

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

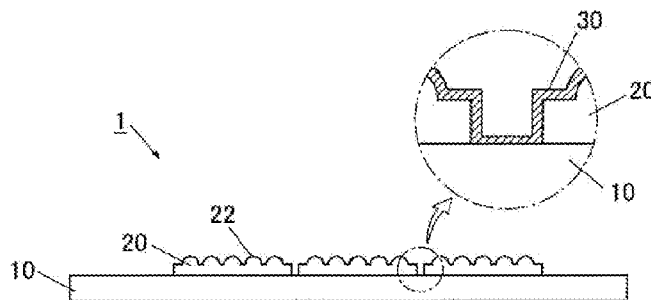
(10) 国際公開番号
WO 2011/024700 A1

- (51) 国際特許分類:
B29C 33/38 (2006.01) C08J 5/18 (2006.01)
B29C 33/58 (2006.01) G02B 3/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/063983
- (22) 国際出願日: 2010年8月19日(19.08.2010)
- (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 2009-199332 2009年8月31日(31.08.2009) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コニカミノルタオプト株式会社 (Konica Minolta Opto, Inc.) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 渡邊 大輔 (WATANABE Daisuke) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP). 小島 進(KOJIMA Susumu) [JP/JP]; 〒1928505 東京都八王子市石川町2970番地コニカミノルタオプト株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, 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 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: FORMING DIE, OPTICAL ELEMENT, AND FORMING DIE PRODUCTION METHOD

(54) 発明の名称: 成形型、光学素子及び成形型の製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a forming die that is capable of reliably copying the shape of the forming die onto a molded product, even in precision molding with a form error of no more than 1.0 μm . The forming die is equipped with a glass substrate, one or a plurality of resin molds that have been formed upon the glass substrate, and an inorganic oxide film that covers the aforementioned glass substrate and the aforementioned resin molds. The forming die is characterized in that the aforementioned resin molds are made from a photopolymerizable resin and have a light transmittance of at least 20% for light with a wavelength of 365 nm and a Shore D hardness in the range of 30 to 90, and in that the aforementioned inorganic oxide film has been subjected to release treatment.

(57) 要約: 本発明は、形状誤差が 1.0 μm 以下の精密成形をおこなう場合であっても、成形型の形状を成形物に確実に転写することのできる成形型を提供する。この成形型は、ガラス基板と、ガラス基板上に形成された一又は複数の樹脂型と、前記ガラス基板と前記樹脂型とを被覆する無機酸化物膜とを備え、前記樹脂型は、光硬化性樹脂製であって、波長 365 nm の光に対する光透過率が 20% 以上で、かつショア D が 30 ~ 90 の硬度を有し、前記無機酸化物膜は、離型処理されていることを特徴とする。



WO 2011/024700 A1

明 細 書

発明の名称： 成型型、光学素子及び成型型の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、成型型、光学素子及び成型型の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 樹脂を成形して光学素子を製造する場合、金型（金属製の成型型）から樹脂に形状を転写するという操作を繰り返すと、その金型は使用頻度の高さにより寿命が短くなり、金型から光学素子を作製することは量産に向かない。そこで、近年では、金型をマスター型（母型）として樹脂製の成型型を一旦作製し、その樹脂製の成型型から樹脂に転写するということが行われている。このような方法によれば、母型となる金型の使用頻度が少なくなるため、金型の寿命を著しく延ばすことができる。

[0003] 樹脂製の成型型の一例として、特許文献 1、2 では、エポキシ樹脂やウレタン樹脂を用いた成型型が開示されている。さらに、特許文献 3～5 では、特殊なシリコン樹脂を用いた樹脂製の成型型が開示されており、このような素材の成型型により、成形物への転写性を向上させる試みがなされている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 5－3 0 1 2 2 7 号公報

特許文献2：特開平 7－2 4 8 3 9 号公報

特許文献3：特開平 7－1 7 8 7 5 4 号公報

特許文献4：特開平 7－7 6 3 0 3 号公報

特許文献5：特開平 1 0－9 5 9 2 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ところで、小径のアレイ型レンズなどを作製するときのように、成型型か

ら成形物への転写において、形状誤差が $1.0\mu\text{m}$ 以下となるような精密成形を伴う場合、樹脂製の成形型を使用すると、塑性変形までは到達しないものの、成形型が成形中の応力により変形を起こし、成形型から成形物への転写精度（面精度）が十分に得られないことが判明した。

[0006] 仮に、特許文献1及び2に開示された樹脂を適用したとしても、このような樹脂では、成形物を成形型から離型するのが容易でなく離型性に劣る。特許文献1、2には、使用頻度の高い樹脂製の成形型に適した離型処理や、転写精度を維持するための離型処理に関する開示はなされていない。また、特許文献3～5に開示された樹脂を用いたとしても、精密成形に対応可能な程度に十分な転写精度が得られるとは考え難いのが現状である。

[0007] したがって、本発明の主な目的は、形状誤差が $1\mu\text{m}$ 以下の精密成形を行う場合であっても、成形型の形状を成形物に確実に転写することができる成形型及びその製造方法と、成形型を用いて得られる光学素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明の一態様によれば、
ガラス基板と、
ガラス基板上に形成された一又は複数の樹脂型と、
前記ガラス基板と前記樹脂型とを被覆する無機酸化物膜と、を備え、
前記樹脂型は、光硬化性樹脂製であって、波長 365nm の光に対する光透過率が 20% 以上でかつショアDが $30\sim 90$ の硬度を有し、
前記無機酸化物膜は、離型処理されていることを特徴とする成形型が提供される。

[0009] 本発明の他の態様によれば、
ガラス基板上で光硬化性樹脂を成形して、波長 365nm の光に対する光透過率が 20% 以上でかつショアDが $30\sim 90$ の硬度を有する一又は複数の樹脂型を、前記ガラス基板上に形成する工程と、
前記ガラス基板と前記樹脂型との表面に無機酸化物膜を形成する工程と、

前記無機酸化物膜を離型処理する工程と、
を有することを特徴とする成形型の製造方法が提供される。

発明の効果

[0010] 本発明によれば、樹脂型が一定の硬度を有し、無機酸化物膜が離型処理されていることにより、形状誤差が $1\mu\text{m}$ 以下の精密成形を行う場合であっても、成形型から容易に成形物を離型することができ、成形型の形状を成形物に確実に転写することができる成形型の製造方法と、成形型及びそれを持ちいて得られる光学素子を提供することができた。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本発明の好ましい実施形態に係る成形型の概略構成の一例を示す側面図である。

[図2]図1の成形型の製造方法を説明するための概略図（平面図）である。

[図3]図1の成形型の製造方法を説明するための概略図（側面図）である。

発明を実施するための形態

[0012] 次に、図面を参照しながら本発明の好ましい実施形態について説明する。

[0013] 図1に示す通り、本発明の好ましい実施形態に係る成形型1は、平板状のガラス基板10と複数の樹脂型20とを有している。

[0014] 各樹脂型20は、互いに微小の間隔を空けた状態でガラス基板10に形成されている。各樹脂型20の表面には凸状を呈した複数の凸部22が形成されている。

[0015] 樹脂型20は、波長 365nm の光に対する透過率が20%以上で、かつショアDが30～90（好ましくは70～90）の硬度を有している。なお、波長 365nm の光に対する透過率が20%未満では、樹脂型20を透過して光硬化反応を行う場合、非常に長い時間を要し、また短波長光が照射されないことによる硬度不足も引き起こすことになる。「ショアD」は、JIS K6253規格に準拠した方法に従って測定した硬度を表す。

[0016] このような特性を有する樹脂型20は、主に光硬化性樹脂により構成されており、例えば、下記（1）～（4）のような樹脂により構成されている。

[0017] 当該光硬化性樹脂には、樹脂（モノマー）の種類に応じて公知の開始剤が使用可能であり、当該光硬化性樹脂はその開始剤の種類に応じてラジカル重合性、カチオン重合性、縮重合性のいずれの特性を有するものであってもよい。

[0018] （１）アクリル樹脂

重合反応に用いられる（メタ）アクリレートは、特に制限はなく、一般的な製造方法により製造された下記（メタ）アクリレートを使用することができる。例えば、エステル（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート、エポキシ（メタ）アクリレート、エーテル（メタ）アクリレート、アルキル（メタ）アクリレート、アルキレン（メタ）アクリレート、芳香環を有する（メタ）アクリレート、脂環式構造を有する（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらを１種類又は２種類以上を用いることができる。

[0019] 特に、脂環式構造を有する（メタ）アクリレートが好ましく、酸素原子や窒素原子を含む脂環構造であってもよい。例えば、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、シクロペンチル（メタ）アクリレート、シクロヘプチル（メタ）アクリレート、ビスシクロヘプチル（メタ）アクリレート、トリシクロデシル（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノール（メタ）アクリレートや、イソボロニル（メタ）アクリレート、水添ビスフェノール類のジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。また、特に、アダマンタン骨格を有する化合物が好ましい。例えば、２－アルキル－２－アダマンチル（メタ）アクリレート（特開２００２－１９３８８３号公報参照）、アダマンチルジ（メタ）アクリレート（特開昭５７－５００７８５号公報参照）、アダマンチルジカルボン酸ジアリル（特開昭６０－１００５３７号公報参照）、パーフルオロアダマンチルアクリル酸エステル（特開２００４－１２３６８７号公報参照）、新中村化学製 ２－メチル－２－アダマンチルメタクリレート、１，３－アダマンタンジオールジアクリレート、１，３，５－アダマンタントリオールトリアクリレート、不飽和カルボン酸アダマンチルエステル（特開２０００－１１９２２０号公報参照）、３，３’－ジアルコキシカルボ

ニルー 1, 1' ビアダマンタン（特開 2001-253835 号公報参照）、1, 1' -ビアダマンタン化合物（米国特許第 3, 342, 880 号明細書参照）、テトラアダマンタン（特開 2006-169177 号公報参照）、2-アルキル-2-ヒドロキシアダマンタン、2-アルキレンアダマンタン、1, 3-アダマンタンジカルボン酸ジ-*tert*-ブチル等の芳香環を有しないアダマンタン骨格を有する硬化性樹脂（特開 2001-322950 号公報参照）、ビス（ヒドロキシフェニル）アダマンタン類やビス（グリシジルオキシフェニル）アダマンタン（特開平 11-35522 号公報、特開平 10-130371 号公報参照）等が挙げられる。

[0020] また、その他に反応性単量体を含有することも可能である。

[0021] （メタ）アクリレートであれば、例えば、メチルアクリレート、メチルメタアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*n*-ブチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルメタアクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタアクリレート、*tert*-ブチルアクリレート、*tert*-ブチルメタアクリレート、フェニルアクリレート、フェニルメタアクリレート、ベンジルアクリレート、ベンジルメタアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、などが挙げられる。

[0022] 多官能（メタ）アクリレートとして、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールセプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールトリ（メタ）

アクリレートなどが挙げられる。

[0023] (2) アリルエステル樹脂

アリルエステル樹脂とは、アリル基を有し、ラジカル重合により硬化する樹脂で、例えば、次のものが挙げられるが、特に以下のものに限定されるわけではない。

[0024] 芳香環を含まない臭素含有（メタ）アリルエステル（特開2003-66201号公報参照）、アリル（メタ）アクリレート（特開平5-286896号公報参照）、アリルエステル樹脂（特開平5-286896号公報、特開2003-66201号公報参照）、アクリル酸エステルとエポキシ基含有不飽和化合物の共重合化合物（特開2003-128725号公報参照）、アクリレート化合物（特開2003-147072号公報参照）、アクリルエステル化合物（特開2005-2064号公報参照）等が挙げられる。

[0025] (3) エポキシ樹脂

エポキシ樹脂としては、エポキシ基を持ち光又は熱により重合硬化するものであれば特に限定されず、硬化開始剤としても酸無水物やカチオン発生剤等を用いることができる。

[0026] エポキシ樹脂の種類としては、ノボラックフェノール型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が挙げられる。その一例として、ビスフェノールFジグリシジルエーテル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、2, 2'-ビス（4-グリシジルオキシシクロヘキシル）プロパン、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカーボキシレート、ビニルシクロヘキセンジオキシド、2-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）-5, 5-スピロ-（3, 4-エポキシシクロヘキサン）-1, 3-ジオキサン、ビス（3, 4-エポキシシクロヘキシル）アジペート、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸ビスグリシジルエステル等を挙げることができる。

[0027] (4) シリコーン樹脂

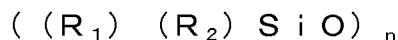
本発明では、Si-O-Siを主鎖としたシロキサン結合を有するシリコ

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

[0028] ポリオルガノシロキサン樹脂は、加熱による連続的加水分解－脱水縮合反応によって、シロキサン結合骨格による三次元網状構造となるものであれば、特に制限はなく、一般に高温、長時間の加熱で硬化性を示し、一度硬化すると過熱により再軟化し難い性質を有する。

[0029] このようなポリオルガノシロキサン樹脂は、下記一般式（A）が構成単位として含まれ、その形状は鎖状、環状、網状形状のいずれであってもよい。

[0030] 一般式（A）



上記一般式（A）において、 R_1 及び R_2 は、同種又は異種の置換もしくは非置換の一価炭化水素基を示す。具体的には、 R_1 及び R_2 としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基等のアルケニル基、フェニル基、トリル基等のアリル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等のシクロアルキル基、またはこれらの基の炭素原子に結合した水素原子をハロゲン原子、シアノ基、アミノ基などで置換した基、例えば、クロロメチル基、3, 3, 3-トリフルオロプロピル基、シアノメチル基、 γ -アミノプロピル基、N-(β -アミノエチル)- γ -アミノプロピル基などが例示される。 R_1 及び R_2 は、水酸基およびアルコキシ基から選択される基であってもよい。また、上記一般式（A）において、 n は50以上の整数を示す。

[0031] ポリオルガノシロキサン樹脂は、通常、トルエン、キシレン、石油系溶媒のような炭化水素系溶媒、またはこれらと極性溶媒との混合物に溶解して用いられる。また、相互に溶解しあう範囲で、組成の異なるものを配合して用いても良い。

[0032] ポリオルガノシロキサン樹脂の製造方法は、特に限定されるものではなく、公知のいずれの方法も用いることができる。例えば、オルガノハロゲノシ

ランの1種または2種以上の混合物を加水分解ないしアルコリシスすることによって得ることができ、ポリオルガノシロキサン樹脂は、一般にはシラノール基またはアルコキシ基等の加水分解性基を含有し、これらの基をシラノール基に換算して1～10質量%含有する。

[0033] これらの反応は、オルガノハロゲノシランを溶融しうる溶媒の存在下で行うのが一般的である。また、分子鎖末端に、水酸基、アルコキシ基またはハロゲン原子を有する直鎖状のポリオルガノシロキサンを、オルガノトリクロロシランと共に加水分解して、ブロック共重合体を合成する方法によっても得ることができる。このようにして得られるポリオルガノシロキサン樹脂は、一般には残存するHClを含むが、本実施形態の組成物においては、保存安定性を良好なものにする観点から、HClの含有量として10ppm以下、好ましくは1ppm以下のものを使用するのが良い。

[0034] なお、上記の様に、光硬化性樹脂（モノマー）の種類に応じて公知の開始剤の使用が可能であり、例えば、使用可能な開始剤としては、下記の開始剤が例示される。

[0035] アクリル樹脂に対応した光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、アセトフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルメチルケタール、アゾビスイソブチロニトリル、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン等を使用することができる。

[0036] これらの光重合開始剤は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。更には、必要に応じてアミン化合物、又はリン化合物等の光増感剤を添加し、重合をより迅速化することができる。

[0037] エポキシ樹脂に対応した光重合開始剤としては、光ラジカル重合開始剤または光カチオン重合開始剤などを使用することができる。

[0038] 光ラジカル重合剤としては、例えば、ベンジル、ジアセチルなどの α -ジケトン類、ベンゾインなどのアシロイン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロイ

ンエーテル類、チオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4, 4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-メトキシアセトフェノン、2-メチル[4-（メチルチオ）フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-ブタン-1-オンなどのアセトフェノン類、アントラキノン、1, 4-ナフトキノンなどのキノン類、フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス（トリクロロメチル）-s-トリアジンなどのハロゲン化合物、ジ-tert-ブチルパーオキサイドなどの過酸化物などが挙げられる。

[0039] 光カチオン重合開始剤としては、以下に示すような市販品を使用することもできる。好適に使用できる市販品としては、例えば、Uvacure 1590（ダイセル・サイテック（株）製）、UVI-6950、UVI-6970、UVI-6974、UVI-6990（以上、ユニオンカーバイド社製）、アデカオプトマーSP-150、SP-151、SP-170、SP-171（以上、（株）ADEKA製）、Irgacure 261（BASFジャパン社製）、CI-2481、CI-2624、CI-2639、CI-2064（以上、日本曹達（株）製）、CD-1010、CD-1011、CD-1012（以上、サトマー社製）、DTS-102、DTS-103、NAT-103、NDS-103、TPS-103、MDS-103、MPI-103、BBI-103（以上、みどり化学（株）製）などを挙げることができる。

[0040] 図1において、成形型1は無機酸化物膜30を有しており、無機酸化物膜30が樹脂型20の表面やガラス基板10の表面（樹脂型20同士の隙間から露出したガラス基板10の表面を含む、図1拡大図参照。）を覆っている

- 。
- [0041] 無機酸化物膜 30 を構成する無機酸化物としては SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 などが使用され、無機酸化物膜 30 は離型剤により処理（離型処理）されている。
- [0042] 続いて、成形型 1 の製造方法と、これを用いた光学素子の製造方法について説明する。
- [0043] 図 2 に示す通り、ガラス基板 10 の所定位置に光硬化性樹脂をディスペンス（滴下）し、その樹脂に対し金属製の金型 40（母型）を押圧して光照射する。その後、このような操作を、図 2、図 3 に示す通りに、金型 40 を移動させながら順次繰り返し、ガラス基板 10 に対し複数の樹脂型 20 を 1 つずつ形成する。
- [0044] なお、成形型 1 では、樹脂型 20 の数を単に 1 つとしてもよい。この場合、ガラス基板 10 への樹脂のディスペンスや母型 40 の押圧、光照射を繰り返す必要はなく、単にガラス基板 10 に樹脂をディスペンスしてその後に母型 40 を押圧し光照射をすればよい。
- [0045] その後、ガラス基板 10、樹脂型 20 の表面に対し、真空蒸着処理やスパッタなどにより無機酸化物膜 30 を形成する。
- [0046] その後、無機酸化物膜 30 に対し、離型剤を用いた離型処理を行う。
- [0047] 離型剤としては、シランカップリング剤構造のように、末端に加水分解可能な官能基が結合した化合物、すなわち、無機酸化物膜 30（金属）の表面に存在する OH 基との間で脱水縮合又は水素結合等を起こして結合するような構造を有する化合物が挙げられる。
- [0048] 末端がシランカップリング構造を持ち、他端が離型性機能を持つ離型剤の場合、無機酸化物膜 30 の表面に OH 基が形成されていればいるほど、無機酸化物膜 30 表面の共有結合する箇所が増え、より強固な結合ができる。その結果、何ショット成形をしても、離型効果は薄れることなく、耐久性が増す。
- [0049] 末端に加水分解可能な官能基が結合した化合物とは、好ましくは官能基と

してアルコキシシラン基やハロゲン化シラン基、4級アンモニウム塩、リン酸エステル基などを有する化合物が挙げられる。また、末端基に、例えば、トリアジンチオールのような、金型と強い結合を起こすような基でもよい。具体的には、下記の一般式（B）で表されるアルコキシシラン基、または下記一般式（C）で表されるハロゲン化シラン基を有する化合物である。

[0050] 一般式（B）



一般式（C）



上記一般式（B）、（C）において、 R^1 、 R^2 は、各々アルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など）を表し、 n 、 m は各々1、2または3を表し、 R^3 はアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基など）またはアルコキシ基（例えば、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基など）を表す。 X は、ハロゲン原子（例えば、 Cl 、 Br 、 I ）を表す。

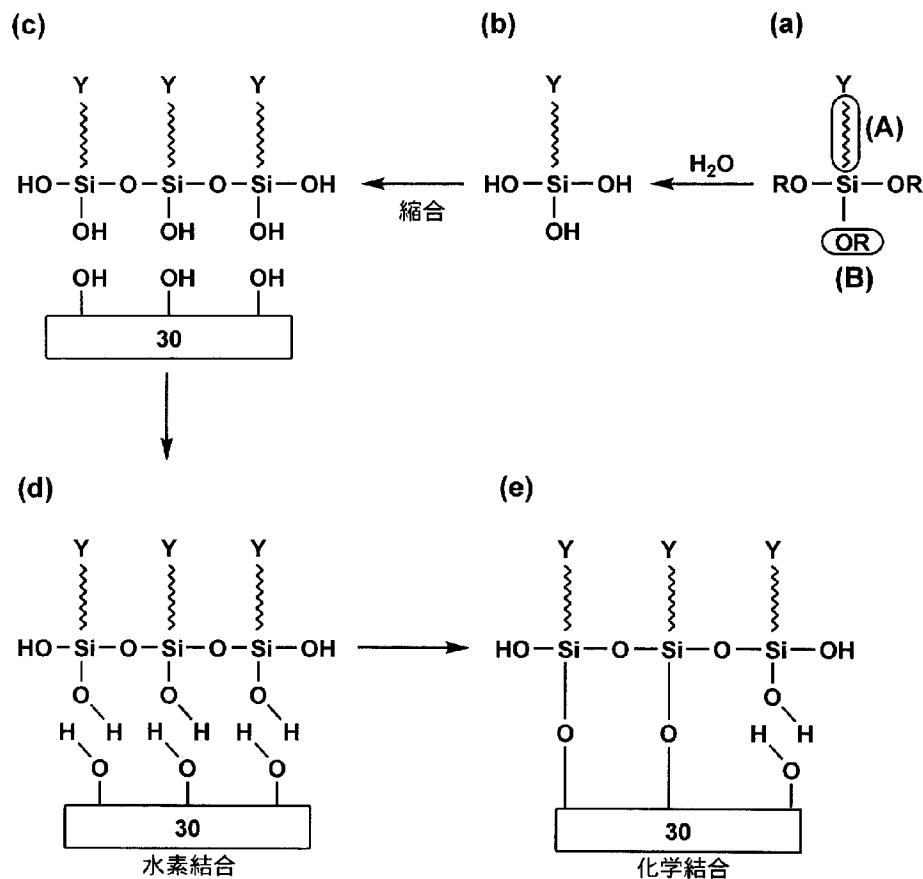
[0051] R^3 が Si 原子に対し2以上結合している場合には、上記の基または原子の範囲内で、例えば、2つの R^3 がアルキル基とアルコキシ基であるように異なってもよい。また、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 X が Si 原子に対し2以上結合している場合には、上記の基または原子の範囲内で、例えば、アルキル基でも、メチル基とエチル基のように異なってもよい。

[0052] アルコキシシラン基 $-\text{SiOR}^1$ およびハロゲン化シラン基 $-\text{SiX}$ は、水分と反応して $-\text{SiOH}$ となり、さらにこれが無機酸化物膜30の表面に存在する OH 基との間で脱水縮合または水素結合等を起こして結合する。

[0053] 下記に、末端に加水分解可能な官能基の一例としてアルコキシシラン基を使用した離型剤と、無機酸化物膜30表面の OH 基との反応式を示す。

[0054]

[化1]



[0055] 上記反応式 (a) において、Aは離型性機能を有する主鎖を表し、Bで表される $-\text{OR}$ は、加水分解可能な官能基であるアルコキシ基を表す。Bで表されるアルコキシ基としては、例えば、メトキシ ($-\text{OCH}_3$) やエトキシ ($-\text{OC}_2\text{H}_5$) が挙げられ、加水分解によりメタノール (CH_3OH) やエタノール ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) を発生して、反応式 (b) で表されるシラノール ($-\text{SiOH}$) となる。その後、部分的に脱水縮合して、反応式 (c) で示すようなシラノールの縮合体となる。さらに、反応式 (d) で示すように無機酸化物膜 30 表面の OH 基と水素結合により吸着し、最後に反応式 (e) で示すように、脱水して $-\text{O}-$ 化学結合 (共結合) する。

[0056] なお、上記反応式ではアルコキシシラン基の場合を例示したが、ハロゲン化シラン基の場合も基本的に同様の反応が起こる。

[0057] すなわち、本発明に使用する離型剤は、その一端で無機酸化物膜 30 表面に化学結合し、他端に機能性基を配向して、無機酸化物膜 30 を被うこととなり、薄くて耐久性に優れた均一な離型層を形成することができる。

[0058] 離型性機能を持つ側の構造として好ましいのは、表面エネルギーの低いもの、例えば、フッ素置換炭化水素基や炭化水素基である。

[0059] (機能性側がフッ素系の離型剤)

フッ素置換炭化水素基としては、特に、分子構造の一端に $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a-$ 基や、 $\text{CF}_3 \cdot \text{CF}_3 \cdot \text{CF}(\text{CF}_2)_b-$ 基などのパーフルオロ基 (a および b は、整数を表す) を有するフッ素置換炭化水素基が好ましく、また、パーフルオロ基の長さが炭素数にして 2 個以上が好ましく、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_a-$ の CF_3 につづく CF_2 基の数は 5 以上が好ましい。

[0060] また、パーフルオロ基は直鎖である必要はなく、分岐構造を有していてもよい。さらに、近年の環境問題対応として、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_c-(\text{CH}_2)_d-(\text{CF}_2)_e-$ のような構造でもよい。この場合、 c は 3 以下、 d は整数 (好ましくは 1)、 e は 4 以下である。

[0061] 上記のフッ素離型剤は通常は固体であるが、これを無機酸化物膜 30 の表面に塗布するには、有機溶媒に溶解したフッ素離型剤溶液とする必要がある。離型剤の分子構造によって異なってくるが、多くはその溶媒としてフッ化炭化水素系の溶媒またはそれに若干の有機溶媒を混合したものが適している。溶媒の濃度は特に限定ないが、必要とする離型膜は特に薄いことが特徴であるので、濃度は低いもので充分であり、1~3 質量%の範囲でよい。

[0062] このフッ素離型剤溶液を無機酸化物膜 30 表面に塗布するには、浸漬塗布、スプレー塗布、ハケ塗り、スピコート等の通常の湿式塗布方法を用いることができる。塗布後は、通常は自然乾燥で溶媒を蒸発させて乾燥塗膜とするが、このとき塗布された膜厚は特に規定するべきものではないが、 $20 \mu\text{m}$ 以下が適当である。

[0063] フッ素離型剤の具体例としては、ダイキン工業製のオプツール DSX、デュラサーフ HD-1100、HD-2100、住友 3M 製のノベック EGC

1720、竹内真空被膜製のトリアジンチオール、AGC製のアモルファスフッ素 サイトップ グレードM、エヌアイマテリアル製の防汚コートOPC-800等が挙げられる。

[0064] (機能性側が炭化水素系の離型剤)

炭化水素基としては、 C_nH_{2n+1} のように直鎖でもよいし、分岐していてもよい。シリコン系離型剤がこの分類に含まれる。

[0065] 従来、オルガノポリシロキサン樹脂を主成分とする組成物であり、撥水性を示す硬化皮膜を形成する組成物としては、数多くの組成物が知られている。例えば、特開昭55-48245号公報には水酸基含有メチルポリシロキサン樹脂と α , ω -ジヒドロキシジオルガノポリシロキサンとオルガノシランからなり、硬化して離型性、防汚性に優れ、撥水性を示す皮膜を形成する組成物が提案されている。また、特開昭59-140280号公報にはパーフルオロアルキル基含有オルガノシランとアミノ基含有オルガノシランを主成分とするオルガノシランの部分共加水分解縮合物を主剤とする組成物であり、撥水性、撥油性に優れた硬化皮膜を形成する組成物が提案されている。

[0066] 具体例としては、AGCセイミケミカル社製のモールドスパット、マツモトファインケミカル社製のオルガチックスSIC-330、434、東レダウケミカル社製のSR-2410などが挙げられる。また、自己組織化単分子膜として、日本曹達社製のSAMLAYが挙げられる。

[0067] なお、上記離形剤は、無機酸化物膜30の表面に存在するOH基とシランカップリング反応により結合するため、樹脂型20の表面を無機酸化物膜30で被覆しなければ、離形剤としての効果は得られない。

[0068] 以上の離型処理を無機酸化物膜30に施すことにより、成形型1を製造することができる。

[0069] 本実施形態では、成形型1を使用して、樹脂製の光学素子を製造することができる。

[0070] 例えば、ウエハ状のガラス基板に対し、所定の樹脂をディスペンス（滴下）し、その樹脂に対し、成形型1（樹脂型20）を押圧してその樹脂を硬化

させることにより、ガラス基板上に複数の樹脂部（樹脂製凹レンズ）を有する、いわゆるウエハレンズを製造することができる。

[0071] この場合、本実施形態によれば、成型型 1 において、樹脂型 20 が一定の硬度を有し、かつ、無機酸化物膜 30 に離型処理を施しているから、ウエハレンズを成型型 1 から容易に離型することができ、成型型 1 の樹脂型 20 の形状（凸部 22 の形状）を確実にウエハレンズの樹脂に転写することができる。

[0072] なお、樹脂型 20 の表面には、凸部 22 に代え凹部を形成してもよく、この場合、成型型 1 から樹脂製の凸レンズを製造することができる。

[0073] また、樹脂型 20 に凹部を形成した場合を含めて、成型型 1 を、樹脂製の光学素子を製造する際の直接の型として使用するのに代えて、光学素子形成するための間接的な型として利用してもよい。この場合、成型型 1（凸部 22）を第 1 の型として、第 1 の型から第 2 の型（凹部）が形成され、その第 2 の型（凹部）から光学素子（樹脂製凸部）を製造することができる。

実施例

[0074] （１）サンプルの作製

10. 2 cm（4 インチ）のガラス基板全面に対し、樹脂（表 1 に詳細を記載）のディスペンスと球面金型（深さ 0. 35 mm, ϕ 2, R 4）の押圧と光の照射とを、球面金型を移動させながら繰り返して行い、複数の樹脂型を形成した。その後、形成した各樹脂型について、硬度（J I S K 6 2 5 3 規格に準拠した方法に従って測定）と波長 3 6 5 nm の光に対する分光透過率の測定（日立製作所製：3 3 0 型自記分光光度計）を行い、その測定結果を表 1 に示す。

[0075] その後、各樹脂型とその隙間から露出するガラス基板に対して、蒸着により無機酸化物膜（表 1 参照）を形成した。その後、無機酸化物膜に離型剤（ダイキン工業製オプツール D S X）を塗布し、無機酸化物膜に離型処理を施し、樹脂の種類などに応じた複数の成型型であるサンプル 1 ～ 1 7 を製造した。

[0076] (2) 表面形状の測定

各成形型から樹脂製の光学素子を作製（成形）し、各光学素子の表面形状を測定することで、成形型の良否を判断した。表面形状の測定では、非接触式表面形状測定装置（Panasonic社製 UA3P）を用い、表面形状の設計値からのばらつき（形状誤差）を測定した。その測定結果を、表1に示す。なお、表1に記載した◎、○、△、×の基準は、下記の通りである。

[0077] ◎：ばらつき（形状誤差）が、200nm未満である

○：ばらつき（形状誤差）が、200nm以上、500nm未満である

△：ばらつき（形状誤差）が、500nm以上、1.0μm未満である

×：ばらつき（形状誤差）が、1.0μm以上である

(3) 離型性の評価

各成形型を用いて樹脂製の光学素子を作製する際、最初の1ショット後に作製された成形素子の離型性を評価した。成形された光学素子が成形金型から表面形状を維持した形で離型できるものを○とし、離型できないものを×と評価した。その評価結果を、同様に表1に示す。

[0078]

[表1]

サンプル	樹脂型					離型性	形状安定性
	樹脂材料	開始剤	無機酸化物膜	硬度(Shore D)	透過率(%)		
1	アクリル (新中村化学製 A-DCP)	パーオキサイド エステル (日本油脂製 パーブチルO)	SiO ₂	50	65	○	△
2			Al ₂ O ₃	50	60	○	△
3			TiO ₂	50	60	○	△
4 (比較例)			—	50	65	×	△
5 (比較例)	アクリル (新中村化学製 A-IB)		SiO ₂	100	65	○	×
6	ビスフェノール A型エポキシ	3-メチル -ヘキサヒドロ 無水フタル酸	SiO ₂	60	40	○	◎
7			Al ₂ O ₃	60	30	○	◎
8 (比較例)			—	60	40	×	◎
9		ジエチレントリアミン	SiO ₂	70	35	○	◎
10		芳香族 スルホニウム	SiO ₂	90	35	○	◎
11	ビスフェノール A型エポキシ: X (=7:3)	3-メチル -ヘキサヒドロ 無水フタル酸	SiO ₂	70	55	○	○
12			Al ₂ O ₃	70	50	○	○
13			TiO ₂	70	50	○	○
14 (比較例)	ジメチルシリコーン	—	SiO ₂	20	90	○	×
15	メチルフェニル シリコーン		SiO ₂	30	90	○	△
16	ジフェニルシリコーン		SiO ₂	40	90	○	○
17			Al ₂ O ₃	40	85	○	○

[0079] (4) まとめ

表1に示す通り、本発明のサンプル1～4、6～13、15～17と比較例のサンプル4、14とを比較すると、サンプル1～4、6～13、15～17から作製した光学素子は、表面形状が安定していた。

[0080] また、無機酸化物膜を形成せずに離型処理を行った比較例のサンプル4、

8は、成形素子の表面形状を維持した形で離型ができなかった。

[0081] 以上のことから、樹脂型として一定の硬度を有し、無機酸化物膜を離型処理することは、成形型から成形物を形成する場合において、離型性に優れ、成形型の形状を成形物に確実に転写するのに有用であることが分かった。

符号の説明

- [0082] 1 成形型
- 1 0 ガラス基板
- 2 0 樹脂型
- 2 2 凸部
- 3 0 無機酸化物膜
- 4 0 金型

請求の範囲

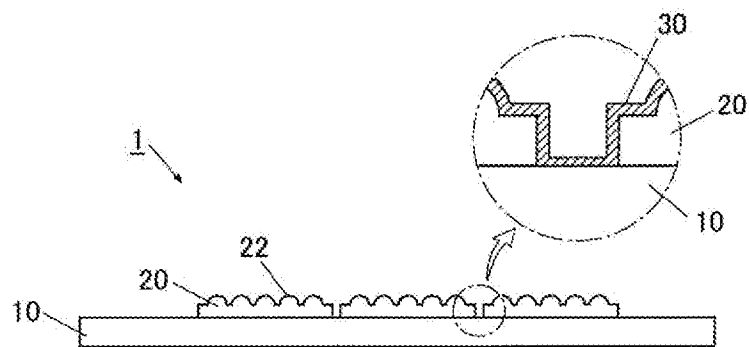
- [請求項1] ガラス基板と、
 ガラス基板上に形成された1個又は複数個の樹脂型と、
 前記ガラス基板と前記樹脂型とを被覆する無機酸化物膜と、を備え
 、
 前記樹脂型は、光硬化性樹脂製であって、波長365nmの光に対
 する光透過率が20%以上で、かつショアDが30～90の硬度を有
 し、
 前記無機酸化物膜は、離型処理されていることを特徴とする成形型
 。
- [請求項2] 請求項1に記載の成形型において、
 前記光硬化性樹脂がラジカル重合性の樹脂であることを特徴とする
 成形型。
- [請求項3] 請求項1に記載の成形型において、
 前記光硬化性樹脂が、カチオン重合性の樹脂であることを特徴とす
 る成形型。
- [請求項4] 請求項1に記載の成形型において、
 前記光硬化性樹脂が、縮重合性の樹脂であることを特徴とする成形
 型。
- [請求項5] 請求項1から4のいずれか1項に記載の成形型を用いて成形された
 ことを特徴とする光学素子。
- [請求項6] ガラス基板上で光硬化性樹脂を成形して、波長365nmの光に対
 する光透過率が20%以上でかつショアDが30～90の硬度を有す
 る1個又は複数個の樹脂型を、前記ガラス基板上に形成する工程と、
 前記ガラス基板と前記樹脂型との表面に無機酸化物膜を形成する工
 程と、
 前記無機酸化物膜を離型処理する工程と、
 を有することを特徴とする成形型の製造方法。

[請求項7]

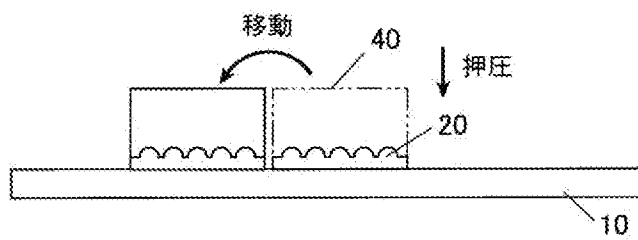
請求項6に記載の成形型の製造方法において、

前記複数個の樹脂型を形成する工程は、前記ガラス基板上で、母型を移動させながら、1個ずつ樹脂型を形成することを特徴とする成形型の製造方法。

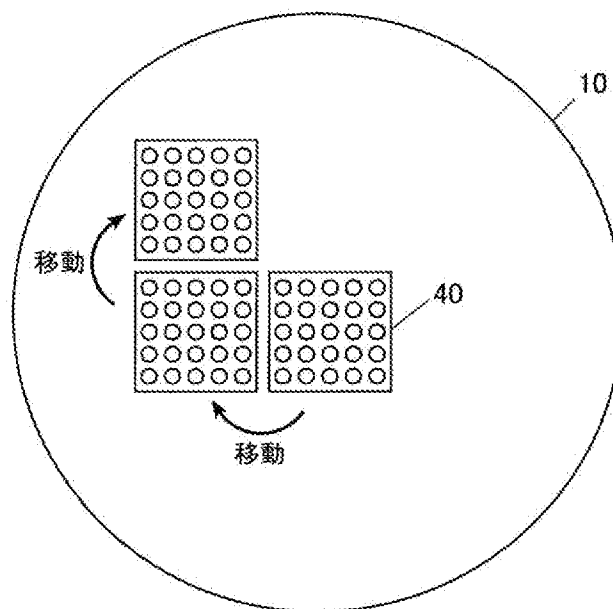
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063983

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B29C33/38(2006.01)i, B29C33/58(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02B3/00(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)

B29C33/38, B29C33/58, C08J5/18, G02B3/00

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	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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.
Y	JP 2002-321227 A (Canon Inc.), 05 November 2002 (05.11.2002), paragraphs [0007] to [0012]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-7
Y	JP 2002-327127 A (Asahi Kasei Corp.), 15 November 2002 (15.11.2002), paragraph [0053] (Family: none)	1-7
Y	JP 2009-043998 A (Canon Inc.), 26 February 2009 (26.02.2009), entire text; all drawings & US 2009/0039550 A1	7

☒ 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
15 October, 2010 (15.10.10)

Date of mailing of the international search report
26 October, 2010 (26.10.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/063983

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 2009-184117 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 20 August 2009 (20.08.2009), entire text; all drawings (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. B29C33/38(2006.01)i, B29C33/58(2006.01)i, C08J5/18(2006.01)i, G02B3/00(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. B29C33/38, B29C33/58, C08J5/18, G02B3/00

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

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2002-321227 A (キヤノン株式会社) 2002. 11. 05, 【0 0 0 7】 - 【0 0 1 2】, 第1図, 第2図 (ファミリーなし)	1-7
Y	JP 2002-327127 A (旭化成株式会社) 2002. 11. 15, 【0 0 5 3】 (フ ァミリーなし)	1-7
Y	JP 2009-043998 A (キヤノン株式会社) 2009. 02. 26, 全文, 全図 & US 2009/0039550 A1	7

☒ 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

1 5 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査報告の発送日

2 6 . 1 0 . 2 0 1 0

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

岩田 健一

4 F

3 4 1 5

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 3 0

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2009-184117 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2009.08.20, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-7