



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117950093 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 30

(21) 申请号 202311401926.7

(22) 申请日 2023.10.26

(30) 优先权数据

2022-174119 2022.10.31 JP

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 内田和枝

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所

有限公司 11038

专利代理师 张劲松

(51) Int. Cl.

G02B 1/111 (2015.01)

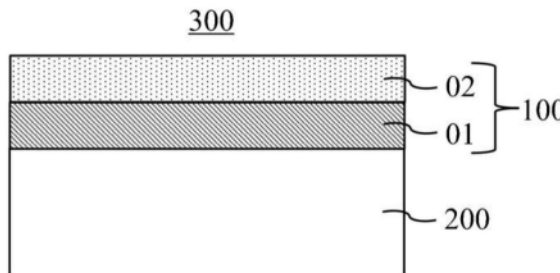
权利要求书2页 说明书19页 附图26页

(54) 发明名称

光学元件、光学系统、图像拾取装置、以及光学装置

(57) 摘要

本公开涉及光学元件、光学系统、图像拾取装置、以及光学装置。光学元件包括基板和防反射膜。防反射膜由形成在基板上的第一层和形成在第一层上的第二层组成。第一层和第二层各自包括有机化合物。预定的不等式被满足。



1. 一种光学元件,包括:

基板;以及

防反射膜,

其特征在于所述防反射膜由形成在所述基板上的第一层和形成在所述第一层上的第二层组成,

其中所述第一层和所述第二层各自包括有机化合物,并且

其中以下的不等式被满足:

$$1.30 \leq n_1 \leq 1.70$$

$$1.10 \leq n_2 \leq 1.26$$

$$-0.2 \leq (n_s - 1) - 2(n_1 - n_2) \leq 0.2$$

$$100 \leq n_1 d_1 \leq 155$$

$$100 \leq n_2 d_2 \leq 155$$

其中 n_s 是在550nm的波长下所述基板的折射率, n_1 是在550nm的波长下所述第一层的折射率, n_2 是在550nm的波长下所述第二层的折射率, d_1 (nm) 是所述第一层的物理膜厚度,并且 d_2 (nm) 是所述第二层的物理膜厚度。

2. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于以下的不等式被满足:

$$1.12 \leq n_2 \leq 1.22。$$

3. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于形成所述防反射膜的光学表面具有旋转对称轴,

其中以下的不等式被满足:

$$1.0 < d_{1q}/d_{1c} \leq 1.3$$

$$1.0 < d_{2q}/d_{2c} \leq 1.3$$

其中 d_{1c} (nm) 是在所述光学表面与所述旋转对称轴的交点处所述第一层的物理膜厚度, d_{2c} (nm) 是在所述光学表面与所述旋转对称轴的交点处所述第二层的物理膜厚度, d_{1q} (nm) 是在所述光学表面上的光学有效区域内距所述交点最远的位置处所述第一层的物理膜厚度,并且 d_{2q} (nm) 是在所述光学表面上的光学有效区域内距所述交点最远的位置处所述第二层的物理膜厚度。

4. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于形成所述防反射膜的光学表面具有旋转对称轴,

其中当所述光学表面与所述旋转对称轴的交点是光轴中心并且所述光轴中心具有作为所述光学表面的基准的0度的半开角时,在所述光学表面的最大有效直径处的半开角 φ (度) 满足以下的不等式:

$$25 \leq \varphi < 90。$$

5. 根据权利要求4所述的光学元件,其特征在于在所述第一层和所述第二层中的每一个中,膜厚度在所述光轴中心处最小并且膜厚度随着距所述光轴中心的距离增加而增加。

6. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于所述第二层包括空隙。

7. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于所述第二层包括实心微粒、链状微粒、或者中空微粒中的至少一个。

8. 根据权利要求7所述的光学元件,其特征在于所述第二层包括由二氧化硅制成的实心微粒、由二氧化硅制成的链状微粒、或者由二氧化硅制成的中空微粒中的至少一个。

9. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于所述第一层包括聚酰亚胺树脂。

10. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于所述第一层包括环氧树脂。

11. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于所述第一层包括丙烯酸树脂。

12. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于所述第一层包括实心微粒。

13. 根据权利要求12所述的光学元件,其特征在于所述第一层包括由二氧化硅制成的实心微粒。

14. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于形成所述防反射膜的光学表面具有旋转对称轴,

其中在450nm至650nm的波长范围内,在所述防反射膜的光学表面与所述旋转对称轴的交点处的反射率在入射角为0度时为0.5%以下并且在入射角为30度时为1.0%以下。

15. 根据权利要求1所述的光学元件,其特征在于所述第二层的表面被提供包括氟树脂的防污层。

16. 根据权利要求1至15中的任一项所述的光学元件,其特征在于以下的不等式被满足:

$$1.50 \leq n_s \leq 2.10.$$

17. 一种光学系统,所述光学系统包括多个光学元件,其特征在于所述多个光学元件包括根据权利要求1至16中的任一项所述的光学元件。

18. 一种图像拾取装置,包括:

光学系统,所述光学系统包括根据权利要求1至16中的任一项所述的光学元件;以及图像传感器,所述图像传感器被配置为经由所述光学系统捕获被摄体的图像。

19. 一种光学装置,所述光学装置包括根据权利要求1至16中的任一项所述的光学元件。

光学元件、光学系统、图像拾取装置、以及光学装置

技术领域

[0001] 实施例的方面中的一个涉及光学元件、光学系统、图像拾取装置、以及光学装置。

背景技术

[0002] 在光学系统中的诸如透镜和滤光器的光学元件的表面上常常形成具有防反射 (antireflection) 功能的介电多层膜 (防反射膜), 以防止由光的不必要的反射造成的眩光和重影。

[0003] 如果对于最外层使用具有低折射率的材料, 那么可以获得高性能的防反射性能。已知诸如二氧化硅和氟化镁的无机材料以及诸如硅树脂和非晶质氟树脂的有机材料被用作具有低折射率的材料。这些材料可以通过在层中形成空隙来降低折射率。

[0004] 日本专利特开No. 2009-162989公开了在折射率为1.70至1.95的基板上形成的两层防反射膜, 该两层防反射膜由第一层和第二层组成, 该第一层主要是氧化铝, 该第二层是折射率为1.27的二氧化硅气凝胶。

[0005] 然而, 日本专利特开No. 2009-162989中公开的防反射膜通过主要由氧化铝组成的第一层的气相沉积来形成。由于这个原因, 在大开角透镜 (广角透镜) 中, 存在透镜表面中的膜不均匀和整个透镜表面上的防反射性能不足的问题。此外, 由于顶层的折射率是大约1.27, 因此当基板的折射率为1.70以下时, 防反射性能不足。

发明内容

[0006] 根据实施例的一个方面的光学元件包括基板和防反射膜。所述防反射膜由形成在所述基板上的第一层和形成在所述第一层上的第二层组成。所述第一层和所述第二层各自包括有机化合物。以下的不等式被满足:

$$[0007] \quad 1.30 \leq n_1 \leq 1.70$$

$$[0008] \quad 1.10 \leq n_2 \leq 1.26$$

$$[0009] \quad -0.2 \leq (n_s - 1) - 2(n_1 - n_2) \leq 0.2$$

$$[0010] \quad 100 \leq n_1 d_1 \leq 155$$

$$[0011] \quad 100 \leq n_2 d_2 \leq 155$$

[0012] 其中 n_s 是在550nm的波长下所述基板的折射率, n_1 是在550nm的波长下所述第一层的折射率, n_2 是在550nm的波长下所述第二层的折射率, d_1 (nm) 是所述第一层的物理膜厚度, 并且 d_2 (nm) 是所述第二层的物理膜厚度。包括以上光学元件的光学系统、图像拾取装置和光学装置中的每一个也构成实施例的另一个方面。

[0013] 本公开的另外的特征从以下参考附图对实施例的描述将变得清楚。

附图说明

[0014] 图1是图示光学元件的一个实施例的示意图。

[0015] 图2图示了示例1、4、5、7、9、10以及比较示例1和2的光学元件的示意性横截面图。

- [0016] 图3图示了示例2、3、6和8的光学元件的示意性横截面图。
- [0017] 图4示出了示例1中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0018] 图5示出了示例1中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0019] 图6示出了示例2中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0020] 图7示出了示例2中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0021] 图8示出了示例3中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0022] 图9示出了示例3中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0023] 图10示出了示例4中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0024] 图11示出了示例4中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0025] 图12示出了示例5中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0026] 图13示出了示例5中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0027] 图14示出了示例6中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0028] 图15示出了示例6中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0029] 图16示出了示例7中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0030] 图17示出了示例7中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0031] 图18示出了示例8中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0032] 图19示出了示例8中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0033] 图20示出了示例9中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0034] 图21示出了示例9中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0035] 图22示出了示例10中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0036] 图23示出了示例10中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0037] 图24图示了示例11中的光学系统的横截面图。
- [0038] 图25图示了示例12中的图像拾取装置的外部透视图。
- [0039] 图26示出了比较示例1中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。
- [0040] 图27示出了比较示例1中在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。
- [0041] 图28示出了比较示例2中在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时的反射率特性。

具体实施方式

[0042] 现在参考附图,将给出根据本公开的实施例的详细描述。各个附图中的对应元素将由相同的参考数字指定,并且将省略其重复描述。

[0043] 图1是图示本公开的光学元件300的一个实施例的示意图。光学元件300具有透明基板(基部或基材)200和作为两层膜的防反射膜100。防反射膜100由从透明基板200到空气侧依次形成的第一薄膜层(第一层)01和第二薄膜层(第二层)02组成。换句话说,第一薄膜层01形成在透明基板200上,并且第二薄膜层02形成在第一薄膜层01上。

[0044] 第一薄膜层01和第二薄膜层02各自自由包含有机化合物的材料制成。“有机化合物”是包含碳的化合物,不包括诸如一氧化碳和二氧化碳的具有简单结构的化合物。

[0045] 令基准波长 λ 是550nm并且 n_s 是在550nm的波长下透明基板200的折射率。令 n_1 是在550nm的波长下第一薄膜层01的折射率并且 n_2 是在550nm的波长下第二薄膜层02的折射率。令 d_1 (nm)是第一薄膜层01的物理膜厚度并且 d_2 (nm)是第二薄膜层02的物理膜厚度。光学元件300满足以下的不等式(1)至(5)。

$$[0046] \quad 1.30 \leq n_1 \leq 1.70 \quad (1)$$

$$[0047] \quad 1.10 \leq n_2 \leq 1.26 \quad (2)$$

$$[0048] \quad -0.2 \leq (n_s - 1) - 2(n_1 - n_2) \leq 0.2 \quad (3)$$

$$[0049] \quad 100 \leq n_1 d_1 \leq 155 \quad (4)$$

$$[0050] \quad 100 \leq n_2 d_2 \leq 155 \quad (5)$$

[0051] 不等式(1)限定了在550nm的波长下第一薄膜层01的折射率 n_1 。在值变得低于不等式(1)的下限的情况下,第一薄膜层01的折射率 n_1 相对于形成在它上的第二薄膜层02的折射率变得太低,并且不能获得足够的防反射性能。另一方面,在值变得高于不等式(1)的上限的情况下,变得难以利用通常使用的材料制作由包含有机化合物的材料制成的第一薄膜层01。

[0052] 不等式(2)限定了在550nm的波长下第二薄膜层02的折射率 n_2 。在值变得低于不等式(2)的下限的情况下,变得难以利用通常使用的材料制作由包含有机化合物的材料制成的第二薄膜层02。另一方面,在值变得高于不等式(2)的上限的情况下,在第一薄膜层01和第二薄膜层02的两层配置中不能获得高性能的防反射膜100。

[0053] 不等式(3)限定了光学元件300的反射率。在值变得低于不等式(3)的下限或高于不等式(3)的上限的情况下,反射率变得太高并且不能获得足够的防反射性能。

[0054] 不等式(4)限定了第一薄膜层01的光学膜厚度。在值变得低于不等式(4)的下限或高于不等式(4)的上限的情况下,第一薄膜层01的光学膜厚度没有变成大约 $\lambda/4$,并且不能获得足够的防反射性能。

[0055] 不等式(5)限定了第二薄膜层02的光学膜厚度。在值变得低于不等式(5)的下限或高于不等式(5)的上限的情况下,第二薄膜层02的光学膜厚度没有变成大约 $\lambda/4$,并且不能获得足够的防反射性能。

[0056] 不等式(1)至(5)的数值范围更优选地是下面的不等式(1a)至(5a)的范围。

$$[0057] \quad 1.40 \leq n_1 \leq 1.68 \quad (1a)$$

$$[0058] \quad 1.11 \leq n_2 \leq 1.25 \quad (2a)$$

$$[0059] \quad -0.15 \leq (n_s - 1) - 2(n_1 - n_2) \leq 0.15 \quad (3a)$$

[0060] $105 \leq n_1 d_1 \leq 150$ (4a)

[0061] $105 \leq n_2 d_2 \leq 150$ (5a)

[0062] 另外,不等式(1)至(5)的数值范围更优选地是下面的不等式(1b)至(5b)的范围。

[0063] $1.42 \leq n_1 \leq 1.65$ (1b)

[0064] $1.12 \leq n_2 \leq 1.24$ (2b)

[0065] $-0.12 \leq (n_s - 1) - 2(n_1 - n_2) \leq 0.12$ (3b)

[0066] $110 \leq n_1 d_1 \leq 145$ (4b)

[0067] $110 \leq n_2 d_2 \leq 145$ (5b)

[0068] 进一步优选的是不等式(2b)的上限为1.22。

[0069] 在光学元件300中,透明基板200的折射率 n_s 优选地满足下面的不等式(6)。

[0070] $1.50 \leq n_s \leq 2.10$ (6)

[0071] 不等式(6)限定了在550nm的波长下透明基板200的折射率 n_s 。在值变得低于不等式(6)的下限的情况下,透明基板200的折射率 n_s 相对于形成在它上的第一薄膜层01和第二薄膜层02的折射率变得太低,这是不期望的,因为不能获得足够的防反射性能。另一方面,在值变得高于不等式(6)的上限的情况下,变得难以利用通常使用的材料制作透明基板200,这是不期望的。

[0072] 不等式(6)的数值范围更优选地是下面的不等式(6a)的范围。

[0073] $1.52 \leq n_s \leq 2.00$ (6a)

[0074] 另外,不等式(6)的数值范围更优选地是下面的不等式(6b)的范围。

[0075] $1.53 \leq n_s \leq 1.95$ (6b)

[0076] 图2图示了示例1、4、5、7、9、10以及比较示例1和2的光学元件301的示意性横截面图。图3图示了示例2、3、6和8的光学元件302的示意性横截面图。

[0077] 在光学元件301中,其上形成有防反射膜101的透明基板201的表面在形状上为凹面。在光学元件302中,其上形成有防反射膜102的透明基板202的表面在形状上为凸面。在下文中,将使用图2中所示的凹面形状进行解释,但是这同样适用于图3中所示的凸面形状。

[0078] 在光学元件301中,形成防反射膜101的光学表面具有旋转对称轴,即,形成防反射膜101的光学表面具有旋转对称形状。在图2中,位置C是被提供防反射膜101的透明基板201的透镜表面的旋转中心。换句话说,位置C是透明基板201的透镜表面的旋转对称轴(下文中称为光轴L)与透明基板201的透镜表面相交的交点位置。另一方面,位置Q是透明基板201的透镜表面上的光学有效区域内距位置C最远的位置。令 Φ 是光轴L与透明基板201的透镜表面上的任意点处的法线之间的角度(下文中称为半开角)。光轴L与位置Q处的法线之间的角度(位置Q处的半开角 Φ)是光学有效区域中半开角 Φ 的最大值。位置Q处的半开角 Φ 是透明基板201的透镜表面的最大有效直径处的半开角。当透明基板201的透镜表面与光轴L的交点的位置C是光轴中心时,光轴中心具有0度的半开角,其是透明基板201的透镜表面的基准。防反射膜101由从透明基板201依次形成的第一薄膜层11和第二薄膜层12组成。

[0079] 令 d_{1c} (nm)是在位置C处第一薄膜层11的物理膜厚度并且 d_{2c} (nm)是在位置C处第二薄膜层12的物理膜厚度。令 d_{1q} (nm)是在位置Q处第一薄膜层11的物理膜厚度并且 d_{2q} (nm)是在位置Q处第二薄膜层12的物理膜厚度。光学元件301优选地满足下面的不等式(7)和(8)。

[0080] $1.0 < d_{1q}/d_{1c} \leq 1.3$ (7)

[0081] $1.0 < d_{2q}/d_{2c} \leq 1.3$ (8)

[0082] 不等式(7)限定了在位置Q处第一薄膜层11的物理膜厚度 d_{1q} 与在位置C处第一薄膜层11的物理膜厚度 d_{1c} 的比率,并且限定了第一薄膜层11的中心与周边之间的膜厚度分布。如下所述,第一薄膜层11通过旋涂来制备以防止膜厚度的不均匀,但是值变得低于不等式(7)的下限在物理上是不可能的。在值变得高于不等式(7)的上限的情况下,第一薄膜层11的中心与周边之间的膜厚度分布的差异变得较大,从而导致中心与周边之间的反射率特性的较大变化,这是不期望的。

[0083] 不等式(8)限定了在位置Q处第二薄膜层12的物理膜厚度 d_{2q} 与在位置C处第二薄膜层12的物理膜厚度 d_{2c} 的比率,并且限定了第二薄膜层12的中心与周边之间的膜厚度分布。如下所述,第二薄膜层12通过旋涂来制备以防止膜厚度的不均匀,但是值变得低于不等式(8)的下限在物理上是不可能的。在值变得高于不等式(8)的上限的情况下,第二薄膜层12的中心与周边之间的膜厚度分布的差异变得较大,从而导致中心与周边之间的反射率特性的较大变化,这是不期望的。

[0084] 不等式(7)至(8)的数值范围更优选地是下面的不等式(7a)至(8a)的范围。

[0085] $1.01 \leq d_{1q}/d_{1c} \leq 1.25$ (7a)

[0086] $1.01 \leq d_{2q}/d_{2c} \leq 1.25$ (8a)

[0087] 另外,不等式(7)至(8)的数值范围更优选地是下面的不等式(7b)至(8b)的范围。

[0088] $1.015 \leq d_{1q}/d_{1c} \leq 1.200$ (7b)

[0089] $1.015 \leq d_{2q}/d_{2c} \leq 1.200$ (8b)

[0090] 在构成防反射膜101的第一薄膜层11和第二薄膜层12中的每一个中,优选地,在作为光轴中心的位置C处的膜厚度最小,并且膜厚度随着距光轴中心的距离增加而增加。

[0091] 此外,在位置Q处的半开角 Φ (度)优选地满足下面的不等式(9)。

[0092] $25 \leq \phi < 90$ (9)

[0093] 不等式(9)限定了在位置Q处的半开角 Φ 。在值变得低于不等式(9)的下限的情况下,在位置Q处的半开角 Φ 太小,并且当光学元件301被用作透镜时,使穿过透镜的光束当中的轴外光束折射的能力变弱。这导致周边光量的减少,这是不期望的。值变得高于不等式(9)的上限在物理上是不可能的。

[0094] 不等式(9)的数值范围更优选地是下面的不等式(9a)的范围。

[0095] $27 \leq \phi < 70$ (9a)

[0096] 另外,不等式(9)的数值范围更优选地是下面的不等式(9b)的范围。

[0097] $29 \leq \phi < 45$ (9b)

[0098] 第二薄膜层12优选地包含空隙。通过在第二薄膜层12中包含折射率为1.0的空隙或空气,第二薄膜层12的折射率可以降低到不等式(2)的范围。在第二薄膜层12的折射率小于1.10的情况下,膜强度由于层中的空隙的比例大而变弱。在第二薄膜层12的折射率大于1.26的情况下,不能获得足够的防反射性能。

[0099] 如果必要的话,第二薄膜层12的表面可以被提供包含氟树脂的防污层。防污层的

示例包括含氟聚合物层、氟硅烷单层、氧化钛微粒层等。

[0100] 第二薄膜层12优选地包含实心微粒、链状微粒或中空微粒中的至少一个,并且甚至更期望包含具有内部空穴的中空微粒。空穴可以是单孔的或多孔的,并且可以被适当地选择。实心微粒、链状微粒或中空微粒的材料优选地具有低折射率,并且其示例包括有机树脂,诸如SiO₂(二氧化硅)、MgF₂、氟、硅等。SiO₂是更期望的,因为它更容易制造微粒。中空微粒的平均微粒直径优选地是15nm以上且100nm以下,更优选地是15nm以上且80nm以下。在中空微粒的平均微粒直径小于15nm的情况下,难以稳定地产生核心微粒。在平均微粒直径大于100nm的情况下,微粒之间的空隙的大小变得较大,这易于生成大的空隙和与微粒的大小相关联的散射,这是不期望的。

[0101] 第一薄膜层11优选地由包含聚酰亚胺树脂的材料制成,该聚酰亚胺树脂是“包含酰亚胺(-CO-NR-CO-)键的高分子化合物”。第一薄膜层11优选地由包含丙烯酸树脂的材料制成,该丙烯酸树脂是“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯的聚合物”。第一薄膜层11优选地由包含环氧树脂的材料制成,该环氧树脂是“通过将在结构式上具有作为三元环醚的氧杂环丙烷(环氧乙烷)的环氧基交联而获得的固化树脂”。可替代地,第一薄膜层11优选地由包含通过诸如硅氧烷键的接合剂接合的实心微粒、特别是实心二氧化硅微粒的材料制成。

[0102] 作为用于形成第一薄膜层11和第二薄膜层12的方法,包含膜材料的涂布溶液被涂覆并且干燥或烘烤的湿式成膜法是优选的。湿式成膜法可以以低的成本涂布大的面积。特别地,旋涂法是优选的,因为通过在旋转涂布表面的旋转轴的同时执行涂布,可以抑制面内膜厚度分布。在诸如气相沉积法和溅射法的干式成膜法中,以蒸发源面向透镜的中心部分的这样的位置关系形成膜。在大开角透镜的情况下,由于气相沉积材料对于透镜表面的入射角在周边部分变大,因此膜厚度比中心部分处小。这造成透镜表面中的膜不均匀,从而导致不均匀的防反射性能。为了防止不均匀的膜沉积,有必要设置掩膜并且控制基板的位置和旋转运动,这需要大量的装备并且是不期望的。

[0103] 可以在涂布溶液中使用的有机溶剂不被特别限制,只要它不损害涂布性质或性能即可,并且可以使用任何已知的溶剂。示例包括以下:一元醇,诸如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、2-丁醇、2-甲基丙醇、1-戊醇、2-戊醇、环戊醇、2-甲基丁醇、3-甲基丁醇、1-己醇、2-己醇、3-己醇、4-甲基-2-戊醇、2-甲基-1-戊醇、2-乙基丁醇、2,4-二甲基-3-戊醇、3-乙基丁醇、1-庚醇、2-庚醇、1-辛醇和2-辛醇;二元以上的醇,诸如乙二醇和三乙二醇;醚醇,诸如甲氧基乙醇、乙氧基乙醇、丙氧基乙醇、异丙氧基乙醇、丁氧基乙醇、1-甲氧基-2-丙醇、1-乙氧基-2-丙醇和1-丙氧基-2-丙醇;醚类,诸如乙二醇二甲醚、二甘醇二甲醚、四氢呋喃、二恶烷、二异丙醚、二丁醚和环戊基甲基醚;酯类,诸如甲酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乳酸甲酯、乳酸乙酯、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯和丙二醇单甲醚乙酸酯;各种脂肪族或脂环族烃,诸如正己烷、正辛烷、环己烷、环戊烷和环辛烷;各种芳香烃,诸如甲苯、二甲苯和乙苯;各种酮类,诸如丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、环戊酮和环己酮;各种氯化烃,诸如氯仿、二氯甲烷、四氯化碳和四氯乙烷;以及非质子极性溶剂,诸如N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和碳酸亚乙酯。这些溶剂中的两种或更多可以被混合并且使用。

[0104] 在对第二薄膜层12使用实心微粒、链状微粒或中空微粒并且对第一薄膜层11使用实心微粒的情况下,优选地通过接合剂将微粒接合在一起以提高强度。期望使用硅氧烷键

作为接合剂。这在使用表面上具有许多羟基的二氧化硅微粒时是特别合适的。

[0105] 由于第一薄膜层11和第二薄膜层12由可以通过湿式成膜法形成的材料制成,因此材料自身或接合剂包含有机化合物。此外,由于防反射膜101在涂覆过程之后的干燥过程期间没有在高温下被烘烤,因此可以对于透明基板201使用易于热变形的塑料或其它材料。

[0106] 下面给出具体示例1至10。然而,这些仅仅是示例,并且本公开不限于示例1-10的范围。在光学元件300中,在450nm至650nm的波长范围中,在位置C处防反射膜的反射率在入射角为0度时为0.5%以下并且在入射角为30度时为1.0%以下。

[0107] 示例1

[0108] 图2是根据示例1的光学元件301的示意性横截面图。这个示例中的光学元件301是在透明基板201上形成有防反射膜101的光学元件。透明基板201由折射率为1.57(波长550nm)的S-TIL26(由OHARA制造)制成。其上形成有防反射膜101的透明基板201的透镜表面在形状上为凹面。透明基板201的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是40度。作为层材料,第一薄膜层11主要由实心二氧化硅组成,并且第二薄膜层12主要由中空二氧化硅组成。表1示出了这个示例中的光学元件301的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0109] 这个示例中形成防反射膜101的方法如下。

[0110] (中空微粒涂布溶液1)

[0111] 在1-乙氧基-2-丙醇(在下文中称为1E2P)被添加到580g的中空二氧化硅微粒的异丙醇分散液(由JGC Catalysts and Chemicals制造,Suluria 4110,平均微粒直径:近似60nm,壳厚度:近似12nm,固体浓度:20.5质量%)中时,通过加热来蒸馏除去异丙醇分散液。异丙醇分散液被蒸馏到固体浓度为19.5质量%以制备610g的中空二氧化硅微粒的1E2P溶剂置换溶液(在下文中称为溶剂置换溶液1)。向所得到的溶剂置换溶液1添加包含氟的有机酸(由Tokyo Chemical Industry制造,三氟乙酸、氟数3),使得中空二氧化硅微粒与包含氟的有机酸的成分比为100/1以获得中空微粒分散液1。

[0112] 在单独的容器中,利用纯水稀释到0.1%浓度的3.6g次磷酸、11.4g的1-丙氧基-2-丙醇和4.5g的甲基聚硅酸盐(由Colcoat制造,甲基硅酸盐53A)被缓慢添加,并且在室温下被搅拌120分钟。制备固体浓度为12.0质量%的二氧化硅溶胶(在下文中称为二氧化硅溶胶1)。

[0113] 在利用乳酸乙酯将中空微粒分散液1稀释到固体浓度为4.5质量%之后,添加二氧化硅溶胶1,使得中空二氧化硅微粒与二氧化硅溶胶的成分比为100/12。通过在室温下混合并且搅拌2小时来获得包含中空二氧化硅微粒的中空微粒涂布溶液1。

[0114] (中间层涂布溶液1)

[0115] 通过将300g的1-甲氧基-2-丙醇和5g的二氧化硅溶胶1添加到25g的二氧化硅微粒分散液PL-1(由Fuso Chemical制造)来制备中间层涂布溶液1。

[0116] 中间层涂布溶液1和中空微粒涂布溶液1被用于形成防反射膜101。

[0117] 0.2ml的中间层涂布溶液1被滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的中空微粒涂布溶液1被连续滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0118] 图4示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜101的反射

率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图5示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表1示出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚4%,但是反射率特性在位置C和Q处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0119] 表1

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0120] 防反射膜 101	第二薄膜层 12	中空二氧化硅	1.19	106.9	111.2
	第一薄膜层 11	实心二氧化硅	1.45	85.4	88.9
透明基板 201		S-TIL26	1.57	—	—

[0121] 示例2

[0122] 图3是根据示例2的光学元件302的示意性横截面图。这个示例中的光学元件302是在透明基板202上形成有防反射膜102的光学元件。透明基板202由折射率为1.68(波长550nm)的S-LAL12(由OHARA制造)制成。其上形成有防反射膜102的透明基板202的透镜表面在形状上为凸面。透明基板202的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 ϕ 是30度。作为层材料,第一薄膜层21主要由实心二氧化硅组成,并且第二薄膜层22主要由中空二氧化硅组成。表2示出了这个示例中的光学元件302的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0123] 这个示例中形成防反射膜102的方法如下。

[0124] (中空微粒涂布溶液2)

[0125] 中空微粒分散液1和二氧化硅溶胶1的制备方法与中空微粒涂布溶液1的相同。在利用乳酸乙酯将中空微粒分散液1稀释到固体浓度为4.5质量%之后,添加二氧化硅溶胶1,使得中空二氧化硅微粒与二氧化硅溶胶的成分比为100/9。通过在室温下混合并且搅拌2小时来获得包含中空二氧化硅微粒的中空微粒涂布溶液2。

[0126] 中间层涂布溶液1和中空微粒涂布溶液2被用于形成防反射膜102。

[0127] 0.2ml的中间层涂布溶液1被滴到透明基板202的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的中空微粒涂布溶液2被连续滴到透明基板202的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23°C的室温下执行干燥至少24小时。

[0128] 图6示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜102的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图7示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表2示出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚2%,但是反射率特性在位置C和Q处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0129] 表2

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0130]	防反射膜 102	第二薄膜层 22 中空二氧化硅	1.14	111.3	113.5
		第一薄膜层 21 实心二氧化硅	1.45	87.6	89.3
	透明基板 202	S-LAL12	1.68	—	—

[0131] 示例3

[0132] 图3是根据示例3的光学元件302的示意性横截面图。这个示例中的光学元件302是在透明基板202上形成有防反射膜102的光学元件。透明基板202由折射率为1.68(波长550nm)的S-LAL12(由OHARA制造)制成。其上形成有防反射膜102的透明基板202的透镜表面在形状上为凸面。透明基板202的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是30度。作为层材料,第一薄膜层21主要由丙烯酸树脂组成,并且第二薄膜层22主要由中空二氧化硅组成。

[0133] 表3示出了这个示例中的光学元件302的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0134] 这个示例中形成防反射膜102的方法如下。

[0135] (中间层涂布溶液2)

[0136] 6.1g的N-环己基马来酰亚胺(在下文中称为CHMI)、4.0g的2,2,2-甲基丙烯酸三氟乙酯(产品名M-3F:由Kyoisha Chemical制造)、0.45g的3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(产品名LS-3380:由Shin-Etsu Chemical制造)和0.08g的2,2'-偶氮二(异丁腈)(在下文中称为AIBN)被搅拌并且溶解在24.8g的甲苯中。这个溶液在冰水中冷却的同时反复脱气并且利用氮气置换,然后在氮气流下在60-70℃下搅拌7小时。聚合溶液被缓慢注入到强烈搅拌的甲醇中,沉淀的聚合物被滤除并且在搅拌下在甲醇中洗涤数次。过滤并且收集的聚合物在80-90℃下真空干燥。获得8.3g(收率81%)的马来酰亚胺共聚比为0.57的白色粉末状马来酰亚胺共聚物。通过将2.2g的马来酰亚胺共聚物1的粉末溶解在97.8g的环戊酮/环己酮混合溶剂中来制备马来酰亚胺共聚物1的溶液以制作中间层涂布溶液2。

[0137] 中间层涂布溶液2和中空微粒涂布溶液1被用于形成防反射膜102。

[0138] 0.2ml的中间层涂布溶液2被滴到透明基板202的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的中空微粒涂布溶液1被连续滴到透明基板202的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0139] 图8示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜102的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图9示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表3示

出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚2%,但是反射率特性在位置C和Q处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0140] 表3

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0141] 防反射膜 102	第二薄膜层 22	中空二氧化硅	1.19	106.9	109.0
	第一薄膜层 21	丙烯酸树脂	1.50	83.6	85.2
透明基板 202		S-LAL12	1.68	—	—

[0142] 示例4

[0143] 图2是根据示例4的光学元件301的示意性横截面图。这个示例中的光学元件301是在透明基板201上形成有防反射膜101的光学元件。透明基板201由折射率为1.81(波长550nm)的S-LAH53(由OHARA制造)制成。其上形成有防反射膜101的透明基板201的透镜表面在形状上为凹面。透明基板201的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是45度。作为层材料,第一薄膜层11主要由丙烯酸树脂组成,并且第二薄膜层12主要由中空二氧化硅组成。表4示出了这个示例中的光学元件301的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0144] 这个示例中形成防反射膜101的方法如下。

[0145] 中间层涂布溶液2和中空微粒涂布溶液2被用于形成防反射膜101。

[0146] 0.2ml的中间层涂布溶液2被滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的中空微粒涂布溶液2被连续滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0147] 图10示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜101的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图11示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表4示出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚5%,但是反射率特性在位置C和Q处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0148] 表4

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0149]	防反射膜 101	第二薄膜层 12 中空二氧化硅	1.14	112.2	117.8
		第一薄膜层 11 丙烯酸树脂	1.50	85.0	89.2
	透明基板 201	S-LAH53	1.81	—	—

[0150] 示例5

[0151] 图2是根据示例5的光学元件301的示意性横截面图。这个示例中的光学元件301是在透明基板201上形成有防反射膜101的光学元件。透明基板201由折射率为1.81(波长550nm)的S-LAH53(由OHARA制造)制成。其上形成有防反射膜101的透明基板201的透镜表面在形状上为凹面。透明基板201的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是45度。作为层材料,第一薄膜层11主要由环氧树脂组成,并且第二薄膜层12主要由中空二氧化硅组成。表5示出了这个示例中的光学元件301的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0152] 这个示例中形成防反射膜101的方法如下。

[0153] (中间层涂布溶液3)

[0154] 通过将500g的1-甲氧基-2-丙醇添加到25g的环氧树脂jER828(由Mitsubishi Chemical制造)来制备中间层涂布溶液3。

[0155] 中间层涂布溶液3和中空微粒涂布溶液1被用于形成防反射膜101。

[0156] 0.2ml的中间层涂布溶液3被滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的中空微粒涂布溶液1被连续滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0157] 图12示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜101的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图13示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表5示出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚5%,但是反射率特性在位置C和Q处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0158] 表5

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0159]	防反射膜 101	第二薄膜层 12 中空二氧化硅	1.19	107.7	113.1
		第一薄膜层 11 环氧树脂	1.56	81.4	85.5
	透明基板 201	S-LAH53	1.81	—	—

[0160] 示例6

[0161] 图3是根据示例6的光学元件302的示意性横截面图。这个示例中的光学元件302是在透明基板202上形成有防反射膜102的光学元件。透明基板202由折射率为1.92(波长550nm)的S-NPH2(由OHARA制造)制成。其上形成有防反射膜102的透明基板202的透镜表面在形状上为凸面。透明基板202的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是30度。作为层材料,第一薄膜层21主要由聚酰亚胺树脂组成,并且第二薄膜层22主要由中空二氧化硅组成。表6示出了这个示例中的光学元件302的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0162] 这个示例中形成防反射膜102的方法如下。

[0163] (中间层涂布溶液4)

[0164] 向200g的4,4'-亚甲基双(氨基环己烷)(在下文中称为DADCM,由Tokyo Chemical Industry制造)中,在回流下逐渐添加己烷以完全溶解产物。在加热停止并且产物在室温下被放置几天之后,沉淀被滤除并且减压干燥。获得58g的白色固体形式的精制DADCM。

[0165] 三种类型的二胺,脂环族二胺DADCM、芳香族二胺4,4'-双(4-氨基苯氧基)联苯(产品名称BODA,由Wakayama Seika Kogyo制造)和含硅氧烷二胺1,3-双(3-氨基丙基)四甲基二硅氧烷(产品名称PAM-E,由Shin-Etsu Chemical制造)被溶解在N,N-二甲基乙酰胺(在下文中称为DMAc)中使得总体积为12mmol。

[0166] 在这个二胺溶液在水中被冷却的同时添加大约12mmol的酸二酐。酸二酐为4-(2,5-二氧四氢呋喃-3-基)-1,2,3,4-四氢萘-1,2-二羧酸酐(产品名称TDA-100,由New Japan Chemical制造)或者5-(2,5-二氧四氢呋喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐(产品名称B-4400,由DIC制造)。调整DMAc的量使得二胺和酸二酐的总质量按重量为20%。

[0167] 这个溶液在室温下被搅拌15小时以进行聚合反应。在利用DMAc进一步稀释到按重量为8%之后,添加7.4ml的吡啶和3.8ml的乙酸酐,并且溶液在室温下被搅拌1小时。混合物在在油浴中被加热到60至70°C的同时进一步被搅拌4小时。聚合溶液被放入甲醇中,并且在去除在甲醇中再沉淀的聚合物之后,聚合物在甲醇中被洗涤数次。在60°C下干燥24小时之后,获得白色至浅黄色粉末状聚酰亚胺。

[0168] 所得到的聚酰亚胺被溶解在环己酮中至固体浓度为2.5质量%以制作中间层涂布

溶液4。

[0169] 中间层涂布溶液4和中空微粒涂布溶液1被用于形成防反射膜102。

[0170] 0.2ml的中间层涂布溶液4被滴到透明基板202的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的中空微粒涂布溶液1被连续滴到透明基板202的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0171] 图14示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜102的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图15示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表6示出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚2%,但是反射率特性在位置C和Q处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0172] 表6

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0173] 防反射膜 102	第二薄膜 层 22	中空二氧化硅	1.19	109.7	111.9
	第一薄膜 层 21	聚酰亚胺树脂	1.62	79.5	81.1
透明基板 202		S-NPH2	1.92	—	—

[0174] 示例7

[0175] 图2是根据示例7的光学元件301的示意性横截面图。这个示例中的光学元件301是在透明基板201上形成有防反射膜101的光学元件。透明基板201由折射率为1.54 (波长550nm)的ZEONEX K22R(由Nippon Zeon制造)制成。其上形成有防反射膜101的透明基板201的透镜表面在形状上为凹面。透明基板201的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是30度。作为层材料,第一薄膜层11主要由实心二氧化硅组成,并且第二薄膜层12主要由中空二氧化硅组成。表7示出了这个示例中的光学元件301的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0176] 这个示例中形成防反射膜101的方法如下。

[0177] 中间层涂布溶液1和中空微粒涂布溶液1被用于形成防反射膜101。

[0178] 0.2ml的中间层涂布溶液1被滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的中空微粒涂布溶液1被连续滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0179] 图16示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜101的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图17示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表7示出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚2%,但是反射率特性在位置C和Q

处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0180] 表7

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0181] 防反射膜 101	第二薄膜 层 12	中空二氧化硅	1.19	107.2	109.3
	第一薄膜 层 11	实心二氧化硅	1.45	85.5	87.2
透明基板 201		K22R	1.54	—	—

[0182] 示例8

[0183] 图3是根据示例8的光学元件302的示意性横截面图。这个示例中的光学元件302是在透明基板202上形成有防反射膜102的光学元件。透明基板202由折射率为1.65(波长550nm)的OKP-1(由Osaka Gas Chemical制造)制成。其上形成有防反射膜102的透明基板202的透镜表面在形状上为凸面。透明基板202的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是35度。作为层材料,第一薄膜层21主要由丙烯酸树脂组成,并且第二薄膜层22主要由中空二氧化硅组成。表8示出了这个示例中的光学元件302的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0184] 这个示例中形成防反射膜102的方法如下。

[0185] 中间层涂布溶液2和中空微粒涂布溶液1被用于形成防反射膜102。

[0186] 0.2ml的中间层涂布溶液2被滴到透明基板202的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的中空微粒涂布溶液1被连续滴到透明基板202的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0187] 图18示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜102的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图19示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表8示出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚3%,但是反射率特性在位置C和Q处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0188] 表8

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0189]	防反射膜 102	第二薄膜层 22 中空二氧化硅	1.19	109.3	111.5
		第一薄膜层 21 丙烯酸树脂	1.50	85.2	86.9
	透明基板 202	OKP-1	1.65	—	—

[0190] 示例9

[0191] 图2是根据示例9的光学元件301的示意性横截面图。这个示例中的光学元件301是在透明基板201上形成有防反射膜101的光学元件。使用被称为复制元件的光学元件,其中透明基板201被形成在用作基材的玻璃基板(示图中未示出)的表面上。透明基板201由折射率为1.59(波长550nm)的LPQ-1500(由Mitsubishi Gas Chemical制造)制成。其上形成有防反射膜101的透明基板201的透镜表面在形状上为凹面。透明基板201的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是30度。作为层材料,第一薄膜层11主要由实心二氧化硅组成,并且第二薄膜层12主要由中空二氧化硅组成。表9示出了这个示例中的光学元件301的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0192] 这个示例中形成防反射膜101的方法如下。

[0193] 中间层涂布溶液1和中空微粒涂布溶液1被用于形成防反射膜101。

[0194] 0.2ml的中间层涂布溶液1被滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的中空微粒涂布溶液1被连续滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0195] 图20示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜101的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图21示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表9示出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚2%,但是反射率特性在位置C和Q处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0196] 表9

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0197]	防反射膜 101	第二薄膜层 12 中空二氧化硅	1.19	106.3	108.4
		第一薄膜层 11 实心二氧化硅	1.45	85.0	86.7
	透明基板 201	LPQ-1500	1.59	—	—

[0198] 示例10

[0199] 图2是根据示例10的光学元件301的示意性横截面图。这个示例中的光学元件301是在透明基板201上形成有防反射膜101的光学元件。透明基板201由折射率为1.81(波长550nm)的S-LAH53(由OHARA制造)制成。其上形成有防反射膜101的透明基板201的透镜表面在形状上为凹面。透明基板201的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是30度。作为层材料,第一薄膜层11主要由聚酰亚胺树脂组成,并且第二薄膜层12主要由链状二氧化硅组成。表10示出了这个示例中的光学元件301的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(9)。

[0200] 这个示例中形成防反射膜101的方法如下。

[0201] (链状微粒涂布溶液3)

[0202] 链状二氧化硅微粒的2-丙醇(IPA)分散液(由NissanChemical制造,IPA-ST-UP,平均微粒直径:12nm,固体浓度:15质量%)中的溶剂2-丙醇使用蒸发器由1-丙氧基-2-丙醇(由Sigma制造)替换,以制成1-丙氧基-2-丙醇分散液(固体浓度17wt%)。这是分散液2。接下来,18.5g的四乙氧基硅烷(TEOS,由Tokyo Chemical Industry制造)和作为催化剂水的对于TEOS的10当量的16.0g的0.1wt%次膦酸被添加,并且在20℃水浴中被混合并且搅拌60分钟以获得接合剂溶液2。

[0203] 向251.3g的分散液2添加33.4g的接合剂溶液2。然后174.5g的1-丙氧基-2-丙醇和546.5g的乳酸乙酯被添加并且搅拌60分钟以获得链状微粒涂布溶液3。

[0204] 中间层涂布溶液4和链状微粒涂布溶液3被用于形成防反射膜101。

[0205] 0.2ml的中间层涂布溶液4被滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的链状微粒涂布溶液3被连续滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0206] 图22示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜101的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。图23示出了在位置C和Q处入射角为0度时的反射率特性。表10示出,尽管在位置Q处每个薄膜层的膜厚度比在位置C处厚2%,但是反射率特性在位置C和Q处几乎相同,这确认反射率特性良好。

[0207] 表10

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0208]	防反射膜 101	第二薄膜层 12 链状二氧化硅	1.24	101.7	103.7
		第一薄膜层 11 聚酰亚胺树脂	1.62	76.6	78.1
	透明基板 201	S-LAH53	1.81	—	—

[0209] 示例11

[0210] 参考图24,描述根据示例11的光学系统401。图24是这个示例中的光学系统401的横截面图。光学系统401具有多个光学元件G401-G416。参考数字402指示孔径光阑,并且参考数字403指示成像平面。光学元件G401-G411分别是透镜。G401-G411中的每一个的入射表面和出射表面中的至少一个被提供根据示例1至10中的任一个的防反射膜。即,光学系统401具有多个光学元件G401-G416,并且多个光学元件G403、G412和G413是具有根据示例1至10中的任一个的防反射膜的光学元件。

[0211] 这个示例中的光学系统400不限于下面描述的图像拾取装置中使用的图像拾取光学系统,而是可以被应用到用于双筒镜、投影仪、望远镜和其它光学装置中的各种用途的光学系统。

[0212] 示例12

[0213] 接下来,参考图25,描述根据示例12的图像拾取装置500。图25是这个示例中的图像拾取装置(数字相机)500的外部透视图。

[0214] 数字相机500具有相机主体502和与相机主体502一体地配置的透镜装置501。然而,这个示例不限于此,并且透镜装置501可以是用于相机主体502(诸如用于单透镜反光相机或无反光镜相机)的可拆卸的可更换透镜。透镜装置501具有根据示例11的光学系统401。相机主体502具有图像传感器503,诸如CMOS传感器或CCD传感器。图像传感器503被放置在光学系统401的成像平面403上。

[0215] 下面描述本公开的比较示例1和2。

[0216] 比较示例1

[0217] 图2是根据比较示例1的光学元件301的示意性横截面图。这个比较示例中的光学元件301是在透明基板201上形成有防反射膜101的光学元件。透明基板201由折射率为1.57(波长550nm)的S-TIL26(由OHARA制造)制成。其上形成有防反射膜101的透明基板201的透镜表面在形状上为凹面。透明基板201的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是40度。作为层材料,第一薄膜层11由通过气相沉积形成的 SiO_2 组成,并且第二薄膜层12主要由中空二氧化硅组成。表11示出了这个比较示例中的光学元件301的膜构成的细节。每种材料的折射率和膜厚度满足不等式(1)至(6),但是不满足不等式(7)和(8)。

[0218] 这个比较示例中形成防反射膜101的方法如下。

[0219] 第一薄膜层11通过气相沉积形成。蒸发装置的真空室被抽空到 2×10^{-3} (Pa)附近的高真空区域。在确认真空室的内部已达到高真空状态之后,氧气被引入到真空室中以创建大约 1×10^{-2} (Pa)的真空压力以用于 SiO_2 沉积。

[0220] 在第一薄膜层11的膜形成完成之后,0.2ml的中空微粒涂布溶液1被滴到第一薄膜层11上,并且以4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23°C的室温下执行干燥至少24小时。

[0221] 图26示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜101的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率小于或等于0.2%,这指示非常良好的反射率性质。然而,比较图27中的位置C与位置Q之间的入射角为0度时的反射率特性,可以看到,位置Q处的反射率特性比位置C处的反射率特性差。根据表11,第二薄膜层12的位置Q处的膜厚度比位置C处厚4%,但是第一薄膜层11的位置Q处的膜厚度比位置C处小13%。因此,可以说位置Q处的反射率性质已恶化。

[0222] 表11

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	位置 Q
[0223] 防反射膜 101	第二薄膜层 12	中空二氧化硅	1.19	106.9	111.2
	第一薄膜层 11	SiO_2	1.45	85.4	74.0
透明基板 201		S-TIL26	1.57	—	—

[0224] 比较示例2

[0225] 图2是根据比较示例2的光学元件301的示意性横截面图。这个比较示例中的光学元件301是在透明基板201上形成有防反射膜101的光学元件。透明基板201由折射率为1.81(波长550nm)的S-LAH53(由OHARA制造)制成。其上形成有防反射膜101的透明基板201的透镜表面在形状上为凹面。透明基板201的透镜表面的最大有效直径上的位置Q处的半开角 Φ 是30度。作为层材料,第一薄膜层11主要由聚酰亚胺树脂组成,并且第二薄膜层12主要由链状二氧化硅组成。表12示出了这个比较示例中的光学元件301的膜构成的细节。第二薄膜层的折射率不满足不等式(2)。

[0226] 这个比较示例中形成防反射膜101的方法如下。

[0227] (链状微粒涂布溶液4)

[0228] 链状微粒分散液2和接合剂溶液2的制备与中空微粒涂布溶液1的相同。

[0229] 向251.3g的链状微粒分散液2添加78.0g的接合剂溶液2。然后,174.5g的1-丙氧基-2-丙醇和510.8g的乳酸乙酯被添加并且搅拌60分钟以获得链状微粒涂布溶液4。

[0230] 中间层涂布溶液4和链状微粒涂布溶液4被用于形成防反射膜101。

[0231] 0.2ml的中间层涂布溶液4被滴到透明基板201的透镜表面上,并且以4000rpm旋涂20秒。接下来,0.2ml的链状微粒涂布溶液4被连续滴到透明基板201的透镜表面上,并且以

4000rpm旋涂20秒。然后,在洁净室中在23℃的室温下执行干燥至少24小时。

[0232] 图28示出了在位置C处入射角为0度、15度、30度、45度和60度时防反射膜101的反射率特性。在入射角为0度时并且在从420nm到680nm的波长内,反射率大于或等于0.2%,这意味着尚未实现足够的防反射性质。

[0233] 表12

			折射率	物理膜厚度 (nm)	
				位置 C	
[0234]	防反射膜 101	第二薄膜 层 12	链状二氧化硅	1.28	95.1
		第一薄膜 层 11	聚酰亚胺树脂	1.62	73.5
	透明基板 201		S-LAH53	1.81	—

[0235] 虽然已参考实施例描述了本公开,但是要理解的是,本公开不限于所公开的实施例。随附权利要求的范围要被赋予最广泛的解释以便涵盖所有这样的修改以及等同的结构和功能

[0236] 根据本公开,可以提供使得能够遍及整个透镜表面充分降低反射率的光学元件。

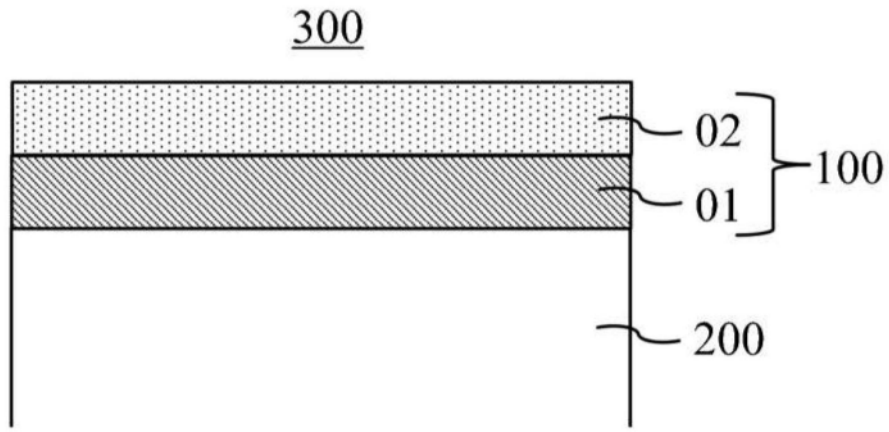


图1

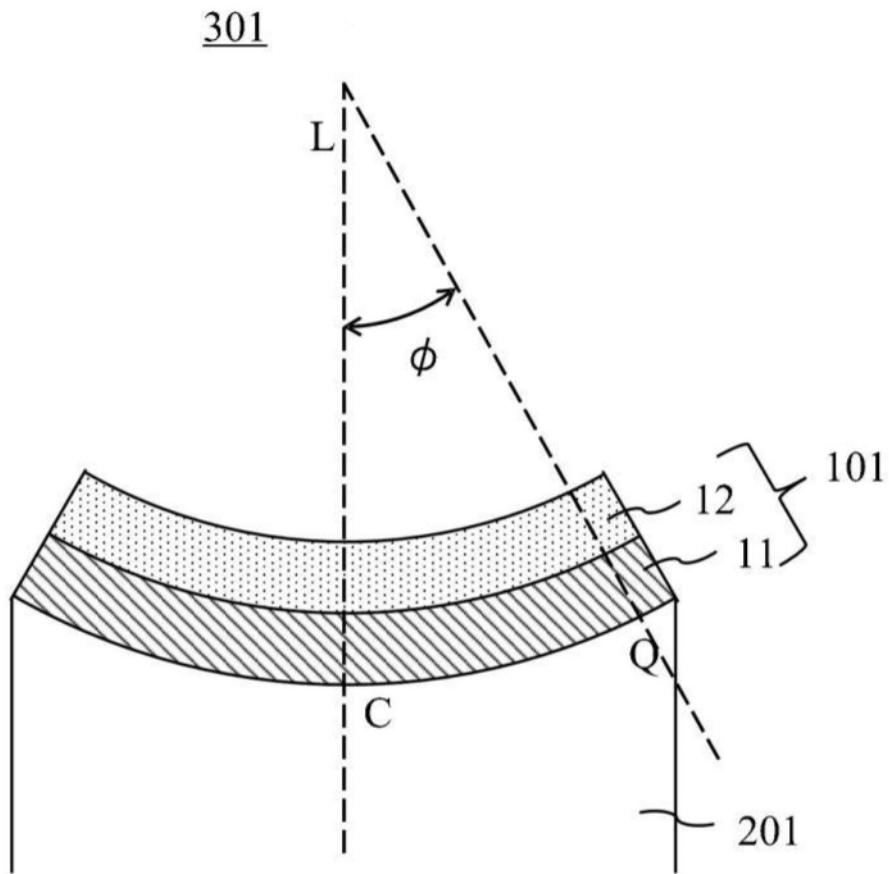


图2

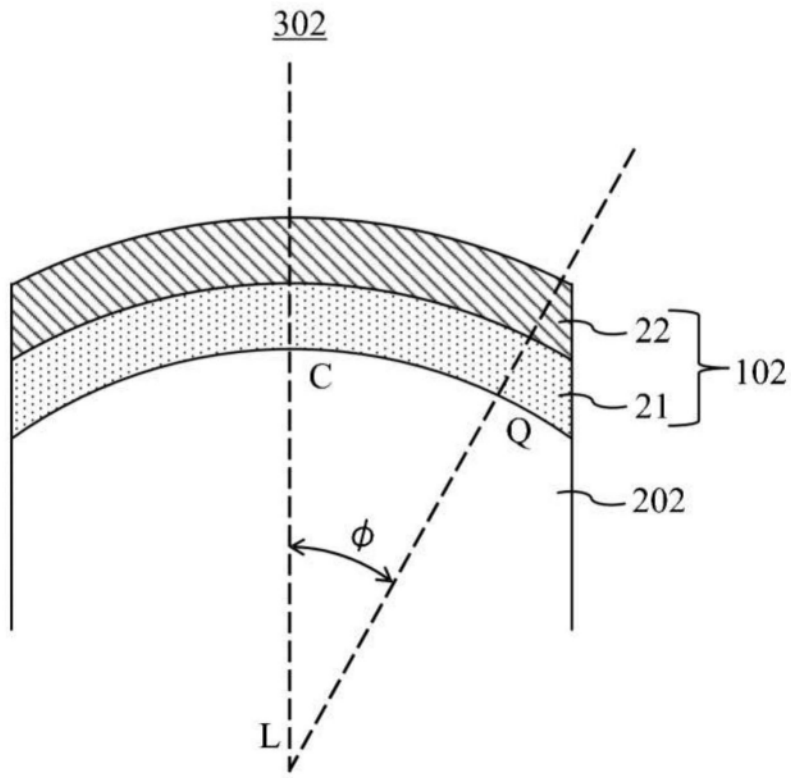


图3

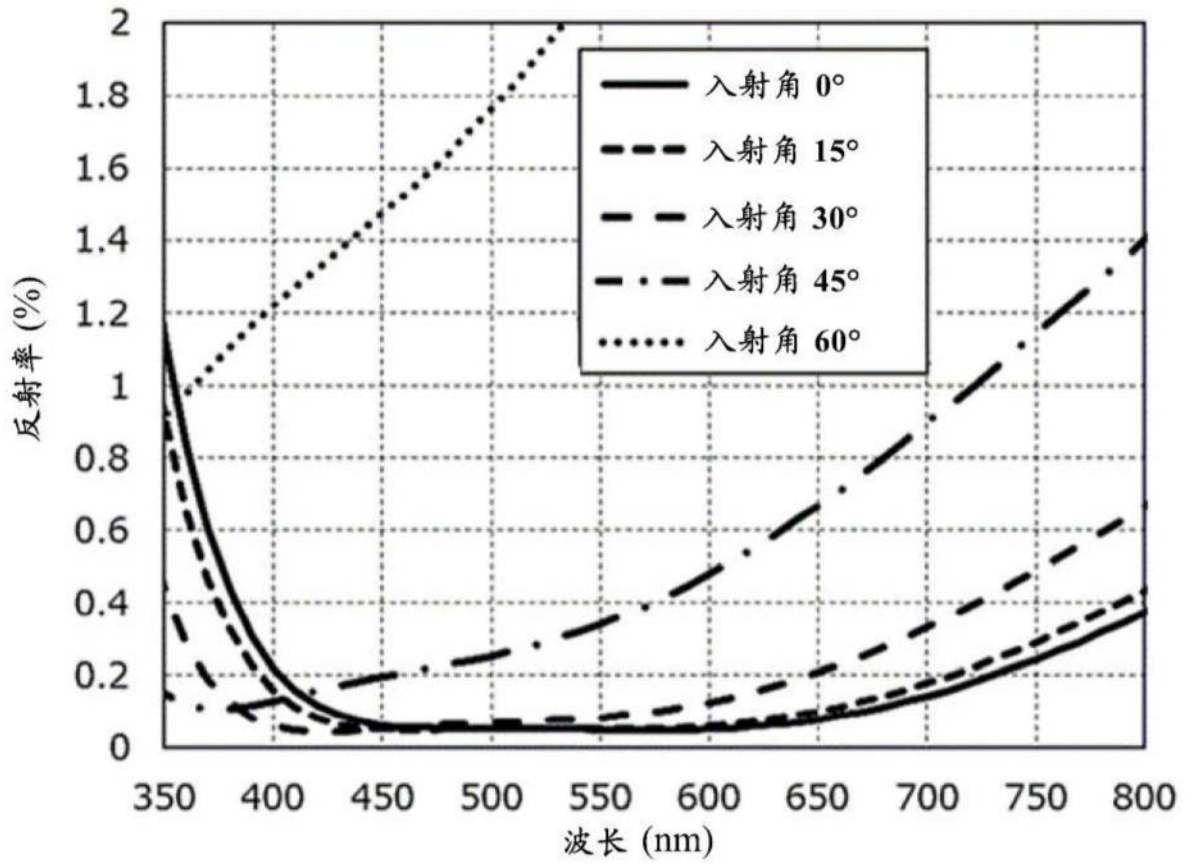


图4

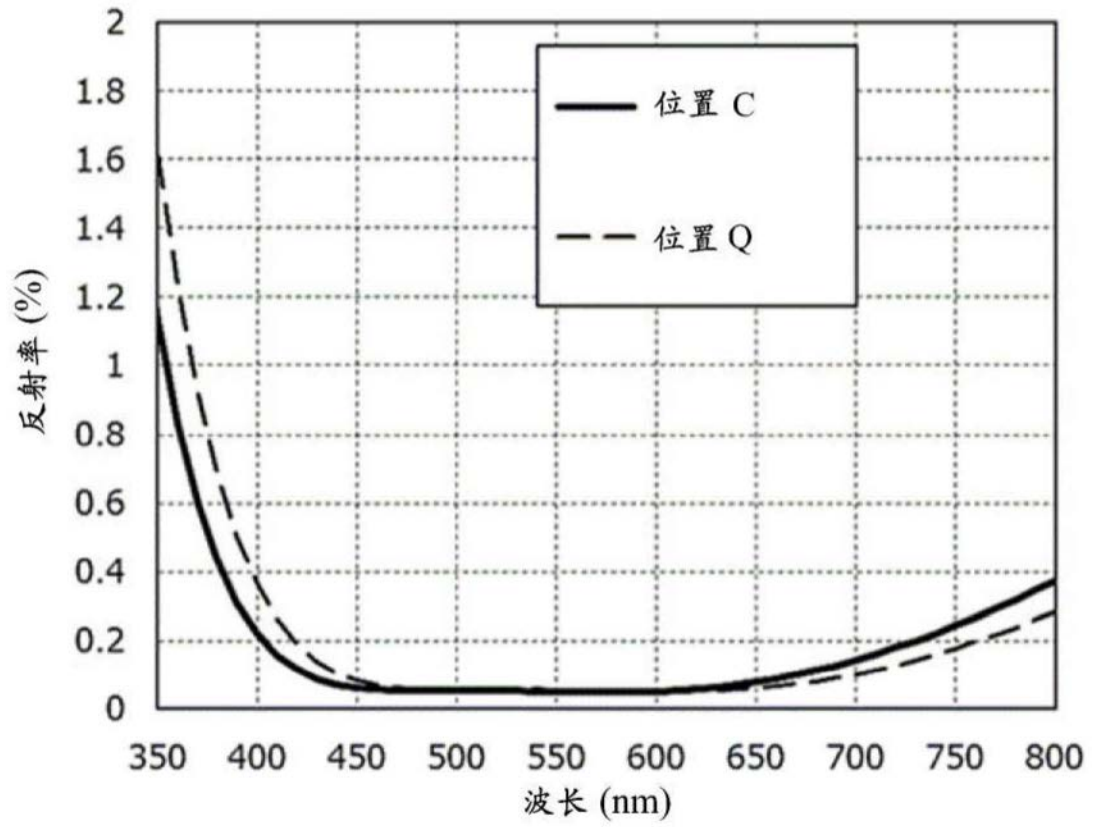


图5

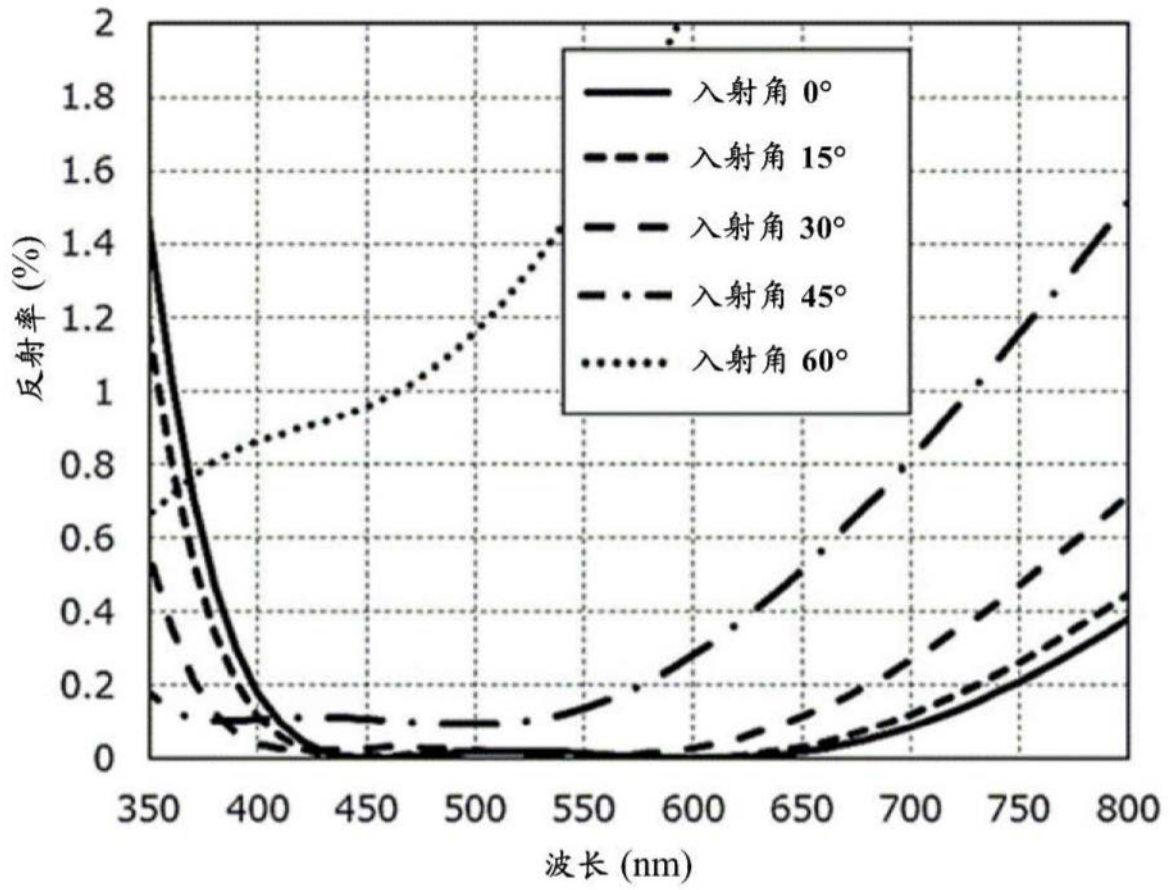


图6

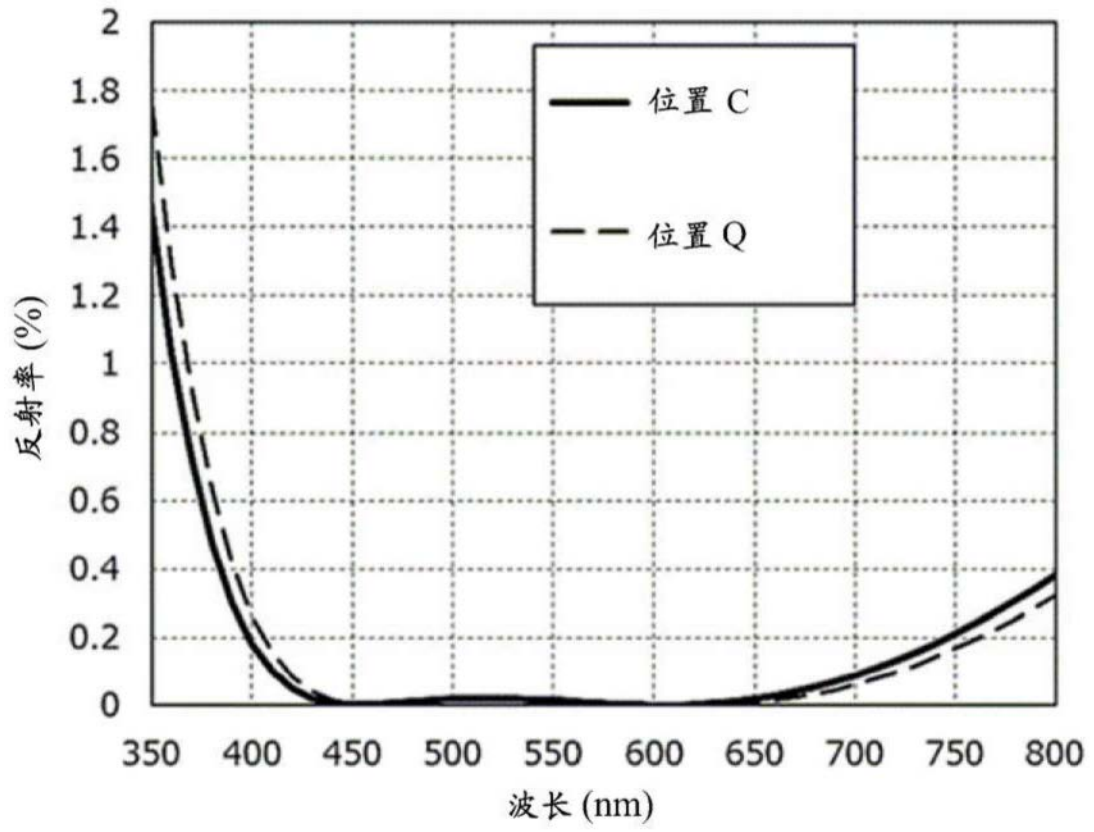


图7

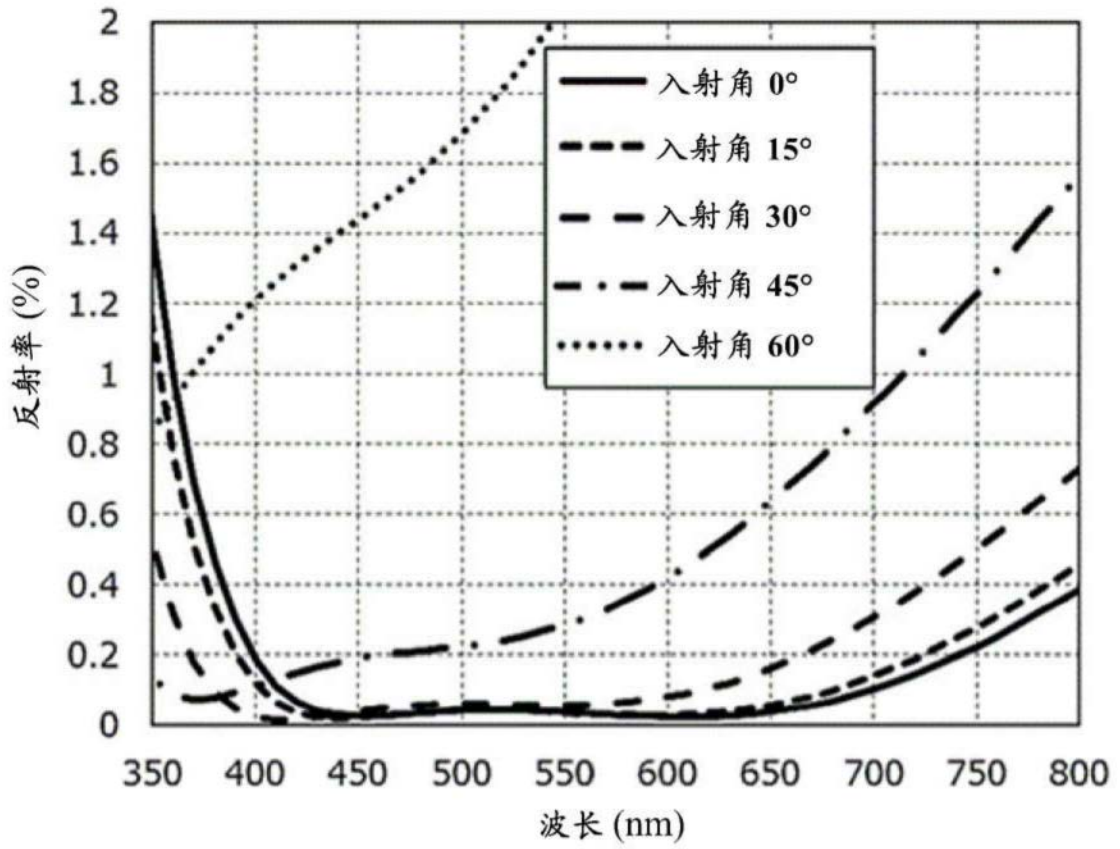


图8

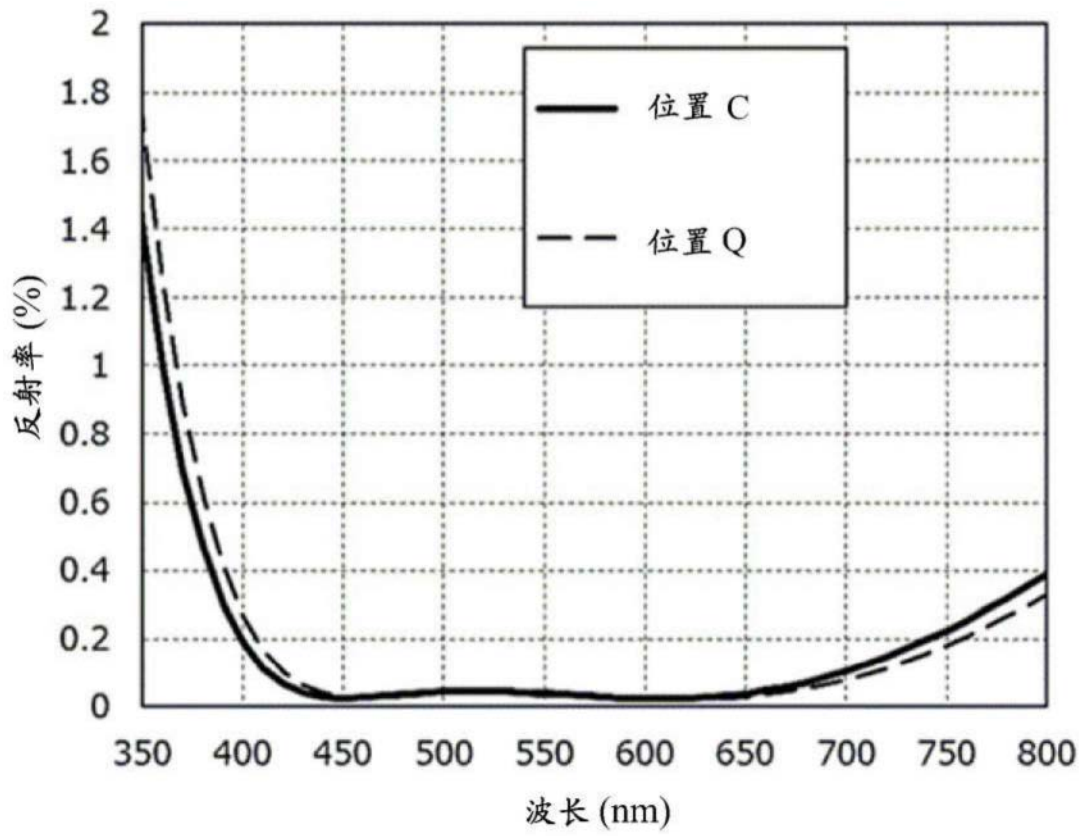


图9

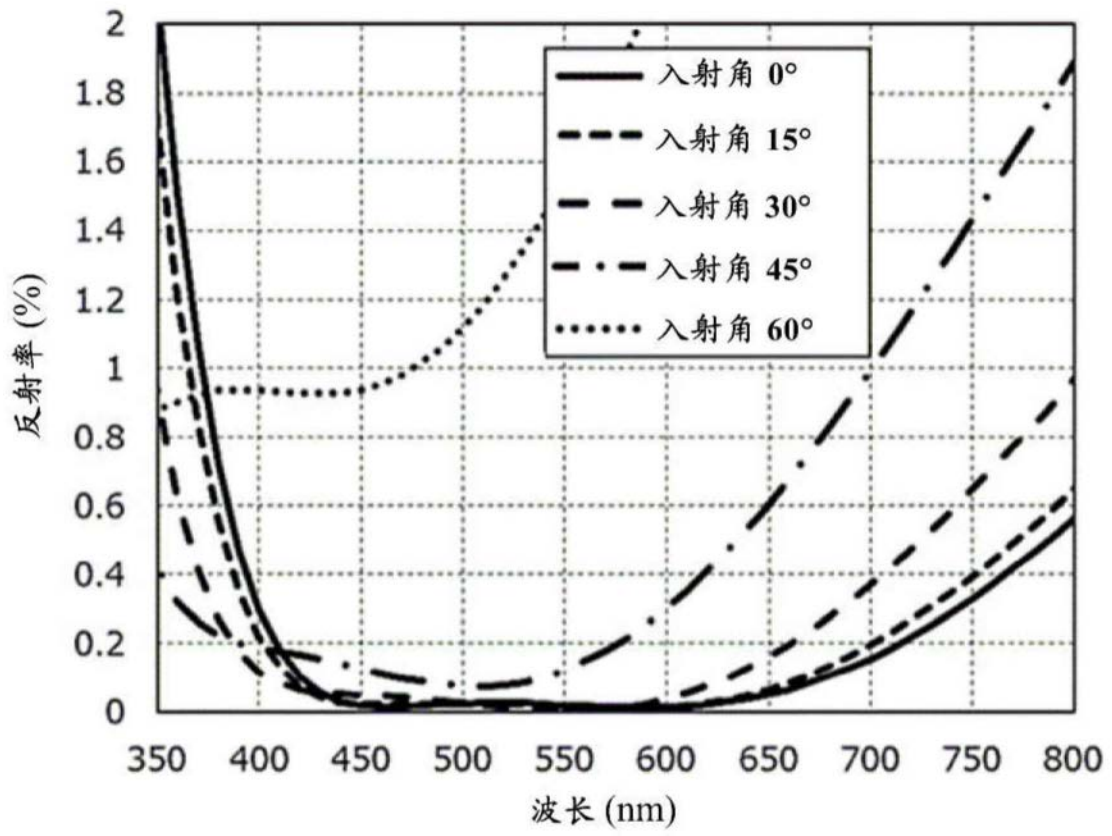


图10

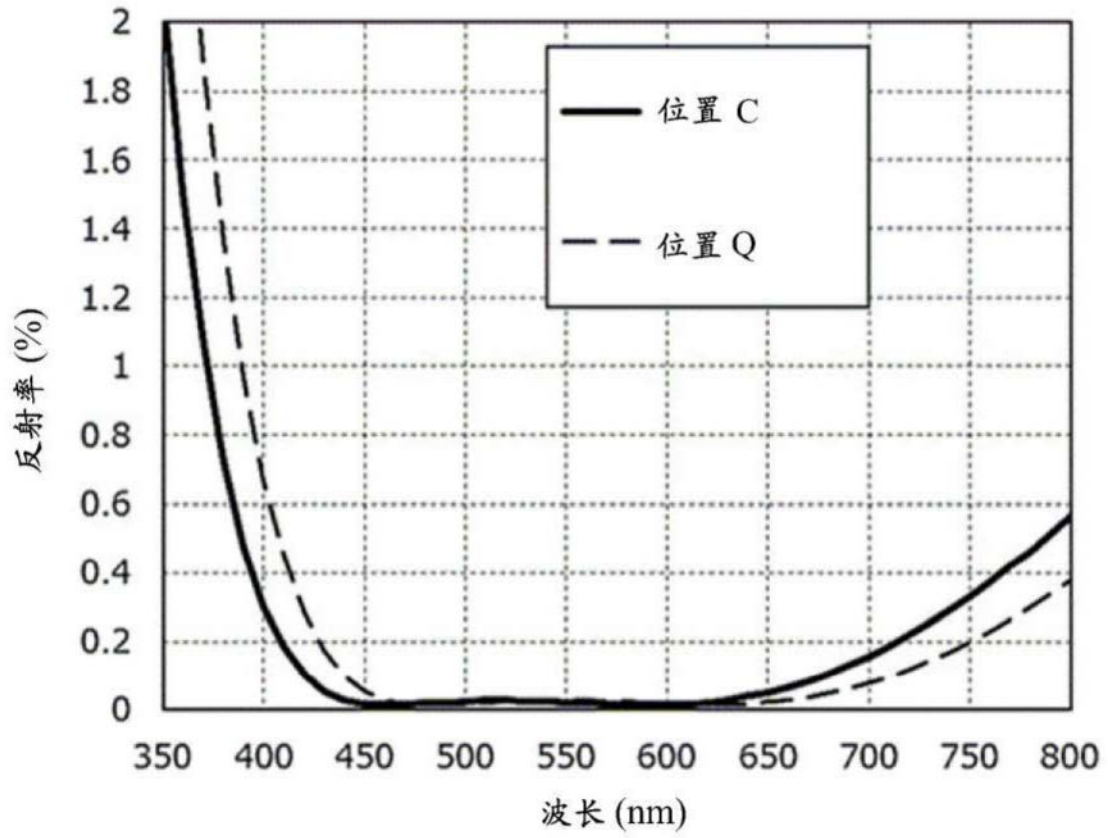


图11

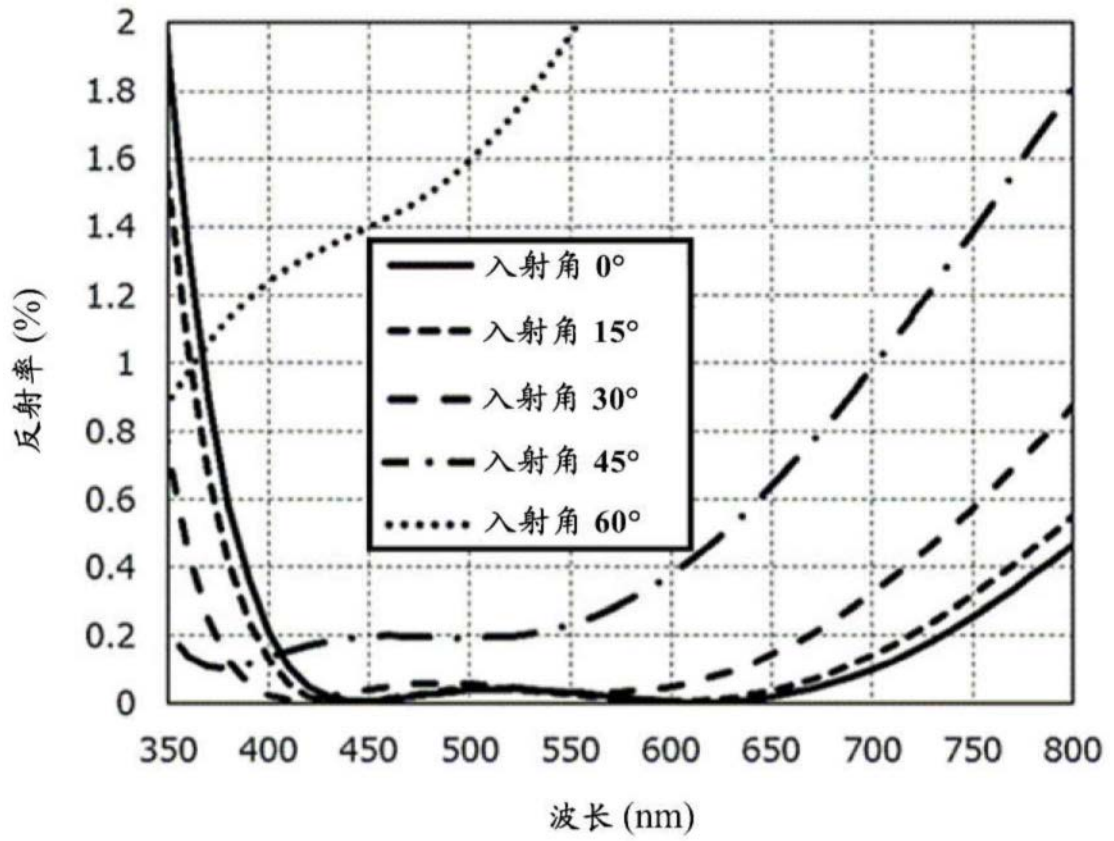


图12

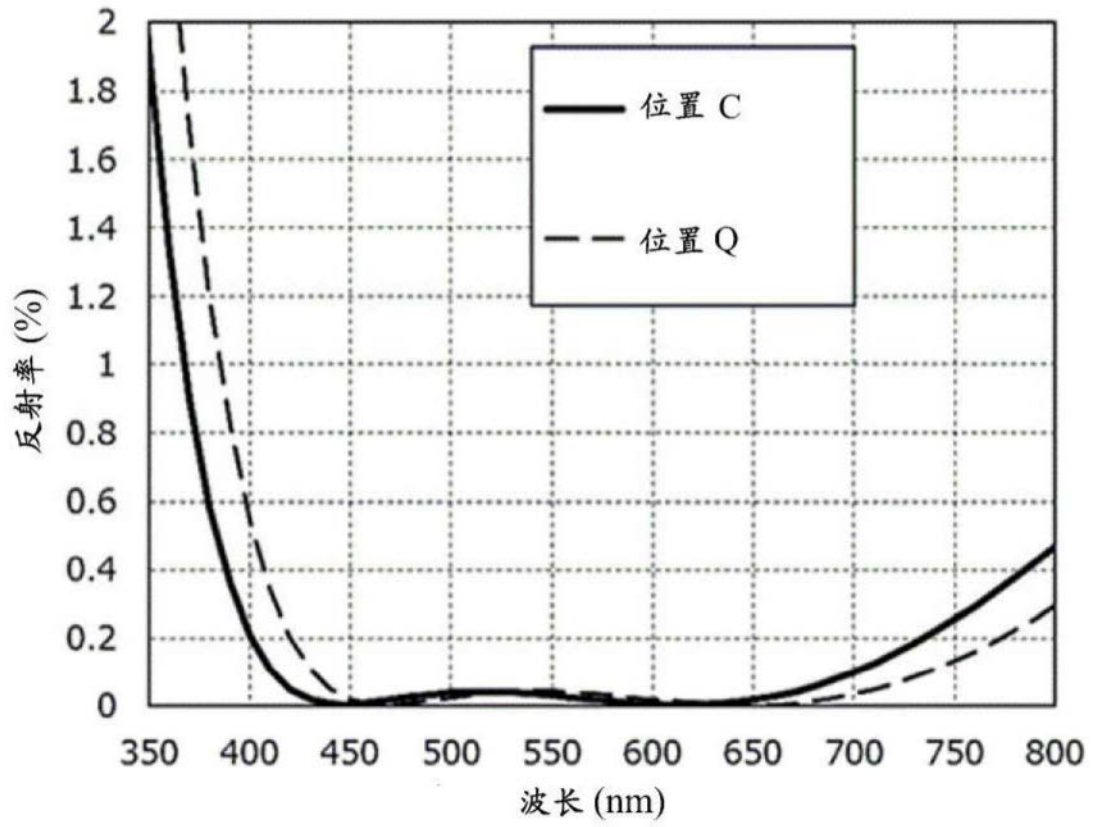


图13

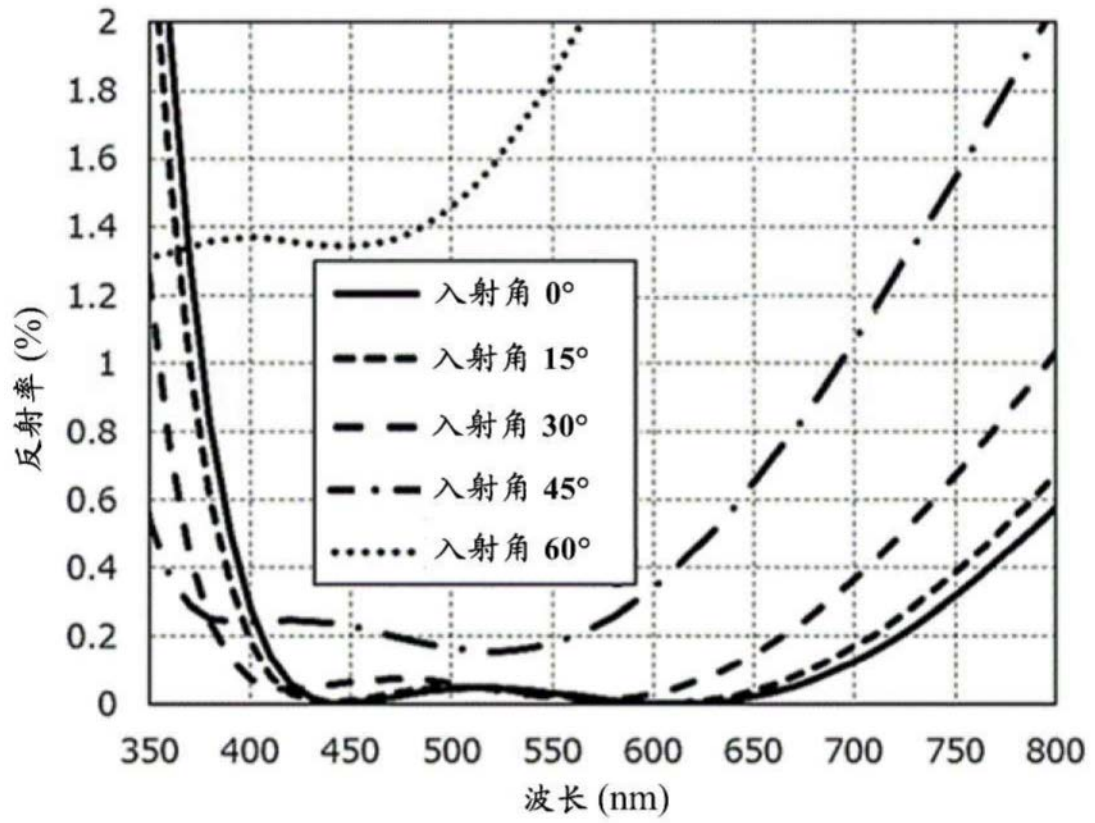


图14

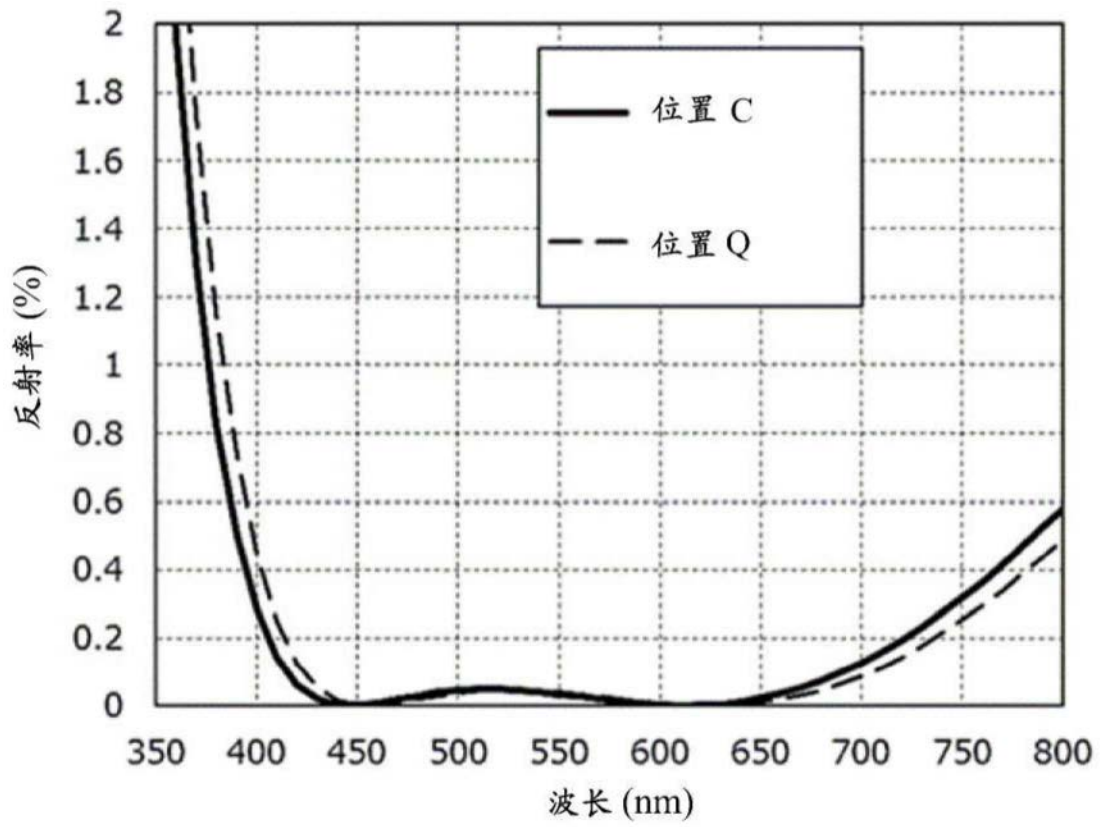


图15

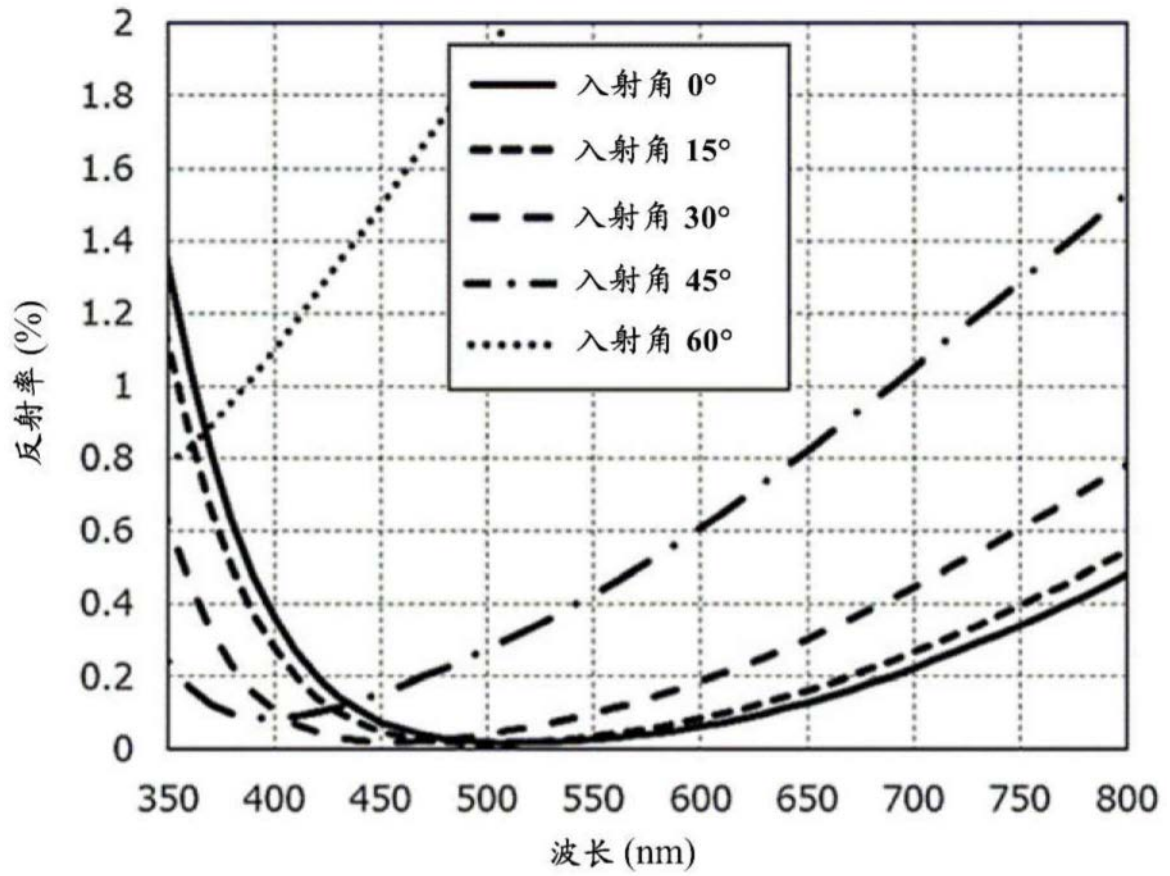


图16

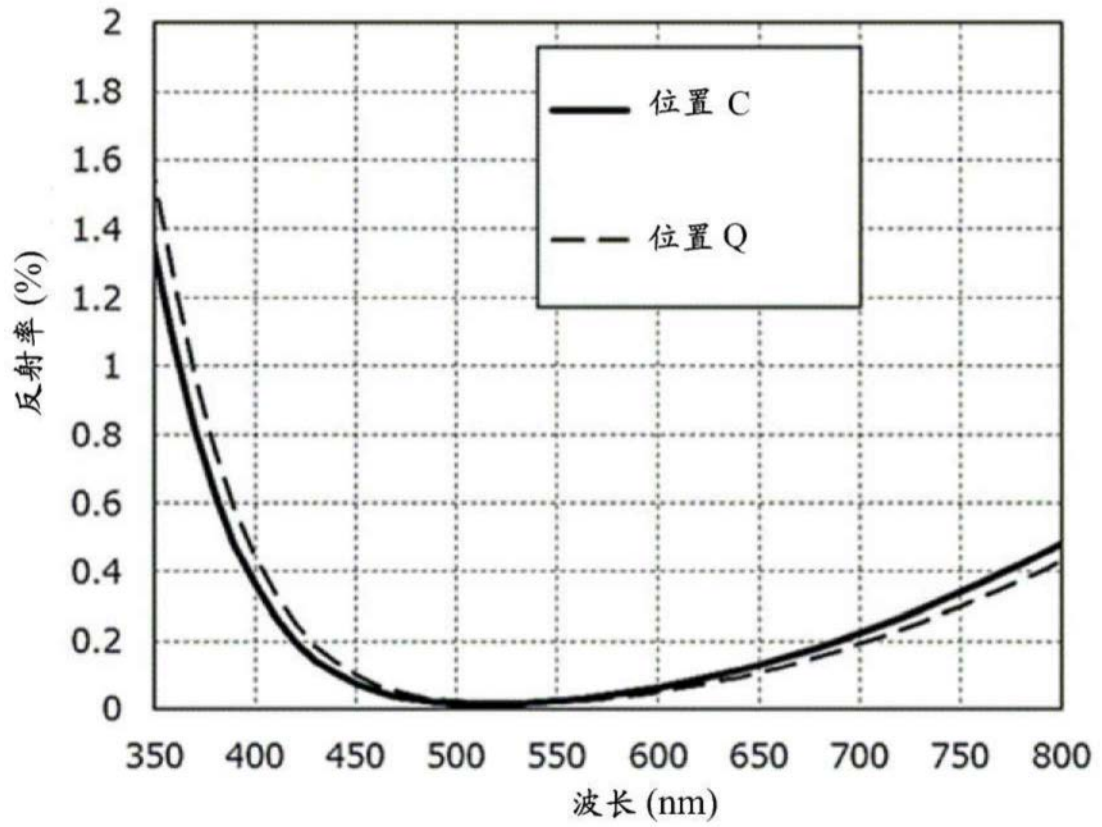


图17

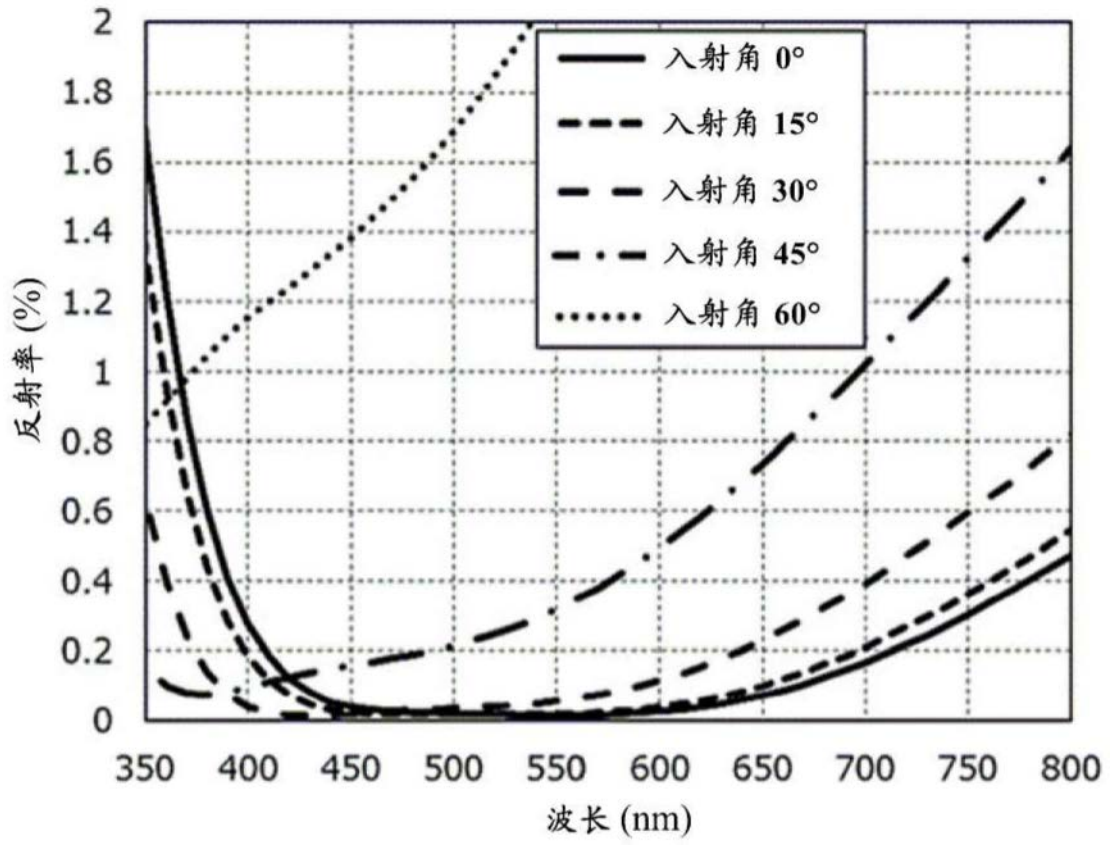


图18

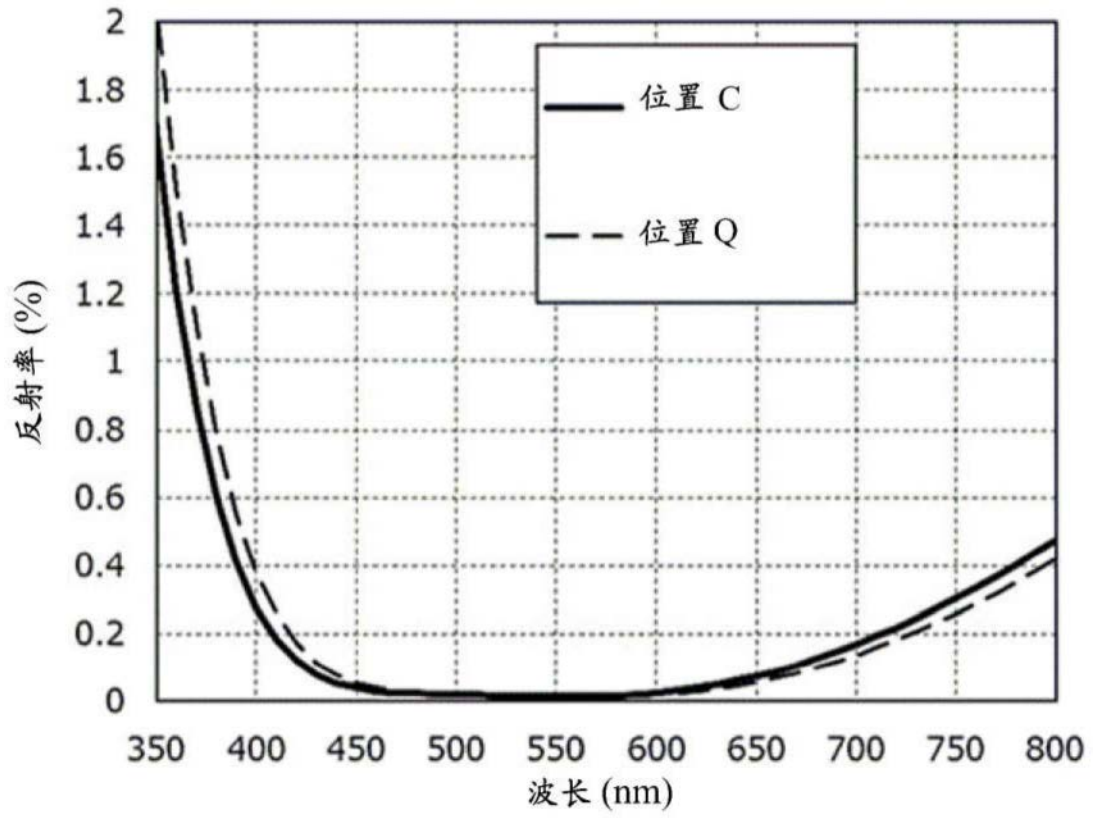


图19

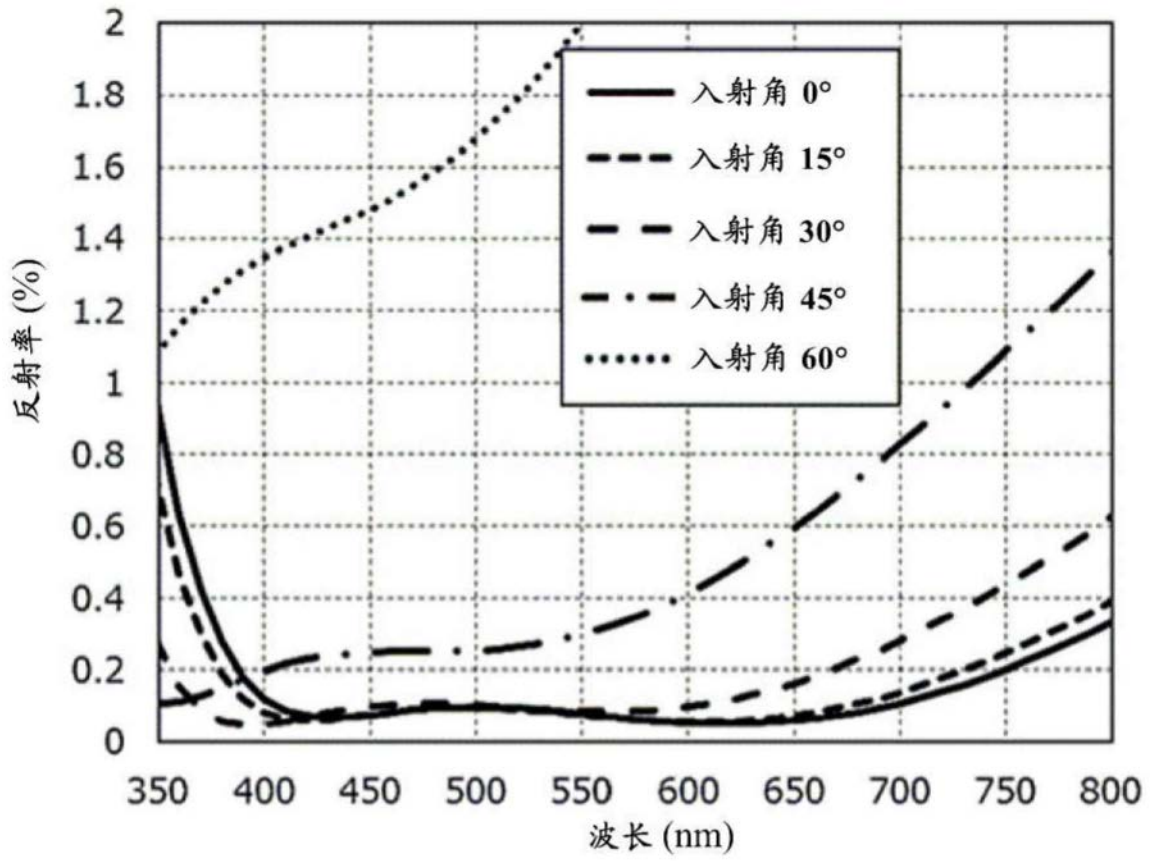


图20

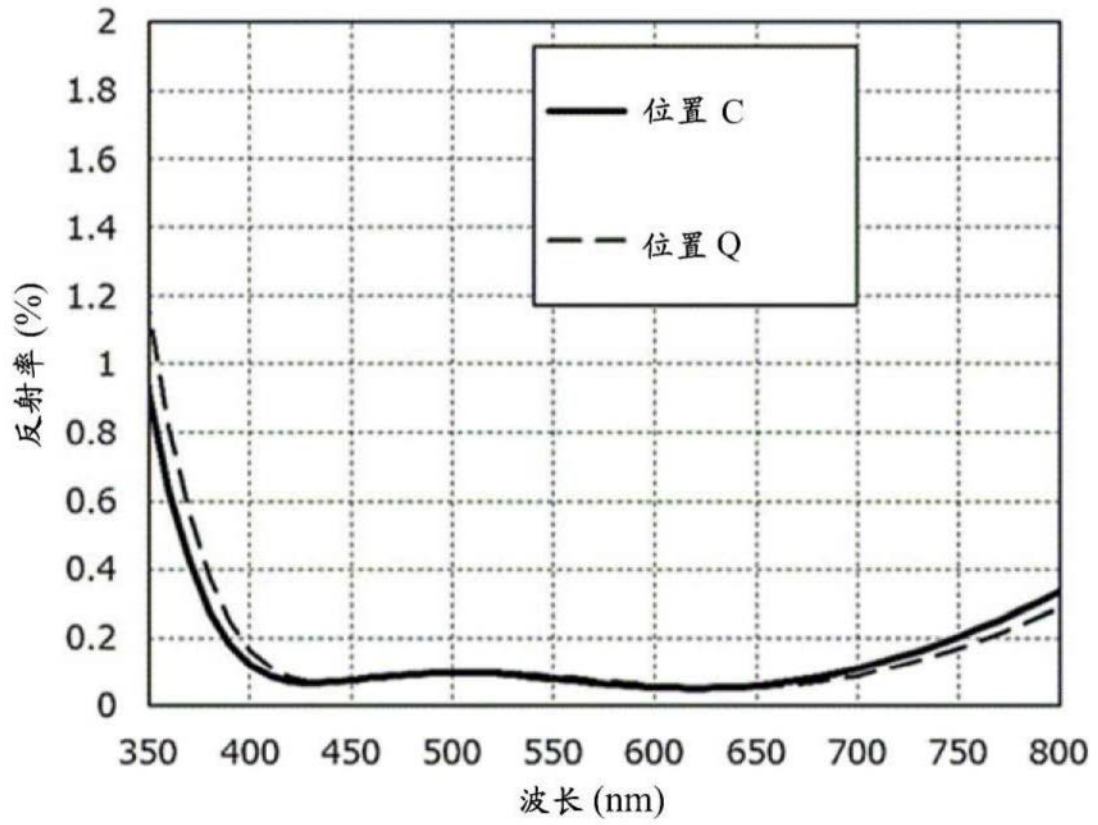


图21

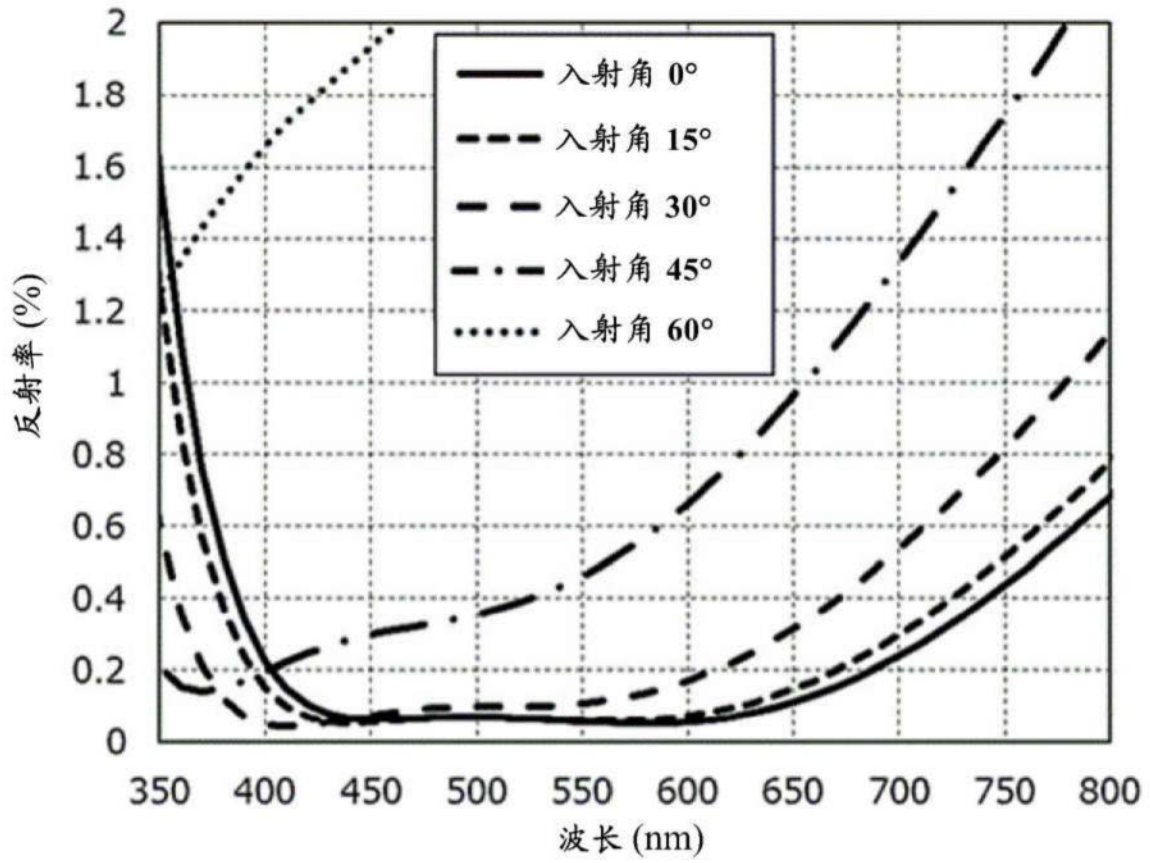


图22

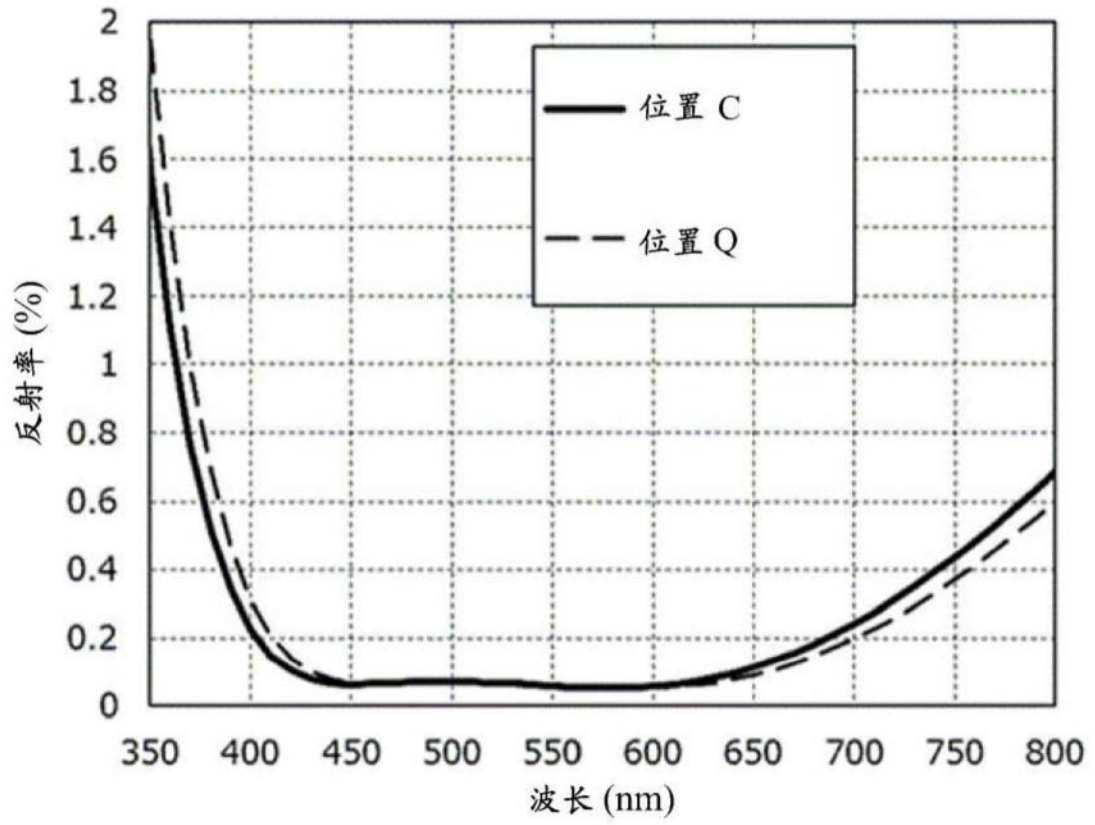


图23

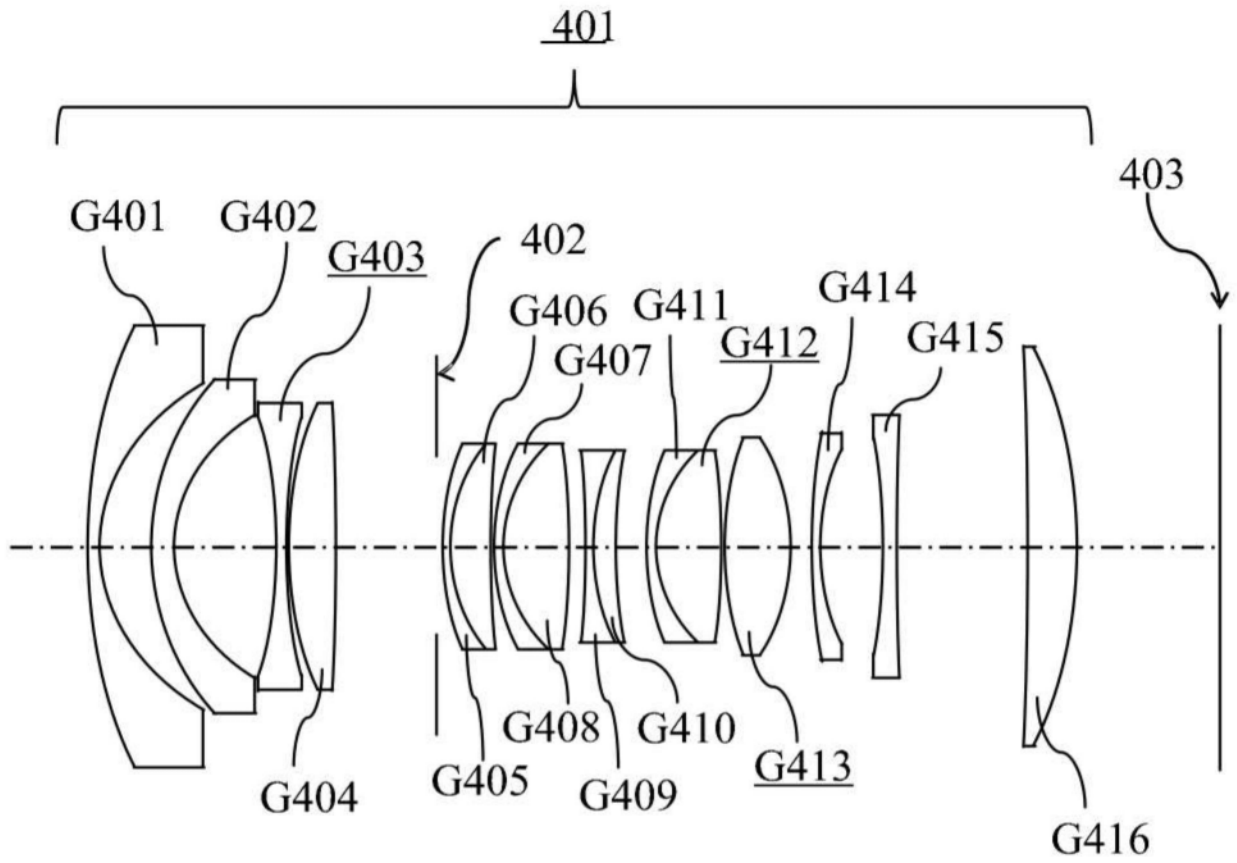


图24

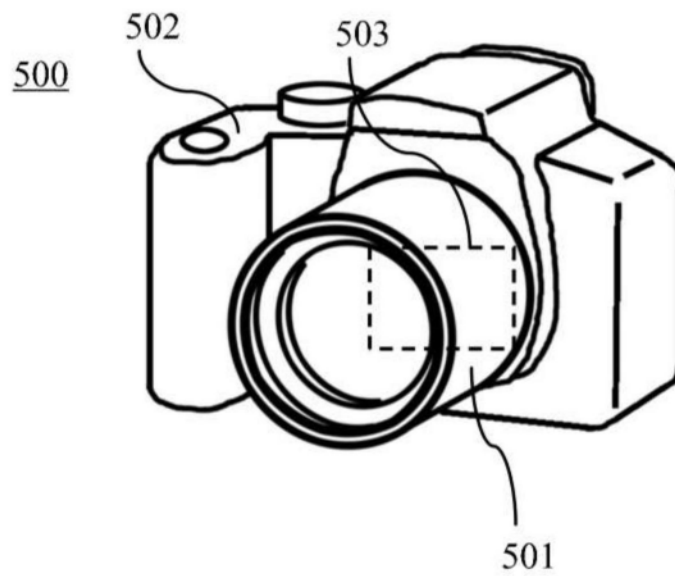


图25

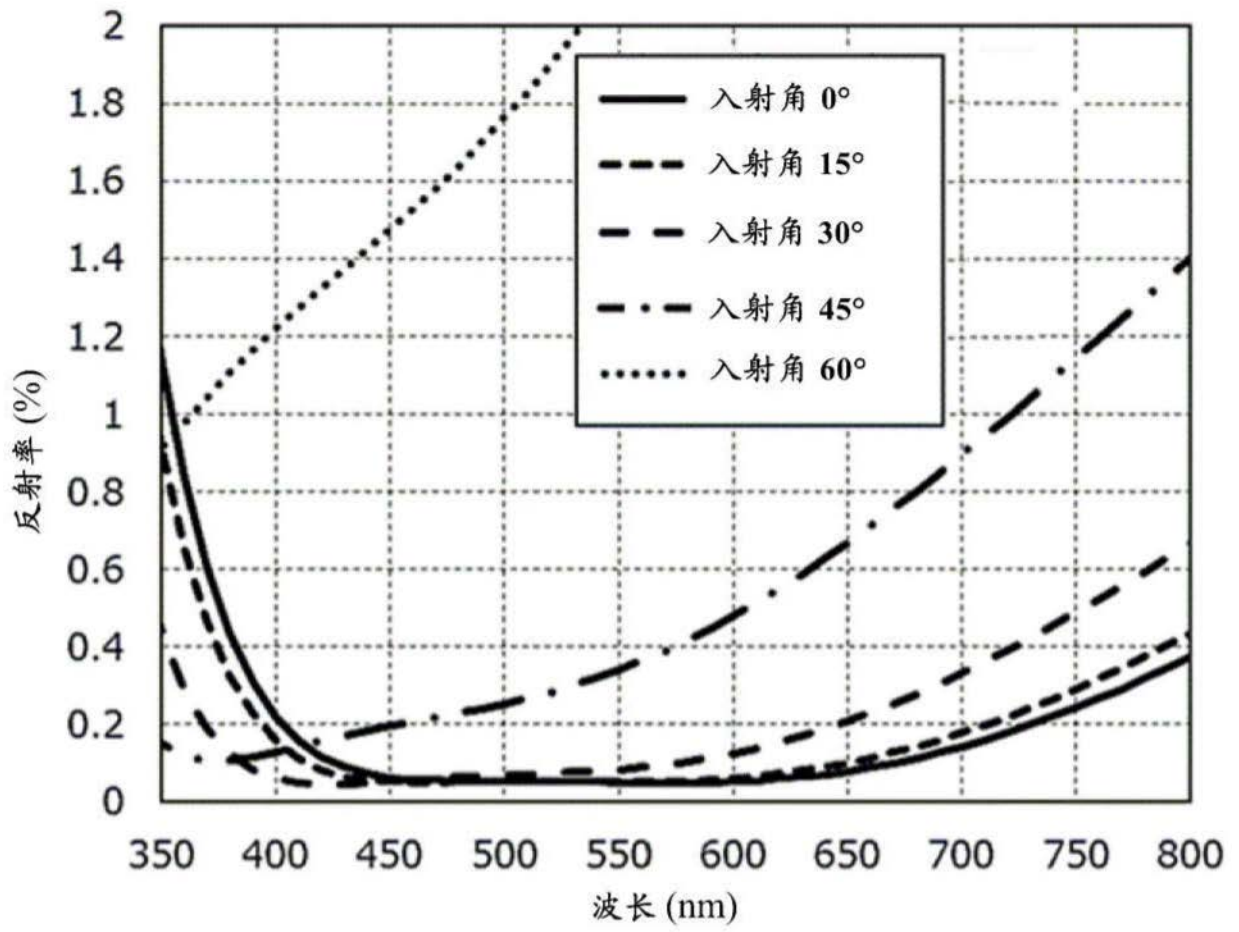


图26

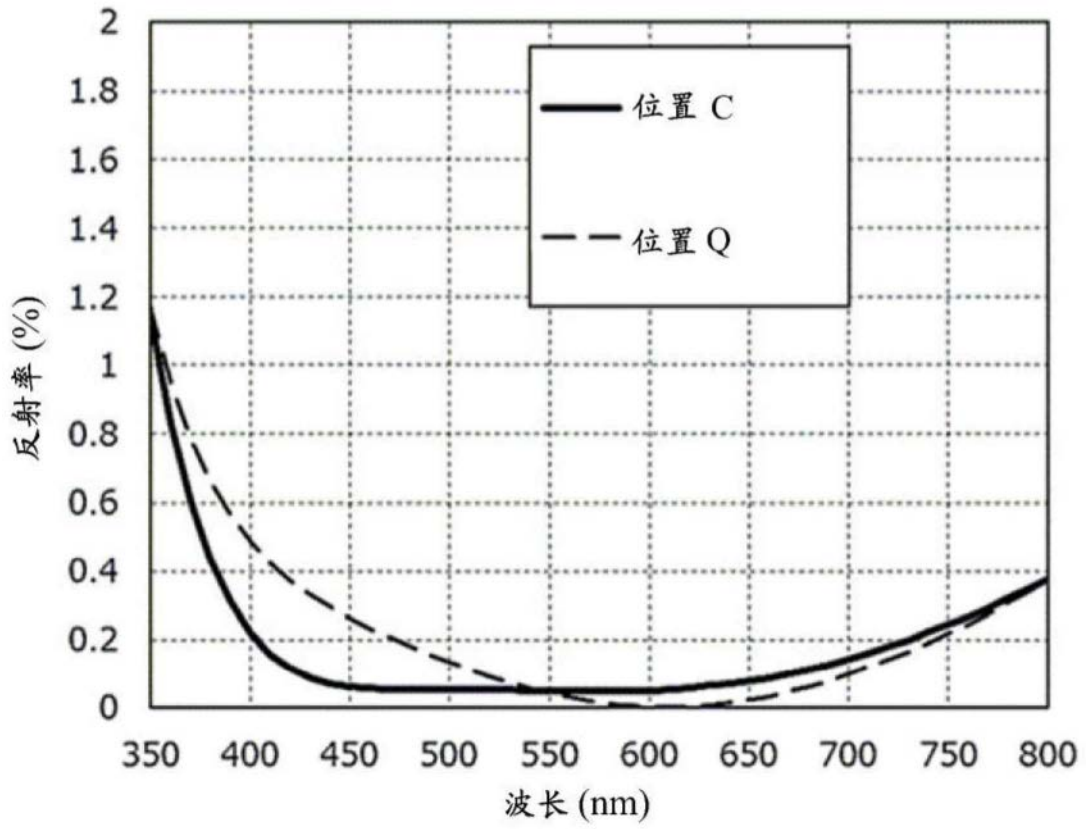


图27

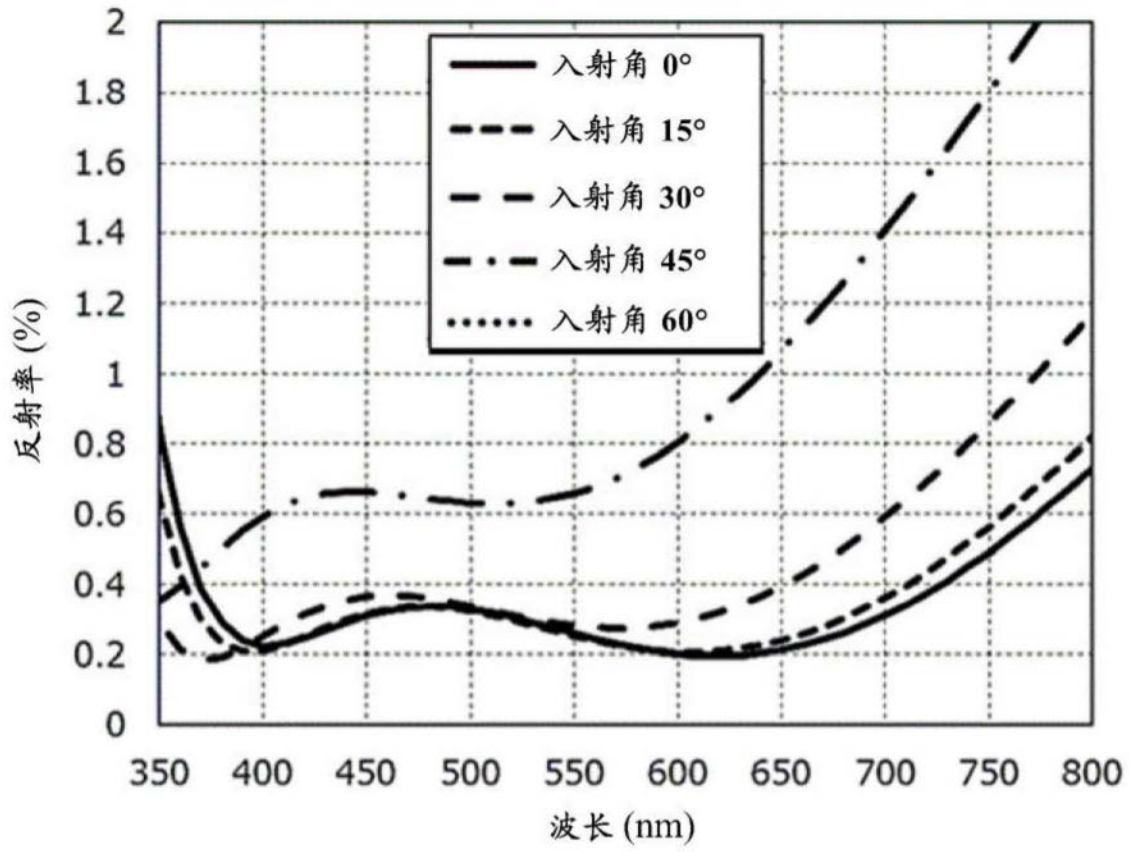


图28