

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02800494.9

[51] Int. Cl.

C03B 8/02 (2006.01)

C03B 19/12 (2006.01)

G03C 17/34 (2006.01)

G02B 3/00 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 1 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1237016C

[22] 申请日 2002.2.26 [21] 申请号 02800494.9

[30] 优先权

[32] 2001. 3. 1 [33] JP [31] 057223/01

[32] 2001. 9. 21 [33] JP [31] 288622/01

[86] 国际申请 PCT/JP2002/001738 2002.2.26

[87] 国际公布 WO2002/070413 日 2002.9.12

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.1

[71] 专利权人 日本板硝子株式会社

地址 日本大阪府

共同专利权人 南 努

[72] 发明人 南 努 辰巳砂昌弘 忠永清治

松田厚范 河津光宏 山本博章

中村浩一郎

审查员 周 英

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 王 健

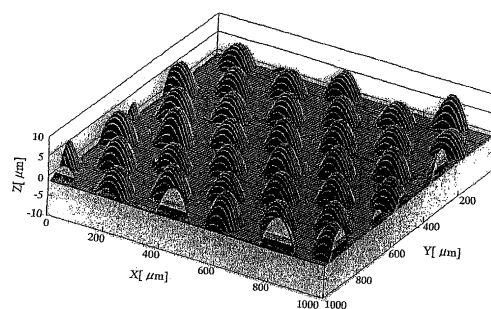
权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 2 页

[54] 发明名称

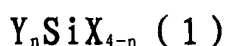
光学元件的制造方法

[57] 摘要

提供一种耐热性优良、与基板密合性也优良的光学元件的制造方法。该方法为：将润湿性大的区域和润湿性小的区域规则排列的图形表面作为成形表面，在具有该成形表面的基材的该成形表面上附着光学元件形成用液状组合物，然后使前述组合物固化，在前述润湿性大的区域形成凸部。作为前述光学元件形成用液状组合物，使用含有选自可以水解和缩聚的水解性化合物和其水解、缩聚物的至少 1 种的化合物的液体。



1. 一种光学元件的制造方法，其中，将润湿性大的区域和润湿性小的区域规则排列的图形表面作为成形表面，在具有该图形表面的基材的该成形表面上附着光学元件形成用液状组合物，然后，使前述组合物固化，在前述润湿性大的区域形成凸部，作为前述光学元件形成用液状组合物，使用含有选自可以水解和缩聚的水解性化合物和其水解、缩聚物的至少 1 种的化合物的液体，作为前述水解性化合物，前述液体中有下式 (1) 表示的硅化合物或其水解、缩聚物，



这里，Y 表示烷基、乙烯基、氨基、环氧基、苯基或苄基，X 各自独立地表示卤素或者烷氧基，n 为 0 或 1，并且

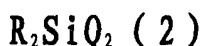
前述基材的成形表面的图形是通过在基材的表面形成光催化活性的氧化物层和在其上的含有在光催化作用下分解的疏水性基的化合物的光透过性层，然后通过光掩模照射形成的。

2. 权利要求 1 所述的方法，其中，前述式 (1) 中 Y 是苯基或者苄基，X 是甲氧基或乙氧基，n 是 1。

3. 权利要求 1 或 2 所述的方法，其中，前述液体除含有前述硅化合物外，进一步含有作为前述水解性化合物的选自烷氧基钛、烷氧基锆、烷氧基铝及它们的螯合物的至少 1 种的金属化合物或其水解、缩聚物。

4. 权利要求 3 所述的方法，其特征在于，相对于前述光学元件形成用液状组合物中的硅和金属元素总量 100 摩尔%，前述至少 1 种的化合物以其硅和金属元素的摩尔百分率表示的含量小于或等于 30%。

5. 权利要求 1 所述的方法，其中，前述液体除含有前述硅化合物外，进一步含有作为前述水解性化合物的用下式 (2) 表示的硅化合物或其水解、缩聚物，



这里，R 各自独立地表示烷基、乙烯基、氨基、环氧基、苯基或苄

基，Q各自独立地表示卤素或烷氧基。

6. 权利要求5所述的方法，其中，前述式(2)中R是苯基或甲基，Q是甲氧基或乙氧基。

7. 权利要求5所述的方法，其中，相对于前述光学元件形成用液状组合物中的硅和金属元素总量100摩尔%，前述式(2)所表示的硅化合物或其水解、缩聚物用Si的摩尔百分率表示的含量为小于或等于50%。

8. 权利要求1所述的方法，其中，前述附着是通过将前述液状组合物涂布在前述基材的成形表面的整个面上进行的，然后，在涂布后于100℃~300℃加热，使液状组合物聚集在前述润湿性大的区域。

9. 权利要求1所述的方法，其中，前述光催化活性的氧化物是氧化钛，前述含有疏水性基的化合物是氟代烷基三烷氧基硅烷或其水解、缩聚物。

光学元件的制造方法

技术领域

本发明涉及光学元件的制造方法。更具体来说，涉及特别适用于如通信、使用液晶等的显示器的微小透镜列（微透镜列）的光学元件的制造方法。

现有技术

现有使用的光学元件中，将特别微小的透镜（微透镜列）或者多个微透镜在平面上使其光轴平行地规则排列构成的微透镜列正在精细光盘领域中广泛应用。最近，因需求的增加，越来越强调通信用光学部件的必要性。

作为这种微透镜的制造方法，已知的是在具有润湿性大的区域和润湿性小的区域规则排列的图形表面的基材的该表面上，附着光学元件形成用液状组合物，然后，使上述组合物质固化，在前述润湿性大的区域形成凸部（参考特开平 12-199805 号公报和特开 2000-227506 号公报）。但是，作为光学元件形成用液状组合物，因为使用光固化性树脂，耐热性低、在热处理时等材料变色等等，所以在要求耐热性的部位存在使用困难的问题。

发明内容

为了解决上述课题，本发明的目的在于提供耐热性优良、与基板的密合性也优良的光学元件的制造方法。

本发明的其他目的和优点，从以下说明中明确。

根据本发明，本发明的上述目的和优点是一种光学元件的制造方法，其特征在于，在具有润湿性大的区域和润湿性小的区域规则排列的图形的基材的该表面上，附着光学元件形成用液状组合物，然后，使上述组合物固化，在前述润湿性大的区域形成凸部，作为前述元件形成用液体组合物，使用含有选自能够水解·缩聚的水解性化合物和其

水解、缩聚物的至少一种化合物的液体。

附图的简单说明

图 1 表示由本发明的实施例 1 得到的微透镜列的 3 维表面轮廓图的立体图。

图 2 表示由本发明的实施例 1 得到的微透镜列的从透镜顶端切割的断面轮廓图。

发明的具体实施方式

首先，对在基材表面形成润湿性大的区域和润湿性小的区域规则排列的图形的方法进行说明。本发明的基材表面的润湿性大的区域和润湿性小的区域是指，在基材表面的光学元件形成用液体组合物 - 含有可以水解、缩聚的水解性化合物或其水解、缩聚物的液体分别是相对容易附着的部分和相对难附着的部分。形成润湿性大的区域和润湿性小的区域规则排列的图形的方法，优选含有光催化和在含有光催化作用下分解的、与润湿性相关的有机基团的物质的层涂覆在基材的表面上，通过光掩模进行光照射，在曝光部分的光催化的光催化作用下，使曝光部分的上述物质的有机基团分解，使曝光部分的润湿性与非曝光部分的润湿性产生差别。例如，作为上述物质，在使用分子内含有氟代烷基之类的疏水性基团的硅烷化合物时，曝光部分形成润湿性大的区域，非曝光部分形成润湿性小的区域。作为其他的方法，可举例如用感光性树脂层涂覆在基材的表面上，通过光掩模进行光照射，将曝光部分（或非曝光部分）用溶剂溶解除去，使基材露出，基板自身的润湿性与没有被溶解除去的感光树脂的润湿性产生差别。这种情况下，溶解除去曝光部分（或非曝光部分）后露出的基材（为玻璃时）表面具有比没有被溶解除去的感光性树脂层表面大的润湿性。

在前者的方法中，替代在基材表面形成的、在含有光催化和具有光催化作用下分解的有机基团的物质的 1 层，也可以用有光催化活性的氧化物的第一层和其上用含有在光催化的作用下分解的有机基团的化合物的第二层组成的 2 层。这时，第二层优选有光透过性的。

在基材表面形成由有光催化活性的氧化物的层和其上含有光催化

作用下分解的有机基团的化合物的层形成的2层,通过光掩模进行光照,使曝光部分的上述物质的有机基团分解,曝光部分的润湿性与非曝光部分的润湿性产生差异,这样,形成润湿性大的区域和润湿性小的区域规则排列的图形,以下对该方法进行阐述。

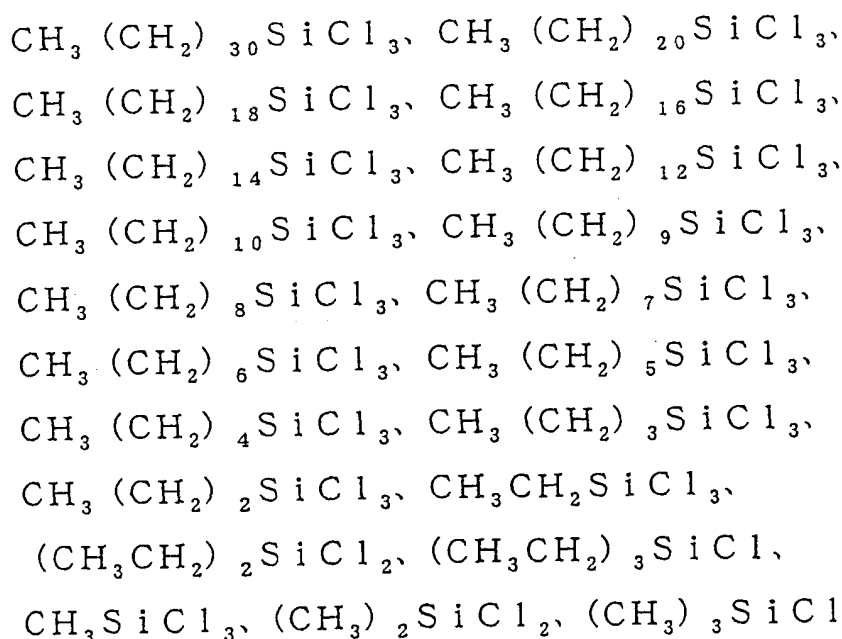
光催化活性的氧化物的层(以下简称光催化层),是利用例如通常的薄膜制造方法,即真空蒸镀法,化学气相沉积(CVD)法,溶胶凝胶法,微粒子燃烧法等,由氧化钛(TiO_2)、 ZnO 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 SrTiO_3 、 In_2O_3 、 MoO_2 、 TiO_2 -Pt- RuO_2 等构成的、膜的厚度优选10~200nm的薄膜制成的。现在应用最广泛的是氧化钛膜,它是用例如真空蒸镀法形成的氧化钛结晶膜,例如锐钛矿型氧化钛薄膜。另外,用化学气相沉积法(CVD)或溶胶凝胶法时,为了使最初形成的非晶质的氧化钛膜结晶化,必须进行热处理。该结晶化加热处理的条件优选450~550℃下进行10分钟~2小时。

除以上的方法外,还可以用例如,市售的光催化活性微粒子,如石原产业株式会社制的光催化氧化钛微粒子(商品名“STS-01”(粒径(X射线粒径)7nm)、“STS-02”(粒径(X射线粒径)7nm)、“CS-N”)、多木化学株式会社制二氧化钛溶胶“M-6”(结晶子尺寸5nm)等市售水分散溶胶,此外,像石原产业株式会社制“ST-K01”、“ST-K03”之类的含有粘合剂的市售水醇混合溶剂分散二氧化钛溶胶等以液态涂布、干燥制得。

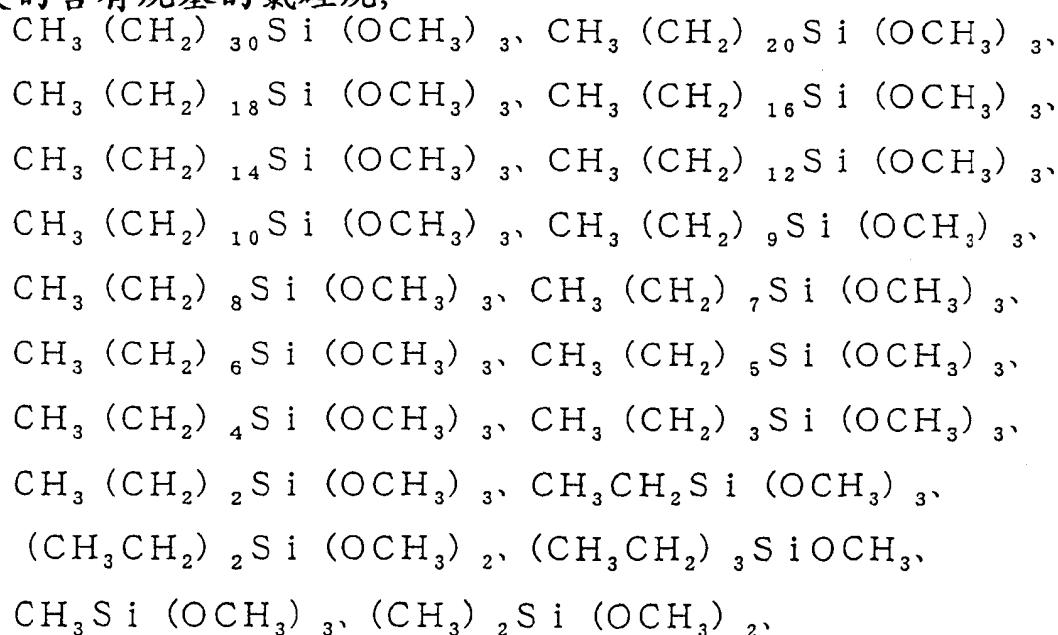
另外,作为溶胶凝胶法制作氧化钛结晶薄膜的原料,适合使用例如烷氧基钛,乙酰丙酮化钛,羧酸钛之类的钛的有机化合物。作为烷氧基钛,一般用 $\text{Ti}(\text{OR})_4$ (R为碳数4以下的烷基)表示,从反应性考虑,希望用异丙氧基钛、丁氧基钛。另外,从稳定性上看,优选现有已知的钛的乙酰丙酮化物。作为这种情况的通式,用 $\text{Ti}(\text{OR})_m\text{L}_n$ ($m+n=4$, $n\neq 0$)来表示,L为乙酰丙酮。这种情况下,也可以将烷氧基钛用乙酰丙酮进行乙酰丙酮化,也可以用市售的乙酰丙酮化钛。进一步,使用钛的羧酸盐也可以。将含有这些钛的有机化合物和酸催化剂的溶液涂覆在基板表面,加热后,在基板表面涂覆有氧化钛的光催化层。

然后,在光催化层上,用溶胶凝胶法,真空蒸镀,气相沉积等方法形成含有经光催化作用下分解使润湿性变化的化合物,特别是含有光催化作用下分解的有机基团例如疏水性基团的化合物的透光性的层。该层的厚度优选1~100nm,更优选1~50nm。

作为含有疏水性基团的化合物,优选使用含有疏水性基团的硅烷化合物。作为例子,可举含有1个或2个以上的疏水性基团,例如分子内含有烷基、氟代烷基等的硅烷化合物。作为含有烷基的硅烷化合物,可举例如,



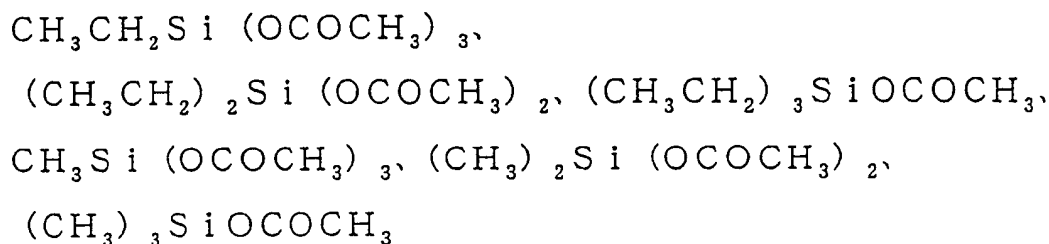
之类的含有烷基的氯硅烷;



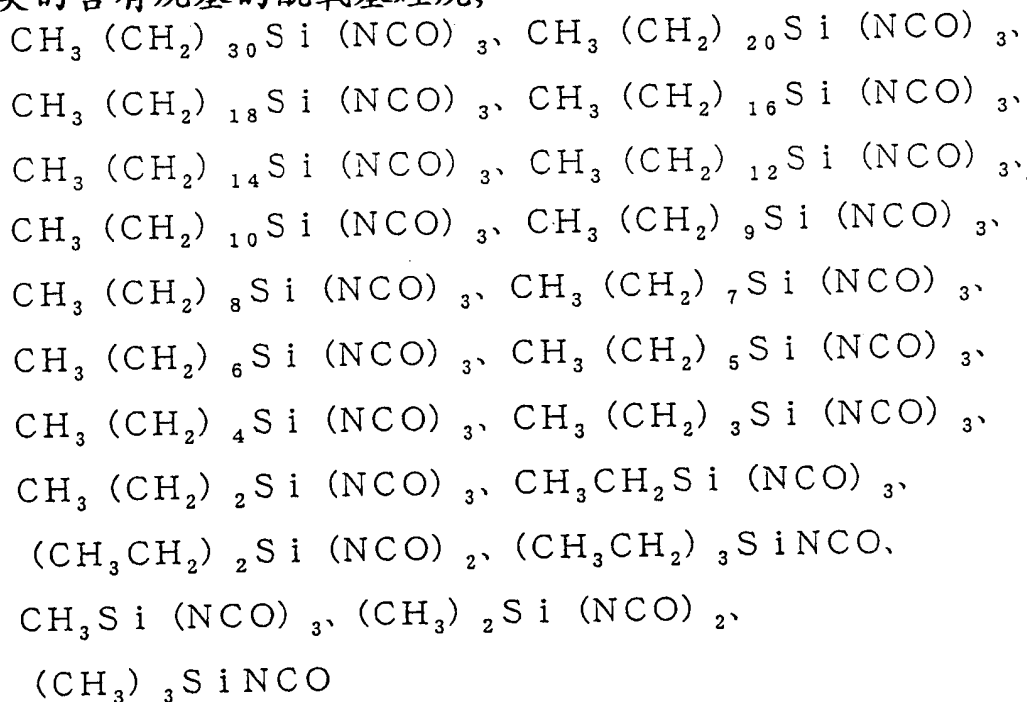
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOCH}_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$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

之类的含有烷基的烷氧基硅烷；

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、

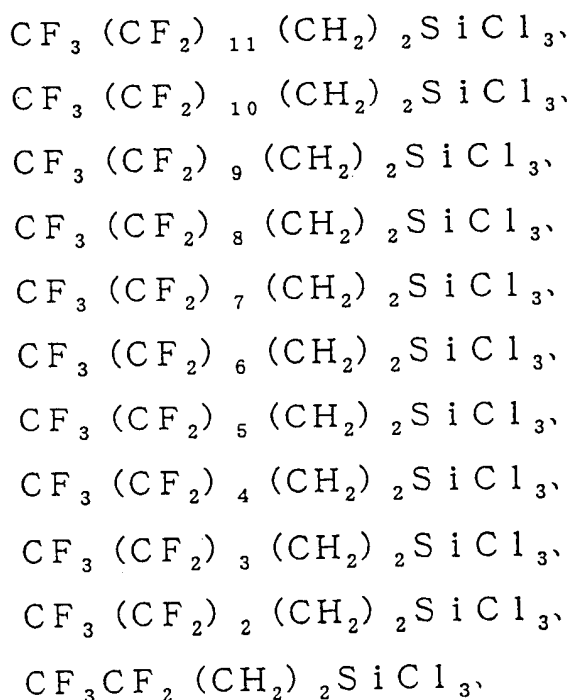


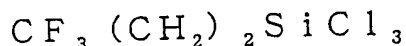
之类的含有烷基的酰氧基硅烷;



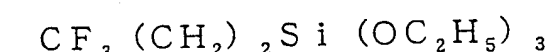
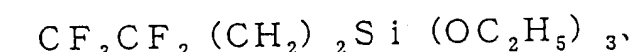
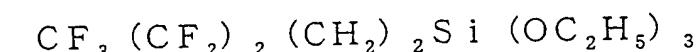
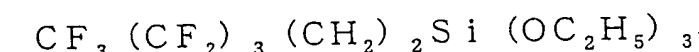
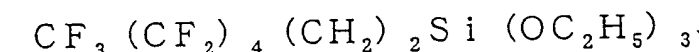
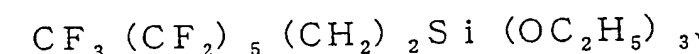
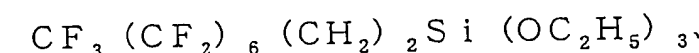
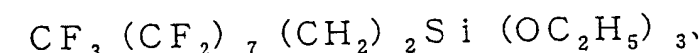
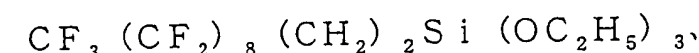
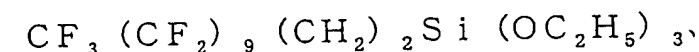
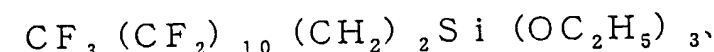
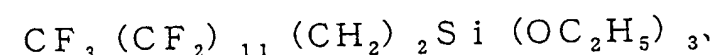
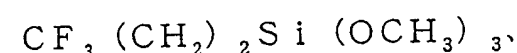
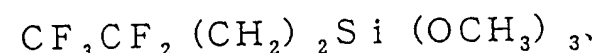
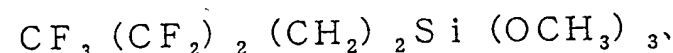
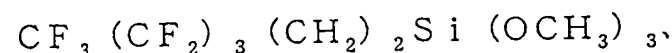
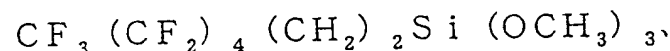
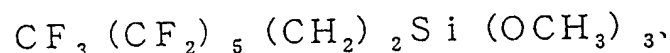
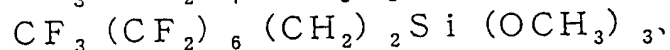
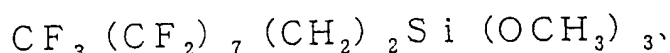
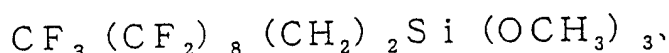
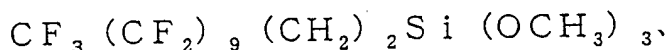
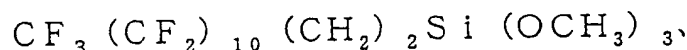
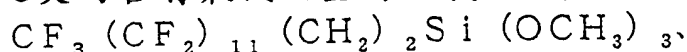
之类的含有烷基的异氰酸根合硅烷。

作为含有氟代烷基的硅烷化合物, 可举例如,

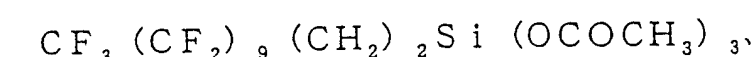
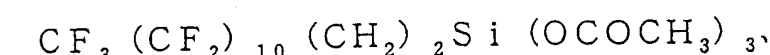
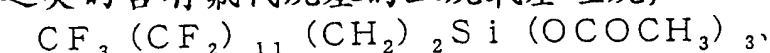


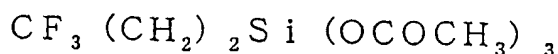
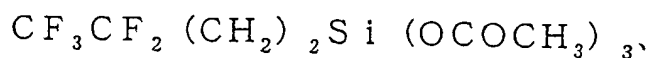
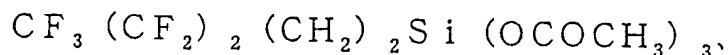
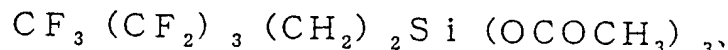
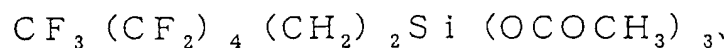
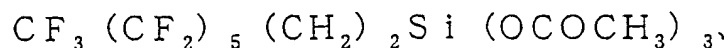
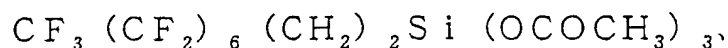
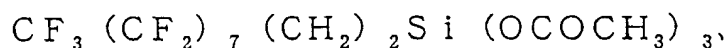
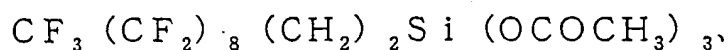


之类的含有氟代烷基的三氯硅烷;

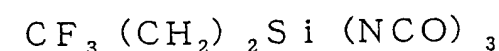
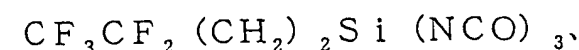
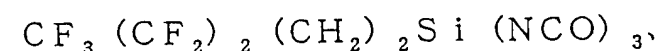
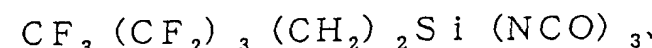
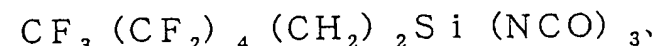
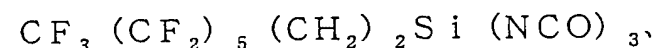
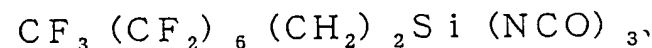
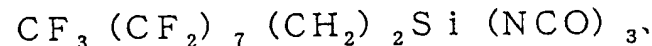
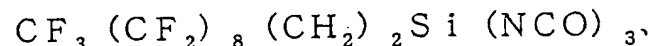
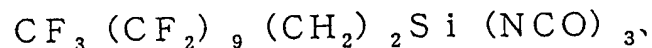
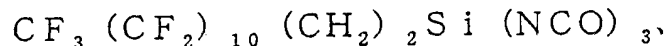
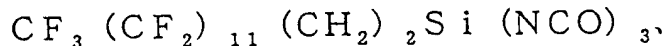


之类的含有氟代烷基的三烷氧基硅烷;





之类的含有氟代烷基的三酰氧基硅烷;



之类的含有氟代烷基的三异氰酸根合硅烷。其中, 优选使用含有氟代烷基的三烷氧基硅烷, 特别是氟原子数为 13~22 的氟代烷基三甲氧基硅烷、氟代烷基三乙氧基硅烷。

然后, 将光催化层和含有光催化作用下分解而使润湿性变化的化合物的光透过性的层按顺序涂覆在基板上, 在该基板上配制具有光透过区域与光遮蔽区域规则排列的图形的光掩模。光透过区域或光遮蔽区域可

以是直径 10 ~ 500 μm 的正方形、圆形、椭圆形、正六边形等形状，优选与所形成的光学元件的底面形状一致的形状。上述化合物的层由含有疏水性基团的化合物构成时，优选光透过区域是上述形状，上述化合物的层由光催化的作用下分解而使润湿性变小的化合物构成时，相反优选光遮蔽区域成为上述形状。

通过该光掩模进行光照射。光照射通过上述化合物的光透过性层后，激发氧化钛的光催化活性，形成具有曝光部和非曝光部的表面能量不同的区域周期性存在的图形结构。作为用于光照射的光线，只要能使光催化层中的有催化剂活性的氧化物（例如氧化钛）显示光催化活性，任何光线均可，优选使用激发波长在 380nm 以下的紫外线。作为能发出这种紫外线的光源，适用的有水银灯、金属卤化物灯、氙灯、受激准分子激光，YAG 激光（第 3 高次谐波，第 4 高次谐波）、He-Gd 激光等光源。

通过这样的照射，通过光掩模的光透过区域而被曝光的上述化合物层的部分在其下面的光催化层的作用下润湿性发生变化。例如，上述化合物层由含有疏水性基团，例如有氟代烷基的烷氧基硅烷或者其水解物或缩聚物构成时，曝光部分的氟代烷基在光催化的作用下分解，这部分失去疏水性，结果，曝光部分就有很大的润湿性。非曝光部分因为没有失去疏水性基团，有其原有的小的润湿性。这样，上述化合物层由含有疏水性基团的化合物构成时，在所述基板上与光掩模的光透过区域和光遮蔽区域相对应，分别形成具有润湿性相对大的区域和润湿性相对小的区域规则排列的图形结构。

然后，作为光学元件形成用液状组合物，使用含有选自可以水解、缩聚的水解性化合物和其水解、缩聚物的至少一种的化合物的液体，将该液体涂覆在形成图形结构的基板表面。作为这样的可以水解、缩聚的水解性化合物，可举例如烷氧基硅，烷氧基金属，金属络合物。

作为烷氧化物，优选使用例如硅（Si）、铝（Al）、锆（Zr）、钛（Ti）、锡（Sn）和锑（Sb）等的甲氧基化合物，乙氧基化合物，丙氧基化合物，丁氧基化合物等单体或混合物。作为烷氧基硅，可举例如，四乙氧基硅

烷、四甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、甲基三乙氧基硅烷等。作为螯合物，优选例如硅、铝、锆、钛、锡和锑等的乙酰丙酮化物络合物，乙酰乙酸乙酯络合物和苯甲酰丙酮化物络合物。

其中，优选下式(1)表示的硅化合物。



这里，Y为烷基、乙烯基、氨基、环氧基、苯基、苄基，X为卤素，烷氧基，n为0或1。上式(1)中的Y作为烷基时，优选甲基、乙基、丙基、丁基、2-乙基丁基、辛基之类的直链或支链的烷基，环戊基、环己基之类的环烷基。更优选上述硅化合物中的上式(1)中的Y为苯基或苄基，X为甲氧基或乙氧基，n为1的有机化合物，例如苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苄基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷。其中，特别优选苯基三乙氧基硅烷。

可以将上式(1)中表示的硅化合物或其水解、缩聚物2种以上组合使用。作为光学元件形成用液体组合物的可以水解、缩聚的水解性化合物，例如，单独使用苯基三乙氧基硅烷时，得到的光学元件的折射率约为1.53，而将苯基三乙氧基硅烷与甲基三乙氧基硅烷组合使用时，得到折射率为1.48~1.53的光学元件。通过调整苯基三乙氧基硅烷与甲基三乙氧基硅烷的比例，可以精密控制光学元件的折射率。

另外，也可以将上式(1)表示的硅化合物和与选自烷氧基钛、烷氧基锆、烷氧基铝及其螯合物中的至少一种的金属化合物组合使用。例如，通过四正丁氧基钛、三丁氧基铝、四丁氧基锆等烷氧基金属化合物，或钛的乙酰丙酮化物络合物那样的、氧化物的折射率比氧化硅高的金属化合物与上式(1)中的硅化合物组合使用，这样可以控制所形成的光学元件的折射率。如果过多使用这样的金属化合物，光学元件形成用液状组合物在形成液滴时就难以流动。因此，相对于前述光学元件形成用液状组合物中的硅元素和金属元素的总量100mol%，上述至少一种的金属化合物其金属元素以摩尔比表示，优选使用小于或等于30%的，更优选使用3~20%的。

另外，上式(1)所表示的硅化合物和下式(2)表示的硅化合物(以

下，称“式（2）中的硅化合物”可以组合使用。



其中，R各自独立地为烷基、乙烯基、氨基、环氧基、苯基或苄基，Q各自独立地为卤素或烷氧基。其中，前式（2）中优选使用R为苯基或甲基、Q为甲氧基或乙氧基的硅化合物。这样，光学元件形成用液状组合物在形成液滴时流动性良好。在与上述的具有比氧化硅高的折射率的金属化合物合用时，通过进一步与式（2）的硅化合物合用，可以防止因与过量的具有高折射率的金属化合物合用引起的光学元件形成用液状组合物流动变难的问题。

式（2）中的硅化合物虽然是能够水解、缩聚的化合物，但其单独使用因不能形成网状结构、其含量过多会使光学元件的机械强度降低，所以相对于光学元件形成用液状组合物中的硅、钛等元素的总量100mol%，式（2）中的硅化合物，以硅摩尔百分率表示，优选使用小于或等于50%，更优选使用3~40%。

光学元件形成用液状组合物含有可以水解、缩聚的水解性化合物（例如烷氧基硅）、水、酸催化剂和溶剂。在该烷氧基硅中加水，通过使其水解和缩聚，得到增大聚合度的硅烷。作为这时所使用的催化剂，可举例如盐酸、硝酸、硫酸等无机酸类，醋酸、草酸、甲酸、丙酸、对-甲苯磺酸等有机酸类。使用酸催化剂的量以摩尔比表示，相对于烷氧基硅1mol，优选3mmol~200mmol，更优选10mmol~100mmol。

水量优选水解必要的化学计算量以上。如果添加的水量比化学计算量小，在为使其凝胶化的干燥时，未反应的烷氧基硅易挥发而不优选。通常，水的添加量，也包括催化剂水溶液中的水，为必要的化学计算量的1.1~30倍，用摩尔比表示，优选是烷氧基硅的1.5~20倍，更优选2~10倍。

本发明中使用的溶剂（有机溶剂）依赖于涂覆的形成方法。适用的有浇铸法，浸渍法，旋涂法，凹版涂布法，苯胺印刷法，辊涂法，喷雾法，刷毛涂法等。其中，浇铸法或浸渍法使用的有机溶剂优选挥发速度快的溶媒。如果溶媒的蒸发速率过慢，涂膜的干燥就慢，液体的流动性

增高，就不能形成均一的湿涂膜。所以优选使用甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁氧基醇等挥发速度快的醇系溶剂。另一方面，凹版涂布，苯胺印刷法，辊涂法中使用的有机溶剂优选蒸发速度慢的溶媒。如果使用蒸发速率快的溶剂，在没有充分均一涂布时，溶媒就会蒸发掉，存在最后形成的光学元件的高度不均一的情况。

溶剂的蒸发速度以醋酸丁酯的蒸发速度为 100，用相对蒸发速度指数进行一般性评价。将此值在 40 以下的溶剂分类为蒸发速度极慢的溶剂。这样的溶剂优选在凹版涂布法，苯胺印刷法、辊涂法中作为有机溶剂使用。作为例子，可举乙基溶纤剂、丁基溶纤剂、溶纤剂乙酸酯、二乙二醇单乙基醚、己二醇、二乙二醇、乙二醇、三丙二醇、双丙酮醇、四氢糠醇等。

本发明所使用的涂布液优选至少含有上述一种溶剂的，也可以根据涂布方法或涂布液的特性将上述的溶剂多种混合使用。使用溶剂的量用摩尔比表示，优选相对于烷氧基硅，为 0.3~5 倍，更优选 0.5~3 倍。

在形成有润湿性不同的图形结构的基材表面上涂覆光学元件形成用液状组合物。作为涂覆方法，在使用喷涂的情况下，为了使光学元件形成用组合物以液滴状附着在基板上，优选润湿性小的区域附着的液体容易地向润湿性大的区域移动。通过改变全体喷雾附着量，使其具有能调节最终所得光学元件的高度的优点。

另外，也优选使用浸涂法。将上述附着图形膜的基材浸渍在光学元件形成用液状组合物的浴中，用规定的提升速度提升，仅在基材表面润湿性大的区域，上述液状组合物以液滴状态附着。但是根据情况，在基材表面润湿性大的区域和润湿性小的区域全部以基本均一的厚度涂覆上述液状组合物时，可以通过对基材或涂覆液层振动、超声波振动，或向涂覆液层吹空气，使上述液状组合物聚集在基材表面润湿性大的区域。但是，某些种类的光学元件形成用液状组合物，例如由苯基三甲氧基硅烷、苯基三乙氧基硅烷、苄基三甲氧基硅烷、苄基三乙氧基硅烷这样的三烷氧基硅烷，酸催化剂，水，溶剂所组成的液状组

合物，特别是在溶剂和水的量相对少的情况下，或者在基材表面润湿性大的区域的面积与润湿性小的区域的面积的比率大的情况下，涂布后立刻向基材表面润湿性大的区域的聚集是不会产生的。但是如果经涂布、使其干燥数小时后，将基材在维持其涂覆面向上几乎水平的状态下，于 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 下加热，前述干燥形成的固状涂布膜的粘性就下降，软化，形成仿佛熔液状态，就会向润湿性大的区域聚集。进一步继续加热，缩聚进行完全而固化，在上述的润湿性大的区域形成基材表面上牢固附着的苯基聚硅氧烷或苄基聚硅氧烷的凸透镜状的微小凸部。根据上述液状组合物的涂布和需要，通过其后的振动，液状组合物向基材表面润湿性大的区域聚集，形成液滴状后，在 $100 \sim 300^{\circ}\text{C}$ 加热 $10 \sim 300$ 分钟，进行水解和缩聚反应，得到在基材上润湿性大的区域牢固附着有微小凸透镜状的透明固体凸部的透镜或者微透镜列。

本发明中，因为形成表面能量不同的曝光部和非曝光部，所以也可以通过控制曝光部和非曝光部的表面能量的差，来控制透镜的形状。因此可以根据期望的形状使用前述有疏水基的化合物。

作为本发明所用的基材，优选使用有耐热性的平板状基材。作为基材，希望其在 200°C 和 20°C 的基材表面翘曲量（基材表面方向的每单位长度与其表面垂直方向的热变形长度）为每 1cm 在 $\pm 5\mu\text{m}$ 以内。翘曲量若超过此范围，在膜成型过程中，基材和膜有可能在界面剥离或者膜产生龟裂，所以优选选择基材的材料、尺寸和形状。

另外，优选基材的线膨胀率在 $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下。如果基材的线膨胀率超过 $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ ，在有机聚硅氧烷膜的成型过程中基材与膜在界面会剥离或者膜产生龟裂。作为基材，优选透明的。普通的无机玻璃因为具有 $1.5 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下的线膨胀率而优选。此外，优选基材的至少一个表面是氧化物。如果与有机聚硅氧烷膜接触的基材表面不是氧化物，在膜成形过程中附着强度下降，视情况不同，基材与膜在界面会产生剥离。作为优选的基材材质，可举例如硅酸盐系玻璃、硼硅酸盐系玻璃之类的氧化物玻璃，石英，透明陶瓷等。

作为本发明所用的基材，当使用相对于所希望的波长的光，如可

见光、紫外光或者红外光透明的物体例如玻璃基板时，本发明可以进一步发挥复合透镜、波导通路、衍射光栅、棱镜等透过型光学元件的功能。

本发明的光学元件的制造方法中，可以将上述光学元件形成用液状组合物涂布在规则地存在表面能量不同的区域的基材表面后，通过在 100℃ 以上温度热处理，在该图形部位的润湿性大的亲水性表面区域上引发光学元件形成用液状组合物，可以精确形成所期望的元件。

实施例

以下，对本发明进行具体说明。

实施例 1

(1) 氧化钛溶胶的配制和成膜

将用 16mol 乙醇稀释的 0.1 摩尔正丁氧基钛稀释物，用 0.1 摩尔乙酰乙酸乙酯稳定化，加入以 0.01mol/L 浓度溶解硝酸的水 0.2 摩尔，搅拌制得氧化钛溶胶。

将具有无碱铝硼硅酸盐玻璃组成、厚 2.0mm、25mm × 25mm 的玻璃基板浸渍在上述的氧化钛溶胶浴中，通过以 1.11mm/秒的提升速度提升，在玻璃基板表面上浸涂氧化钛溶胶膜，然后，在 500℃ 加热 30 分钟。玻璃基板的各表面上形成厚度约 20nm 的锐钛矿型氧化钛膜。

(2) FAS 溶胶的配制和成膜

在用 2.0 摩尔异丙醇稀释的 0.01 摩尔的十七氟代癸基三甲氧基硅烷（以下称 FAS）中，加入以 0.06 重量%溶解硝酸的水 0.02 摩尔，搅拌制得 FAS 溶胶。

将涂覆上述氧化钛膜的玻璃基板和放入烧瓶中的上述 FAS 溶胶置于密闭的电炉中，于 240℃ 加热 30 分钟，在氧化钛膜上蒸镀涂覆数 nm 厚的 FAS 膜。

(3) 光照射使 FAS 分解

将具有直径 150 μm 的圆形开口部（光透过部分）、以间隔（圆中心的间隔）175 μm、基底网状配置的约 20000 个的光掩模，放在涂覆有上述氧化钛膜和 FAS 膜的玻璃基板上，用从超高压水银灯

(“UIS-25102”ウシオ电机制 250W、波长 250 ~ 450nm) 发出的 220 ~ 310nm 波长的光下, 以 $23.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 照射强度、310 ~ 390nm 波长光下以 $73.0\text{mW}/\text{cm}^2$ 照射强度, 照射 5 分钟, 这样, 得到带有 FAS 成图的基板。在掩模的圆形开口部所对应的 FAS 膜的曝光部, FAS 的氟代烷基链通过底层膜氧化钛的光催化作用分解蒸发, FAS 变成羟基硅氧烷或者羟基聚硅氧烷。用接触角计 (CA-DT, 协和界面科学 (株) 制) 利用水和后述的苯基倍半硅氧烷溶胶测定 FAS 膜的非曝光部和曝光部的接触角, 非曝光部为 108 度 (水) 和 57 度 (苯基倍半硅氧烷溶胶), 曝光部为 5 度 (水) 和 30 度 (苯基倍半硅氧烷溶胶)。

(4) 苯基倍半硅氧烷溶胶的配制和成膜以及透镜列的形成

用 1.5 摩尔乙醇稀释苯基三乙氧基硅烷 1 摩尔, 加入以 1.44 重量 % 溶解盐酸的水 4 摩尔, 约搅拌 2 小时, 使苯基三乙氧基硅烷进行水解反应和缩聚反应, 得到苯基倍半硅氧烷 ($\text{PhSiO}_{3/2}$) 溶胶。

将上述附着成图的 FAS 基板浸渍在苯基倍半硅氧烷溶胶浴中, 以 $3.03\text{mm}/\text{秒}$ 的提升速度提升, 这样, 在玻璃基板的附着成图的 FAS 膜的表面上浸涂苯基倍半硅氧烷溶胶膜。湿膜厚为数十 μm 。将其在室温干燥约 15 小时, 形成凝胶膜。此凝胶膜在形成图形的 FAS 膜表面, 以基本均一的厚度延展, 其膜厚约为 $2\mu\text{m}$, 随着溶剂的蒸发, 此溶胶失去流动性, 形成凝胶化的固体状。然后, 将此凝胶化膜在 200°C 保持约 10 分钟, 凝胶变成流动性的液状, FAS 膜非曝光部上的凝胶移动, 聚集到 FAS 膜曝光部 (直径 $150\mu\text{m}$ 的圆形) 上, 形成凸部。继续加热 20 分钟, FAS 膜曝光部上的凸部完全凝胶化固化, 形成由苯基倍半硅氧烷聚合体构成的直径 $120\mu\text{m}$ 的半球状透镜, 得到在基板的表面约固定 20000 个透镜的微透镜列。透镜的顶点和底部间的厚约为 $7\mu\text{m}$ 。用原子间力显微镜 (AFM) 测定形成的透镜列的 3 维表面轮廓图如图 1 所示。从透镜顶部切割的断面轮廓如图 2 所示。

用 5 分评价前述形成的透镜的厚度的偏差, 为 $7 \pm 0.5\mu\text{m}$, 误差约为 $\pm 7.1\%$ 。测定焦距为 $425 \pm 25\mu\text{m}$, 误差为 $\pm 5.9\%$ 。进一步, 评价材料在波长 400 ~ 2,500nm 的光透过性时, 确认没有在通信带的波长

区域存在问题的吸收。此外，与基板的密合性良好，切断基板周边或清洗时，透镜也没从基板剥离。

对上述的微透镜列在 300℃ 进行 2 小时的耐热试验后，恢复到室温，观察是否出现龟裂，评价耐热性。结果表明透镜和基板没有出现龟裂或剥离，所有透镜的焦距在耐热试验前后没有变化。

实施例 2

苄基倍半硅氧烷溶胶的配制和成膜以及透镜列的成形

用 1.5 摩尔乙醇稀释 1 摩尔苄基三乙氧基硅烷，向其中加入以 1.44 重量%溶解盐酸的水 4 摩尔，搅拌约 2 小时，使苄基三乙氧基硅烷进行水解反应和缩聚反应，制得苄基倍半硅氧烷 ($\text{BzSiO}_{3/2}$) 溶胶。

与实施例 1 同样，在形成 FAS 图形的无碱玻璃基板上，用上述苄基倍半硅氧烷溶胶以 3.03mm/秒的提升速度浸渍涂布成膜，然后在室温干燥约 15 小时。接着，将凝胶膜在 200℃ 加热 30 分钟，与实施例 1 同样软化凝胶膜，在 FAS 膜曝光部（直径 150 μm 的圆形）上聚集形成凸部后，完全凝胶化固化，形成由苄基倍半硅氧烷聚合物构成的直径 120 μm 的半球状透镜，得到在基板的表面约固定 20000 个透镜的微透镜列。透镜的顶点到底部的厚约为 7 μm 。

用 5 分评价前述形成的透镜的厚度的偏差，为 $7 \pm 0.3 \mu\text{m}$ ，误差约为 $\pm 4.3\%$ 。测定焦距为 $425 \pm 20 \mu\text{m}$ ，误差为 $\pm 4.7\%$ 。进一步，评价材料在波长 400 ~ 2,500nm 的光透过性时，确认没有在通信带的波长域存在问题的吸收。此外，与基板的密合性良好，切断基板周边或清洗时，透镜也没从基板剥离。耐热性试验结果表明透镜和基板没有出现龟裂或剥离，所有透镜的焦距在耐热试验前后没有变化。

实施例 3

用乙醇将实施例 2 所使用的苄基倍半硅氧烷溶胶稀释两倍，作为透镜形成材料，与实施例 1 同样，在形成 FAS 图形的无碱玻璃基板上，以 3.03mm/秒的提升速度浸渍涂布成膜，在 FAS 膜曝光部（直径 150 μm 的圆形）上聚集形成凸部。然后在室温干燥约 15 小时。接着，在 200℃ 加热 30 分钟，使之完全固化，结果形成直径 120 μm 的半球状透

镜，制得在基板的表面约固定 20000 个透镜的微透镜列。透镜的顶点到底部的厚约为 $3.3\ \mu\text{m}$ 。

5 分评价前述形成的透镜的厚度的偏差，上述透镜的厚度为 $3.3 \pm 0.2\ \mu\text{m}$ ，误差为 $\pm 6.1\%$ 。测定焦距为 $891 \pm 65\ \mu\text{m}$ ，误差为 $\pm 7.3\%$ 。评价材料在波长 $400 \sim 2,500\text{nm}$ 的光透过性时，确认没有在通信带的波长域存在问题的吸收。此外，与基板的密合性良好，切断基板周边或清洗时，透镜也没从基板剥离。耐热性试验结果表明透镜和基板没有出现龟裂或剥离，所有透镜的焦距在耐热试验前后没有变化。

实施例 4

将 9.5g 四乙氧基硅烷和 0.26g 十七氟代癸基三甲氧基硅烷加入 81.2g 乙醇中，搅拌 20 分钟，然后加入 4.04g 水和 0.1N 的盐酸 5.0g，搅拌 2 小时。然后将此溶液装入密闭容器中， 25°C 静置 10 日，制得溶液。此溶液用乙醇稀释 5 倍，制得疏水处理液。

取上述疏水处理液 10g 和氧化钛微粒子 (TiO_2 微粒子，平均粒径 7nm，石原产业制光催化氧化钛微粒子“STS-01”) 0.09g 混合，调制成涂布液。将此涂布液在玻璃基板上流涂，然后，在 21°C 的干燥室内干燥后，再在空气中于 120°C 下干燥 20 分钟。然后，同实施例 1，在涂覆有上述氧化钛膜和 FAS 含有膜的玻璃基板上放置直径 $150\ \mu\text{m}$ 的圆形开口部以间隔 $175\ \mu\text{m}$ 、基板网状配置约 20000 个的光掩模，使用与实施例 1 同样的超高压水银灯，与实施例 1 同样的照射强度，照射 5 分钟，通过光催化作用，光照射部的 FAS 的氟代烷基链分解。测定曝光部分相对于水和后述的苄基倍半硅氧烷的接触角，非曝光部为 105 度（水）和 60 度（苄基倍半硅氧烷溶胶），曝光部为 4 度（水）和 32 度（苄基倍半硅氧烷溶胶）。

用实施例 2 中配制的苄基倍半硅氧烷溶胶，以与实施例 1 同样的提升速度 3.03mm/秒 ，浸渍涂布成膜，在室温干燥约 15 小时制成凝胶膜。此凝胶膜在 FAS 成图的膜表面以基本均一的厚度延展，由于溶剂的蒸发，此溶胶失去流动性，凝胶化，形成固体状。然后，将此凝胶膜在 200°C 保持 10 分钟，凝胶产生流动性，变成液状，在 FAS 膜非曝

光部上的凝胶移动, 聚集到 FAS 膜曝光部 (直径 $150\ \mu\text{m}$ 的圆形) 上, 形成凸部, 继续加热 20 分钟, FAS 膜曝光部上的凸部完全凝胶化固化, 形成直径 $120\ \mu\text{m}$ 的半球状透镜, 制得在基板的表面约固定 20000 个透镜的微透镜列。透镜的顶点到底部的厚约为 $7\ \mu\text{m}$ 。

5 分评价前述形成的透镜的厚度的偏差, 上述透镜的厚度为 $7 \pm 0.3\ \mu\text{m}$, 误差为 $\pm 4.3\%$ 。测定焦距为 $430 \pm 21\ \mu\text{m}$, 误差为 $\pm 4.9\%$ 。进一步, 评价材料在波长 $400 \sim 2,500\text{nm}$ 的光透过性时, 确认没有在通信带的波长域存在问题的吸收。此外与基板的密合性良好, 切断基板周边或清洗时, 透镜也没从基板剥离。将上述的微透镜在 300°C 进行 2 小时的耐热试验后, 恢复到室温, 观察是否出现龟裂, 评价耐热性。结果表明透镜和基板没有出现龟裂或剥离, 所有透镜的焦距在耐热试验前后没有变化。

这样, 本实施例 4 中的在光催化活性层上涂布 FAS 这样的疏水性材料后, 通过光照射, 形成光照射部分和未照射部分的图形。利用该光照射部、未照射部和含有可以水解、缩聚的水解性化合物的透镜成形材料的各表面能量差, 形成透镜。此时, 使用特定的透镜成形材料时, 通过以均一膜厚成膜、干燥和加热, 固体状透镜成形材料一次形成液滴状态, 通过表面能量的增加形成透镜。

实施例 5

含有钛的苯基倍半硅氧烷溶胶的配制和成膜以及透镜列的形成

在用乙醇 1 摩尔稀释的苯基三乙氧基硅烷 0.95 摩尔中, 加入以 1.44 重量%溶解氯化氢的水 4 摩尔, 搅拌约 30 分钟。向其中加入 0.05 摩尔的钛的乙酰乙酸乙酯络合物, 再搅拌约 30 分钟, 制得含有钛的苯基倍半硅氧烷溶胶。

实施例 6

含有钛等的苯基倍半硅氧烷溶胶的配制和成膜以及透镜列的形成

用 1 摩尔乙醇稀释苯基三乙氧基硅烷 0.45 摩尔和二苯基二乙氧基硅烷 0.45 摩尔, 向其中加入以 1.44 重量%溶解氯化氢的水 4 摩尔, 搅拌约 30 分钟。再向其中加入 0.10 摩尔的钛的乙酰乙酸乙酯络合物,

再搅拌约 30 分钟，制得含有钛等的苯基倍半硅氧烷溶胶。

实施例 7

含有甲基倍半硅氧烷的苯基倍半硅氧烷溶胶的配制和成膜以及透镜列的形成

用 1.5 摩尔乙醇稀释苯基三乙氧基硅烷 0.60 摩尔和甲基三乙氧基硅烷 0.40 摩尔，加入以 1.44 重量%溶解氯化氢的水 4 摩尔，搅拌约 30 分钟。制得含有甲基倍半硅氧烷的苯基倍半硅氧烷溶胶。

将实施例 5~7 所得的溶胶与实施例 1 同样的方法涂布、干燥，200℃处理形成半球状的透镜。所得的透镜部的材质和折射率如表 1 所示。实施例 1 制作的透镜的折光率为 1.53，说明实施例 5~7 的折射率是可以控制的。

表 1

实施例编号	透镜部的材质	透镜折光率
5	含有苯基的氧化硅-氧化钛聚合物	1.55
6	含有苯基的氧化硅-氧化钛聚合物	1.58
7	含有甲基和苯基的氧化硅聚合物	1.50

以上说明，按照本发明，可以制得耐热性优良、与基板的密合性优良的微透镜列等光学元件。

图1

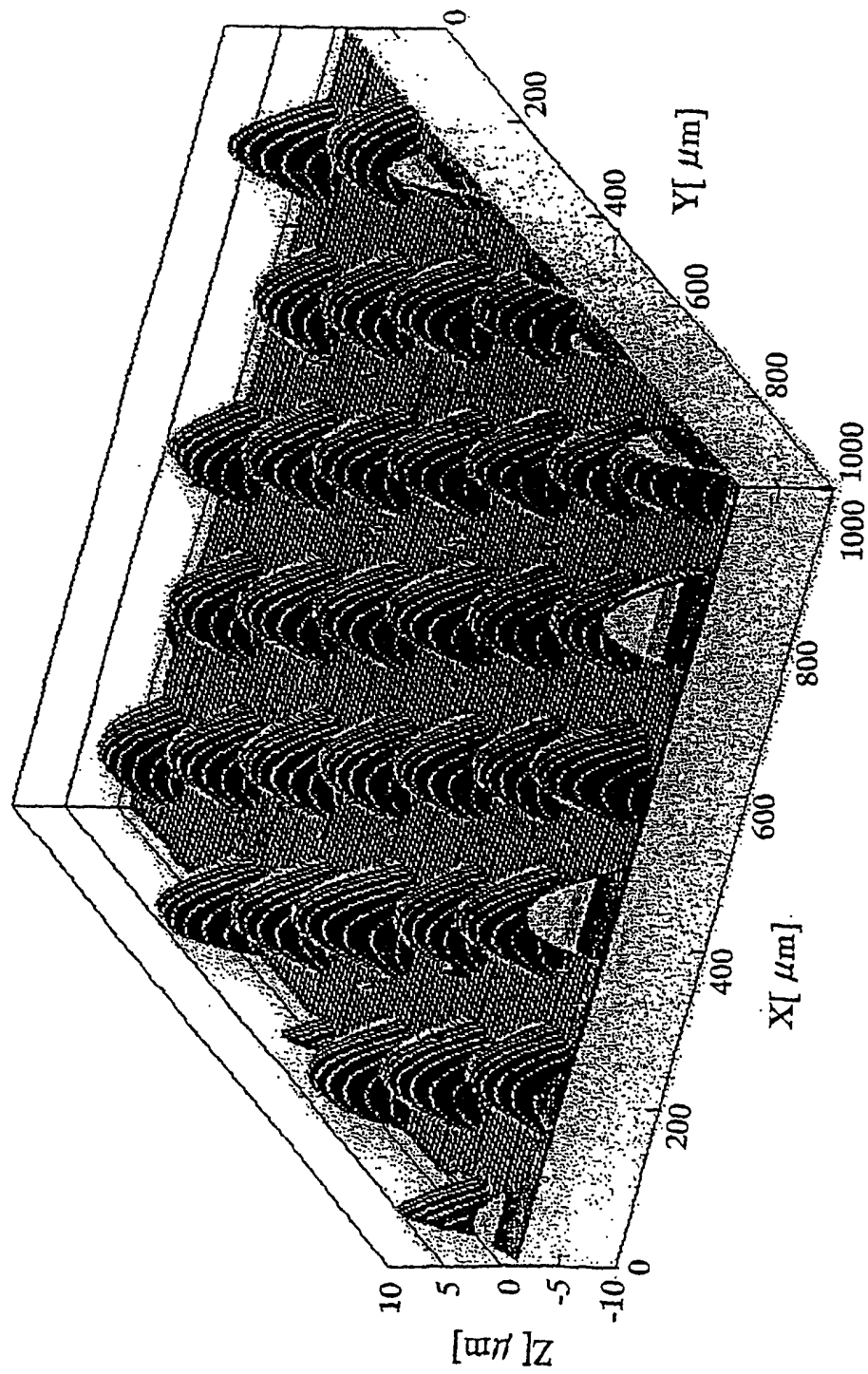


图 2

