈折率を有する複合酸化物微粒子を用い、その複合酸化物微粒子の屈折率の粒子間でのばらつきが小さい時にのみ、解決されることがわかってきた。上記特許文献3及び4において、複合酸化物微粒子を用いた透明な有機無機複合材料が提案されているが、これらに記載された方法で調製された無機微粒子では、粒子間での屈折率ばらつきが十分制御されておらず、青紫色レーザ光の光散乱による光透過率の低下は解決されない。

- [0012] 本発明は、上記課題に鑑みなされたものであり、その目的は、ガラス材料と比較して安価に光学素子を作製できる樹脂を用いながら、光学特性(屈折率)の温度依存性も十分に改善されるとともに、波長405nm付近の短波長の光に対しても光透過性に優れる光学用有機無機複合材料及びそれを用いた光学素子を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0013] 本発明の上記目的は、以下の構成により達成される。
- [0014] 1. 2種類以上の金属酸化物が複合化した複合酸化物からなる無機微粒子が、樹脂中に一次粒子の状態、または一次粒子が複数個凝集した状態で分散されており、これら分散粒子の屈折率のばらつき標準偏差 σ が0.03以下であり、かつ該無機微粒子の平均一次粒子径が、1nm以上、50nm以下であることを特徴とする光学用有機無機複合材料。
- [0015] 2. 前記無機微粒子が、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であることを特徴とする前記1に記載の光学用有機無機複合材料。
- [0016] 3. 前記無機微粒子が、ケイ素以外の金属酸化物のコアをシリカで被覆したコアシェル構造を有する粒子であり、該コアシェル粒子が、コア粒子を含む分散液中で、該コア粒子の表面にシリカの前駆物質を反応させてシリカ被覆を行うことにより得られることを特徴とする前記1に記載の光学用有機無機複合材料。
- [0017] 4. 前記無機微粒子の平均屈折率を n_p とし、前記無機微粒子を分散する前の前記

樹脂の屈折率を n_m としたとき、該 n_p 及び n_m が、下記式(1)乃至(3)で規定する全ての条件を満たすことを特徴とする前記1乃至3のいずれか1項に記載の光学用有機無機複合材料。

[0018] 式(1)

$$1.5 \leq n_m \leq 1.7$$

式(2)

$$1.5 \leq n_p \leq 1.7$$

式(3)

$$|n_p - n_m| \leq 0.05$$

5. 前記1乃至4のいずれか1項に記載の光学用有機無機複合材料を用いて成形されたことを特徴とする光学素子。

発明の効果

[0019] 本発明により、ガラス材料と比較して安価に光学素子を作製できる熱可塑性樹脂を用いながら、光学特性(屈折率)の温度依存性も十分に改善されるとともに、波長405nm付近の短波長の光に対しても光透過性に優れる光学用有機無機複合材料及びそれを用いた光学素子を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0020] [図1]本発明の光学用有機無機複合材料が、対物レンズとして用いられている光ディスク用のピックアップ装置の一例を示す模式図である。

符号の説明

- [0021]
- 1 光ピックアップ装置
 - 2 半導体レーザ発振器
 - 3 コリメータ
 - 4 ビームスプリッタ
 - 5 $1/4\lambda$ 波長板
 - 6 絞り
 - 7 対物レンズ
 - 8 センサーレンズ群

9 センサー

10 2次元アクチュエータ

D 光ディスク

D1 保護基板

D2 情報記録面

発明を実施するための最良の形態

[0022] 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。

[0023] 本発明者は、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、2種類以上の金属酸化物が複合化した複合酸化物からなる無機微粒子が、樹脂中に一次粒子の状態、または一次粒子が複数個凝集した状態で分散されており、これら分散粒子の屈折率のばらつき標準偏差 σ が0.03以下であり、かつ該無機微粒子の平均一次粒子径が、1nm以上、50nm以下であることを特徴とする光学用有機無機複合材料により、ラス材料と比較して安価に光学素子を作製できる熱可塑性樹脂を用いながら、光学特性(屈折率)の温度依存性も十分に改善されるとともに、波長405nm付近の短波長の光に対しても光透過性に優れる光学用有機無機複合材料を実現できることを見出し、本発明に至った次第である。

[0024] 以下、本発明の光学用有機無機複合材料を構成する樹脂、無機微粒子及び添加剤の種類等と、本発明の光学用有機無機複合材料の製造方法、適用分野について、詳細に説明する。

[0025] 《樹脂》

本発明の光学用有機無機複合材料に適用可能な樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、光硬化性樹脂など、光学材料として一般的に用いられる透明樹脂を挙げることができ、特に限定されることなく適用することができる。その中で、樹脂の屈折率を n_m とした時、下記式(1)で規定する条件を満たす樹脂は、本発明の光学用有機無機複合材料が光ピックアップ装置用の光学素子として使用される場合に温度特性に優れる等の理由から、好ましく用いられる。

[0026] 具体的には、光学素子の温度特性として、例えば、光ピックアップ装置の使用温度が30℃上昇した際に生じる球面収差変化(以下、「 ΔSA 」という。)が挙げられるが、

屈折率が1.5以上の樹脂を用いることで、光学素子の ΔSA を小さくすることができる。更に、光学素子が対物レンズである場合、光学素子の屈折率が1.7を超えると、そのレンズの光ディスク側の形状がメニスカスになり、レンズ周辺部と光ディスクとが衝突する危険性があることから、本発明の光学用有機無機複合材料に用いられる樹脂としては、下記式(1)で規定する条件を満たすことが好ましい。

[0027] 式(1)

$$1.5 \leq n_m \leq 1.7$$

ここで、樹脂の屈折率 n_m は、波長588nmの光源を用いて、温度23°Cで測定したときの屈折率を意味する。樹脂の屈折率 n_m は、公知の屈折計を用いて測定することができ、例えば、アッペ屈折計(アタゴ社製DR-M2)、自動屈折計(カルニユー光学工業株式会社製KPR-200)等を用いて測定することができる。

[0028] 以下に、本発明の光学用有機無機複合材料に適用可能な熱可塑性樹脂及び硬化性樹脂について、説明する。

[0029] [熱可塑性樹脂]

本発明において用いられる熱可塑性樹脂としては、光学素子としての加工性の観点から、アクリル樹脂、環状オレフィン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリアミド樹脂又はポリイミド樹脂であることが好ましく、その中でも、環状オレフィンであることが特に好ましい。環状オレフィンの具体例として、例えば、特開2003-73559号公報に記載の化合物を挙げることができ、その好ましい化合物を、以下に示す。

[0030] [表1]

化学式	構造	屈折率n	アッペ数ν
(1)		1.49	58
(2)		1.54	56
(3)		1.53	57
(4)		1.51	58
(5)		1.52	57
(6)		1.54	55
(7)		1.53	57
(8)		1.55	57
(9)		1.54	57
(10)		1.55	58
(11)		1.55	53
(12)		1.54	55
(13)		1.54	56
(14)		1.58	43

[0031] なお、上述した熱可塑性樹脂は、光学材料としての寸法安定性の観点から、吸湿率が0.2%以下であることが望ましいため、ポリオレフィン樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレン)、フッ素樹脂(ポリテトラフルオロエチレン、テフロン(登録商標)AF:デュポン社製)、環状オレフィン樹脂(日本ゼオン製:ZEONEX、三井化学製:APEL、JSR製:アートン、チコナ製:TOPAS)、インデン/スチレン系樹脂、ポリカーボネート樹

脂等が好適に用いられる。

[0032] 〔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何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の硬化性樹脂とを混合させた後、上記操作を施して硬化させることによって、透明な樹脂組成物を形成するものであれば、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、シリコーン樹脂等が好ましく用いられる。その一例として、以下にエポキシ樹脂とその構成組成物について説明するが、これらに限定されるものではない。

[0033] 〈水素化エポキシ樹脂〉

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

[0034] また、脂環式オレフィンをエポキシ化して得られる脂環式エポキシ樹脂を水素化エポキシ樹脂中に5～50質量%添加し併用することができる。特に好ましい脂環式エポキシ樹脂は、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3' , 4' -エポキシシクロヘキサンカルボキシレートであり、この脂環式エポキシ樹脂を配合すると、エポキシ樹脂組成物の配合粘度を低下でき作業性を向上させることができる。

[0035] 〈酸無水物硬化剤〉

本発明に適用可能なエポキシ樹脂組成物中における酸無水物硬化剤は、分子中に炭素－炭素の二重結合を持たない酸無水物硬化剤が好ましい。具体的には、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルヘキサヒドロフタル酸、水添無水ナジック酸、水添無水メチルナジック酸、水添無水トリアルキルヘキサヒドロフタル酸、無水2, 4－ジエチルグルタル酸等が挙げられる。これらの中で、無水ヘキサヒドロフタル酸又は／及び無水メチルヘキサヒドロフタル酸が耐熱性に優れ、無色の硬化物が得られる点で特に好ましい。

[0036] 酸無水物硬化剤の添加割合は、エポキシ樹脂のエポキシ当量により異なるが、好ましくはエポキシ樹脂100質量部に対し、40～200質量部の範囲内で配合される。

[0037] 〈硬化促進剤〉

本発明に適用可能なエポキシ樹脂組成物に、エポキシ樹脂と酸無水物の硬化反応を促進する目的で硬化促進剤を添加することができる。硬化促進剤の例としては、3級アミン類及びその塩類、イミダゾール類及びその塩類、有機ホスフィン化合物類、オクチル酸亜鉛、オクチル酸スズ等の有機酸金属塩類が挙げられ、特に好ましい硬化促進剤は、有機ホスフィン化合物類である。添加する硬化促進剤の配合割合は、水素化酸無水物硬化剤100質量部に対し、0.01～10質量部の範囲内である。この範囲を外れると、エポキシ樹脂硬化物の耐熱性及び耐湿性のバランスが悪くなるため好ましくない。

[0038] 《無機微粒子》

上記樹脂中に分散される無機微粒子は、2種類以上の金属酸化物が複合化した複合酸化物からなる無機微粒子であり、分散粒子の屈折率のばらつきを標準偏差 σ であらわす時、標準偏差 σ が0.03以下であれば特に限定なく用いることができる。

[0039] 分散粒子の屈折率のばらつき(標準偏差 σ)は、以下の方法で求めるものとする。

[0040] すなわち、本発明で用いられる樹脂中に無機微粒子を低濃度で分散して、透過型電子顕微鏡で各分散粒子が重ならず観察できるような有機無機複合材料を作製し、その試料に対して、STEM観察－EDXマッピングを行い、各分散粒子の複合化したそれぞれの酸化物由来の元素(ケイ素、Al、Ti等の金属元素)の比率を算出する。その比率から、各分散粒子の屈折率を計算した値をとるとき、標準偏差 σ は、

下記式(4)で定義される分散 σ^2 の平方根として与えられる。

[0041] [数1]

式(4)

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2$$

[0042] 上記式(4)で、Nは評価した分散粒子の数で200個以上が好ましい。

[0043] [数2]

また、 $\bar{X}$ は X_i の平均値で、下記式(5)で与えられる。

式(5)

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i$$

[0044] 上記標準偏差 σ の値が小さいほど、透明性の高い有機無機複合材料が作製でき、標準偏差 σ が0.02以下であればより好ましく、0.01以下であればさらに好ましい。

[0045] STEM観察-EDXマッピングで評価した、複合化した酸化物由来の元素の比率から、各分散粒子の屈折率を計算する方法は、以下の通りである。

[0046] 例えば、2種類の酸化物による複合酸化物微粒子の場合、各分散粒子における酸化物由来の元素の比率を求めて酸化物のモル比を計算する。このモル比を $M_1 : M_2$ ($M_1 + M_2 = 1$)とし、酸化物j(j=1、2)の分子容を V_j 、分子屈折 R_j とする時、この分散粒子の屈折率XはLorentz-Lorenzの式から、下記式(6)より求めることができる。

[0047] [数3]

式(6)

$$\frac{X^2-1}{X^2+2} = \frac{\sum_{j=1}^2 M_j \cdot R_j}{\sum_{j=1}^2 M_j \cdot V_j}$$

[0048] ここで、分子容 V_j =(酸化物 j の分子量)/(酸化物 j の比重)で与えられ、分子屈折 R_j は、酸化物 j の屈折率 n_j から、同じくLorentz-Lorenzの式(下記式(7))を使って求めることができる。

[0049] [数4]

式(7)

$$R_j = \frac{n_j^2-1}{n_j^2+2} \cdot V_j$$

[0050] 本発明に係る無機微粒子の平均一次粒子径は、有機無機複合材料の透明性の観点から1nm以上、50nm以下であることを特徴とする。無機微粒子の平均一次粒子径とは、無機微粒子の単体(凝集体を構成する単体を含む)を同体積の球に換算したときの直径の平均値を示し、この値は、無機微粒子が樹脂中に分散された有機無機複合材料の切片の透過型電子顕微鏡写真から評価することができる。平均一次粒子径が1nm以上であれば、樹脂に対する無機微粒子の分散が容易となり所望の性能を得ることができ、他方、平均一次粒子径が50nm以下であれば、得られる有機無機複合材料として良好な透明性を得ることができる。更に、平均一次粒子径としては、1nm以上、30nm以下であることが好ましく、特に、1nm以上、15nm以下であることが好ましい。

[0051] 本発明に係る無機微粒子は、2種類以上の金属酸化物が複合化した複合酸化物からなり、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好ましく用いられる。

[0052] 本発明に係る複合酸化物粒子において、ケイ素以外に金属酸化物を構成する金

属としては、例えば、Li、Na、Mg、Al、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適宜選ぶことができる。これらの中でも、複合酸化物粒子としては、シリカとAl、Ti、Nb、Zr、Y、W、La、Gd、Taなどの金属酸化物が複合された酸化物がより好ましい。

[0053] 本発明に係る複合酸化物粒子の組成分布は、特に限定されず、シリカと他の金属酸化物が、略均一に分散していてもよいし、コアシェルを形成していてもよい。しかしながら、複合化が容易である、表面処理が容易である等の理由から、ケイ素以外の金属酸化物のコアをシリカで被覆したコアシェル構造をなす粒子を用いることが好ましく、コアとなる粒子の分散液中で、コア粒子表面にシリカの前駆物質を反応させてシリカ被覆を行うことでコアシェル粒子を得る方法が好ましく用いられる。

[0054] コアとなる粒子の分散液は、コアとなる粒子が一次粒子に近い粒子径で分散した分散液を用いることが好ましい。このような分散液としては、市販されている無機微粒子分散液を使うことが可能であり、市販されている無機微粒子の粉体を分散媒中で分散して調製することも可能である。この際、分散には各種分散機が使用可能であるが、特にビーズミルが好ましく、使用するビーズは直径0.1mm以下のものが好ましく用いられる。分散媒としては、エタノール、水、又はその混合溶液などが好ましく用いられ、pH調整剤として、アンモニア等を適宜加えることが好ましい。

[0055] コアとなる粒子の一次粒子径の平均値は、有機無機複合材料の透明性の観点から30nm以下であることが好ましく、20nm以下であることがより好ましく、10nm以下であることがさらに好ましい。

[0056] シリカ被覆を行うためのシリカ前駆物質としては、例えば、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、ポリシラザン、テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラメトキシタングステン、テトラエトキシタングステン等が適用可能である。これらの無機酸化物前駆体の中で、コアとなる無機粒子表面に無機酸化物を形成した際、無機粒子同士の凝集体が生成され難い、緻密な層を無機粒子の表面上に形成できる、シランカップリング剤の効果が高いといった理由から、テトラエトキシシランまたはテトラメトキシシランが特に好ましく用いられる。

[0057] コアとなる粒子の分散液を、無機微粒子の粉体を分散媒中で分散することにより調製する場合、分散時に上記シリカ前駆物質を適量添加しながら分散を行うことにより、より安定な分散液を調製することが可能である。このようにして調製された分散液を攪拌しながら、上記シリカ前駆物質を滴下して、コア粒子表面にシリカ層を形成する。この際、各分散粒子に均一にシリカ層が形成され、シリカ層形成中にも分散粒子同士が凝集したりすることのないよう、シリカ前駆物質をエタノール等で希釈した上で少量ずつ添加するのが好ましく、1～24時間かけて連続的あるいは断続的に添加することが好ましい。分散液の粒子濃度、反応温度、pHも適宜調整することが好ましい。

[0058] 上記のように、一次粒子に近い粒子径で分散したコアとなる粒子の分散液に、均一にシリカ層を形成することで、分散粒子の屈折率のばらつきが小さい光学用有機無機複合材料を作製することが可能となる。

[0059] 複合酸化物粒子において、シリカとシリカ以外の金属酸化物の含有比は、金属酸化物の種類や調製する無機微粒子の屈折率値により任意に決めることができるが、本発明の光学用有機無機複合材料が高い光透過性を有するためには、樹脂との屈折率差が小さいことが好ましい。よって、無機微粒子の平均屈折率を n_p とし、無機微粒子を分散する前の樹脂の屈折率を n_m とすると、前記 n_p 及び n_m が下記式(2)、(3)で規定する条件を満たすことが好ましい。

[0060] 式(2)

$$1.5 \leq n_p \leq 1.7$$

式(3)

$$|n_p - n_m| \leq 0.05$$

無機微粒子の平均屈折率 n_p については、波長588nmの光に対する屈折率が明らかになっている標準屈折液を用いて、液浸法により測定することができる。

[0061] また、本発明の光学用有機無機複合材料が高い光透過性を有するためには、無機微粒子の樹脂中での分散粒径が小さいことが好ましい。

[0062] 分散粒子の粒径分布を求める方法としては、分散粒子が樹脂中に分散された有機無機複合材料の切片を作製してその透過型電子顕微鏡写真から画像解析を行って求める方法や、光散乱を利用する方法、X線小角散乱法によって求める方法などが

挙げられるが、樹脂中における無機微粒子の体積濃度が高い場合、三次元透過型電子顕微鏡(3D-TEM)を用いることで樹脂中での粒径分布を求めることが好ましく、これにより得られた分散粒径の平均値が、30nm以下であることが好ましい。また、この分散粒径の平均値が20nm以下であることがより好ましく、15nm以下であることはさらに好ましい。分散粒径が大きい粒子が透明性を劣化させることから、分散粒子径が30nm以上である粒子の個数が全分散粒子数の5%以下であることがさらに好ましい。

[0063] 3D-TEMを用いて分散粒子の粒径分布を求める方法とは、具体的には、本発明の有機無機複合材料の切片を連続的に傾斜させて連続傾斜TEM画像を取得し、これを画像処理して得られる再構築像から分散粒子の粒径分布を得る方法である。ここでいう分散粒径とは、同体積の球に換算した時の直径(球換算粒子径)を意味し、分散粒径の平均値は数平均値である。

[0064] 本発明に適用する無機微粒子としては、表面処理が施されていることが好ましい。無機微粒子の表面処理の方法としては、例えば、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。

[0065] 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、例えば、シラン系カップリング剤を始め、シリコーンオイル系、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。これらは特に限定されるものではないが、無機微粒子及び樹脂の種類により適宜選択することが可能である。

[0066] 上記シラン系カップリング剤としては、例えば、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。

[0067] 上記シリコーンオイル系カップリング剤としては、例えば、ジメチルシリコーンオイル

、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルハイドロジェンシリコーンオイル等のストレートシリコーンオイルや、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシル変性シリコーンオイル、カルビノール変性シリコーンオイル、メタクリル変性シリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、フェノール変性シリコーンオイル、片末端反応性変性シリコーンオイル、異種官能基変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、メチルスチリル変性シリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、高級脂肪酸エステル変性シリコーンオイル、親水性特殊変性シリコーンオイル、高級アルコキシ変性シリコーンオイル、高級脂肪酸含有変性シリコーンオイル及びフッ素変性シリコーンオイル等の変性シリコーンオイルを用いることが可能である。

[0068] これらの表面処理剤は、例えば、ヘキサン、トルエン、メタノール、エタノール、アセトン、水等で適宜希釈して用いられてもよい。

[0069] 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。

[0070] 用いる表面修飾剤によって得られる表面修飾済みの無機微粒子は性状が異なることがあり、光学用有機無機複合材料を得るにあたって用いる熱可塑性樹脂との親和性を、表面修飾剤を選ぶことによって図ることも可能である。表面修飾の割合は、特に限定されるものではないが、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。

[0071] 《添加剤》

本発明の光学用有機無機複合材料の製造工程及び成形工程においては、必要に応じて各種添加剤(以下、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、主には、可塑剤、酸化防止剤、耐光安定剤等が挙げられ、それ以外にも、熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、近赤外線吸収剤等の安定剤、滑剤等の樹脂改質剤、軟質重合体、アルコール性化合物等の白濁防止剤、染料や顔料等の着色剤、帯電防止剤、難燃剤、フィラー等が挙げられる。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用いることが可能であり、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。特に、重合体が少なくとも可塑剤又は酸化防止剤が含有されていることが好ましい。

[0072] 〔可塑剤〕

本発明に適用可能な可塑剤としては、特に限定されるものではないが、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が挙げられる。

[0073] リン酸エステル系可塑剤としては、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)シトレート等が挙げられる。

[0074] 〔酸化防止剤〕

本発明に適用可能な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等が挙げられ、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、成形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。

[0075] また、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、樹脂100質量部に対して、0.001～10質量部の範囲であることが好ましく、0.01～1質量部の範囲であることがより好ましい。

[0076] フェノール系酸化防止剤としては、従来公知のものが適用可能であり、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-*t*-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等の特開昭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-*t*-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-*t*-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-*t*-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-*t*-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-*t*-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-*t*-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-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオネート)等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-*t*-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-*t*-ブチル-4-オキシアニリノ)-1,3,5-トリアジン等のトリアジン基含有フェノール系化合物等が挙げられる。

[0077] リン系酸化防止剤としては、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-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、10-(3,5-ジ-*t*-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-オキサイド等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-*t*-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)等のジホスファイト系化合物等が挙げられる。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-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等が特に好ましい。

[0078] 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]ウンデカン等が挙げられる。

[0079] [耐光安定剤]

本発明に適用可能な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等が挙げられるが、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を溶媒として用いた液体クロマトグラフィーによるポリスチレン換算の分子量Mnが1, 000~10, 000であるものが好ましく、2, 000~5, 000であるものがより好ましく、2, 800~3, 800であるものが特に好ましい。Mnが小さすぎると、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い、または、射出成形等の加熱溶融成形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といった問題が生じるからである。

[0080] 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は、レンズから揮発性成分がガスとなって発生する。このため、Mnが大きすぎると、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、HALSのMnを上述した範囲とすることにより、加工安定性、低ガス発生性及び透明性に優れたレンズが得られる。

[0081] 上述したHALSとしては、例えば、N, N', N'', N'''-テトラキス-[4, 6-ビス-{ブチル-(N-メチル-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-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-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-4-ピペリジル)イミノ}], 1, 6-ヘキサンジアミン-N, N'-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-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-s-トリアジン-2, 4-ジイル)(2, 2, 6, 6-テトラメチル-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-4-ピペリジル)イミノ]等のピペリジン環が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-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-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等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。

[0082] 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-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-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-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-1-ピペリジンエタノールとの重合物等のMnが2, 000~5, 000の範囲であるものが好ましい。

[0083] [各添加剤の配合量]

本発明の光学用有機無機複合材料に対する上述した各種添加剤の配合量は、その種類により一概には規定できないが、重合体100質量部に対して、0.01~20質量部の範囲であることが好ましく、0.02~15質量部の範囲であることがより好ましく、0.05~10質量部であることが特に好ましい。これは、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ないため、レンズ等の光学素子として使用する場合、レーザ等の照射によって着色が生じてしまい、HALSの配合量が多すぎると、その一部がガスとなって発生するとともに、樹脂への分散性が低下するため、レンズの透明

性が低下するからである。

[0084] また、有機無機複合材料に加え、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が好ましい。これによって、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からである。

[0085] 《光学用有機無機複合材料の製造方法》

本発明の光学用有機無機複合材料は、上述したように樹脂及び無機微粒子からなるが、その製造方法は、特に限定されるものではない。

[0086] 樹脂として熱可塑性樹脂を用いる場合には、無機微粒子存在下で熱可塑性樹脂を重合させることで複合化する方法、熱可塑性樹脂の存在下で無機微粒子を形成し複合化する方法、無機微粒子を熱可塑性樹脂の溶媒になる液中に分散液とし、その後溶媒を除去することで複合化する方法、無機微粒子と熱可塑性樹脂を別々に用意し、熔融混練、溶媒を含んだ状態での熔融混練などで複合化する方法等、何れの方法によっても製造することができる。各種添加剤はこのような複合化の過程のどの工程で加えても良いが、複合化に支障のない添加タイミングを選択できる。

[0087] これらの中で、無機微粒子と熱可塑性樹脂を別々に用意し、熔融混練で複合化する方法は、簡便で製造コストを抑えることが可能なことから、好ましく用いられる。熔融混練に用いることのできる装置としては、例えば、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ることができる。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できる。

[0088] 本発明の光学用有機無機複合材料の製造方法において、熔融混練を用いる場合、熱可塑性樹脂と無機微粒子を一括で添加し混練してもよいし、段階的に分割添加して混練してもよい。この場合、押出機などの熔融混練装置では、段階的に添加する成分をシリンダーの途中から添加することも可能である。また、予め混練後、熱可塑性樹脂以外の成分で予め添加しなかった成分を添加して更に熔融混練する際も、これらを一括で添加して、混練してもよいし、段階的に分割添加して混練してもよい。分割して添加する方法も、一成分を数回に分けて添加する方法も採用でき、一成分

は一括で添加し、異なる成分を段階的に添加する方法も採用でき、そのいずれをも合わせた方法でも良い。

[0089] 溶融混練による複合化を行う場合、無機微粒子は粉体ないし凝集状態のまま添加することが可能である。あるいは、液中に分散した状態で添加することも可能である。液中に分散した状態で添加する場合は、混練後に脱揮を行うことが好ましい。

[0090] 本発明の光学用有機無機複合材料において、樹脂として硬化性樹脂を用いる場合、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ことによって得ることができる。

[0091] 本発明の光学用有機無機複合材料において、光学用有機無機複合材料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。

[0092] しかし、無機微粒子の含有量が少ない場合、本発明の目的である光学特性の温度依存性を改善する効果が小さくなる可能性があることから、光学用有機無機複合材料中に占める無機微粒子の体積分率 Φ は0.2以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましい。

[0093] 他方、無機微粒子の含有率が高い場合、無機微粒子の樹脂への添加が難しくなったり、光学用有機無機複合材料が硬くなって混練や成形が困難となったり、光学用有機無機複合材料の比重が大きくなったりする等の問題が生じる可能性があることから、光学用有機無機複合材料中に占める無機微粒子の体積分率 Φ は0.6以下であることが好ましく、0.5以下であることがより好ましい。

[0094] なお、光学用有機無機複合材料中に占める無機微粒子の体積分率 Φ は、 $\Phi = (\text{光学用有機無機複合材料中の無機微粒子の総体積}) / (\text{光学用有機無機複合材料の体積})$ によって算出されるものである。

[0095] 光学用有機無機複合材料における樹脂と無機微粒子の混合の程度は、特に限定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、均一に混合していることが望ましい。混合の程度が不十分の場合には、有機無機複合材料中の無機微粒子の粒径分布が、本発明で規定する条件を満たすことが困難になること

が懸念される。熱可塑性樹脂組成物中の無機微粒子の粒径分布は、その作製方法に大きく影響されることから、用いられる熱可塑性樹脂及び無機微粒子の特性を十分に勘案して、最適な方法を選択することが重要である。

[0096] 以上のような有機無機複合材料を成形することにより、各種成形材料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。樹脂として熱可塑性樹脂を用いる場合、低複屈折性、機械強度、寸法精度等の特性に優れた成形物を得るために、溶融成形法が好ましく用いられ、溶融成形法としては、市販のプレス成形、市販の押し出し成形、市販の射出成形等が挙げられる。この中でも成形性及び生産性の観点から、射出成形が好ましく用いられる。

[0097] 一方、樹脂として硬化性樹脂を用いた場合、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よく、一方、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。

[0098] 《適用分野》

本発明の光学用有機無機複合材料は、その成形物が光学素子等に適用可能である。成形物としては、球状、棒状、板状、円柱状、筒状、チューブ状、繊維状、フィルムまたはシート形状など種々の形態で使用する事ができ、また、低複屈折性、透明性、機械強度、耐熱性、低吸水性に優れるため、各種光学素子への適用が好適である。

[0099] 具体的な適用例としては、光学レンズや、光学プリズムとしては、カメラの撮像系レンズ；顕微鏡、内視鏡、望遠鏡レンズ等のレンズ；眼鏡レンズ等の全光線透過型レンズ；CD、CD-ROM、WORM（追記型光ディスク）、MO（書き換え可能な光ディスク；光磁気ディスク）、MD（ミニディスク）、DVD（デジタルビデオディスク）等の光ディスクのピックアップレンズ；レーザビームプリンターの $f\theta$ レンズ、センサー用レンズ等のレーザ走査系レンズ；カメラのファインダー系のプリズムレンズ等が挙げられる。

[0100] 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、光拡散フィルム等の光学フィルム;光拡散板;光カード;液晶表示素子基板等が挙げられる。

[0101] 上述した成形物の中でも、低複屈折性が要求されるピックアップレンズや、レーザ走査系レンズ等の光学素子として用いられるのが好適である。

[0102] 以下、図1を参照しながら、本発明の光学用有機無機複合材料によって成形された光学素子が用いられた光ピックアップ装置1について説明する。

[0103] 図1は、光ピックアップ装置1の内部構造を示す模式図である。

[0104] 本実施形態における光ピックアップ装置1には、図1に示すように、光源である半導体レーザ発振器2が具備されている。この半導体レーザ発振器2から出射される青色光の光軸上には、半導体レーザ発振器2から離間する方向に向かって、コリメータ3、ビームスプリッタ4、1/4波長板5、絞り6、対物レンズ7が順次配設されている。

[0105] また、ビームスプリッタ4と近接した位置であって、上述した青色光の光軸と直交する方向には、2組のレンズからなるセンサーレンズ群8、センサー9が順次配設されている。

[0106] 光学素子である対物レンズ7は、光ディスクDに対向した位置に配置されるものであって、半導体レーザ発振器2から出射された青色光を、光ディスクDの一面上に集光するようになっている。このような対物レンズ7には、2次元アクチュエータ10が具備されており、この2次元アクチュエータ10の動作により、対物レンズ7は、光軸上を移動自在となっている。

[0107] 次に、光ピックアップ装置1の作用について説明する。

[0108] 本実施形態における光ピックアップ装置1は、光ディスクDへの情報の記録動作時や、光ディスクDに記録された情報の再生動作時に、半導体レーザ発振器2から青色光を出射する。出射された青色光は、図1に示すように、光線L1となって、コリメータ3を透過して無限平行光にコリメートされた後、ビームスプリッタ4を透過して、1/4波長板5を透過する。さらに、絞り6及び対物レンズ7を透過した後、光ディスクDの保護基板D1を介して情報記録面D2に集光スポットを形成する。

[0109] 集光スポットを形成した光は、光ディスクDの情報記録面D2で情報ピットによって変調され、情報記録面D2によって反射される。そして、この反射光は、対物レンズ7及

び絞り6を順次透過した後、1/4波長板5によって偏光方向が変更され、ビームスプリッタ4で反射する。その後、センサーレンズ群8を透過して非点収差が与えられ、センサー9で受光されて、最終的には、センサー9によって光電変換されることによって電氣的な信号となる。

[0110] 以後、このような動作が繰り返し行われ、光ディスクDに対する情報の記録動作や、光ディスクDに記録された情報の再生動作が完了する。

[0111] なお、光ディスクDにおける保護基板D1の厚さ寸法及び情報ピットの大きさにより、対物レンズ7に要求される開口数NAも異なる。本実施形態においては、高密度な光ディスクDであり、その開口数は0.85に設定されている。

実施例

[0112] 以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。なお、実施例において「部」あるいは「%」の表示を用いるが、特に断りがない限り「質量部」あるいは「質量%」を表す。

[0113] 実施例1

《無機微粒子の調製》

(無機微粒子Aの調製)

以下に示す各工程に従って、無機微粒子Aを調製した。

[0114] 〈分散工程〉

アルミナ(日本アエロジル株式会社製アルミナC、一次粒子径13nm)7.2gに対して、純水50ml、特級エタノール(関東化学製)390ml、28%アンモニア(関東化学製)22mlを加えた溶液を調製し、この溶液に対してテトラエトキシシラン(信越化学製LS-2430)0.72gを添加し、そ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6m/secで1時間分散した。その後、更に、その分散液に対してテトラエトキシシラン(信越化学製LS-2430)0.72gを添加し、上記と同じように1時間攪拌した。

[0115] 〈層形成工程〉

その後、テトラエトキシシラン(信越化学製LS-2430)18.16gをエタノール40mlと純水5mlとの混合液で希釈し、その希釈液を上記分散工程で得た分散液に10分

間かけて滴下した。その溶液を室温で20時間攪拌して、アルミナの表面にシリカ層を形成した。

[0116] 〈疎水化処理工程〉

その後、遠心分離機を用いて上記溶液中から無機微粒子を分離し、80℃で24時間減圧乾燥させた。乾燥後の無機微粒子を300mlナスフラスコに入れ、1.3kPa以下まで減圧し、190℃で1時間加熱した。その後、ナスフラスコ内をアルゴンで置換し、ヘキサメチルジシラザン(信越化学工業社製HMDS-3)を無機微粒子に対して10質量%加え、300℃で2時間よく攪拌した。

[0117] 以上の各工程を経て得られた白色粉末を、無機微粒子Aとした。この無機微粒子Aの平均一次粒子径を測定した結果、18nmであった。

[0118] (無機微粒子Bの調製)

上記無機微粒子Aの調製の層形成工程において、テトラエトキシシランの希釈液を分散液に1時間かけて滴下した以外は、無機微粒子Aの調製と同様にして、無機微粒子Bを調製した。この無機微粒子Bの平均一次粒子径を測定した結果、18nmであった。

[0119] (無機微粒子Cの調製)

上記無機微粒子Aの調製の層形成工程において、テトラエトキシシランの希釈液を分散液に5時間かけて滴下した以外は、無機微粒子Aの調製と同様にして、無機微粒子Cを調製した。この無機微粒子Cの平均一次粒子径を測定した結果、18nmであった。

[0120] (無機微粒子Dの調製)

メタケイ酸ナトリウム(Na_2SiO_3)の水溶液を塩酸により中和し縮合させることによりケイ酸水溶液を得た。このケイ酸水溶液をテトラヒドロフラン(THF)により溶媒抽出し、 SiO_2 として0.85mol/Lのケイ酸のTHF溶液を得た。そして、Ti/Siのモル比が0.1となるように四塩化チタンの5質量%メタノール溶液を加え、溶媒の還流下で2時間反応させることによりシリカ/チタニア複合粒子の分散液を得た。

[0121] その後、遠心分離機を用いて上記溶液中から無機微粒子を分離し、80℃で24時間減圧乾燥させた。

[0122] 次いで、得られた無機微粒子に対して、上記無機微粒子Aの調製の疎水化処理工程と同じ方法により疎水化処理を行った。得られた白色粉末を、無機微粒子Dとした。この無機微粒子Dの平均一次粒子径を測定した結果、18nmであった。

[0123] (無機微粒子Eの調製)

アルミナ／シリカ複合酸化物微粒子(ホソカワミクロン社製, Al_2O_3 ／ SiO_2 質量比＝44／56, 平均一次粒子径79nm) 10gを300mlナスフラスコに入れ1. 3kPa以下まで減圧し、190℃で1時間加熱した。その後、ナスフラスコ内をアルゴンで置換し、ヘキサメチルジシラザン(信越化学工業社製HMDS－3)を無機微粒子に対して3質量%加え300℃で2時間よく攪拌し、表面処理が施された無機微粒子Eを得た。

[0124] (無機微粒子Fの調製)

酸化マグネシウム／シリカ複合酸化物微粒子(ホソカワミクロン社製, MgO ／ SiO_2 質量比＝26／74, 平均一次粒子径40nm) 10gを300mlナスフラスコに入れ1. 3kPa以下まで減圧し、190℃で1時間加熱した。その後、ナスフラスコ内をアルゴンで置換し、ヘキサメチルジシラザン(信越化学工業社製HMDS－3)を無機微粒子に対して5質量%加え300℃で2時間よく攪拌し、表面処理が施された無機微粒子Fを得た。

[0125] 《試料の作製》

(試料1の作製)

熱可塑性樹脂としてシクロオレフィン樹脂(三井化学製、APEL5014)を、無機微粒子として無機微粒子Aを用いた。無機微粒子Aを上記熱可塑性樹脂と熔融混練して光学用有機無機複合材料である試料1を作製した。具体的には、混練装置としてラボプラストミル(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、上記熱可塑性樹脂と無機微粒子Aとを窒素下において100rpmで10分間混練し、終了前に2分間2. 6kPaで減圧脱気を行った。なお、無機微粒子Aの含有量は、試料1中に占める無機微粒子Aの体積分率 Φ が0. 3となるようにした。

[0126] (試料2～6の作製)

上記試料1の作製において、無機微粒子Aを無機微粒子B～Fにそれぞれ変更した以外は同様にして、光学用有機無機複合材料である試料2～6を作製した。

[0127] 《無機微粒子及び試料の評価》

〔無機微粒子の屈折率の測定〕

市販の標準屈折液(株式会社モリテックス、カーギル標準屈折液)の中から、波長588nmの光における屈折率が1.45～1.75の範囲の液を、屈折率として約0.01刻みで用意した。次に、超音波洗浄機を用いて、上記標準屈折液中に、評価対象の無機微粒子A～Fを分散させ、各分散液の波長588nmの光における透過率が最も高くなったときの屈折液の屈折率を、各無機微粒子A～Fの波長588nmの光における屈折率 n_p とした。以上により得られた無機微粒子A～Fの屈折率 n_p を、表2に示す。

[0128] 〔樹脂及び試料の屈折率及び dn/dT 変化率の測定〕

無機微粒子A～Fが添加されていない熱可塑性樹脂(シクロオレフィン樹脂(三井化学製APEL5014))を加熱溶融した後、厚さ寸法が3mmのプレート状に成形した。このプレートを加工研磨し、自動屈折計(カルニユー光学工業製KPR-200)を用いて、熱可塑性樹脂プレートの温度を23℃から60℃まで変化させて、各温度での波長588nmの光における屈折率を測定すると共に、その温度変動に伴う屈折率の温度変化率を算出した。23℃での波長588nmの光における屈折率を、熱可塑性樹脂の屈折率 n_m とした。以上により得られた熱可塑性樹脂の屈折率 n_m を、表2に示す。

[0129] 上記と同様にして、各試料1～6をそれぞれ加熱溶融した後、厚さ寸法が3mmのプレート状に成形し、各試料1～6の温度を23℃から60℃まで変化させて各温度での波長588nmの光における屈折率を測定すると共に、その温度変動に伴う屈折率の温度変化率を試料1～6ごとに算出した。これら算出結果に基づいて、下記式により、各試料の dn/dT の変化率を算出し、得られた結果を表2に示す。

$$[0130] \quad dn/dT \text{ 変化率} = \left| (\text{樹脂の} dn/dT - \text{各試料の} dn/dT) / (\text{樹脂の} dn/dT) \right| \times 100(\%)$$

〔無機微粒子の分散粒子の屈折率ばらつき(標準偏差 σ)の測定〕

各試料1～6を粉碎したものと、各試料1～6の作製で用いた熱可塑性樹脂(三井化学製APEL5014)とを、無機微粒子の体積分率 Φ が0.03となるように混合し、ラボプラストミル(KF-6V)を用いて5分間溶融混練を行った。終了前に、2分間2.6kPaで減圧脱気を行い、加熱溶融して厚さ寸法が3mmのプレート状に成形した。

[0131] 得られたプレートの切片を作製して、各試料についてSTEM観察－EDXマッピングを行い、各試料とも200個の無作為に選んだ分散粒子について、複合化したそれぞれの酸化物由来の元素(ケイ素、Al、Ti、Mg等の金属元素)の比率を算出した。その比率から、各分散粒子の屈折率を計算し、前記式(4)により各試料の標準偏差 σ を算出し、得られた結果を表2に示す。

[0132] [試料の光線透過率の測定]

各試料1～6を加熱溶融した後、それら各試料1～6を厚さ寸法が3mmのプレート状に成形した。得られたプレート状の各試料1～6について、分光光度計(株式会社島津製作所製UV－3150)により、波長405nmおよび588nmの光における厚さ方向の透過率を測定し、得られた結果を表2に示す。

[0133] [表2]

試料 番号	無機微粒子		屈折率特性値			標準偏差 σ	dn/dt 変化率 (%)	透過率(%)		備考
	番号	平均一次 粒子径(nm)	n_p	n_a	$ n_p - n_a $			405nm	588nm	
1	A	18	1.54	1.543	0.003	0.028	37	70.1	85.3	本発明
2	B	18	1.54	1.543	0.003	0.017	39	78.6	88.8	本発明
3	C	18	1.54	1.543	0.003	0.008	41	86.2	90.4	本発明
4	D	18	1.54	1.543	0.003	0.040	33	48.9	79.8	比較例
5	E	79	1.53	1.543	0.013	0.028	22	0.3	28.1	比較例
6	F	40	1.53	1.543	0.013	0.032	28	29.0	72.6	比較例

[0134] 表2に記載の結果より明らかなように、2種類以上の金属酸化物が複合化した複合酸化物からなり、分散粒子の屈折率のばらつき標準偏差 σ が0.03以下で、かつ平均一次粒子径が、1nm以上、50nm以下である無機微粒子を用いた本発明の試料は、比較例に対し、温度変化に対するdn/dT変化率が大きく、樹脂のdn/dT変化(単位:マイナス)分を補償する効果が高くなり、光学用有機無機複合材料の温度変化に対する屈折率変化率が小さく抑えることができ、かつ405nm及び588nmにおける透過率が高い光学用有機無機複合材料であることが分かる。

[0135] 実施例2

《試料の作製》

(試料7の作製)

樹脂として硬化性樹脂3,4-エポキシシクロヘキセニルメチルー3',4'-エポ

キシシクロヘキセンカルボキシレート(ダイセル化学工業社製 セロキサイド2021)100質量部、硬化剤としてメチルヘキサヒドロ無水フタル酸(大日本インキ化学工業社製 エピクロンB-650)100質量部、硬化促進剤として、2-エチル-4-メチルイミダゾール(四国化成工業社製 2E4MZ)3質量部、安定剤としてフェノール系酸化防止剤(テトラキス(メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニルプロピオネート)メタン))0.1質量部及びリン系安定剤(2, 2'-メチレンビス(4, 6-ジ第三ブチルフェニル)-2-エチルヘキシルホスファイト)0.1質量部を加え、ここに、実施例1に記載の無機微粒子Aを加えて混合し、ラボプラスミル(株式会社東洋精機製作所製ラボプラスミルKF-6V)を用い分散した。得られた分散物を減圧脱気後、型の中に流し込み、100℃で3時間、さらに140℃で3時間オープン中にて硬化を行い、無色の試料7を得た。このとき、無機微粒子Aの体積分率 Φ を、 $\Phi=0.3$ となるように無機微粒子の添加量を調整した。

[0136] (試料8~12の作製)

上記試料7の作製において、無機微粒子Aを、実施例1に記載の無機微粒子B~Fにそれぞれ変更した以外は同様にして、試料8~12を作製した。

[0137] 《試料の評価》

実施例1に記載の方法と同様にして、試料の屈折率及び dn/dT 変化率の測定及び光線透過率の測定を行った。なお、光線透過率の測定は、試料7~12を厚さ寸法が3mmのプレート状に切り出し加工して行った。また、樹脂の屈折率 n_m は無機微粒子を添加せずに硬化させた硬化物の屈折率で、 dn/dT 変化率は、無機微粒子を添加せずに硬化させた硬化物に対する dn/dT 変化率とした。

[0138] また、無機微粒子の分散粒子の屈折率のばらつき(標準偏差 σ)の測定は、無機微粒子A~Fを、試料7~12の作製と同様の方法で、無機微粒子の体積分率 Φ が0.01となるようにして硬化物を作製し、この切片についてSTEM観察-EDXマッピングを行って測定した。

[0139] 以上により得られた結果を、表3に示す。

[0140] [表3]

試料 番号	無機微粒子		屈折率特性値			標準偏差 σ	dn/dT 変化率 (%)	透過率(%)		備考
	番号	平均一次 粒子径(nm)	n_p	n_m	$ n_p - n_m $			405nm	588nm	
7	A	18	1.54	1.525	0.015	0.028	36	71.0	85.5	本発明
8	B	18	1.54	1.525	0.015	0.017	37	81.6	88.2	本発明
9	C	18	1.54	1.525	0.015	0.008	43	87.3	89.5	本発明
10	D	18	1.54	1.525	0.015	0.040	33	56.2	81.3	比較例
11	E	79	1.53	1.525	0.005	0.028	23	1.2	30.6	比較例
12	F	40	1.53	1.525	0.005	0.032	29	34.0	73.7	比較例

[0141] 表3に記載の結果より明らかなように、樹脂として硬化性樹脂を用いた場合でも、実施例1の結果と同様に、本発明の試料は、比較例に対し、温度変化に対する dn/dT 変化率が大きく、樹脂の dn/dT 変化(単位:マイナス)分を補償する効果が高くなり、光学用有機無機複合材料の温度変化に対する屈折率変化率が小さく抑えることができ、かつ405nm及び588nmにおける透過率が高い光学用有機無機複合材料であることが分かる。

請求の範囲

- [1] 2種類以上の金属酸化物が複合化した複合酸化物からなる無機微粒子が、樹脂中に一次粒子の状態、または一次粒子が複数個凝集した状態で分散されており、これら分散粒子の屈折率のばらつき標準偏差 σ が0.03以下であり、かつ該無機微粒子の平均一次粒子径が、1nm以上、50nm以下であることを特徴とする光学用有機無機複合材料。
- [2] 前記無機微粒子が、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であることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光学用有機無機複合材料。
- [3] 前記無機微粒子が、ケイ素以外の金属酸化物のコアをシリカで被覆したコアシェル構造を有する粒子であり、該コアシェル粒子が、コア粒子を含む分散液中で、該コア粒子の表面にシリカの前駆物質を反応させてシリカ被覆を行うことにより得られることを特徴とする請求の範囲第1項に記載の光学用有機無機複合材料。
- [4] 前記無機微粒子の平均屈折率を n_p とし、前記無機微粒子を分散する前の前記樹脂の屈折率を n_m としたとき、該 n_p 及び n_m が、下記式(1)乃至(3)で規定する全ての条件を満たすことを特徴とする請求の範囲第1項乃至第3項のいずれか1項に記載の光学用有機無機複合材料。

式(1)

$$1.5 \leq n_m \leq 1.7$$

式(2)

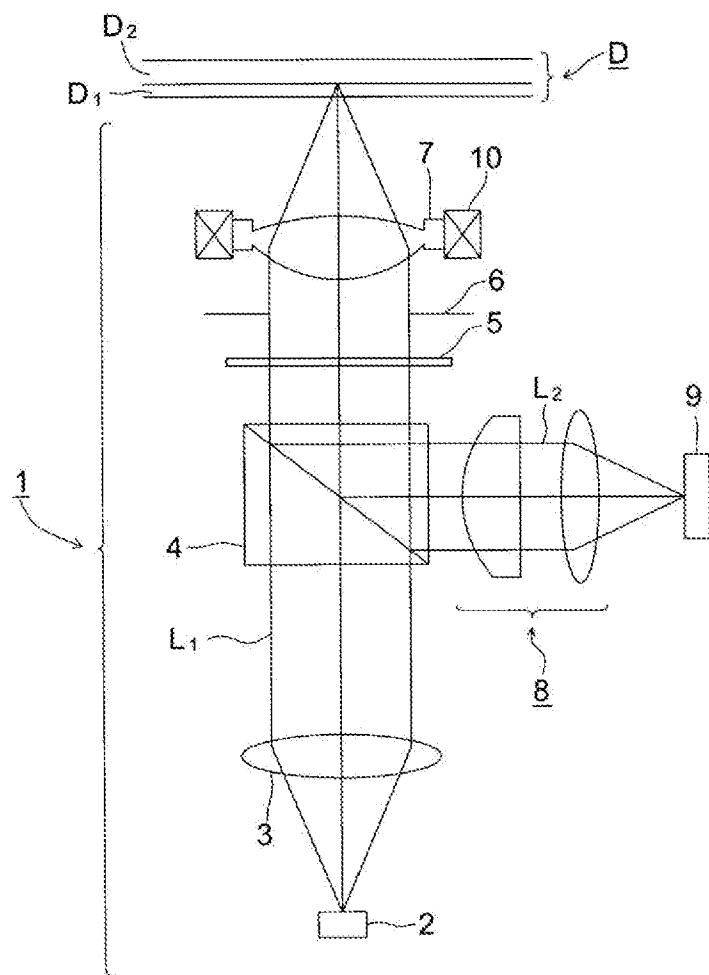
$$1.5 \leq n_p \leq 1.7$$

式(3)

$$|n_p - n_m| \leq 0.05$$

- [5] 請求の範囲第1項乃至第4項のいずれか1項に記載の光学用有機無機複合材料を用いて成形されたことを特徴とする光学素子。

[[図1]]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/054373

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B1/04(2006.01)i, G11B7/135(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)

G02B1/04, G11B7/135

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2008
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2008	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-146042 A (Olympus Corp.), 09 June, 2005 (09.06.05), Claims; Par. Nos. [0042], [0048] to [0079] (Family: none)	1-5
A	JP 2005-120229 A (Nitto Denko Corp.), 12 May, 2005 (12.05.05), Claims; Par. No. [0027] (Family: none)	1-5
A	WO 2007/032217 A1 (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 22 March, 2007 (22.03.07), Par. No. [0034] (Family: none)	1-5

☒ 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
22 April, 2008 (22.04.08)

Date of mailing of the international search report
01 May, 2008 (01.05.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/054373

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-213410 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 11 August, 2005 (11.08.05), Claims (Family: none)	1-5
A	JP 7-507823 A (Merck Patent GmbH), 31 August, 1995 (31.08.95), Claims & US 5618872 A & WO 1993/025611 A1 & EP 644914 A1	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））
Int.Cl. G02B1/04(2006.01)i, G11B7/135(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. G02B1/04, G11B7/135

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-146042 A（オリンパス株式会社）2005. 06. 09, 特許請求の範囲、段落【0042】、【0048】—【0079】 （ファミリーなし）	1-5
A	JP 2005-120229 A（日東電工株式会社）2005. 05. 12, 特許請求の範囲、段落【0027】（ファミリーなし）	1-5
A	WO 2007/032217 A1（松下電器産業株式会社）2007. 03. 22, 段落【0034】（ファミリーなし）	1-5

☒ 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

2 2 . 0 4 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

0 1 . 0 5 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号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）

池田 周士郎

20

3909

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2005-213410 A (日本ゼオン株式会社) 2005. 08. 11, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 7-507823 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベシ ュレンクテル ハフトング) 1995. 08. 31, 請求の範囲 & US 5618872 A & WO 1993/025611 A1 & EP 644914 A1	1-5