

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6971587号  
(P6971587)

(45) 発行日 令和3年11月24日 (2021. 11. 24)

(24) 登録日 令和3年11月5日 (2021. 11. 5)

(51) Int. Cl. F 1  
**G O 2 B 1/118 (2015. 01)** G O 2 B 1/118  
**G O 2 B 7/02 (2021. 01)** G O 2 B 7/02 D

請求項の数 11 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2017-34272 (P2017-34272)	(73) 特許権者	000001007
(22) 出願日	平成29年2月27日 (2017. 2. 27)		キヤノン株式会社
(65) 公開番号	特開2018-141822 (P2018-141822A)		東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(43) 公開日	平成30年9月13日 (2018. 9. 13)	(74) 代理人	100110870
審査請求日	令和2年1月31日 (2020. 1. 31)		弁理士 山口 芳広
		(74) 代理人	100096828
			弁理士 渡辺 敬介
		(72) 発明者	阿部 慶子
			東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内
		審査官	中村 説志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子及びその製造方法、光学機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

平滑面である第1面と、前記第1面よりも粗い第2面と、を少なくとも一方の表面に有するレンズ基材と、

前記レンズ基材の前記第1面の上と、前記第2面の上と、に連続して形成され、前記レンズ基材とは反対側の表面に微細凹凸構造を有し、反射防止膜として機能する第1膜と、少なくとも前記第2面の上と、前記第1面の一部の上と、に連続して形成され、前記第1膜の一部を覆う、遮光膜として機能する不透明な第2膜と、を有する光学素子であって、

前記第1膜のうち前記第1面の上にて前記第2膜で覆われた第1領域における、前記微細凹凸構造の高さが、前記第1膜のうち前記第1面の上にて前記第2膜で覆われていない第2領域における、前記微細凹凸構造の高さよりも小さく、かつ、50nm以下であることを特徴とする光学素子。

【請求項 2】

前記第2領域における、前記第1膜の厚さが251乃至413nmであることを特徴とする請求項1に記載の光学素子。

【請求項 3】

前記第1膜のうち前記第2面の上にて前記第2膜で覆われた第3領域における、前記第1膜の厚さが、前記第2領域における、前記第1膜の厚さよりも小さいことを特徴とする請求項1又は2に記載の光学素子。

【請求項 4】

10

20

前記第 2 面の上における、前記第 2 膜の厚さが 3 乃至 50  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の光学素子。

【請求項 5】

前記第 1 面上の前記第 2 膜の端部から 50  $\mu\text{m}$ の地点での前記第 2 膜の膜厚が 3  $\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の光学素子。

【請求項 6】

前記第 1 膜の主成分がアルミナであることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の光学素子。

【請求項 7】

前記第 2 面の算術平均粗さ  $R_a$  が 1 乃至 50  $\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の光学素子。

10

【請求項 8】

前記レンズ基材の材料がガラスであることを特徴する請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の光学素子。

【請求項 9】

光学素子の製造方法であって、

平滑面である第 1 面と、前記第 1 面よりも粗い第 2 面と、を少なくとも一方の表面に有するレンズ基材の上に、前記第 1 面と、前記第 2 面の一部と、に連続して、表面に微細凹凸構造を有する第 1 膜を形成する工程と、

少なくとも前記第 2 面の上と、前記第 1 面の一部の上と、に前記第 1 膜の一部を覆うように、遮光塗料を塗布する工程と、

20

前記第 1 面上の前記第 1 膜上に塗布された前記遮光塗料に弾性部材を接触させた後、前記遮光塗料を硬化させて第 2 膜を形成する工程と、を有し、

前記第 1 膜は反射防止膜として機能し、前記第 1 面上で前記第 1 膜と前記第 2 膜とが重なった領域において、前記微細凹凸構造の高さが 50 nm 以下であることを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 10】

請求項 1 乃至 8 のいずれか一項に記載の光学素子を備えたことを特徴とする光学機器。

【請求項 11】

前記光学機器が、カメラ、双眼鏡、顕微鏡および半導体露光装置のいずれかであることを特徴とする請求項 10 に記載の光学機器。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カメラ等の光学機器に用いられている光学素子及びその製造方法、該光学素子を用いてなる光学機器に関する。

【背景技術】

【0002】

カメラやプロジェクター等の光学機器の光学系に用いられているレンズ、プリズム等の光学素子には、結像光束以外の有害光が像面に入射するのを防止するための反射防止手段が設けられている。有害光としては光学素子の光入出射面からの反射光や光学素子の端面のコバ部からの反射光があり、これらの有害光はフレアやゴーストなどの発生原因となる。従来から、このような有害光の発生を防止するために以下のような手段が用いられている。

40

(イ) 光線有効部に、入射した光の透過率を向上させ、反射率を低減する反射防止手段を形成して有害光の発生を防止する。

(ロ) 非光線有効部となるコバ部に、光の吸収率を向上させ、反射率を低減する反射防止手段を形成して有害光の発生を防止する。

従来から、(イ)の方法としては、誘電体薄膜を多層積層した、一般にマルチコートと呼ばれる反射防止膜を形成する方法が広く利用されている。それ以外の方法として、アル

50

ミニウムの水酸化酸化物であるペーマイトを基材上に成長させて反射防止効果を得ることも知られている。後者の方法では、真空成膜法或いは液相法（ゾルゲル法）により成膜し、乾燥又は焼成して得られた酸化アルミニウム膜を、水蒸気処理或いは温水へ浸漬することにより、表層をペーマイト化して使用波長以下の微細凹凸構造を形成し、反射防止膜を得ている。

（ロ）の方法としては、遮光膜をコバ部に形成する方法が一般的に用いられている。また、散乱による遮光機能アップと遮光膜の密着力アップのために、コバ部を算術平均粗さ  $R_a$  が  $1\text{ }\mu\text{m}$  から  $50\text{ }\mu\text{m}$  程度の粗面としている。また、該粗面上に形成される遮光膜の端部と該粗面の端部とを完全に一致させることが実質的に不可能であるため、該遮光膜は、その端部を平滑面の一部にまで延設して形成されている。

10

また、（イ）の光線有効部と（ロ）の非光線有効部との境界部では反射防止膜と遮光膜の間で膜のない隙間ができてしまうと、強い有害光が発生してしまうため、それを防止するために反射防止膜と遮光膜とが互いに積層するように形成されている。反射防止膜と遮光膜の積層する順番としては、反射防止膜と光学素子の基材との屈折率差を小さくすることでより反射を抑えることができるため、該基材の上に反射防止膜を形成し、その上に遮光膜を形成する方法が一般的に用いられてきた。

近年、更なる反射防止膜の高性能化のために、上記マルチコート反射防止膜ではなく使用波長以下の微細な凹凸構造を有する反射防止膜を形成する方法も利用されるようになってきた。特許文献 1 には、光線有効部の反射防止手段として表面に微細凹凸構造を有する反射防止膜を備え、光線有効部の周囲の非光線有効部に遮光膜を形成し、該遮光膜の端部を光線有効部にまで延設して反射防止膜の端部上に積層させた構成が開示されている。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2015 - 176016 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記したように、微細凹凸構造を有する反射防止膜の端部と遮光膜との端部とを互いに積層した光学素子において、この積層領域が平滑面上にある場合、反射防止膜と下地との界面で膜浮きや膜剥がれが起き易い。そしてその結果、係る光学素子を用いた光学機器においてゴーストやフレアが発生してしまうという問題があった。係る現象は特に、高温や低温、高湿といった厳しい環境下でより発生しやすく、経年劣化により使用途中でゴーストやフレアが発生するおそれがあった。このような反射防止膜の膜浮きや膜剥がれを抑制するためには、一般的には基材と反射防止膜との密着力を高めればよい。しかしながら、基材と反射防止膜との未着力を高めるためには、反射防止膜の材料を変更或いは別材料を追加する、基材に別材料からなる下層を設けるなどの手段が必要であり、反射防止性能への影響や、材料コストや製造工程数の増加の観点から望ましくない。

30

本発明の課題は、上記問題を解決し、微細凹凸構造を有する反射防止膜と遮光膜とを平滑面上で互いの端部が重なるように形成した光学素子において、反射防止膜の膜浮きや膜剥がれを抑制することにある。また、本発明の課題は、係る光学素子を用いることにより、光学機器におけるゴーストやフレアを抑制することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明の第一は、平滑面である第 1 面と、前記第 1 面よりも粗い第 2 面と、を少なくとも一方の表面に有するレンズ基材と、前記レンズ基材の前記第 1 面の上と、前記第 2 面の上と、に連続して形成され、前記レンズ基材とは反対側の表面に微細凹凸構造を有し、反射防止膜として機能する第 1 膜と、少なくとも前記第 2 面の上と、前記第 1 面の一部の上と、に連続して形成され、前記第 1 膜の一部を覆う、遮光膜として機能する不透明な第 2 膜と、を有する光学素子であって、

50

前記第 1 膜のうち前記第 1 面の上にて前記第 2 膜で覆われた第 1 領域における、前記微細凹凸構造の高さが、前記第 1 膜のうち前記第 1 面の上にて前記第 2 膜で覆われていない第 2 領域における、前記微細凹凸構造の高さよりも小さく、かつ、50 nm 以下であることを特徴とする。

本発明の第二は、光学素子の製造方法であって、

平滑面である第 1 面と、前記第 1 面よりも粗い第 2 面と、を少なくとも一方の表面に有するレンズ基材の上に、前記第 1 面と、前記第 2 面の一部と、に連続して、表面に微細凹凸構造を有する第 1 膜を形成する工程と、

少なくとも前記第 2 面の上と、前記第 1 面の一部の上と、に前記第 1 膜の一部を覆うように、遮光塗料を塗布する工程と、

前記第 1 面上の前記第 1 膜上に塗布された前記遮光塗料に弾性部材を接触させた後、前記遮光塗料を硬化させて第 2 膜を形成する工程と、を有し、

前記第 1 膜は反射防止膜として機能し、前記第 1 面上で前記第 1 膜と前記第 2 膜とが重なった領域において、前記微細凹凸構造の高さが 50 nm 以下であることを特徴とする。

本発明の第三は、上記本発明の第一の光学素子を備えたことを特徴とする光学機器である。

【発明の効果】

【0006】

本発明においては、平滑面上で遮光膜と重なった反射防止膜の微細凹凸構造の高さが 50 nm 以下であるため、遮光膜と反射防止膜との接触面積と、反射防止膜と平滑面との接触面積の差が小さい。よって、遮光膜の引張応力による反射防止膜と平滑面との界面での膜浮きや膜剥がれが抑制される。よって、本発明の光学素子を用いた光学機器において、係る膜浮きや膜剥がれによるゴーストやフレアの発生が抑制される。

【図面の簡単な説明】

【0007】

【図 1】本発明の光学素子の一実施形態の構成を模式的に示す断面図である。

【図 2】図 1 中の光学素子の部分拡大図である。

【図 3】図 1 の光学素子の遮光膜の形成工程を模式的に示す断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0008】

本発明について、適宜図面を参照しながら実施形態について詳細に説明するが、本発明は以下に説明する実施形態に限定されるものではない。また以下の説明において特段説明されていない部分や、図面において特段図示されなかった部分に関しては、当該技術分野の周知或いは公知の技術を適用することができる。

【0009】

図 1 に、本発明の光学素子の一実施形態の断面模式図を、図 2 に、図 1 中の 4 で示される領域の部分拡大図を示す。

本発明の光学素子は、図 1 に示すように、レンズ基材（基材）1 の一方の表面に平滑面（第 1 面）1 a と、該平滑面 1 a の外周を囲む粗面（第 2 面）1 b と、を有する。平滑面 1 a は光線有効部であり、粗面 1 b は非光線有効部であるコバ部である。また、図 1 の実施形態の平面形状は円形である。本発明においては、平滑面 1 a と、粗面 1 b の一部と、に連続して反射防止膜（第 1 膜）3 が形成されており、反射防止膜 3 は、図 2 に示すように、レンズ基材 1 とは反対側の表面に微細凹凸構造を有している。また、粗面 1 b と、平滑面 1 a の一部と、に連続して遮光膜（第 2 膜）2 が形成されており、該遮光膜 2 の端部は反射防止膜 3 の外周縁を覆っている。よって、平滑面上において、反射防止膜 3 の端部と遮光膜 2 の端部とが互いに重なっている。尚、本実施形態においては、レンズ基材 1 の側面も粗面 1 c とし、係る粗面 1 c にも遮光膜 2 を形成することで、係る側面における有害光の発生を抑制している。

【0010】

図 1 に示すように、レンズ基材 1 の平滑面 1 a 上に形成された、表面に微細凹凸を有す

10

20

30

40

50

る反射防止膜上に遮光膜 2 が重なった場合、係る積層領域 5 において、反射防止膜 3 がレンズ基材 1 との界面で膜浮きや膜剥がれを起こしやすい。その理由の一つとして、本発明者は、反射防止膜 3 と遮光膜 2 との接触面積と、反射防止膜 3 とレンズ基材 1 との接触面積との差に着目した。即ち、反射防止膜 3 が遮光膜 2 との界面に微細凹凸構造を有するため、係る界面での接触面積が、反射防止膜 3 とレンズ基材 1 との接触面積に対して極端に大きい。その結果、遮光膜 2 の引張応力が増大して反射防止膜 3 の下部に剥離力が発生し、結果的に膜浮きや膜剥がれが発生することがわかった。尚、粗面 1 b 上においては、該粗面 1 b によって反射防止膜 3 とレンズ基材 1 との接触面積が平滑面 1 a よりも広くなるため、反射防止膜 3 とレンズ基材 1 との接触面積と、反射防止膜 3 と遮光膜 2 との接触面積との差は、平滑面 1 a 上よりも小さくなる。そのため、粗面 1 b 上においては、反射防止膜 3 の膜浮きや膜剥がれは生じにくい。

10

#### 【 0 0 1 1 】

そこで本発明者は、レンズ基材 1 と反射防止膜 3 との接触面積に対する反射防止膜 3 の微細凹凸構造と遮光膜 2 との接触面積を相対的に小さくすることで、反射防止膜 3 の膜浮きや膜剥がれを抑制することが可能であることを見出した。即ち、反射防止膜 3 における微細凹凸構造部分の高さを 50 nm 以下とすることにより、レンズ基材 1 と反射防止膜 3 との接触面積に対する反射防止膜 3 の微細凹凸構造と遮光膜 2 との接触面積を相対的に小さくすることができる。尚、微細凹凸構造部分の高さが 50 nm 以下であれば、該微細凹凸構造を含む反射防止膜 3 の全体の高さ（膜厚）には制約はない。

20

#### 【 0 0 1 2 】

本発明の光学素子は、レンズ基材上に反射防止膜 3 を形成する工程と、反射防止膜 3 の外周を覆って遮光塗料を塗布する工程と、該遮光塗料に弾性部材を接触させた後、硬化させて遮光膜 2 を形成する工程と、を当該順序で行うことにより製造することができる。以下、本発明に係る各部材とその形成工程について説明する。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明におけるレンズ基材 1 の材料としては、ガラス、ガラスミラー等が挙げられる。ガラス材料としては、アルカリ含有ガラス、無アルカリガラス、アルミナケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウム系ガラス、ランタン系ガラス、チタン系ガラス、フッ素系ガラスなどが挙げられる。レンズ基材 1 として、図 1 においては凹メニスカスレンズの場合を示したが、本発明はこれに限定されるものではない。例えば、両凹レンズ、平凹レンズ、非球面レンズ、自由曲面レンズなどの形状の光学部材でも良い。

30

#### 【 0 0 1 4 】

本発明における反射防止膜 3 の微細凹凸構造は、アルミニウムを含む膜を温水に浸漬することによって、係る膜の表面が溶解・再析出することにより得られる。係る膜は、表面に微細凹凸構造を有する板状結晶膜として得られる。具体的には、例えば、特開 2006 - 259711 号公報、特開 2005 - 275372 号公報等に記載されている方法を用いることができる。アルミニウムを含む膜は、ゾルゲル法等によって形成された酸化アルミニウムを主成分とする膜や、公知の CVD 法、蒸着、スパッタなどの PVD の気相法等を用いて、金属アルミニウムやアルミニウム金属を含む合金、または、酸化物であってもよい。

40

#### 【 0 0 1 5 】

また、反射防止膜 3 の原料としては、ジルコニウム、シリコン、チタニウム、亜鉛のいずれかの化合物、或いはこれらの化合物の中から少なくとも 1 種とアルミニウム化合物とを含む混合物も用いることができる。また、上記化合物のうち、酸化物であるジルコニア、シリカ、チタニア、酸化亜鉛、アルミナの原料として、各々の金属アルコキシドや塩化物や硝酸塩などの塩化合物を用いることができる。成膜性の観点から、特にジルコニア、シリカ、チタニアは金属アルコキシドを用いるのが好ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

本発明における遮光膜 2 は、使用波長において不透明であり、黒色染料や種々の色の染料及び顔料、不透明粒子、樹脂等を調合して作製した遮光塗料を用いて形成することがで

50

きる。

遮光膜 2 の形成方法としては、使用波長において不透明な遮光塗料を塗布、乾燥させ硬化させることで形成する。塗布方法としては、刷毛塗りやインクジェット、ジェットディスペンサー、ダイコート等から適宜選択される。乾燥・硬化方法としては熱プロセスが好ましいが、同様の遮光膜が得られる方法であれば特に限定されない。

#### 【 0 0 1 7 】

遮光膜 2 の膜厚としては、 $3\text{ }\mu\text{m}$  以上であれば十分な遮光性能が得られ、問題なくフレアやゴーストの発生を抑えることが可能であり、 $50\text{ }\mu\text{m}$  以下であれば遮光膜 2 にクラックが発生しにくい。よって、遮光膜 2 の膜厚は、 $3$  乃至  $50\text{ }\mu\text{m}$  が好ましい。また、平滑面 1 a 側の端部の形状は急峻であることが好ましく、端部から  $50\text{ }\mu\text{m}$  の地点において、膜厚が  $3\text{ }\mu\text{m}$  に達していることが好ましい。

10

#### 【 0 0 1 8 】

本発明において、反射防止膜 3 の、平滑面 1 a 上において遮光膜 2 と重なった積層領域 5 における微細凹凸構造の高さを  $50\text{ nm}$  以下とする方法としては、遮光膜 2 の形成時に、先に形成された反射防止膜 3 の微細凹凸構造を意図的に破損させる方法が挙げられる。具体的には、図 3 に示すように、反射防止膜 3 の外周縁と粗面 1 b、必要に応じて粗面 1 c に遮光塗料 7 を塗布した後、弾性部材 6 を図 2 に示した積層領域 5 の遮光塗料 7 に接触させて、該弾性部材 6 によって遮光塗料 7 を微細凹凸構造に塗り込む。これにより、反射防止膜 3 の表面の微細凹凸構造が破損し、その高さが  $50\text{ nm}$  以下となる。この後、遮光塗料 7 を硬化させて遮光膜 2 を得る。

20

#### 【 0 0 1 9 】

弾性部材 6 としては、線状の弾性体でもよいし、弾性ブレードでもよい。線状の弾性体を用いる場合は、線状の弾性体に張力を付与させるために少なくとも 2 点の支持体で支持される必要があり、その 2 点の支持体の間でレンズに作用させればよい。弾性ブレードを用いる場合には、弾性ブレード単独で用いてもよいし、バネや移動ステージを弾性ブレードに接続して用いてもよい。弾性部材 6 の材質としては、反射防止膜 3 に対する弾性部材 6 の押圧が所望の範囲になるように構成されればよく、特に限定されるものではない。例えばテフロン（登録商標）やナイロンのような樹脂でもよし、アルミニウム、銅、鋼、タングステンの様な金属でもよい。線状の弾性体を用いる場合は、2 点の支持体間で張力を付与して設置すればよく、簡便な装置形態で実現することができる。

30

#### 【 0 0 2 0 】

上記の方法で平滑面 1 a の端部にまで遮光塗料 7 を塗り込むと、弾性部材 6 の接触によって遮光塗料 7 が延ばされるため、弾性部材 6 の非接触部分にも遮光膜 2 が形成される。但し、この方法で弾性部材 6 がレンズ基材 1 の端部に接触する面積は、弾性部材 6 の材質や形状、塗り込み時の押圧等の条件を調整することで制御することができる。また、遮光塗料 7 の塗り込み部における弾性部材 6 の非接触部分（微細凹凸構造の残存部分）は接触部分に比べてわずかであり、膜浮きや膜剥がれにつながるような遮光膜 2 の応力は発生しないと考えられる。

#### 【 0 0 2 1 】

反射防止膜 3 の膜厚及びその微細凹凸構造の高さは、反射防止膜 3 の断面を F I B（集束イオンビーム）加工後に S E M（走査型電子顕微鏡）、S T E M（走査型透過電子顕微鏡）、T E M（透過電子顕微鏡）のいずれかで観察して得られる画像より得られる。以下に手順を示す。

40

（ 1 ） S E M、S T E M、T E M のいずれかの画像より、左から右にかけてレンズ基材 1、反射防止膜 3 の下部、反射防止膜 3 の上部（微細凹凸構造）、遮光膜 2 の順に直列で並ぶように該場所を切り出す。

（ 2 ）画像ソフト（ I m a g e J ）を用いて、切り出した画像の輝度値を縦割で平均化し、横軸に長さ（膜厚）、縦軸に平均化された輝度値を取るグラフを得る。

（ 3 ）画像とグラフを照らし合わせながら、微細凹凸構造を含む反射防止膜 3 の全体膜厚と微細凹凸構造部分の高さを算出する。

50

## 【0022】

尚、反射防止膜3とレンズ基材1との界面で膜浮きや膜剥がれが生じた場合にも、係る膜浮きや膜剥がれは上記画像において、観察される。

## 【0023】

本発明の光学素子は、以上説明した部材の他に、各種機能を付与するための膜をさらに設けることができる。例えば、レンズ基材1と反射防止膜3との間に、単層又は複数層の膜を設けることもできる。これにより、さらなる反射防止性能の向上を可能にする。

## 【0024】

本発明の光学素子は、カメラ、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置の如き光学機器に用いることが可能である。

## 【実施例】

## 【0025】

## (実施例1)

図1に示した形状を有するレンズ基材1として、(株)オハラ製「S-L a H 5 3」(屈折率 $n_d = 1.8$ )からなり、外径が66mm、内径が34mm、外周及び側面に算術平均粗さ $R_a$ が1乃至50 $\mu m$ の粗面1b、1cを有するレンズを用いた。係るレンズをアルカリ洗剤中で超音波洗浄した後、オープン中で乾燥し、その後、該レンズに酸化アルミニウム前駆体ゾルを適量滴下し、回転数を3000rpmとして20秒間スピコートを行った。その後2-エチルブタノール溶剤をスポンジ(商品名:ソフラス)に染み込ませた後、粗面1bの外周縁部を拭き取り、その後140の熱風循環オープンで30分焼成し、非晶性酸化アルミニウム膜を被膜した。その後、75の温水に20分浸漬することで、微細凹凸構造を有する反射防止膜3を形成した。

## 【0026】

上記レンズの粗面1b、1c、及び平滑面1aの一部に、以下に示す遮光塗料を用いて遮光膜2を形成した。

先ず、遮光塗料の主剤について説明する。プロピレングリコールモノメチルエーテル42.9g、分散剤、屈折率( $n_d$ )が2.2以上のチタニア微粒子(テイカ(株)製「MT-05」)14.3gをビーズミル(寿工業(株)製「ウルトラアベックスミル」)と直径50 $\mu m$ のビーズを用いて分散させた。これにより、得られた個数平均粒子径が20nmのチタニア微粒子のスラリー57.2g、エポキシ樹脂A21g、カップリング剤1g、着色剤13g、プロピレングリコールモノメチルエーテル40gをそれぞれ計量してボールミルポットの中に入れた。続いて、ボールミルポットの中に直径20mmの磁性ボールを5個入れ、ロールコーターにセットし、48時間攪拌し、遮光塗料の主剤を得た。尚、エポキシ樹脂Aとしては、4,4'-イソプロピリデンジフェノールと1-クロロ-2,3-エポキシプロパンの重縮合物(三菱化学(株)製「エピコート828」)を用いた。カップリング剤はエポキシ系シランカップリング剤(信越シリコン製「KBM403」)を用いた。また、着色剤としては、黒色染料、赤色染料、黄色染料、青色染料を混合して用いた。黒色染料については、オリエント化学工業(株)製「VALIFAST BLACK 1821」を、赤色染料については、オリエント化学(株)製「VALIFAST RED 3320」を用いた。黄色染料については、オリエント化学(株)製「OIL YELLOW 129、VALIFAST YELLOW 3108」を、青色染料については、オリエント化学(株)製「VALIFAST BLUE 1605」を用いた。

## 【0027】

次に、上記遮光塗料の主剤132.2gにアミン系硬化剤Aを1.9g、硬化触媒Aを1g添加し、ロールコーターで30分間攪拌を行った。脂肪族アミン系硬化剤であるアミン系硬化剤Aには(株)アデカ製「アデカハードナ-EH6019」、硬化触媒Aには2,4,6-トリス(ジアミノメチル)フェノールを用いた。こうして得られた塗料を遮光塗料として用いた。

## 【0028】

遮光塗料の塗布方法としては、粗面 1 b、1 c に対してはジェットディスペンサーを、平滑面 1 a の端部を含めたエッジ部分に対しては線状の弾性体を用いて行った。使用した線状の弾性体は材質がナイロンであり、ヤング率 E が 3 G P a で、直径が 330  $\mu$ m のワイヤーを使用した。

【0029】

(反射防止膜の膜厚と微細凹凸構造の高さの測定)

得られた光学素子の平滑面 1 a の端部において、遮光膜 2 の端部から粗面 1 b に向けて 200 乃至 300 nm の位置で画像が取得できた場所における、反射防止膜 3 の全体膜厚と微細凹凸構造部分の高さを F I B 加工後の断面 S T E M 画像により測定した。反射防止膜 3 の全体膜厚は 141.8 nm、微細凹凸構造部分の高さは 49.6 nm であった。また、遮光膜 2 が積層されていない平滑面 1 a 上の反射防止膜 3 の全体膜厚は 324 nm であり、測定部分における反射防止膜 3 を含む遮光膜の膜厚は 1.2  $\mu$ m であった。

10

【0030】

また、平滑面 1 a 上の遮光膜 2 の端部から粗面 1 b に向けて 50  $\mu$ m の位置を含む画像を取得し、F I B 加工後の断面 S T E M 画像より、上記 50  $\mu$ m の位置における遮光膜 2 の厚さを測定したところ、4.5  $\mu$ m であった。

【0031】

(膜浮き・膜剥がれの有無の評価)

得られた光学素子を温度 60 湿度 90 % となる環境下に 1000 時間置く高温高湿の信頼性試験を行った後、F I B 加工後の断面 S T E M 画像において平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜浮き・膜剥がれが共に起きていないことが確認できた。

20

【0032】

(実施例 2)

酸化アルミニウム前駆体ゾルをレンズ上にスピンコートする際の回転数を 4500 r p m にした以外は実施例 1 と同様の条件で光学素子を作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜浮き・膜剥がれともに起きていないことが確認できた。

【0033】

(実施例 3)

酸化アルミニウム前駆体ゾルをレンズ上にスピンコートする際の回転数を 2000 r p m にした以外は実施例 1 と同様の条件で光学素子を作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜浮き・膜剥がれともに起きていないことが確認できた。

30

【0034】

(実施例 4)

遮光塗料としてキヤノン化成(株)製「G T - 7」を用いて、レンズへの塗布時に粗面 1 b、1 c に対しては刷毛塗りを行った以外は実施例 1 と同様の条件で光学素子を作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜浮き・膜剥がれともに起きていないことが確認できた。

40

【0035】

(実施例 5)

遮光塗料としてキヤノン化成(株)製「G T - 7 I I」を用いた以外は実施例 4 と同様の条件でレンズを作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜浮き・膜剥がれともに起きていないことが確認できた。

【0036】

(実施例 6)

遮光塗料としてキヤノン化成(株)製「G T - 1000」を用いた以外は実施例 4 と同様の条件でレンズを作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、

50



実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜浮き・膜剥がれともに起きていないことが確認できた。

【 0 0 3 7 】

( 実施例 7 )

遮光塗料として大橋化学工業 ( 株 ) 製「 O K - 6 0 2 - C 」を用いた以外は実施例 4 と同様の条件でレンズを作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜浮き・膜剥がれともに起きていないことが確認できた。

【 0 0 3 8 】

( 比較例 1 )

レンズへの遮光塗料の塗布方法を刷毛塗りのみで行い、弾性部材を用いなかった以外は実施例 1 と同様の条件でレンズを作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜剥がれが発見された。

【 0 0 3 9 】

( 比較例 2 )

酸化アルミニウム前駆体ゾルをレンズ上にスピンコートする際の回転数を 2 5 0 0 r p m にした以外は比較例 1 と同様の条件で光学素子を作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜剥がれが発見された。

【 0 0 4 0 】

( 比較例 3 )

酸化アルミニウム前駆体ゾルをレンズ上にスピンコートする際の回転数を 4 5 0 0 r p m にした以外は比較例 1 と同様の条件で光学素子を作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜剥がれが発見された。

【 0 0 4 1 】

( 比較例 4 )

遮光塗料としてキヤノン化成 ( 株 ) 製「 G T - 7 I I 」を用いた以外は実施例 4 と同様の条件でレンズを作製し、実施例 1 と同様にして各箇所の測定・算出を行った。また、実施例 1 と同様にして信頼性試験を行い、平滑面 1 a の端部を確認したところ、膜剥がれが発見された。

【 0 0 4 2 】

上記実施例 1 乃至 7、及び比較例 1 乃至 4 の結果を下記表 1 に示した。

【 0 0 4 3 】

10

20

30

【表 1】

	反射防止膜			遮光膜			環境試験後の 膜浮き・膜剥が れの有無
	遮光膜積層領域		遮光膜 非積層領域	遮光塗料	膜厚[μm]		
	全体膜厚 [nm]	微細凹凸構造 部分の高さ [nm]			全体膜厚 [nm]	端部から 200~300nm	
実施例1	141.8	49.6	324	染料系	1.2	4.5	無
実施例2	97.2	34.7	251	染料系	0.9	3.7	無
実施例3	236.5	28.4	413	染料系	1.2	4.3	無
実施例4	154.3	40.2	352	GT-7	1.5	5.4	無
実施例5	149.5	35.5	337	GT-7Ⅱ	0.9	4.2	無
実施例6	122.7	38.6	298	GT-1000	1.3	5.1	無
実施例7	135.3	44.1	330	OK602	1.8	5.7	無
比較例1	156.7	121.4	361	染料系	1.3	4.7	有
比較例2	244.1	207.3	450	染料系	1.6	5.0	有
比較例3	128.3	80.2	302	染料系	1.0	4.1	有
比較例4	290.5	251.9	483	GT-7Ⅱ	1.7	5.2	有

10

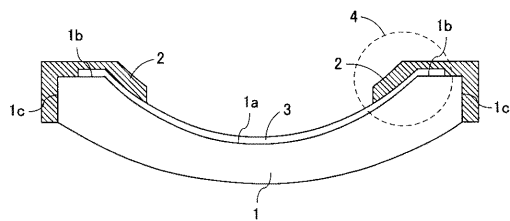
## 【符号の説明】

【 0 0 4 4 】

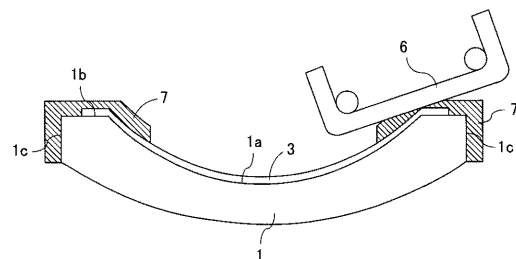
20

1：レンズ基材 1a：平滑面、1b、1c：粗面、2：遮光膜、3：反射防止膜、6：弾性部材、7：遮光塗料

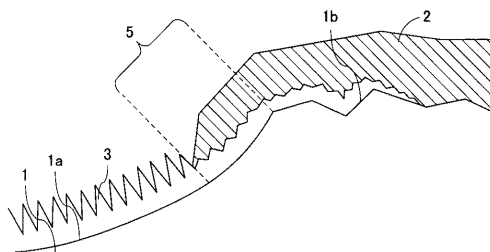
【図 1】



【図 3】



【図 2】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2014-178502(JP,A)  
特開2015-176016(JP,A)  
特開2013-037250(JP,A)  
特開昭60-102601(JP,A)  
特開2008-276059(JP,A)  
特開2009-271409(JP,A)  
特開2010-269957(JP,A)  
特開2012-073590(JP,A)  
特開2015-028552(JP,A)  
国際公開第2016/060003(WO,A1)  
米国特許第04190321(US,A)  
中国特許出願公開第104570168(CN,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/118  
G02B 7/02