

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4959007号
(P4959007)

(45) 発行日 平成24年6月20日 (2012. 6. 20)

(24) 登録日 平成24年3月30日 (2012. 3. 30)

(51) Int. Cl.

F I

G O 2 B 5/00 (2006. 01)

G O 2 B 5/00 B

G O 2 B 1/11 (2006. 01)

G O 2 B 1/10 A

請求項の数 7 (全 25 頁)

(21) 出願番号 特願2011-2164 (P2011-2164)
(22) 出願日 平成23年1月7日 (2011. 1. 7)
(65) 公開番号 特開2011-186438 (P2011-186438A)
(43) 公開日 平成23年9月22日 (2011. 9. 22)
審査請求日 平成23年8月31日 (2011. 8. 31)
(31) 優先権主張番号 特願2010-29513 (P2010-29513)
(32) 優先日 平成22年2月12日 (2010. 2. 12)
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000001007
キヤノン株式会社
東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(74) 代理人 100126240
弁理士 阿部 琢磨
(74) 代理人 100124442
弁理士 黒岩 創吾
(72) 発明者 久保田 怜子
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 櫻井 尚代

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子用の遮光膜、遮光塗料および光学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光学材料からなる基材の表面に形成される光学素子用の遮光膜であって、少なくとも d 線の屈折率 (n_d) が 2.2 以上 3.5 以下で平均粒子径が 10 nm 以上 70 nm 以下の第一の粒子と、シリカ、セリサイトの少なくともいずれからなる平均粒子径が 1 μm 以上 11 μm 以下の第二の粒子と、着色剤および樹脂とを含有し、かつ前記第一の粒子の含有量が 10 重量% 以上 35 重量% 以下で、前記第二の粒子の含有量が 1 重量% 以上 11 重量% 以下であることを特徴とする光学素子用の遮光膜。

【請求項 2】

前記第一の粒子のうち粒子径が 100 nm 以上の粒子の含有量が個数換算で 0.3% 以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学素子用の遮光膜。

10

【請求項 3】

前記第一の粒子が、チタニア、ジルコニアの少なくともいずれかを含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学素子用の遮光膜。

【請求項 4】

前記着色剤が染料であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載の光学素子用の遮光膜。

【請求項 5】

前記光学素子用の遮光膜の波長 400 nm から 700 nm における最大吸収率と最小吸収率の比 (最小吸収率 ÷ 最大吸収率) が 0.7 以上であることを特徴とする請求項 1 乃至

20

4のいずれかの項に記載の光学素子用の遮光膜。

【請求項6】

少なくともd線の屈折率(n_d)が2.2以上3.5以下で平均粒子径が10nm以上70nm以下の第一の粒子と、シリカまたはセリサイトの少なくともいずれからなる平均粒子径が1μm以上11μm以下の第二の粒子と、有機溶媒に可溶な着色剤、樹脂および有機溶媒とを含有し、かつ前記有機溶媒を除いた固形分に対して、前記第一の粒子の含有量が10重量%以上35重量%以下で、前記第二の粒子の含有量が1重量%以上11重量%以下であることを特徴とする光学素子用の遮光塗料。

【請求項7】

光学材料からなる基材の任意の外周部表面に、請求項1乃至5のいずれかに記載の光学素子用の遮光膜が形成されていることを特徴とする光学素子。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、カメラ、双眼鏡、顕微鏡等の光学機器に使用される光学素子用の遮光膜、遮光塗料および光学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

光学素子用の遮光膜とは、主にガラスやプラスチックの表面に形成される塗膜である。光学素子はレンズであってもプリズムであっても、その他の光学用ガラスであっても良いが、ここではレンズを例に遮光膜の説明をする。

20

【0003】

図1に示すように光学素子用の遮光膜1は、光学素子であるレンズ2の、任意の外周部に形成される。入射光3のようにレンズ2のみに光が当たる場合は、透過光4として透過する。これに対して斜めからの入射光5の光が入射した場合、遮光膜1に光は当たる。この時、遮光膜1が形成されていないと、レンズ2の外周に当たった光が内面反射して画像に関係のない内面反射した光6としてレンズ2の外に出て行き、フレアやゴーストなどの原因となり、画像を悪化させる。遮光膜1を設けると斜めからの入射光5に対する内面反射を減らすことが可能なので、画像に悪影響を与える内面反射した光6が減少し、フレアやゴーストを防止することが可能である。

30

【0004】

近年、レンズのコンパクト化、高性能化に伴い、屈折率の高いレンズが開発されている。レンズの高屈折化に合わせて遮光膜に対しても高屈折化することが求められている。

【0005】

内面反射防止方法としては、特許文献1にはコーラタールを用いて屈折率を向上させつつ、コーラタール自体の色で吸収させる方法が記載されている。また、高屈折な無機微粒子で高屈折化しつつ黒色微粒子で光を吸収する方法については、特許文献2に記載されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【0006】

【特許文献1】特公昭47-32419号公報

【特許文献2】特開07-82510号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

上述のように内面反射を防止するためには、光学素子用の遮光膜の屈折率をガラスと近づけ、且つ光を吸収するために黒色であり、且つ光学素子用の遮光膜内部に吸収した光が反射や散乱を起こさない必要がある。

【0008】

50

しかしながら、特許文献 1 の光学素子用の遮光膜は、茶色がかった黒色なので、波長毎の内面反射防止効果の差がある。また、有機物の屈折率には限界があるため、高い屈折率を持つガラスに対しては、屈折率を近づけることが困難である。

【0009】

特許文献 2 の光学素子用の遮光膜は、高屈折ナノ微粒子と黒色微粒子を用いた光学素子用の遮光膜である。黒色微粒子は一般的に凝集体を含むので凝集体による反射や散乱が起こり、一旦膜に吸収された光が外部に漏れ出て反射率悪化の原因となる問題があった。

【0010】

また特許文献 2 の遮光膜は屈折率は高いが、図 1 の遮光膜に直接当たる入射光 7 が入射した場合、遮光膜 1 で表面反射して画像に悪影響を与える場合があった。表面反射を防止

10

【0011】

本発明は、このような背景技術に鑑みてなされたものであり、表面反射防止効果が高く、内面反射防止効果が高く、可視光領域の光の吸収が良く、且つ膜内部での反射や散乱が少ない光学素子用の遮光膜、遮光塗料およびそれを用いた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】

【0012】

上記の課題を解決する光学素子用の遮光膜は、光学材料からなる基材の表面に形成された光学素子用の遮光膜であって、少なくとも d 線の屈折率 (nd) が 2.2 以上 3.5 以下で平均粒子径が 10 nm 以上 70 nm 以下の第一の粒子と、シリカ、セリサイトの少なくともいずれからなる平均粒子径が 1 μm 以上 11 μm 以下の第二の粒子と、着色剤および樹脂とを含有し、かつ前記第一の粒子の含有量が 10 重量%以上 35 重量%以下で、前記第二の粒子の含有量が 1 重量%以上 11 重量%以下であることを特徴とする。

20

【0013】

上記の課題を解決する光学素子用の遮光塗料は、少なくとも d 線の屈折率 (nd) が 2.2 以上 3.5 以下で平均粒子径が 10 nm 以上 70 nm 以下の第一の粒子と、シリカまたはセリサイトの少なくともいずれからなる平均粒子径が 1 μm 以上 11 μm 以下の第二の粒子と、有機溶媒に可溶な着色剤、樹脂および有機溶媒とを含有し、かつ前記有機溶媒を除いた固形分に対して、前記第一の粒子の含有量が 10 重量%以上 35 重量%以下で前記第二の粒子の含有量が 1 重量%以上 11 重量%以下であることを特徴とする。

30

【0014】

上記の課題を解決する光学素子は、光学材料からなる基材の任意の外周部表面に、上記の光学素子用の遮光膜が形成されていることを特徴とする光学素子である。

【発明の効果】

【0015】

本発明によれば、表面反射防止効果が高く、内面反射防止効果が高く、可視光領域の光の吸収が良く、且つ膜内部での反射や散乱が少ない光学素子用の遮光膜、遮光塗料およびそれを用いた光学素子を提供することが出来る。

40

【図面の簡単な説明】

【0016】

【図 1】本発明の光学素子用の遮光膜の概略図。

【図 2】内面反射光の光の進行を示した模式図。

【図 3】(a) は理想的な遮光膜を示す模式図。(b) は屈折光線に対する反射光が大きな遮光膜を示す模式図。

【図 4】(a) 表面反射を低減するための構成を表す模式図。(b) 第一の粒子と第二の粒子の粒子径の関係を示した模式図。(c) 第一の粒子と第二の粒子の粒子径の他の関係を示す模式図。

【図 5】(a) 三角プリズムに対する入射角 θ が 90° の時の内面反射率の測定方法を示

50

す模式図。(b)三角プリズムに対する入射角 b が 45° の時の内面反射率の測定方法を示す模式図。(c)三角プリズムに対する入射角 b が 30° の時の内面反射率の測定方法を示す模式図。

【図6】三角プリズムに対する外観評価方法を示す模式図

【発明を実施するための形態】

【0017】

以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

まず、本発明の光学素子用の遮光膜の構成について説明する。

【0018】

本発明に係る光学素子用の遮光膜は、光学材料からなる基材の表面に形成された光学素子用の遮光膜であって、少なくとも d 線の屈折率(n_d)が2.2以上で平均粒子径が10nm以上70nm以下の第一の粒子、シリカ、セリサイトの少なくともいずれからなる平均粒子径が $1\mu m$ 以上 $11\mu m$ 以下の第二の粒子、着色剤および樹脂を含有し、かつ前記第一の粒子の含有量が10重量%以上35重量%以下で、前記第二の粒子の含有量が1重量%以上11重量%以下であることを特徴とする。

10

【0019】

尚、特に説明しない限り、本発明の光学素子用の遮光膜とは、硬化剤を混ぜて硬化させた後の固形分のみを指し、溶媒は揮発するのでその含有量には含まれない。また、本発明の光学素子用の遮光塗料は、硬化剤を添加する前の溶媒を含む状態を表す。

【0020】

20

本発明の光学素子用の遮光膜は、内面反射低減機能および表面反射低減機能を併せて有することを特徴とする。まず、内面反射低減可能な構成について、次に表面反射低減可能な構成について述べ、最後にそれらを達成するための材料構成について説明する。

【0021】

(内面反射を低減するための構成)

まず、内面反射の原理について述べる。図2は、内面反射光の光の進み方を示した模式図である。図3は図2の中の屈折光線について、理想的な遮光膜の内容をミクロ状態に拡大した模式図である。また、図4は図2の中の屈折光線について、屈折光線に対する反射光が大きな遮光膜の内容をミクロ状態に拡大した模式図である。図中、9はガラス、10は反射光、11は屈折光線、12は第一の粒子、13は凝集した第一の粒子、14は粗大な第一の粒子、15は屈折光線による反射、16は第二の粒子を示す。

30

【0022】

内面反射光の光の進み方について図2を用いて説明する。ガラス9内に進入した入射光3は、ガラス9と遮光膜1の界面において、反射光10と屈折光線11に分かれる。入射光3が臨界角以上の時と、臨界角以下の場合に分けて説明する。

【0023】

入射角 a が臨界角以上になった場合には a' が 90° 以上になるので、入射光3は屈折光線になることができず、全て反射光10となる。入射光が全て反射する状態を全反射と呼ぶ。全反射状態において光がガラス9(媒質A)から遮光膜1(媒質B)に入射するときの臨界角(図2では a)は、下記の式(1)で求められる。また、全反射時の反射率 R は、下記の式(2)で求められる。式(2)より、臨界角以上において反射率は遮光膜1の屈折率がガラス9の屈折率に近いほど小さくすることが出来る。よって、例えば屈折率の高いレンズを用いる場合は屈折率が高いナノ微粒子を用いて遮光膜を高屈折化することで臨界角以上の反射率を低減することが出来る。

40

$$\sin = n_A / n_B \quad \text{式(1)}$$

(\sin : 臨界角、 n_A : 遮光膜の屈折率、 n_B : ガラスの屈折率)

$$R = ((n_A - n_B)^2 / (n_A + n_B)^2) \times 100 \quad \text{式(2)}$$

(R : 反射率)

【0024】

一方、臨界角以下では、入射光3は反射光10と屈折光線11に分かれる。このとき入

50

射角 α の角度が小さい方がより反射光 10 の割合が少なくなり、屈折光線 11 の割合が大きくなる。逆に、入射角 α の角度が大きくなると全反射に近づくのでより反射光 10 の割合が大きくなり、屈折光線 11 の割合が小さくなる。

【0025】

以下に内面反射を低減するための本発明の構成について図3を用いて詳細に説明する。図3(a)の遮光膜1の中には屈折率を高くするために第一の粒子12を含有する。このとき、入射光3はガラス9と遮光膜1の界面において屈折光線11となって入射する。ここで、反射光10も発生するが説明および図示は省く。また、第二の粒子についても後で説明するので図示は省く。図3(a)の第一の粒子は均一に分散されているので、屈折光線11は遮光膜1中の有機溶媒に可溶な着色剤(不図示)によって吸収される。

10

【0026】

図3(b)は本発明との比較のために屈折光線に対する反射光が大きな遮光膜の内容をミクロ状態に拡大した模式図である。図3(b)の遮光膜1の中に含まれる第一の粒子は1次分散せず、凝集した第一の粒子13やもとの粒子が大きな粗大な第一の粒子14などを含む。この遮光膜1に入射光3が入射するとガラス9と遮光膜1の界面において屈折光線11となって入射する。しかし、凝集した第一の粒子13や粗大な第一の粒子14を含んでいると光が粒子に当たって反射し屈折光線による反射15を起こす。このとき、屈折光線による反射15は粒子径が100nm以上になると顕著に起こる。よって、第一の粒子は100nm以下の含有量が出来だけ少ないことが望ましい。

【0027】

20

ただし、第二の粒子は第一の粒子に対して粒径が充分大きいのでガラス9と遮光膜1の界面に近づけないため、第二の粒子の含有量を必要以上に多くしなければ屈折光線による反射15にはあまり大きく関与しない。

【0028】

(表面反射を低減するための構成)

次に、表面反射の低減について説明する。

【0029】

表面反射は、表面の凹凸によって、入射した光が散乱して低減される。よって、表面反射を低減するためには、適切な高さを持つ凹凸を形成する必要がある。適切な高さを有する凹凸を形成するために、本発明では図4(a)に示すように第二の粒子16を反射防止膜1に分散させる。

30

【0030】

次に、第一の粒子と第二の粒子の粒子径の関係について説明する。図4(b)は内面反射の低減のために望ましい第一の粒子と第二の粒子の粒子径の関係を示した模式図である。図4(c)は第一の粒子と第二の粒子の他の粒子径の関係を示す模式図である。本発明において、第一の粒子と第二の粒子径の関係は第一の粒子<第二の粒子であることが好ましい。一般に微粒子は大きな粒子の周りに吸着される性質を有する。よって、粒子径が第一の粒子<第二の粒子の場合は、図4(b)のように第一の粒子12が第二の粒子16の外側に配置される。一方、図4(c)に示すように、粒子径が第二の粒子<第一の粒子となると、第一の粒子12の周りに第二の粒子16が配置される。屈折率は、外側にある粒子の性能がより強く発現され、逆に内側にある粒子の性能はあまり出ない。よって、第一の粒子12が外側に配置された図4(b)の方が屈折率を向上させるために効率的である。

40

【0031】

(材料構成)

次に、本発明の遮光膜の内面反射および表面反射を低減するための材料構成について説明する。

【0032】

第一の粒子の一例として、チタニアやジルコニア、アルミナ、イットリア、酸化カドミウム、ダイヤモンド、チタン酸ストロンチウム、ゲルマニウム、等の微粒子をナノ分散し

50

たものが挙げられる。

【0033】

第一の粒子のd線の屈折率(n_d)は2.2以上、好ましくは2.2以上3.5以下の材料が好ましい。屈折率が2.2より低いと遮光膜の屈折率の増加が少ないので、基材との相対的な屈折率差が大きくなるため、反射が大きくなる。

【0034】

第一の粒子の平均粒子径は10nm以上70nm以下、好ましくは10nm以上20nm以下が望ましい。第一の粒子の平均粒子径は、粒子径は小さい方が好ましいが現実的な大きさは分散技術レベルから鑑みて下限は10nm程度である。また、平均粒子径が70nmより大きいと効率的に屈折率を向上することができないので好ましくない。

10

【0035】

また、第一の粒子の粒子径は、遮光膜中に存在する粒子の実際の大きさとし、例えば第一の粒子が凝集している場合は凝集した塊の大きさとする。このとき、第一の粒子は100nm以下に均一に分散されていることが好ましい。平均粒子径が小さくても100nm以上の凝集粒子や粗大粒子が混入していると散乱が生じ、ガラス側から遮光膜側に入った屈折光線が遮光膜で吸収されずに反射する。第一の粒子に含有される粒子径が100nm以上の粒子の含有量が個数換算で0.3%以下であることが好ましい。屈折率が $n_d = 2.2$ 以上の第一の粒子の100nm以上の粒子の存在比率が個数分布で0.3%より多く入っていると屈折光線が遮光膜で吸収されず反射が大きくなる。

【0036】

20

本発明の遮光膜に含有される第一の粒子の含有量は、10重量%以上35重量%以下、好ましくは28重量%以上34重量%以下が望ましい。10重量%未満では屈折率の増加が少なく、内面反射が大きくなる。また、35重量%を越えると塗膜の密着力や耐久性が下がるので好ましくない。

【0037】

次に、第二の粒子の材質は、第一の粒子を周りに吸着できる材料であれば制限されないが、例えばシリカ、セリサイトおよびそれらの混合物が好ましい。尚、石英はシリカの1種であり、シリカに含まれる。

【0038】

第二の粒子の平均粒子径は1 μ m以上11 μ m以下、好ましくは9 μ m以上11 μ m以下が望ましい。平均粒子径が1 μ m未満になると凹凸の差が少なく、表面反射を抑制することが困難である。また、平均粒子径が11 μ mをこえると表面反射は少ないものの、膜厚が大きくばらつくため、精度良く塗膜を形成することが困難である。

30

【0039】

本発明の遮光膜に含有される第二の粒子の含有量は、1重量%以上11重量%以下、好ましくは9重量%以上11重量%以下が望ましい。1重量%未満では表面反射防止効果が少なく、11重量%を越えると密着力や耐久性の面で好ましくない。

【0040】

次に、着色剤は一般的には染料であるが、波長400nmから700nmの可視光をまんべんなく吸収し透明性があり、任意の溶媒に溶解可能な材料であれば染料に区分されない有機物も含む。有機溶媒に溶けないカーボンブラックなどの顔料に分類される着色剤は、100nm以上に凝集していると屈折光線を反射するので、反射や散乱の原因となる。

40

【0041】

本発明の遮光膜の波長400nmから700nmにおける最大吸収率と最小吸収率の比(最小吸収率÷最大吸収率)は、0.7以上、好ましくは0.8以上であることが望ましい。波長400nmから700nmにおける最大吸収率と最小吸収率の比が0.7より小さいと、吸収の少ない波長での内面反射が悪化する。また、外観が黒ではなくなるので、製品の品位が下がる。波長400nmから700nmにおける最大吸収率と最小吸収率の比を0.7以上にするために、染料は1種類でも良いし、黒色、赤色、黄色、青色など数種類の染料を混合して吸収を調整しても構わない。ただし、粒子径の大きな顔料を用いた

50

場合は散乱の原因となるので好ましくない。なお、本発明における黒色度とは、波長400nmから700nmの光に対する最大透過率と最小透過率の比とである。また、本発明における黒色顔料および黒色無機粒子の黒色とは、黒色度が0.7以上のものである。

【0042】

本発明の遮光膜に含有される着色剤の含有量は、5重量%以上30重量%以下、好ましくは10重量%以上25重量%以下が望ましい。

【0043】

次に、樹脂は、基材、例えばガラスとの密着性が良いものが好ましい。また、膜全体の屈折率向上のために、樹脂自体の屈折率も高いことがより好ましい。屈折率が高く、且つガラスとの密着性の良い材料として例えばエポキシ樹脂が挙げられる。この他の材料として、例えば、ウレタン樹脂、アクリル樹脂、メラミン樹脂、塩化ビニリデンが挙げられるがこれらに限定されない。

【0044】

本発明の遮光膜に含有される樹脂の含有量は、30重量%以上80重量%以下、好ましくは30重量%以上60重量%以下が望ましい。

【0045】

(遮光塗料の製造方法)

本発明の光学素子用の遮光塗料は、少なくともd線の屈折率(n_d)が2.2以上で平均粒子径が10nm以上70nm以下の第一の粒子、シリカまたはセリサイトの少なくともいづれからなる平均粒子径が1μm以上11μm以下の第二の粒子、有機溶媒に可溶な着色剤、樹脂および有機溶媒を含有し、かつ前記有機溶媒を除いた固形分に対して、前記第一の粒子の含有量が10重量%以上35重量%以下で、前記第二の粒子の含有量が1重量%以上11重量%以下であることを特徴とする。また、任意のその他の成分を含んでも構わない。

【0046】

本発明の遮光塗料に含有される第一の粒子、第二の粒子、着色剤および樹脂は上記の遮光膜で説明したものと同一である。

【0047】

本発明の遮光塗料に含有される有機溶媒は、第一の粒子および第二の粒子を分散し、且つ染料を溶解できればよい。例えばトルエン、ヘキサン、シクロヘキサン、キシレン、1-ブタノール、酢酸ブチル、酢酸エチル、メチルイソブチルケトン(MIBK)などが挙げられるがそれらに限定されなくても良い。

【0048】

本発明の遮光塗料に含有される有機溶の含有量は、塗料全体を100%とした時に、30重量%以上70重量%以下が好ましい。

【0049】

遮光膜は、上記の遮光塗料を硬化して得られる。

【0050】

第一の粒子は、第一の粒子を有機溶媒に分散したスラリーを用いることもできる。スラリーは市販品を用いることもできる。スラリーを作製する場合の方法としては、ビーズミルや衝突分散装置などでナノ微粒子を分散させる方法や、ゾルゲル法で合成する方法等がある。また、スラリー作製に関して任意の表面処理や分散剤が加えられても構わない。

【0051】

第一の粒子の材料としては、屈折率が高く透明性の高いチタニアやジルコニア、イットリアが好ましい。スラリーの溶媒には任意の有機溶剤を用いることができる。例えば、メチルイソブチルケトンやアセトン、シンナー、エタノールなどが挙げられる。

【0052】

第二の粒子としては、平均粒子径が1μm以上11μm以下であることが好ましく、例えばシリカ、セリサイトが挙げられる。

【0053】

10

20

30

40

50

有機溶媒に可溶な着色剤としては、染料で且つ、波長400nmから700nmにおける最大吸収率と最小吸収率の比が0.7以上であることが好ましい。

【0054】

樹脂としては、屈折率が高く、且つ基材、例えばガラスに対する密着性が高いものが好ましい。その一例としてエポキシ樹脂が挙げられる。

【0055】

その他の成分として、ガラスとの密着性を向上させるための任意のカップリング剤や任意の防カビ剤、光学性能を大幅に低下させない程度にその他の粒子などを塗料に含ませてもよい。

【0056】

その他の粒子としては、散乱に寄与しない屈折率 $n_d = 2.2$ 以下の粒子を指し、 $0.1\mu m$ 以下の微粒子が挙げられる。

【0057】

本発明の光学素子は、上記の遮光膜を有すること特徴とする。上記の遮光膜を用いた光学素子の具体例としては、レンズやプリズムが挙げられる。

【0058】

本発明の光学素子は、上記の遮光膜を用いているので、表面反射防止効果が高く、内面反射防止効果が高く、可視光領域の光の吸収が良く、且つ膜内部での反射や散乱が少ない光学素子である。

【実施例1】

【0059】

以下に、本発明における好適な実施の形態をさらに説明する。

【0060】

[実施例1から5]

実施例1から5における遮光塗料の調製、遮光膜の作製、光学特性の評価は下記の方法で行った。

【0061】

<遮光塗料の調製>

表1、2に、遮光塗料A、B、C、D、Eを構成する第一の粒子のスラリー及び有機溶媒に可溶な着色剤、第二の粒子、樹脂、溶媒、カップリング剤並びにそれらの混合比を示す。

【0062】

尚、遮光塗料Aは実施例1に、遮光塗料Bは実施例2に、遮光塗料Cは実施例3に、遮光塗料Dは実施例4に、遮光塗料Eは実施例5に使用した。

【0063】

それぞれの遮光塗料の調製方法は下記の通りである。

【0064】

まず、第一の粒子スラリー70g及び有機溶剤に可溶な着色剤である黒色染料1g、黄色染料3g、赤色染料2gおよび、第二の粒子5g、樹脂10g、カップリング剤3g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個入れた。樹脂はエポキシ樹脂（エピコート828；ジャパンエポキシレジン）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（KBM403；信越シリコン）を用いた。調合した塗料および磁性ボールの入ったボールミルポットをロールコーターにセットし、66rpmで48時間攪拌し、遮光塗料を得た。

【0065】

尚、有機染料については、次に挙げるものの内のいずれかを用いた。

【0066】

黒色染料については、VALIFAST BLACK 1821（オリエント化学）、VALRFAST BLACK 3810（オリエント化学）、Oil Black HBB（オリエント化学）、Aizen Sphilon Black MHS-Liqui

10

20

30

40

50

d (保土ヶ谷化学工業) から選ばれる材料を用いた。

【0067】

赤色染料については、VALIFAST RED 3320 (オリエント化学)、アイゼンスピロンレッド BEH S - リキッド (保土ヶ谷化学工業) から選ばれる材料を用いた。

【0068】

黄色染料については、OIL YELLOW 129、VALIFAST YELLOW 3108、Aizen S p i l o n Y e l l o w R H S - L i q u i d (保土ヶ谷化学工業) から選ばれる材料を用いた。

【0069】

平均粒子径の測定

平均粒子径は、動的光散乱装置 (Z e t a s i z e r N a n o M P T - 2 ; シスメックス) を用いて測定した。セルの中にメチルイソブチルケトン (M I B K) で希釈した第一の粒子スラリーを入れ、電圧が 5 m V で 20 回の平均を検出した。平均粒子径は、個数分布でのピーク値とした。

【0070】

< 遮光膜の作製 >

遮光塗料 9.4 g に硬化剤 1.0 g を添加し、ロールコーターで 30 分間攪拌を行った硬化剤には、アミン系硬化剤 (アデカハードナ - E H 5 5 1 C H ; アデカ) を用いた。ロールコーターの攪拌条件は 66 r p m とした。

【0071】

得られた遮光塗料 / 硬化剤溶液を評価用のガラス基板もしくはプリズムに所定の厚みで塗布し、室温で 60 分間乾燥させた。遮光塗料を乾燥させた後に、80 の恒温炉で 90 分間硬化させ遮光膜を得た。

【0072】

< 光学特性の評価 >

内面反射率の測定方法

内面反射率は図 5 に示すように、A S P 分光計 (A S P - 3 2 ; 分光計器) を用い測定を行った。測定用のサンプルには三角プリズムを用いた。17 はプリズムを示す。三角プリズムは、大きさが直角を挟む 1 辺の長さが 30 mm、厚み 10 mm で、材質が S - L a H 5 3 (n d = 1 . 8) である。

【0073】

図 5 (a) は三角プリズムに対する入射角 b が 90 ° の測定方法を示す模式図である。まず、図 5 (a) を用いて A S P 分光計を用いた測定方法について説明する。A S P 分光計は、サンプルと検出器の角度を任意に移動可能であるので、入射角毎の内面反射率を測定できる。A S P 分光計より出た光は三角プリズムに対して、入射角 b = 90 ° で入射する。このとき、空気の屈折率とプリズムの屈折率の差により、光の屈折が起こる。屈折後の入射角は c = 68 . 13 ° である。入射角 d に対する屈折後の角度 e は下記の計算式 (3) より算出した。また、屈折後の e より入射角 c を算出した。

$$n = \sin d / \sin e \quad \text{式 (3)}$$

【0074】

続いて、三角プリズムで屈折した光は三角プリズムの底面に当たり、反射して三角プリズムの外に出る。この反射光の強度を波長 400 nm から 700 nm の可視光領域について検出器で検出した。尚、バックグラウンドは底面および入射面、反射面の 3 面が鏡面の三角プリズムの底面に何も塗布しないサンプルとし、底面および入射面、反射面の 3 面が鏡面の三角プリズムの底面に遮光膜を形成した時の内面反射率を計測した。また、表 2 の内面反射率は、波長 400 nm から 700 nm の可視光の内面反射を 1 nm 間隔で測定し、その結果の平均値を記載した。

【0075】

図 5 (b) は三角プリズムに対する入射角 b が 45 ° の測定方法を示す模式図である。

10

20

30

40

50

三角プリズムに対する入射角 b が 45° の場合屈折後の入射角 c は変化せず 45° である。

【0076】

図5(c)は三角プリズムに対する入射角 b が 30° の測定方法を示す模式図である。三角プリズムに対する入射角 b が 30° の場合屈折後の入射角 c は 36.73° である。

【0077】

表面反射の測定方法

表面反射は分光光度計を用いて入射角 5° の鏡の反射率を 100% としたときの反射率を測定した。

【0078】

表面反射測定用のサンプルは、平板ガラスに遮光膜を形成して作製した。平板ガラスは、大きさが幅 20 mm 、長さ 50 mm 、厚み 1 mm であり、白板ガラスを用いた。平板ガラスの上面に遮光膜を形成した。このときの遮光膜の膜厚は $10\text{ }\mu\text{ m}$ に調整し、波長 400 nm から 700 nm の可視光の表面反射の平均値を算出した。

【0079】

表面粗さ測定方法

表面粗さ R_a は、表面粗さ計で測定した。表面反射測定用のサンプルは、平板ガラスに遮光膜を形成して作製した。平板ガラスは、大きさが幅 20 mm 、長さ 50 mm 、厚み 1 mm であり、白板ガラスを用いた。平板ガラスの上面に遮光膜を形成した。このときの遮光膜の膜厚は $10\text{ }\mu\text{ m}$ に調整した。表面粗さ計の測定条件は、 1 mm / 秒で 10 mm の長さを測定した。

【0080】

粒子径が 100 nm 以上の粒子の個数比

粒子径が 100 nm 以上の粒子の個数比算出用のサンプルは、平板ガラスに遮光膜を形成し、この断面をTEMで観察し、画像処理により粒子の大きさごとに区分した。また、粒子径は縦横比の平均値より算出した。画像処理の範囲は $1\text{ }\mu\text{ m}$ 四方とし、5箇所の平均値を取った。また、粒子径が 100 nm 以上の粒子の個数比は下記の式(4)で算出した。

【0081】

粒子径が 100 nm 以上の粒子の個数比 = (粒子径が 100 nm 以上の粒子個数 / $1\text{ }\mu\text{ m}$ 四方中の粒子個数) $\times 100$ 式(4)

【0082】

黒色度の測定方法

黒色度とは、波長 400 nm から 700 nm の可視光の最大吸収率と最小吸収率の比を表す。黒色度は、分光光度計を用いて透過率を測定し、下記の式(5)により算出した。

黒色度 = 最小吸収率 \div 最大吸収率 式(5)

黒色度測定用のサンプルは、平板ガラスに遮光膜を形成して作製した。平板ガラスは、大きさが幅 20 mm 、長さ 50 mm 、厚み 1 mm であり、白板ガラスを用いた。平板ガラスの上面に遮光膜を形成した。このときの遮光膜の膜厚は $1.8\text{ }\mu\text{ m}$ に調整した。

【0083】

鏡筒組込時の性能

望遠レンズに遮光膜を全て形成し、鏡筒への組込を行った。本実施例の遮光膜を形成した望遠レンズをカメラにセットし、撮影を行った。撮影した画像を映し出し、フレアおよびゴーストの発生有無を目視で確認した。

【0084】

評価結果

上記の測定方法により遮光膜A、B、C、D、Eおよびそれらの遮光塗料の内面反射率、表面反射、粒子径が 100 nm 以上の粒子の個数比、黒色度を測定した測定結果を表3、4に示す。

【0085】

作製された、遮光塗料の第一の粒子の屈折率は全て $n_d = 2.2$ 以上であった。

【0086】

また測定結果としては、内面反射は屈折後の入射角 68.13° の場合 20% 以下、屈折後の入射角 45° の場合 0.2% 以下、屈折後の入射角 36.73° の場合 1.0% 以下であることが望ましい。また、表面粗さが、 $10\mu\text{m}$ 未満、表面反射率が 0.7 以下であることが望ましい。黒色度は 0.7 以上であることが望ましい。また、第一の粒子に含有される 100nm 以上の粒子の個数比は 0.3% 以下であることが望ましい。

【0087】

表3に示すように、実施例1の光学素子用の遮光塗料および遮光膜Aの各物性を測定した。光学特性の評価結果、内面反射率は、入射角 68.13° において 5.99% 、入射角 45° において 0.14% 、入射角 36.73° において 0.56 であり、いずれも良好であった。また、表面粗さは $3\mu\text{m}$ 、表面反射率は 0.7% であり、表面状態はいずれも良好であった。また、第一の粒子に含有される 100nm 以上の粒子の個数比は 0.1% 以下であった。また、黒色度を測定した結果 0.8 であり良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

10

【0088】

表3の実施例2に実施例1に対して、第一の粒子スラリーとしてジルコニア（住友大阪セメント）を用いた光学素子用の遮光塗料および遮光膜Bの各物性を示した。光学特性の評価結果、内面反射率は、入射角 68.13° 、入射角 45° 、入射角 36.73° 共に良好であった。また、表面粗さは、表面反射率は共に良好であった。また、第一の粒子に含有される 100nm 以上の粒子の個数比は 0.1% 以下であった。また、黒色度を測定した結果 0.7 であり良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

20

【0089】

表3の実施例3に実施例1に対して、第一の粒子スラリーとして分散剤がND100と異なり、塗料にした際に凝集傾向にあるチタニア（ND106；テイカ）を用いた光学素子用の遮光塗料および遮光膜Cの各物性を示した。光学特性の評価結果、内面反射率は、入射角 68.13° 、入射角 45° 、入射角 36.73° 共に良好であった。また、表面粗さは、表面反射率は共に良好であった。また、第一の粒子に含有される 100nm 以上の粒子の個数比は 0.3% であった。また、黒色度を測定した結果 0.8 であり良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

30

【0090】

表4の実施例4に実施例1に対して、第二の粒子として粒径が $10\mu\text{m}$ のシリカ（クリスタライトAA：龍森）を用いた光学素子用の遮光塗料および遮光膜Dの各物性を示した。光学特性の評価結果、内面反射率は、入射角 68.13° 、入射角 45° 、入射角 36.73° 共に良好であった。また、表面粗さは、表面反射率は共に良好であった。また、第一の粒子に含有される 100nm 以上の粒子の個数比は 0.1% 以下であった。また、黒色度を測定した結果 0.8 であり良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

40

【0091】

表4の実施例5に実施例1に対して、有機溶媒に可溶な着色剤の染料黒、染料黄、染料赤の添加比率を変更した光学素子用の遮光塗料および遮光膜Eの各物性を示した。光学特性の評価結果、内面反射率は、入射角 68.13° 、入射角 45° 、入射角 36.73° 共に良好であった。また、表面粗さは、表面反射率は共に良好であった。また、第一の粒子に含有される 100nm 以上の粒子の個数比は 0.1% 以下であった。また、黒色度を測定した結果 0.6 であり、実施例1の方が黒色度が高かった。また望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【0092】

【表 1】

			光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜A	光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜B	光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜C
光学素子用 遮光塗料	第一の 粒子 スラリー	材料	チタニア	ジルコニア	チタニア
		溶媒	MIBK	MIBK	MIBK
		固形分比率	25wt%	15wt%	25wt%
		屈折率(固形分)	2.7	2.2	2.7
		平均粒子径	20nm	10nm	20nm
		型番	ND100	ナノジルコニア分散液	ND106
		メーカー	テイカ	住友大阪セメント	テイカ
		添加量(g)	70	90	70
		固形分重量(g)	17.5	13.5	17.5
	有機溶媒 に可溶な 有機物 からなる 着色剤	材料	染料	染料	染料
		型番	①染料黒 ②染料黄 ③染料赤	①染料黒 ②染料黄 ③染料赤	①染料黒 ②染料黄 ③染料赤
		添加量(g)	①3 ②2.25 ③0.75	①3 ②2.25 ③0.75	①3 ②2.25 ③0.75
		添加量合計(g)	6	6	6
	第二の 粒子	材料	シリカ	シリカ	シリカ
		平均粒子径	1 μm	1 μm	1 μm
		型番	クリスタライト5X	クリスタライト5X	クリスタライト5X
		メーカー	龍森	龍森	龍森
		添加量(g)	5	5	5
	樹脂	材料	エポキシ	エポキシ	エポキシ
		添加量(g)	10	10	10
	溶媒	材料	-	-	-
		添加量(g)	-	-	-
	カップリング 剤	材料	エポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤
		添加量(g)	3	3	3
	硬化剤	材料	アミン系	アミン系	アミン系
		添加量(g)	10	10	10
光学素子用 遮光膜	第一の粒子の含有率(%)		34.0	28.4	34.0
	第二の粒子の含有率(%)		9.7	10.5	9.7

10

20

30

【 0 0 9 3 】

【表 2】

			光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜D	光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜E
光学素子用 遮光塗料	第一の 粒子 スラリー	材料	チタニア	チタニア
		溶媒	MIBK	MIBK
		固形分比率	25wt%	25wt%
		屈折率(固形分)	2.7	2.7
		平均粒子径	20nm	20nm
		型番	ND106	ND100
		メーカー	テイカ	テイカ
		添加量(g)	70	70
		固形分重量(g)	17.5	17.5
	有機溶媒 に可溶な 有機物 からなる 着色剤	材料	染料	染料
		型番	①染料黒 ②染料黄 ③染料赤	①染料黒 ②染料黄 ③染料赤
		添加量(g)	①3 ②2.25 ③0.75	①3.4 ②1.7 ③0.9
		添加量合計(g)	6	6
	第二の 粒子	材料	シリカ	シリカ
		平均粒子径	10 μ m	1 μ m
		型番	クリスタライトAA	クリスタライト5X
		メーカー	龍森	龍森
		添加量(g)	5	5
	樹脂	材料	エポキシ	エポキシ
		添加量(g)	10	10
	溶媒	材料	-	-
		添加量(g)	-	-
	カップリング 剤	材料	エポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤
		添加量(g)	3	3
	硬化剤	材料	アミン系	アミン系
		添加量(g)	10	10
光学素子用 遮光膜	第一の粒子の含有率(%)		34.0	34.0
	第二の粒子の含有率(%)		9.7	9.7

10

20

30

【0094】

【表 3】

			実施例1	実施例2	実施例3
光学 特性の 評価	内面反射率 (Ave.400- 700nm%)	屈折後の入射角:68.13°	5.99	9.38	5.83
		屈折後の入射角:45°	0.14	0.12	0.13
		屈折後の入射角:36.73°	0.56	0.30	0.75
	表面反射	表面粗さ(μ m)	3	3	3
		表面反射率(%)	0.7	0.7	0.7
	第一の粒子の含有される 100nm以上の粒子の個数比(%)		0.1以下	0.1以下	0.3
	黒色度		0.8	0.7	0.8

40

【0095】

【表 4】

			実施例4	実施例5
光学 特性の 評価	内面反射率 (Ave.400- 700nm%)	屈折後の入射角:68.13°	5.85	6.30
		屈折後の入射角:45°	0.11	0.22
		屈折後の入射角:36.73°	0.38	1.02
	表面反射	表面粗さ(μm)	7	3
		表面反射率(%)	0.1	0.7
	第一の粒子の含有される 100nm以上の粒子の個数比(%)		0.1以下	0.1以下
黒色度		0.8	0.6	

10

【0096】

[比較例 1 ~ 6]

比較例における遮光塗料の調製、遮光膜の作製、光学特性の評価は、前述の実施例 1 ~ 5 と同様に行った。実施例 1 から 4 と異なる点について以下に示す。

【0097】

表 5、6 に、遮光塗料 F、G、H、I、J、K における、第一の粒子スラリーもしくはコールタール及び第二の粒子、樹脂、カップリング剤並びにそれらの混合比を示す。

【0098】

表 7、8 に、遮光塗料 F、G、H、I、J、K を用いて光学特性を評価した結果をそれぞれ比較例 1 から 6 に示す。

20

【0099】

比較例 1 は、第一の粒子スラリーの代わりにコールタールを用いた遮光塗料 F を使用した。コールタールは茶色味のある材料であり、波長 400 nm から 600 nm 付近での光の吸収は十分であるが、700 nm 付近の吸収が少なく、さらに比較的屈折率が低い。その結果比較例 1 の遮光膜は、屈折後の入射角が 68.13° において特異的に内面反射が悪かった。ただし、屈折後の入射角が 45°、36.73° においては粒子を用いていないので内面反射が良好であった。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、目視レベルでは若干のフレアやゴーストが見られた。

【0100】

比較例 2 は、第一の粒子スラリー材料にチタニア微粒子を用いた遮光塗料 G を使用した。チタニア微粒子は以下の方法で溶媒に分散させてスラリーに調整した。まずチタニア微粒子 15 g と MIBK 85 g および分散剤 (DISPERBYK 106; ビックケミー・ジャパン) を秤量し、遊星回転装置 (AR 250; シンキー) に装着し、90 分間攪拌を行い、15 wt % の第一の粒子スラリーを得た。このときの攪拌条件は、自転 2000 rpm、公転 66 rpm である。調整した比較例 2 の遮光膜は、出来上がったチタニアスラリーに 100 nm 以上の凝集した微粒子が個数分布で 0.5 % と比較的多く入っていた。屈折光線の反射が増加した結果、比較例 2 の遮光膜は、内面反射が屈折後の入射角が 45°、36.73° において悪化した。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストが発生した。

30

【0101】

比較例 3 では、第一の粒子にシリカを用いた遮光塗料 H を用いた。シリカ粒子は屈折率が $n_d = 1.45$ と低い。その結果、比較例 3 の遮光膜は、内面反射率が全角度において非常に悪かった。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストが発生した。

40

【0102】

比較例 4 では、着色剤として有機顔料を用いた遮光塗料 I を使用した。有機顔料は塗料の有機溶媒に溶解することが出来ないため、遮光膜の吸収効率が低下する。その結果比較例 4 の遮光膜は、内面反射が屈折後の入射角が 45°、36.73° において特に悪化した。その結果、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、目視レベルでは若干のフレアやゴーストが見られた。

50

【 0 1 0 3 】

比較例 5 では、第二の粒子として平均粒子径を 1 0 n m に調整したシリカを用いた反射防止塗料 J を使用した。シリカの粒子径が小さいために、第一の粒子の周りに第二の粒子が吸着するため屈折率が上がらない。その結果、比較例 5 の遮光膜は、内面反射が比較的悪く、入射角 6 8 . 1 3 ° では 3 0 % であった。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、若干フレアやゴーストが悪化した。

【 0 1 0 4 】

比較例 6 では、第二の粒子の平均粒子径を 1 5 μ m に調整した遮光塗料 K を使用した。第二の粒子が大きすぎる場合、表面粗さが大きくなり外観が悪くなるばかりか膜厚の交差が悪化する。その結果、比較例 4 の遮光膜は、表面粗さが R a で 1 0 μ m と悪かった。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストの悪化は見られなかったものの、遮光膜の外観がよくなかった。

【 0 1 0 5 】

【表 5】

			光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜F	光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜G	光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜H
光学素子用 遮光塗料	第一の 粒子 スラリー	材料	コールタール	チタニア	シリカ
		溶媒	-	MIBK	10nm
		固形分比率	100%	15wt%	100%
		屈折率(固形分)	1.8	3	1.45
		平均粒子径	-	40nm	10nm
		型番	タークロン180	MT-1005	アエロジル200
		メーカー	-	テイカ	日本アエロジル
		添加量(g)	15	90	70
		固形分重量(g)	15	13.5	70
	有機溶媒 に可溶な 有機物 からなる 着色剤	材料	-	-	染料
		型番	-	①染料黒 ②染料黄 ③染料赤	①染料黒 ②染料黄 ③染料赤
		添加量(g)	-	①3 ②2.25 ③0.75	①3 ②2.25 ③0.75
		添加量合計(g)	0	6	6
	第二の 粒子	材料	シリカ	シリカ	シリカ
		平均粒子径	1 μ m	1 μ m	1 μ m
		型番	クリスタライト5X	クリスタライト5X	クリスタライト5X
		メーカー	龍森	龍森	龍森
		添加量(g)	5	5	5
	樹脂	材料	エポキシ	エポキシ	エポキシ
		添加量(g)	10	10	10
	溶媒	材料	シンナー	-	-
		添加量(g)	50	-	-
	カップリング 剤	材料	エポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤
		添加量(g)	3	3	3
	硬化剤	材料	アミン系	アミン系	アミン系
		添加量(g)	10	10	10
光学素子用 遮光膜	第一の粒子の含有率(%)		34.9	28.4	67.3
	第二の粒子の含有率(%)		11.6	10.5	4.8

【 0 1 0 6 】

【表 6】

			光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜I	光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜J	光学素子用の 内面反射防止塗料 および膜K
光学素子用 遮光塗料	第一の 粒子 スラリー	材料	チタニア	チタニア	チタニア
		溶媒	MIBK	MIBK	MIBK
		固形分比率	25wt%	25wt%	25wt%
		屈折率(固形分)	2.7	2.7	2.7
		平均粒子径	20nm	20nm	20nm
		型番	ND100	ND100	ND100
		メーカー	テイカ	テイカ	テイカ
		添加量(g)	70	70	70
		固形分重量(g)	17.5	17.5	17.5
	有機溶媒 に可溶な 有機物 からなる 着色剤	材料	有機顔料	染料	染料
		型番	①顔料黄 ②顔料赤 ③顔料青	①染料黒 ②染料黄 ③染料赤	①染料黒 ②染料黄 ③染料赤
		添加量(g)	①2 ②2 ③2	①3 ②2.25 ③0.75	①3 ②2.25 ③0.75
		添加量合計(g)	6	6	6
	第二の 粒子	材料	シリカ	シリカ	シリカ
		平均粒子径	1 μ m	10nm	15 μ m
		型番	クリスタライト5X	アエロジル200	SMT-10
		メーカー	龍森	日本アエロジル	龍森
		添加量(g)	5	5	5
	樹脂	材料	エポキシ	エポキシ	エポキシ
		添加量(g)	10	10	10
	溶媒	材料	-	-	-
		添加量(g)	-	-	-
	カップリング 剤	材料	ポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤
		添加量(g)	3	3	3
	硬化剤	材料	アミン系	アミン系	アミン系
		添加量(g)	10	10	10
光学素子用 遮光膜	第一の粒子の含有率(%)		34.0	34.0	34.0
	第二の粒子の含有率(%)		9.7	9.7	9.7

10

20

30

【 0 1 0 7 】

【表 7】

			比較例1	比較例2	比較例3
光学 特性の 評価	内面反射率 (Ave.400- 700nm%)	屈折後の入射角:68.13°	30.48	2.56	100.00
		屈折後の入射角:45°	0.29	0.31	2.36
		屈折後の入射角:36.73°	1.08	2.60	3.09
	表面反射	表面粗さ(μ m)	3	3	3
		表面反射率(%)	0.5	0.7	0.1
	第一の粒子の含有される 100nm以上の粒子の個数比(%)		-	0.5	0.1以下
	黒色度		0.3	0.9	0.8

40

【 0 1 0 8 】

【表 8】

			比較例4	比較例5	比較例6
光学 特性の 評価	内面反射率 (Ave.400- 700nm%)	屈折後の入射角 68.13°	8.81	30.09	5.83
		屈折後の入射角 45°	0.77	0.29	0.11
		屈折後の入射角 36.73°	2.86	2.44	0.37
	表面反射	表面粗さ (μm)	3	3	10
		表面反射率(%)	0.7	0.7	0.1
	第一の粒子の含有される 100nm以上の粒子の個数比(%)		0.1以下	0.1以下	0.1以下
	黒色度		0.7	0.8	0.8

10

【0109】

[実施例 6 から 13]

実施例 6 から 13 における光学素子用の遮光塗料の調製、光学素子用の遮光膜の作製、光学特性の評価は下記の方法で行った。

【0110】

< 光学素子用の遮光塗料の調製 >

表 9、10 に、光学素子用の遮光塗料 R、S、T、U、V、W、X、Y を構成する樹脂、染料、黒色の顔料、非黒色粒子、溶媒、カップリング剤、硬化剤並びにそれらの混合比を示す。尚、光学素子用の遮光塗料および遮光膜 R は実施例 6 に、光学素子用の遮光塗料および遮光膜 S は実施例 7 に、光学素子用の遮光塗料および遮光膜 T は実施例 8 に、光学素子用の遮光塗料および遮光膜 U は実施例 9 に、光学素子用の遮光塗料および遮光膜 V は実施例 10 に、光学素子用の遮光塗料および遮光膜 W は実施例 11 に、光学素子用の遮光塗料および遮光膜 X は実施例 12 に、光学素子用の遮光塗料および遮光膜 Y は実施例 13 に使用した。

20

【0111】

光学素子用の遮光塗料の詳細な調製方法を光学素子用の遮光塗料 A を用いて詳しく説明する。まず、エポキシ樹脂（エピコート 828；ジャパンエポキシレジン）4 g、黒色染料 4 g、赤色染料 2.9 g、黄色染料 0.375 g、非黒色粒子であるチタニア（ND139；テイカ）2 g、溶媒（プロピレングリコールモノメチルエーテル；キシダ化学）24 g、カップリング剤（KBM-403；信越シリコン）1.2 g を秤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 20 mm の磁性ボールを 5 個入れた。調合した塗料および磁性ボールの入ったボールミルポットをロールコーターにセットし、66 rpm で 72 時間攪拌し、光学素子用の遮光塗料を得た。

30

【0112】

尚、染料については、次に挙げるものの内のいずれかを用いた。

【0113】

黒色染料については、VALIFAST BLACK 1821（オリエント化学）、VALRFAST BLACK 3810（オリエント化学）、Oil Black HBB（オリエント化学）、Aizen Spilon Black MHS-Liquid（保土ヶ谷化学工業）から選ばれる材料を用いた。

40

【0114】

赤色染料については、VALIFAST RED 3320（オリエント化学）、アイゼンスピロン レッド BEH S-リキッド（保土ヶ谷化学工業）から選ばれる材料を用いた。

【0115】

黄色染料については、OIL YELLOW 129、VALIFAST YELLOW 3108、Aizen Spilon Yellow RH S-Liquid（保土ヶ谷化学工業）から選ばれる材料を用いた。

【0116】

< 光学素子用の遮光膜の作製 >

50

前記遮光塗料から遮光膜を形成する。光学素子用の遮光塗料の総量に硬化剤（アデカハードナ - E H 5 5 1 C H ; アデカ）4 g を添加し、ロールコーターで30分間攪拌を行った。ロールコーターの攪拌条件は66rpmとした。

【0117】

得られた光学素子用の遮光塗料 / 硬化剤溶液を評価用のプリズムに2μmの厚みで塗布し、室温で60分間乾燥させた。光学素子用の遮光塗料を乾燥させた後に、80の加熱炉で120分間硬化させ光学素子用の遮光膜を得た。

【0118】

< 光学特性の評価 >

平均消衰係数の測定方法

平均消衰係数測定用のサンプルは、平板ガラスに光学素子用の遮光膜を形成して作製した。平板ガラスは、大きさが幅20mm、長さ50mm、厚み1mmであり、平板ガラスを用いた。平板ガラスの上面に光学素子用の遮光膜を形成した。このときの光学素子用の遮光膜の膜厚は1μmに調整した。次に、分光光度計（U-4000；日立ハイテク）を用いて、透過率を測定した。透過率は、平板ガラスの透過率を透過率100%として、遮光膜を形成した消衰係数測定用のサンプルをセッティングし、可視光領域の波長400nmから700nmの透過率を1nm間隔で測定した。また、得られた波長400nmから700nmの消衰係数測定用のサンプルの平均透過率は400nmから700nmの各々の透過率をデータ数300で割って算出した。

【0119】

消衰係数は、分光光度計を用いて平均透過率Iを測定した後に、式（3）、式（4）、式（5）に従って算出した。式（3）に示すODは吸光度を表し、平均透過率Iを透過率100%のI0で割り、 $- \log$ とった数値である。また、式（4）に示す吸光係数は吸光度ODを遮光膜の厚みLで割った単位長さ当たりの光の吸収量を表す。また、式（5）の消衰係数kは吸光係数を無次元化するために、波長を掛けた値である。

$$OD = - \log (I / I_0) \quad \cdots \text{式 (3)}$$

$$= 2.303 \times OD / L \quad \cdots \text{式 (4)}$$

$$k = \lambda \times \quad \cdots \text{式 (5)}$$

【0120】

内面反射率の測定方法 実施例1～5と同様

表面反射の測定方法 実施例1～5と同様

表面粗さ測定方法 実施例1～5と同様

粒子径が100nm以上の粒子の個数比 実施例1～5と同様

黒色度の測定方法 実施例1～5と同様

【0121】

外観の評価方法

外観の評価は図6に示すように、照射器より光を60Wの強さで照射して行った。測定用のサンプルには三角プリズム14を用いた。三角プリズム14は大きさが直角を挟む1辺の長さが30mm、厚み10mmで、材質がS-LAH53（ $n_d = 1.805$ ）であるものを用いた。三角プリズムの底面に遮光膜を形成し光を当てて、その反射光を人の目15で観察した。観察項目としては、ザラツキ感と色味を評価した。

【0122】

鏡筒組込時の性能 実施例1～5と同様

【0123】

【表 9】

	光学素子用の遮光塗料 および遮光膜R		光学素子用の遮光塗料 および遮光膜S		光学素子用の遮光塗料 および遮光膜I	
	樹脂	材料 添加量(g)	エポキシ	エポキシ	エポキシ	エポキシ
光学素子用 の遮光塗料	d線屈折率が2.2以上の 3.5以下の 無機黒色 粒子	カーボンブラック 微細チタニア	カーボンブラック 微細チタニア	カーボンブラック 微細チタニア	カーボンブラック 微細チタニア	カーボンブラック 微細チタニア
		d線屈折率	2.5	2.2	2.5	2.2
		粒子径(nm)	20	20	20	20
		添加量(g)固形分重量	1.5	10.9	1.5	1.5
	溶媒	材料	プロピレングリコール モノメチルエーテル	プロピレングリコール モノメチルエーテル	プロピレングリコール モノメチルエーテル	プロピレングリコール モノメチルエーテル
		添加量(g)	24	24	24	24
	カップ リング剤	材料	エポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤	エポキシ系シラン カップリング剤
		添加量(g)	1.2	1.2	1.2	1.2
	表面反射 防止剤	材料	①ナノシリカ(親水) ②ナノシリカ(疎水) ③セリサイト ④石英	①ナノシリカ(親水) ②ナノシリカ(疎水) ③セリサイト ④石英	①ナノシリカ(親水) ②ナノシリカ(疎水) ③セリサイト ④石英	①ナノシリカ(親水) ②ナノシリカ(疎水) ③セリサイト ④石英
		添加量(g)	①1.6 ②0.7 ③0.8 ④1.0	①1.6 ②0.7 ③0.8 ④1.0	①1.6 ②0.7 ③0.8 ④1.0	①1.6 ②0.7 ③0.8 ④1.0
光学素子用 の遮光膜	d線屈折率が2.2以上3.5以下の 無機黒色粒子の含有率(%) 膜厚(μm)	添加量合計(g)	4.1	4.1	4.1	4.1
		材料	アミン系	アミン系	アミン系	アミン系
		添加量(g)	4	4	4	4

【 0 1 2 4 】

10

20

30

【表 10】

	樹脂	材料 添加量(g)	光学素子用の遮光塗料 および遮光膜V				光学素子用の遮光塗料 および遮光膜X				光学素子用の遮光塗料 および遮光膜Y			
			エポキシ	4	TiN	3.5	20	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
光学素子用 の遮光塗料	d総屈折率 が2.2以上の 3.5以下の 無機黒色 粒子	材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
	粒子	d総屈折率 が2.2以上の 3.5以下の 無機黒色 粒子	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
	溶媒	材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
	カップ リング剤	材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
	表面反射 防止剤	材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
		材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
		材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
		材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
		材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
		材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
光学素子用 の遮光膜	d総屈折率が2.2以上3.5以下の 無機黒色粒子の含有率(%)	材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20
	膜厚(μm)	材料 添加量(g)	エポキシ	4	TiN	3.5	100	1.8	24	エポキシ	4	TiN	3.5	20

【0125】

(注1) 外観

：色味問題なし、ザラツキなし。

：レンズ単品において色味が若干悪いが鏡筒組込時に分からない程度、もしくはザラツキが見られるが鏡筒組込時に分からない程度。

(注2) 鏡筒組込時の性能

：フレア、ゴースト発生なし。

：フレア、ゴーストの発生はないがレンズが鏡筒にはまらない不良率が起こることがある。

×：フレア、ゴーストが発生する。

【0126】

評価結果

上記の測定方法により光学素子用の塗料および塗膜 R、S、T、U、V、W、X、Y およびそれらの内面反射率、黒色度、表面粗さ、表面反射率、外観、鏡筒組込時の性能を評価した。

【0127】

測定結果としては、入射角 36.73° の内面反射率が 0.05% 以下あり、且入射角 45° の内面反射率が 0.07% 以下であり、且入射角 68.13° の内面反射率が 1% 以下であることが望ましい。また、黒色度が 0.7 以上であることが望ましい。

【0128】

10

20

30

40

50

表 1 1 の実施例 1 6 に着色剤に粒子径が 2 0 n m のカーボンブラック被覆チタニアを 1 0 w t % 含有した、遮光塗料および遮光膜 R の各物性を示す。入射角 3 6 . 7 3 °、4 5 °、6 8 . 1 3 ° の内面反射率、黒色度共に良好な値であった。また、外観はザラツキが見られたが、色味は良好であった。また、表面粗さ、表面反射率も良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【 0 1 2 9 】

表 1 1 の実施例 1 7 に着色剤に粒子径が 2 0 n m のカーボンブラック被覆ジルコニアを 4 5 w t % 含有した、遮光塗料および遮光膜 S の各物性を示す。入射角 3 6 . 7 3 ° 4 5 °、6 8 . 1 3 ° の内面反射率、黒色度共に良好な値であった。また、外観はザラツキが見られたが、色味は良好であった。また、表面粗さ、表面反射率も良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【 0 1 3 0 】

表 1 1 の実施例 1 8 に着色剤に粒子径が 2 0 n m のチタンブラック被覆チタニアを 1 0 w t % 含有した、遮光塗料および遮光膜 T の各物性を示す。入射角 3 6 . 7 3 °、4 5 °、6 8 . 1 3 ° の内面反射率、黒色度共に良好な値であった。また、外観はザラツキが見られたが、色味は良好であった。また、表面粗さ、表面反射率も良好であった。また望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【 0 1 3 1 】

表 1 1 の実施例 1 9 に着色剤に粒子径が 2 0 n m のカーボンブラック被覆ジルコニアを 1 0 w t % 含有した、遮光塗料および遮光膜 U の各物性を示す。入射角 3 6 . 7 3 °、4 5 °、6 8 . 1 3 ° の内面反射率、黒色度共に良好な値であった。また、外観はザラツキが見られたが、色味は良好であった。また、表面粗さ、表面反射率も良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【 0 1 3 2 】

表 1 2 の実施例 2 0 に着色剤に粒子径が 2 0 n m の T i N を 1 2 w t % 含有した、遮光塗料および遮光膜 V の各物性を示す。入射角 3 6 . 7 3 °、4 5 °、6 8 . 1 3 ° の内面反射率、黒色度共に良好な値であった。また、外観はザラツキが見られたが、色味は良好であった。また、表面粗さ、表面反射率も良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【 0 1 3 3 】

表 1 2 の実施例 2 1 に着色剤に粒子径が 1 0 0 n m の T i N を 1 2 w t % 含有した、反射防止塗料および遮光膜 W の各物性を示す。入射角 3 6 . 7 3 °、4 5 °、6 8 . 1 3 ° の内面反射率、黒色度共に良好な値であった。また、外観はザラツキが見られたが、色味は良好であった。また、表面粗さ、表面反射率も良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【 0 1 3 4 】

表 1 2 の実施例 2 2 に着色剤に粒子径が 2 0 n m の T i N を 4 5 w t % 含有した、反射防止塗料および遮光膜 X の各物性を示す。入射角 3 6 . 7 3 °、4 5 °、6 8 . 1 3 ° の内面反射率、黒色度共に良好な値であった。また、外観はザラツキが見られたが、色味は良好であった。また、表面粗さ、表面反射率も良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【 0 1 3 5 】

表 1 2 の実施例 2 3 に着色剤に粒子径が 1 1 0 n m の T i N を 1 2 w t % 含有した、反射防止塗料および遮光膜 Y の各物性を示す。入射角 3 6 . 7 3 °、4 5 °、6 8 . 1 3 ° の内面反射率、黒色度共に良好な値であった。また、表面粗さ、表面反射率も良好であった。また、外観はザラツキが見られたが、色味は良好であった。また、望遠レンズへの組込を行い画像を評価したところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【 0 1 3 6 】

10

20

30

40

【表 1 1】

			実施例6	実施例7	実施例8	実施例9
光学 特性の 評価	消衰係数		0.03	0.15	0.03	0.03
	内面反射率 (Ave.400- 700nm,%)	屈折後の入射角:68.13°	0.29	0.88	0.31	0.92
		屈折後の入射角:45°	0.03	0.04	0.03	0.03
		屈折後の入射角:36.73°	0.02	0.03	0.02	0.02
	黒色度		1	1	1	1
	外観		△	△	△	△
	鏡筒組込時の性能		○	○	○	○

【 0 1 3 7 】

10

【表 1 2】

		実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	
光学 特性の 評価	消衰係数		0.03	0.03	0.15	0.03
	内面反射率 (Ave.400- 700nm,%)	屈折後の入射角:68.13°	0.18	0.21	0.11	0.2
		屈折後の入射角:45°	0.03	0.04	0.04	0.07
		屈折後の入射角:36.73°	0.02	0.03	0.03	0.05
	黒色度		1	1	1	1
	外観		△	△	△	△
	鏡筒組込時の性能		○	○	○	○

【産業上の利用可能性】

20

【 0 1 3 8 】

本発明の遮光膜は、表面反射防止効果が高く、内面反射防止効果が高く、可視光領域の光の吸収が良く、且つ膜内部での反射や散乱が少ないので、レンズやプリズム等の光学素子に利用することができる。

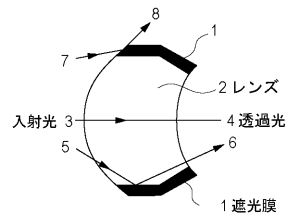
【符号の説明】

【 0 1 3 9 】

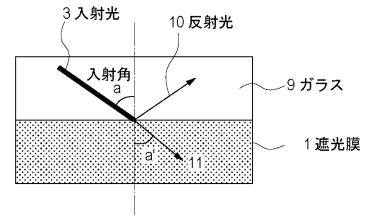
- 1 遮光膜
- 2 レンズ
- 3 入射光
- 4 透過光
- 5 斜めからの入射光
- 6 内面反射した光
- 7 遮光膜に直接当たる入射光
- 8 表面反射した光

30

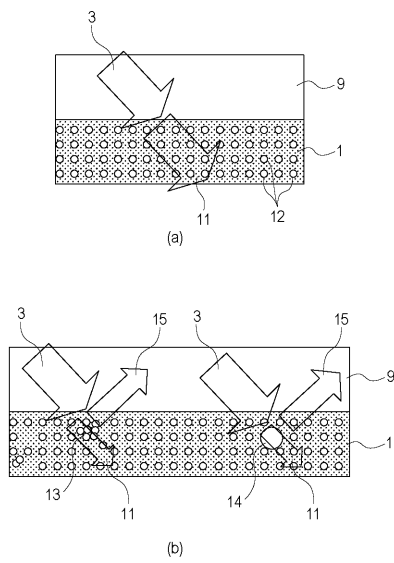
【図 1】



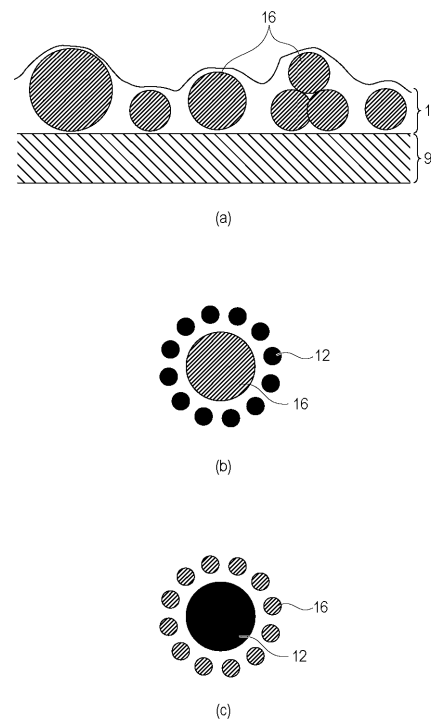
【図 2】



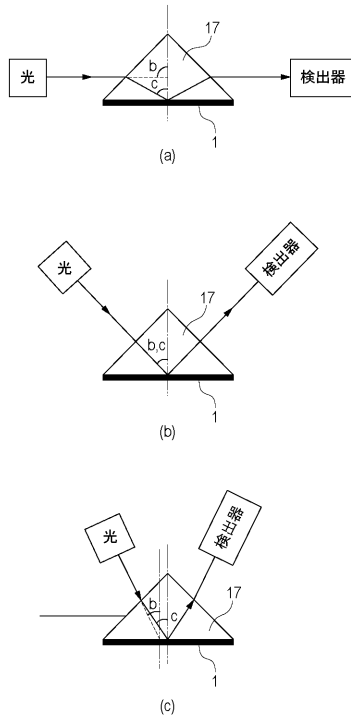
【図 3】



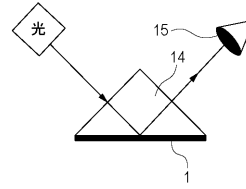
【図 4】



【図 5】



【図 6】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開平07-072309(JP,A)
特開平10-332906(JP,A)
特開平07-082510(JP,A)
特開2008-225099(JP,A)
特開2007-153691(JP,A)
特開2006-258896(JP,A)
特開2007-121608(JP,A)
特開2005-055736(JP,A)
特開2010-176026(JP,A)
特開2005-062584(JP,A)
特開2006-301101(JP,A)
特開2011-186437(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/10 - 1/12