

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6843520号  
(P6843520)

(45) 発行日 令和3年3月17日(2021.3.17)

(24) 登録日 令和3年2月26日(2021.2.26)

(51) Int.Cl. F I  
**GO2B 1/111 (2015.01)** GO2B 1/111  
**GO2B 5/00 (2006.01)** GO2B 5/00 B

請求項の数 17 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-91575 (P2016-91575)	(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
(22) 出願日	平成28年4月28日(2016.4.28)	(74) 代理人	100126240 弁理士 阿部 琢磨
(65) 公開番号	特開2017-198940 (P2017-198940A)	(74) 代理人	100124442 弁理士 黒岩 創吾
(43) 公開日	平成29年11月2日(2017.11.2)	(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
審査請求日	平成31年4月16日(2019.4.16)	(72) 発明者	中山 寛晴 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	杉山 輝和

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学素子、光学素子の製造方法、および光学機器

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、前記基材の外周部の少なくとも一部に遮光膜が設けられている光学素子であって、

前記遮光膜の表面に、アルキド樹脂と分子内に2つ以上のイミノメチロール基を有する樹脂が縮合している膜が設けられていることを特徴とする光学素子。

【請求項2】

前記分子内に2つ以上のイミノメチロール基を有する樹脂は、メラミン樹脂であることを特徴とする請求項1記載の光学素子。

【請求項3】

前記アルキド樹脂は、短油性アルキド樹脂であることを特徴とする請求項1または2に記載の光学素子。

【請求項4】

前記基材は、ガラス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】

前記光学素子は、レンズ又はプリズム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】

前記基材は光学有効部と非光学有効部を有しており、

前記光学有効部の少なくとも一部に、反射防止膜が設けられていることを特徴とする請求項 5 に記載の光学素子。

【請求項 7】

前記反射防止膜は、液相法で形成された膜であることを特徴とする請求項 6 に記載の光学素子。

【請求項 8】

前記反射防止膜は、表面にアルミニウムの水酸化物又はアルミニウム酸化物の水和物を主成分とする結晶による凹凸構造を有していることを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の光学素子。

【請求項 9】

前記反射防止膜は、光学有効部の少なくとも一部に設けられており、前記硬化膜の表面には設けられていないことを特徴とする請求項 6 乃至 8 のいずれか一項に記載の光学素子。

【請求項 10】

基材の外周部に、着色剤とバインダー樹脂を有する遮光塗料を塗布した後に 40 以上 100 以下で焼成して遮光膜を設ける遮光膜の形成工程と、

前記遮光膜の表面に、アルキド樹脂と分子内に 2 つ以上のイミノメチロール基を有する樹脂を含有する塗料を塗布した後に 40 以上 100 以下で焼成して保護膜を形成する保護膜の形成工程と、

前記保護膜の形成工程の後に、前記基材に反射防止膜を設ける反射防止膜の形成工程と、を有することを特徴とする光学素子の製造方法。

【請求項 11】

前記分子内に 2 つ以上のイミノメチロール基を有する樹脂は、メラミン樹脂であることを特徴とする請求項 10 に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 12】

前記アルキド樹脂は、短油性アルキド樹脂であることを特徴とする請求項 11 に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 13】

前記基材は、ガラスであることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 14】

前記光学素子は、レンズ又はプリズムであることを特徴とする請求項 11 乃至 13 のいずれか一項に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 15】

前記反射防止膜の形成工程は、酸化アルミニウムの膜を形成した後、温度 40 以上 100 以下の水に接触させて、表面にアルミニウムの水酸化物またはアルミニウム酸化物の水和物を主成分とする結晶による凹凸構造を形成することを特徴とする請求項 11 乃至 14 のいずれか一項に記載の光学素子の製造方法。

【請求項 16】

請求項 1 乃至 9 のいずれか一項に記載の光学素子を有することを特徴とする光学機器。

【請求項 17】

前記光学機器は、カメラ、双眼鏡、顕微鏡、または半導体露光装置であることを特徴とする請求項 16 に記載の光学機器。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、レンズ等の光学素子および光学素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

光学レンズ等の光学素子では、フレアやゴーストを防止するため、光学素子の外周部に

10

20

30

40

50

遮光膜が設けられている。また、光学レンズ等の光学素子では、表面での反射を低減するとともに、反射による散乱光を除去する目的で、光学有効部に反射防止膜が設けられている。

【0003】

特許文献1は、光学レンズ等の光学素子の外周部に遮光膜を形成し、さらに遮光膜の上に保護膜を形成した後、光学有効部に反射防止膜を形成した光学素子を開示している。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2010-54827号公報

10

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

引用文献1に開示されている光学素子に用いられる保護膜は、反射防止膜の形成過程や製造後の高温高湿環境下での長期間使用により遮光膜が劣化するのを防ぐため、形成時に高温で焼成して硬化する必要がある。しかし、高温で焼成することで同時に遮光膜にも熱負荷がかかるため、色味が悪くなり外観品位が低下してしまう。そこで、遮光膜の外観品位が低下しない程度の低温で保護膜を焼成すると、保護膜の耐溶剤性や耐水性などの特性が維持できなくなってしまう。

【0006】

20

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、反射防止膜を形成する光学素子において、高温高湿環境下で長期間使用した場合でも良好な外観を保つことができる光学素子を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の光学素子は、基材と、前記基材の外周部の少なくとも一部に遮光膜が設けられている光学素子であって、前記遮光膜の表面に、アルキド樹脂と分子内に2つ以上のイミノメチロール基を有する樹脂が縮合している膜が設けられていることを特徴とする。

【0008】

また、本発明の光学素子の製造方法は、基材の外周部に、着色剤とバインダー樹脂を有する遮光塗料を塗布した後に40以上100以下で焼成して遮光膜を設ける遮光膜の形成工程と、前記遮光膜の表面に、アルキド樹脂と分子内に2つ以上のイミノメチロール基を有する樹脂を含有する塗料を塗布した後に40以上100以下で焼成して保護膜を形成する保護膜の形成工程と、前記保護膜の形成工程の後に、前記基材に反射防止膜を設ける反射防止膜の形成工程と、を有することを特徴とする。

30

また、本発明の光学機器は、上記光学素子を有することを特徴とする。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、耐溶剤性や耐水性が良好で、かつ高温高湿環境での長期間使用においても良好な外観を有する光学素子を提供することができる。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の光学素子の一例を示す図である。

【図2】実施例の光学素子の製造方法を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下に、本発明の実施の形態を説明する。

【0012】

(光学素子)

本発明の光学素子は、カメラ、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置等の光学機器に用いる

50

ことができる。具体的には、本発明の光学素子は、レンズ、プリズム、反射鏡、回折格子等の光学機器を構成する素子に用いることができる。これらの中で、レンズ又はプリズムに好ましく用いることができる。

**【0013】**

本発明の光学素子について、レンズに用いた場合について図1を用いて説明する。図1に示すように、光学素子1は、光学有効部2a、2bと非光学有効部2cとを有する基材2を有している。基材2の外周部の少なくとも一部の非光学有効部2cには、遮光膜3が設けられており、遮光膜3上には保護膜4が設けられている。遮光膜3は、フレアやゴーストの発生を防止するために光学素子の外周部に設ける膜である。また、保護膜4は、反射防止膜形成工程や長期間使用時に遮光膜3が劣化するのを防ぐための膜である。保護膜4は、遮光膜3の全面を覆うように形成されていることが好ましい。

10

**【0014】**

本発明の光学素子1は、光学有効部2a、2bの一部に反射防止膜5が形成されている。

**【0015】**

(基材)

本発明の光学素子の基材2としては、ガラスミラー、光学レンズ、プリズム等を用いることができる。基材2は、光学レンズ又はプリズムを用いることが好ましい。本発明の光学素子は、カメラ、双眼鏡、顕微鏡、半導体露光装置等の光学機器に用いることができる。

20

**【0016】**

本発明に用いられる基材2は、最終的に使用目的に応じた形状であれば良く、二次元あるいは三次元の曲面を有するものであっても良い。

**【0017】**

(遮光膜)

本発明の光学素子の遮光膜3は、着色剤とバインダー樹脂を少なくとも含有する。また、遮光膜3は、無機微粒子等を含有していても良い。

**【0018】**

バインダー樹脂としては、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。遮光膜3中のエポキシ樹脂の含有量は、10質量%以上60質量%以下であることが好ましく、15質量%以上30質量%以下であることがより好ましい。エポキシ樹脂の含有量が10質量%未満になると基材との密着性が低下する。また、エポキシ樹脂の含有量が60%より大きくなると光学特性が悪化する。

30

**【0019】**

遮光膜3に用いる着色剤は、染料、顔料、コールトール又はこれらの混合物を用いることができる。染料としては、アゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、スチルベンゼン染料、ピラゾロン染料、チアゾール染料、カルボニウム染料、アジン染料を用いることができる。これらの中で、アゾ染料を用いることが好ましい。また、耐光性、耐水性、耐熱性などの堅牢性が増すので、クロム、コバルト、銅などの金属を含む染料を用いることが好ましい。染料としては、波長400nmから700nmの可視光を吸収し、任意の溶媒に溶解可能な材料であれば良い。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も良い。顔料としては、波長400nmから700nmの可視光を吸収する材料であれば良い。顔料としては、カーボンブラック、チタンブラック、酸化鉄を用いることができる。顔料の個数平均粒子径は、5nm以上200nm以下が好ましい。顔料の個数平均粒子径が5nm未満になると遮光塗料の安定性が低下する。また、顔料の平均粒子径が200nmより大きくなると遮光膜にした時の内面反射が大きくなる。

40

**【0020】**

本発明の遮光膜3に含まれる着色剤の含有量は、5.0質量%以上30.0質量%以下であることが好ましく、10.0質量%以上15.0質量%以下であることがより好まし

50

い。着色剤の含有量が5.0質量%未満だと内面反射が大きくなる。また、着色剤の含有量が30.0質量%を超えると、耐溶剤性が低下する。

【0021】

本発明の遮光膜3は、屈折率を調整する目的で、無機微粒子を含有していても良い。基材2と遮光膜3との屈折率( $n_d$ )の差は、0.0以上0.2以下であることが内面反射を低減するため好ましい。

【0022】

無機微粒子は、屈折率( $n_d$ )が2.2以上の無機微粒子を用いることが好ましい。無機微粒子の個数平均粒子径は、5nm以上1000nm以下が好ましく、10nm以上100nm以下がより好ましい。個数平均粒子径が5nm未満になると、遮光塗料の安定性が低下し、粘度が上昇しゲル化し易くなる。無機微粒子の個数平均粒子径が1000nmより大きくなると、遮光膜の白点の発生を抑制する効果が低下する。

10

【0023】

屈折率( $n_d$ )が2.2以上の無機微粒子を用いると、生成した遮光膜3の屈折率を高くすることが出来るので内面反射を低減する効果がある。屈折率( $n_d$ )が2.2以上の無機微粒子としては、酸化チタンや酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、酸化イットリウム、酸化カドミウム、ダイヤモンド、チタン酸ストロンチウム、ゲルマニウムの微粒子を用いることができる。これらのなかで、屈折率( $n_d$ )が2.2以上3.5以下である酸化チタンや酸化ジルコニウムを用いることが好ましい。無機微粒子の屈折率が2.2未満であると、遮光膜の屈折率が低いので、基材と遮光膜の屈折率差が大きくなり内面反射の抑制効果が低い。

20

【0024】

本発明の遮光膜3中の無機微粒子の含有量は、5.0質量%以上40.0質量%以下であることが好ましく、10.0質量%以上15.0質量%以下であることがより好ましい。遮光膜3中の無機微粒子の含有量が、5.0質量%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、遮光膜3中の無機微粒子の含有量が40.0質量%より大きいと塗膜の密着力や耐久性が下がるので好ましくない。

【0025】

遮光膜3には、エポキシ樹脂を硬化するためにアミン系硬化剤を含有することが好ましい。アミン系硬化剤としては、直鎖脂肪族系、ポリアミド系、脂環族、芳香族、その他ジシアンジアミド、アジピン酸ジヒラジド等を用いることができる。これらは、単独で用いても構わないし、複数を混合して用いても良い。

30

【0026】

遮光膜3中の硬化剤の含有量は、1.0質量%以上25.0質量%以下であることが好ましい。硬化剤の含有量が1.0質量%未満になると遮光膜の硬化度が下がり、遮光膜の基材に対する密着性が低下する。また、硬化剤の含有量が25.0質量%より多い場合は光学特性が低下する。

【0027】

遮光膜3は、本来の目的が損なわれない範囲内で、添加剤が含まれていてもよい。添加剤としては、防カビ剤、酸化防止剤を添加することができる。本発明の遮光膜3中の添加剤の含有量は、15.0質量%以下であることが好ましく、10.0質量%以下であることがより好ましい。

40

【0028】

(遮光膜の上に設ける保護膜)

本発明の光学素子1は、遮光膜3上に設けるアルキド樹脂と分子内にイミノメチロール基を2つ以上有するメラミン樹脂又はベンゾグアナミン樹脂とが縮合している保護膜4を有している。

【0029】

保護膜4は、反射防止膜の形成工程や長期間使用時に遮光膜3が劣化するのを防ぐため、遮光膜の全面を覆うように形成されていることが好ましい。保護膜4は、耐薬品性や耐

50

水性といった性能に優れ、かつ十分な硬度を有することが要求される。本発明の保護膜 4 は、アルキド樹脂と分子内にイミノメチロール基を 2 つ以上有するメラミン樹脂（ベンゾグアナミン樹脂）とが縮合している硬化膜である。

【0030】

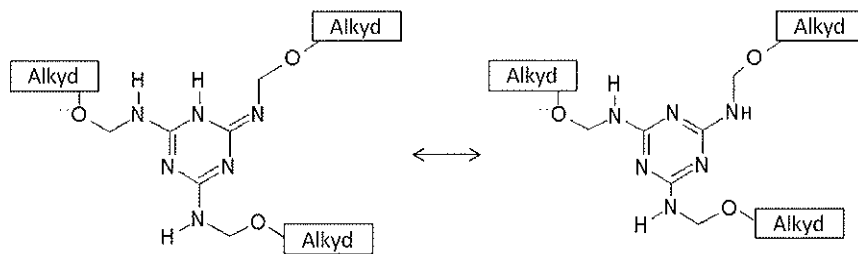
アルキド樹脂は、脂肪酸と多価アルコール類との縮重合によって作られる樹脂であり、主鎖にエステル構造を持ち、側鎖に結合している脂肪酸の割合が大きいものから小さいものへの順に、長油性・中油性・短油性に分類される。これらの中でも、特に乾燥が早く低温硬化性に優れているという観点から、短油性アルキド樹脂を含有することが好ましい。

【0031】

イミノメチロール基を 2 つ以上有するメラミン樹脂としては、イミノメチロールタイプのメチロールメラミンが挙げられる。メチロールメラミンは、トリアジン環の水素の一部または全部がメチロール基またはノ及びイミノメチロール基のいずれかの基で置換された化合物であり、その形態によってメチロールタイプ・イミノメチロールタイプに分別される。本発明の保護膜 4 に用いるメラミン樹脂は、イミノメチロールタイプのメチロールメラミンが好ましく、イミノメチロール基の水酸基はアルキル基で置換されていてもよい。その理由としては、アルキド樹脂とイミノメチロールタイプのメチロールメラミンが下記の構造式（1）に示すような状態で硬化膜を形成するためである。これによって剛直な架橋構造が形成されることから、アルキド樹脂のエステル骨格との相乗効果により、低温で焼成した膜でも耐薬品性や耐水性などの膜特性が向上する。

【0032】

【化 1】



【0033】

また、アルキド樹脂とイミノメチロールタイプのメチロールメラミンの反応を促進するために、酸触媒を加えることができる。酸触媒としては、種々のものを使用できるが、リン酸、ホスホン酸、硝酸、硫酸、酢酸等が挙げられる。

【0034】

（反射防止膜）

本発明の光学素子 1 は、光学有効部 2 b の少なくとも一部に反射防止膜 5 を有することができる。反射防止膜 5 としては、亜鉛、アルミニウム、ケイ素、チタニアの如き無機材料またはその酸化物を用いた反射防止膜、フッ化マグネシウムの如き金属フッ化物を用いた反射防止膜、または、樹脂を用いた反射防止膜などを用いることができる。

【0035】

反射防止膜 5 としては、表面にアルミニウムの水酸化物又はアルミニウム酸化物の水和物を主成分とする結晶による凹凸構造を有している膜を用いることが好ましい。このような膜は、非常に高い反射防止性能を有する。

【0036】

反射防止膜 5 は、保護膜 4 の上には設けられていないことが好ましい。保護膜 4 の上に反射防止膜 5 が設けられていると、反射防止膜 5 が基材 2 から剥離し易くなる。

【0037】

（その他）

本発明の光学素子 1 は、以上説明した膜の他に、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、膜強度を向上させるためにハードコート層を設けることが

10

20

30

40

50

できる。また、基材 2 と、反射防止膜 5 およびまたは遮光膜 3 との間に、さらに単層、また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や、基材と膜との密着性の向上を可能にする。

**【 0 0 3 8 】**

[ 光学素子の製造方法 ]

( 遮光膜の形成工程 )

本発明の光学素子の製造方法は、基材 2 の外周部の少なくとも一部に遮光膜 3 を設ける遮光膜の形成工程を有する。

**【 0 0 3 9 】**

本発明の遮光膜 3 は、着色剤とバインダー樹脂を少なくとも含有する遮光膜塗料を硬化して得られる。本発明の遮光膜塗料は、これら以外に有機溶剤を含有している。また、硬化剤を含有していても良い。

**【 0 0 4 0 】**

本発明では、遮光膜 3 の膜厚を調整したり、塗布時の作業性を良好にするため、濃度や粘度の調整を行なったりすることもできる。これは、有機溶媒やエポキシ樹脂の追加により行なうことができる。

**【 0 0 4 1 】**

遮光塗料は、基材の形状や、非光学有効部の位置に応じ、筆塗り、スピンコート、スプレーコート、ディップコートの如き方法で塗布することができ、特に限定されない。

**【 0 0 4 2 】**

遮光塗料を硬化させるための処理は、熱プロセスが好ましいが、同様の硬化物が得られる方法であれば特に限定されない。ここで熱プロセスの場合、加熱条件は、硬化剤の種類や基材の耐熱性により選択される。硬化剤を加えた遮光塗料を用いた場合には、加熱温度は 60 以上 200 以下が好ましく、さらに遮光膜 3 の外観品位を保つためには 80 以上 100 以下が好ましい。加熱時間については、30 分以上 20 時間以下が好ましく、さらには 1 時間以上 4 時間以下が好ましい。

**【 0 0 4 3 】**

( 遮光膜の表面に保護膜を形成する工程 )

本発明の光学素子の製造方法は、遮光膜 3 の形成工程の後に、遮光膜 3 の表面に、アルキド樹脂と分子中にイミノメチロール基を 2 個以上有するメラミン樹脂（又はベンゾグアナミン樹脂）とを含有する塗料を塗布して、遮光膜 3 の上に保護膜 4 を形成する工程を有する。

**【 0 0 4 4 】**

保護膜 4 の塗料は、分子中にエステル結合と水酸基を有するアルキド樹脂と分子中にイミノメチロール基を 2 個以上有するメラミン樹脂（ベンゾグアナミン樹脂）を含有する。アルキド樹脂と分子内に 2 つ以上のメチロール基を持つメラミン樹脂は、常温で液体であることが好ましい。市販のアルキド樹脂としては、ベッコゾール（DIC 社製）、アラキード（荒川化学工業社製）、TENAKYD（エーエスレジン社製）などが用いることができる。また、イミノメチロール基を 2 個以上有する架橋剤の例としては、メチロールメラミン樹脂（三和ケミカル社製）を用いることができる。

**【 0 0 4 5 】**

アルキド樹脂とイミノメチロール基を持つ架橋剤を有する塗料は、基材の形状や、非光学有効部の位置に応じ、筆塗り、スピンコート、スプレーコート、ディップコートの如き方法で塗布することができる。

**【 0 0 4 6 】**

また、本発明の光学素子の製造方法は、アルキド樹脂とイミノメチロール基を持つメラミン樹脂とを含有する塗料を塗布する塗布工程の後に、この塗料を硬化して遮光膜 3 上に保護膜 4 を形成する工程を有することが好ましい。具体的には、アルキド樹脂とイミノメチロール基を持つメラミン樹脂と硬化剤の混合物を硬化させることで保護膜 4 を形成する。

。

10

20

30

40

50

## 【0047】

アルキド樹脂とイミノメチロール基を持つ架橋剤とを含有する塗料を硬化させるための処理は、熱プロセスが好ましいが、同様の硬化物が得られる方法であれば特に限定されない。ここで熱プロセスの場合、加熱条件は、アルキド樹脂やイミノメチロール基を持つ硬化剤の種類、基材の耐熱性により選択される。加熱温度は40以上100以下で行い、60以上90以下で行うことが好ましい。

## 【0048】

(反射防止膜の形成工程)

本発明の光学素子の製造方法は、アルキド樹脂と架橋剤とを含有する塗料を塗布して膜を形成した後に、基材2に反射防止膜5を設ける反射防止膜5の形成工程を有する。反射防止膜の形成工程では、液相等、空気中での加熱を含むプロセスや温水への浸漬の如き高湿環境を含むプロセスを用いることができる。

10

## 【0049】

反射防止膜を形成する工程では、反射防止膜の塗料を、基材2の光学有効部2a、2bの少なくとも一部に塗布し、反射防止膜5を形成することができる。反射防止膜の塗料を塗布する方法は、スピコート、スプレーコート、ディップコートの如き方法で塗布することができる。すでに形成された遮光膜3と保護膜4の一部に不均一に塗布してもよい。前記反射防止膜を形成する材料を用いて反射防止膜として機能を発現させる方法としては、基材の表面に、屈折率を調整した層を形成する方法や凹凸構造を形成する方法がある。

## 【0050】

屈折率を調整した層を形成する場合、例としては、フッ化マグネウムの如き低い屈折率を微粒子状にして塗布する方法や酸化ケイ素の中空粒子を塗布する方法が挙げられる。

20

## 【0051】

また、基材の表面に凹凸構造を有する反射防止膜5を形成する方法としては、基材の表面に酸化アルミニウムまたはアルミニウムを含有する反射防止膜用塗布材料を塗布し、加熱して膜として定着させる。その後、温水に浸漬するあるいは水蒸気にさらす方法、温水と接触させる方法がある。塗布材料を塗布した後の加熱温度は100以上220以下が好ましく、加熱時間は5分以上24時間以下が好ましい。また、温水は、温度40以上100以下であることが好ましく、温水と接触させる時間は5分以上24時間以内とするのが好ましい。温水に浸漬する方法あるいは水蒸気にさらす方法、温水と接触させる方法により、膜に含まれるアルミニウムの成分が反応し、溶解または析出が起こる。これにより表面にアルミニウムの酸化物、アルミニウムの水酸化物またはアルミニウム酸化物の水和物を主成分とする結晶による凹凸構造が形成される。この結晶は、板状の結晶であり、特に好ましい結晶としてペーナイトがある。これらの板状結晶を配することで、その端部が微細な凹凸を形成するので、微細な凹凸の高さを大きくし、その間隔を狭めるために板状結晶は選択的に基材の表面に対して特定の角度で配置される。この凹凸構造は空気界面から基材に向かって、屈折率を連続的に増加させるため、非常に高い反射防止性能を発現することができる。

30

## 【0052】

本発明の光学素子の製造方法では、遮光膜3の上に耐水性に優れたアルキド樹脂と架橋剤が硬化した膜4が設けられているので、反射防止膜5を形成する過程で、遮光膜3の色味の変化が生じ難い。

40

## 【0053】

本発明の光学素子の製造方法では、遮光膜の表面に膜を形成する工程の後で、反射防止膜を形成する工程の前に、基材2をアルカリ性溶液で洗浄する洗浄工程を有してもよい。

## 【実施例】

## 【0054】

以下、実施例により本発明を具体的に説明する。ただし本発明はかかる実施例に限定されるものではない。

## 【0055】

50

以下の実施例・比較例では下記の方法で、測定および評価を行った。

【0056】

(膜の耐溶剤性)

膜の耐溶剤性は、溶剤に対する染料の溶出量で評価した。以下に、染料溶出量の測定方法について説明する。

【0057】

測定用のサンプルは、直径が30mmで厚さが1mmのモニターガラスに実施例及び比較例の遮光膜3と保護膜4を形成して作製した。遮光膜3と保護膜4を形成したモニターガラスをシクロペンタノン10ml中に10分浸漬させて、遮光膜3と保護膜4からの「染料溶出シクロペンタノン溶液」を作製した。

10

【0058】

次に、遮光膜塗料に含まれる各染料(黒、赤、黄、青の4種類)について、染料濃度が1ppmのシクロペンタノン溶液を作製し、分光器により吸光度を測定した。吸光度の測定条件は以下の通りである。

- ・サンプル：シクロペンタノン溶出液(P S製：10mmセルを使用)
- ・測定器：ファイバ型分光器HR4000；OceanOptics社製
- ・測定波長：200nm～1100nm(解析波長は430nm～700nm)

【0059】

次に上記で作製した「染料溶出シクロペンタノン溶液」の吸光度を分光器により測定し、波形解析をおこなった。

20

【0060】

ソルバー機能を用いて、以下の(式2)を満たす各染料濃度( $a_{Black}$ 、 $a_{Red}$ 、 $a_{Yellow}$ 、 $a_{Blue}$ )を算出し、その和( $a_{Total}$ )を「染料溶出シクロペンタノン溶液」中の全染料溶出量とした。

$$A_{Calc}(\lambda) = a_{Black} * A_{Black}(\lambda) + a_{Red} * A_{Red}(\lambda) + a_{Yellow} * A_{Yellow}(\lambda) + a_{Blue} * A_{Blue}(\lambda) \dots$$

(式1)

$$\text{Min} \{ A_{Ex}(\lambda) - A_{Calc}(\lambda) \}^2 \quad \text{最小二乗} \quad \dots \text{(式2)}$$

$$a_{Total} = a_{Black} + a_{Red} + a_{Yellow} + a_{Blue} \quad \dots \quad 30$$

・(式3)

$A_{Calc}$ ：溶出液の解析吸光度       $A_{Ex}$ ：溶出液の実測吸光度  
 $A_{Color}$ ：染料の実測吸光度       $a_{Total}$ ：溶出液中の全染料濃度(ppm)

m)

$a_{Color}$ ：溶出液中の各染料濃度(ppm)       $\lambda$ ：波長(430～700nm)

【0061】

こうして得られた「染料溶出シクロペンタノン溶液」中の全染料溶出量の値を下記の基準で評価した。

- A：0.2ppm以下(溶出による着色が目視でほとんど確認されない)
- B：0.2ppm以上1.0ppm以下(溶出による着色が目視でわずかに確認できる)
- C：1.0ppm以上(溶出による着色が目視ではっきりと確認できる)

40

【0062】

(高温高湿の信頼性試験後の外観評価)

実施例で作製したレンズに対し、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い、光学有効部2a側から遮光膜を見た外観評価を行なった。

【0063】

外観評価は、「色味」と「白点の個数」の2種類で行った。以下に「色味」と「白点の個数」の評価方法について説明する。

【0064】

50

## &lt;色味の評価方法&gt;

遮光膜3と保護膜4が形成されたレンズの光学有効部2a側から、非光学有効部3と基材の密着面の写真をキヤノン製一眼レフカメラEOS70Dで撮影した。次に、この写真を画像ソフトImage Jに取り込み、非光学有効部3に相当する場所の中でゴミや汚れが入らない適当な場所から15mm<sup>2</sup>の範囲を切り出した。切り出した画像を二値化処理して輝度値を得た。こうして得られた数値を「色味」とし、数値が大きい(255に近い)と色味が悪いことになる。色味は、下記の基準で評価した。

- A：色味が0以上50以下
- B：色味が50より大きく80以下
- C：色味が80より大きく255以下

10

## 【0065】

## &lt;白点の個数の評価方法&gt;

遮光膜3と保護膜4が形成されたレンズの光学有効部2a側から、非光学有効部3と基材の密着面の写真を一眼レフカメラEOS70D(キヤノン社製)で撮影した。次に、この写真を画像ソフトImage Jに取り込み、非光学有効部3に相当する場所の中でゴミや汚れが入らない適当な場所から15mm<sup>2</sup>範囲を切り出した。切り出した画像を二値化処理した際に数値が128以上となる白点を測定した。白点の個数について、以下の基準で評価した。

- A：白点の個数が0個以上200個以下
- B：白点の個数が200個より多く500個以下
- C：白点の個数が500個より多い

20

## 【0066】

## (実施例1)

実施例1では、耐溶剤性評価用の基材としてモニターガラス(株式会社オハラ社製、S-LAH55V)を、信頼性試験後の外観評価用の基材として光学ガラス(株式会社オハラ社製、S-LAH55V)で作製したレンズを用いた。

## 【0067】

モニターガラスに対しては、遮光膜の塗料(キヤノン化成株式会社製、GT-7)を塗布し、スピコーターで1000rpm・10秒、2000rpm・20秒の条件で回転させて、評価用サンプルを作製した。レンズに対しては、図2(a)に示すように、遮光塗料(キヤノン化成株式会社製、GT-7)をレンズの非光学有効部に塗布した。レンズは図2(a)の回転台6aに載せ、ゆっくり回転させながら、遮光膜の塗料を筆7aで塗布した。モニターガラスとレンズともに、塗布後は、室温で2時間乾燥後、3時間、温度80で加熱を行なって遮光膜3を形成した。

30

## 【0068】

次に、遮光膜の表面に設ける保護膜4の塗料を以下の方法で作製した。油長(脂肪酸の含有量)が35%であり、酸価が3.4の短油性アルキド樹脂(DIC社製、製品名:ベッコゾールEZ-3509-PR)21.45gを1-プロポキシ-2-プロパノール17.55gに室温で溶解させた。この樹脂溶液に、イミノメチロールタイプで、不揮発分が70%であり、重量平均重合度2.6であるメチロールメラミン樹脂溶液(三和ケミカル社製、製品名:ニカラックMX-706)7.29gを加え均一になるまで攪拌混合した。次に、ホスホン酸0.36gを1-エトキシ-2-プロパノール0.36gに溶解させた酸触媒溶液を用意した。前記アルキド樹脂とメチロールメラミン樹脂溶液の混合溶液46.29gに酸触媒溶液0.72gを加えて攪拌混合した。こうして得られた溶液を遮光膜の表面に設ける膜4の塗料とした。

40

## 【0069】

モニターガラスに対しては、遮光膜の塗料(キヤノン化成株式会社製、GT-7)を塗布し、スピコーターで500rpm・5秒、2000rpm・20秒の条件で回転させて、評価用サンプルを作製した。レンズに対しては、図2(b)に示すように、遮光膜3が形成されたレンズを、回転台6bに載せ、ゆっくり回転させながら、遮光膜の表面に設

50

ける膜を形成するための材料を、筆 7 b で塗布した。このとき、遮光膜の表面に設ける膜を形成するための材料が前記遮光膜の全面を覆うように塗布した。塗布後は、室温で 1 時間乾燥後、温度 100 で 3 時間加熱を行ない、遮光膜 3 の表面に膜 4 を形成した。

【 0070 】

モニターガラスおよびレンズを、洗剤（松村石油社製、製品名：OK309-C）で洗浄後、純水液の中にレンズ全体を 10 から 20 分間浸漬しながら超音波洗浄をかけた。次に、温度 60 の温風に 5 分間から 10 分間晒し、乾燥させてから取り出した。

【 0071 】

遮光膜 3 及び遮光膜上に保護膜 4 を形成したレンズを、図 2 (c) の回転台 6 c に載せ、光学有効部 2 b の凹面の中心付近に、酸化アルミニウムまたはアルミニウムを含有する塗布材料を滴下し、3000 rpm で 30 秒間スピコートを行なった。続けて 2 時間、温度 100 で加熱を行なった。加熱処理後のレンズを、図 2 (d) に示す様に、温度が 65 以上 85 以下になるように制御した温水処理槽 8 に 30 分間浸漬した。レンズの光学有効部に、表面にアルミニウムの水酸化物又はアルミニウム酸化物の水和物を主成分とする結晶による凹凸構造を有している反射防止膜 5 を形成し、図 2 (e) に示すレンズを得た。

10

【 0072 】

実施例 1 で作製した耐溶剤性評価用サンプルとレンズの評価を行ったところ、表 1 に示すようになった。

【 0073 】

20

（実施例 2）

実施例 2 では、保護膜 4 の塗料に、イミノメチロールメラミン樹脂溶液（三和ケミカル社製、製品名：ニカラック MX - 706）の代わりにイミノメチロールタイプで、不揮発分が 60% であり、重量平均重合度 5.7 であるメチロールメラミン樹脂溶液（三和ケミカル社製、製品名：ニカラック MS - 001）を用いた。メチロールメラミン樹脂溶液（三和ケミカル社製、製品名：ニカラック MS - 001）は、イミノメチロールタイプで、不揮発分が 60% であり、重量平均重合度 5.7 である。異なるメチロールメラミン樹脂溶液を用いた以外は実施例 1 と同様にして保護膜 4 を形成した。その後、実施例 1 と同様に、溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

【 0074 】

30

実施例 2 で作製した溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表 1 に示すようになった。

【 0075 】

（実施例 3）

実施例 3 では、保護膜 4 の塗料に、メチロールメラミン樹脂溶液（三和ケミカル社製、製品名：ニカラック MX - 706）の代わりにビスフェノール A のテトラメチロール体（旭有機材工業株式会社製、製品名：TM-BIP-A）5.15 g を用いた。それ以外は実施例 1 と同様に保護膜 4 を形成した。その後、実施例 1 と同様に、溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

【 0076 】

40

実施例 3 の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表 1 に示すようになった。

【 0077 】

（実施例 4）

実施例 4 では、実施例 1 の保護膜 4 の塗料に、短油性アルキド樹脂（DIC 社製、製品名：ベッコゾール EZ - 3509 - PR）の代わりに短油性アルキド樹脂（DIC 社製、製品名：ベッコゾール EZ - 3065 P）を用いた。短油性アルキド樹脂（DIC 社製、製品名：ベッコゾール EZ - 3065 P）は、油長（脂肪酸の含有量）が 30% であり、酸価が 13 である。アルキド樹脂以外は実施例 1 と同様にして、保護膜 4 を形成した。その後、実施例 1 と同様に、溶剤性評価用サンプルと光学有効部に反射防止膜 5 を形成したレンズを作製した。

50

## 【 0 0 7 8 】

実施例 4 の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表 1 に示すようになった。

## 【 0 0 7 9 】

( 実施例 5 )

実施例 5 では、実施例 1 の保護膜 4 の塗料に、アルキド樹脂 ( D I C 社製、製品名：ベッコゾール E Z - 3 5 0 9 - P R ) の代わりにアルキド樹脂 ( D I C 社製、製品名：ベッコゾール E Z - 3 8 0 1 - 6 0 ) を用いた。それ以外は実施例 1 と同様にして、保護膜 4 を形成した。その後、実施例 1 と同様に、溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

## 【 0 0 8 0 】

実施例 5 の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表 1 に示すようになった。

10

## 【 0 0 8 1 】

( 実施例 6 )

実施例 6 では、実施例 1 の遮光膜の塗料として以下のものを用いた。

## 【 0 0 8 2 】

まず、遮光膜の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 4 2 . 9 g と分散剤、屈折率 ( n d ) が 2 . 2 以上のチタニア微粒子 1 4 . 3 g をビーズミル ( 寿工業社製、製品名：ウルトラアベックスミル )、5 0 μ m のビーズで分散した。そして、チタニア微粒子の個数平均粒子径が 2 0 n m のスラリー 5 7 . 2 g を得た。次に、ビーズミルにて得られたスラリー 5 7 . 2 g、エポキシ樹脂 A 2 1 g、カップリング剤 1 g、着色剤 1 3 g、プロピレングリコールモノメチルエーテル 4 0 g 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 2 0 m m の磁性ボールを 5 個入れた。屈折率 ( n d ) が 2 . 2 以上の無機微粒子は酸化チタン ( テイカ社製、製品名：M T - 0 5 ) を用いた。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 ( 三菱化学社製、製品名：エピコート 8 2 8 ) 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 ( 信越シリコーン社製、製品名：K B M 4 0 3 ) 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、4 8 時間攪拌し、遮光膜の塗料の主剤を得た。

20

## 【 0 0 8 3 】

なお、染料については、黒色染料、赤色染料、黄色染料、青色染料を混合して用いた。

30

## 【 0 0 8 4 】

黒色染料については、オリエント化学社製 V A L I F A S T B L A C K 1 8 2 1 を用いた。赤色染料については、オリエント化学社製 V A L I F A S T R E D 3 3 2 0 を用いた。黄色染料については、オリエント化学社製 O I L Y E L L O W 1 2 9、V A L I F A S T Y E L L O W 3 1 0 8 を用いた。青色染料については、オリエント化学社製 V A L I F A S T B L U E 1 6 0 5 を用いた。

## 【 0 0 8 5 】

次に、遮光膜の塗料の主剤 1 3 2 . 2 g にアミン系硬化剤 A 1 . 9 g、硬化触媒 A 1 g を添加し、ロールコーターで 3 0 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 にはアデカ社製、製品名：アデカハードナ - E H 6 0 1 9、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膜の塗料とした以外は実施例 1 と同様に溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

40

## 【 0 0 8 6 】

実施例 6 の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表 1 に示すようになった。

## 【 0 0 8 7 】

( 実施例 7 )

実施例 7 では、実施例 1 の遮光膜の表面に設ける保護膜 4 を加熱する温度を 8 0 ではなく 4 0 とした以外は実施例 1 と同様に溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

## 【 0 0 8 8 】

実施例 7 で作製した溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表 1 に示すようにな

50

った。

【0089】

(実施例8)

実施例8では、実施例1の遮光膜の表面に設ける保護膜4を加熱する温度を80ではなく100とした以外は実施例1と同様に溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

【0090】

実施例8で作製した溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表1に示すようになった。

【0091】

(比較例1)

比較例1では、実施例1と同様に遮光膜3を形成した後、遮光膜の表面に保護膜を設けないこと以外は実施例1と同様に、溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

【0092】

比較例1の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表1に示すようになった。

【0093】

(比較例2)

比較例2では、遮光膜の表面に設ける保護膜の塗料として以下のものを用いた。アルキド樹脂(DIC社製、製品名:ベッコゾールEZ-3509-PR)21.45gを1-プロポキシ-2-プロパノール17.55gに室温で溶解させた。次に、ホスホン酸0.305gを1-エトキシ-2-プロパノール0.305gに溶解させた酸触媒溶液を用意した。アルキド樹脂溶液39.00gに酸触媒溶液0.61gを加えて攪拌混合した。

【0094】

得られた溶液を遮光膜の表面に設ける保護膜の塗料とし、塗布後の加熱温度を150とした以外は実施例1と同様に溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

【0095】

比較例2の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表1に示すようになった。

【0096】

(比較例3)

比較例3では、比較例2の遮光膜の表面に設ける保護膜を加熱する温度を150ではなく80とした以外は比較例2と同様に溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

【0097】

比較例3の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表1に示すようになった。

【0098】

(比較例4)

比較例4では、アルキド樹脂21.45gの代わりにメチロールメラミン樹脂溶液(三和ケミカル社製、製品名:ニカラックMX-706)7.29gを用いる以外は比較例2と同様にレンズを作製した。

【0099】

比較例4の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表1に示すようになった。

【0100】

(比較例5)

比較例5では、比較例4の遮光膜の表面に設ける保護膜4を加熱する温度を150ではなく80とした以外は実施例1と同様に溶剤性評価用サンプルとレンズを作製した。

【0101】

比較例5の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表1に示すようになった。

【0102】

(比較例6)

比較例6では、比較例3の遮光膜の表面に設ける保護膜の塗料として、アルキド樹脂21.45gの代わりにトリアジン環を持ちイミノメチロール基を持たないトリアジントリナトリウム塩(三協化成製、製品名:サンチオールN-W)5.00gを用いた。保護膜

10

20

30

40

50

4 にトリアジン樹脂を用いる以外は比較例 3 と同様に溶剤性評価用サンプルとレンズを製作した。

【 0 1 0 3 】

比較例 5 の溶剤性評価用サンプルとレンズの評価結果は、表 1 に示すようになった。

【 0 1 0 4 】

【 表 1 】

	保護膜			評価結果	
	含有材料		焼成温度 [°C]	遮光膜	
	樹脂	架橋剤		保護膜 耐溶剤性	信頼性試験後の外観評価 色味(数値) 白点数(数値)
実施例 1	アルキド樹脂	イミノメチロールメラミン	80	A (0.02)	A (32) A (109)
実施例 2	アルキド樹脂	イミノメチロールメラミン	80	A (0.05)	A (38) A (152)
実施例 3	アルキド樹脂	ビスフェノールAのテトラメチロール体	80	A (0.06)	A (43) A (148)
実施例 4	アルキド樹脂	イミノメチロールメラミン	80	A (0.03)	A (39) A (173)
実施例 5	アルキド樹脂	イミノメチロールメラミン	80	A (0.02)	A (47) A (154)
実施例 6	アルキド樹脂	イミノメチロールメラミン	80	A (0.09)	A (29) A (121)
実施例 7	アルキド樹脂	イミノメチロールメラミン	40	A (0.18)	A (30) A (187)
実施例 8	アルキド樹脂	イミノメチロールメラミン	100	A (0.02)	A (48) A (124)
比較例 1	—	—	—	—	B (78) C (1005)
比較例 2	アルキド樹脂	—	150	A	C (91) A (189)
比較例 3	アルキド樹脂	—	80	B	A (45) B (315)
比較例 4	メチロールメラミン樹脂	—	80	B	A (41) B (227)
比較例 5	メチロールメラミン樹脂	—	150	A (0.12)	C (127) A (176)
比較例 6	トリアジン樹脂	—	80	B	A (47) C (912)

表 1

【 0 1 0 5 】

( 評価 )

実施例 1 から 8 により、遮光膜上に、アルキド樹脂とイミノメチロール基を持つ架橋剤とを含有する保護膜を設けた光学素子は、低温で硬化しても耐溶剤性が高く、かつ高温高

10

20

30

40

50

湿信頼性試験後の遮光膜の色味の変化が少なく、白点の発生も少ないことが解った。

【産業上の利用可能性】

【0106】

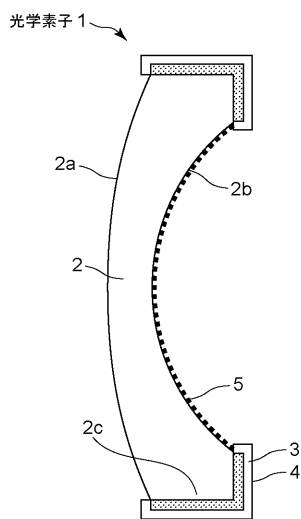
本発明の光学素子は、レンズ等の光学素子、及びこれを具備した光学系、光学装置に利用することができる。

【符号の説明】

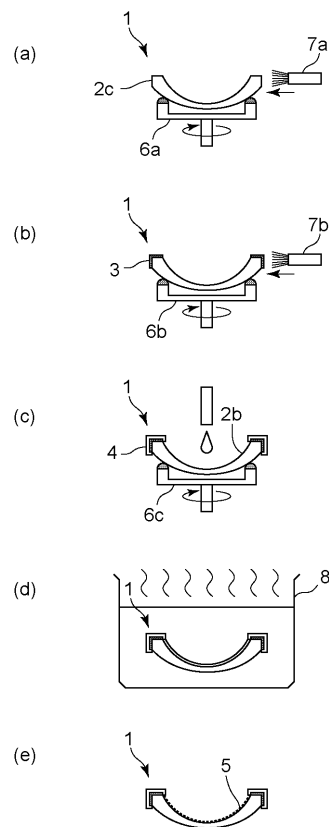
【0107】

- 1 光学素子
- 2 基材
- 2 a、2 b 光学有効部
- 2 c 非光学有効部
- 3 遮光膜
- 4 保護膜
- 5 反射防止膜
- 6, 6 a, 6 b, 6 c 回転台
- 7, 7 a, 7 b 筆
- 8 温水処理槽

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2010-054827(JP,A)  
特開2012-073590(JP,A)  
特開2007-102193(JP,A)  
特開平09-279097(JP,A)  
特開2013-218261(JP,A)  
特開2016-110132(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/111  
G02B 5/00