

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5455387号  
(P5455387)

(45) 発行日 平成26年3月26日(2014.3.26)

(24) 登録日 平成26年1月17日(2014.1.17)

(51) Int.Cl.

G02B 1/11 (2006.01)

F 1

G02B 1/10

A

請求項の数 8 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2009-20813 (P2009-20813)  
 (22) 出願日 平成21年1月30日 (2009.1.30)  
 (65) 公開番号 特開2010-176026 (P2010-176026A)  
 (43) 公開日 平成22年8月12日 (2010.8.12)  
 審査請求日 平成24年1月30日 (2012.1.30)

(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 恵子  
 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キ  
 ャノン株式会社内  
 審査官 吉川 陽吾

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】レンズの外周面に形成される膜及び光学レンズ

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

レンズの外周面に形成される膜であって、  
少なくとも樹脂と、平均粒子径が 70 nm 以下で、銅・鉄・マンガン複合酸化物または  
チタンブラックである黒色の第一の粒子と、平均粒子径が 1 μm 以上 10 μm 以下で、石  
英またはシリカである第二の粒子を含有し、

$n_d = 1.8$  の直角二等辺の三角プリズムの斜面に前記膜を形成し、前記膜と並行に光  
を入射した際の内面反射率が 2 % 以上 22 % 以下であることを特徴とする膜。

## 【請求項 2】

前記黒色の第一の粒子の  $d$  線の屈折率 ( $n_d$ ) が 2.0 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の膜。 10

## 【請求項 3】

前記黒色の第一の粒子の波長 400 nm 以上 700 nm 以下の光に対する (最小吸収値 ÷ 最大吸収値) が 0.7 より大きいことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の膜。

## 【請求項 4】

前記第一の粒子の平均粒径は 10 nm 以上 20 nm 以下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膜。

## 【請求項 5】

レンズと、前記レンズの外周面に膜とを有する光学レンズであって、

前記膜は、少なくとも樹脂と、平均粒子径が 70 nm 以下で、銅・鉄・マンガン複合酸

10

20

化物またはチタンブラックである黒色の第一の粒子と、平均粒子径が 1  $\mu\text{m}$  以上 10  $\mu\text{m}$  以下で、石英またはシリカである第二の粒子を含有し、

前記膜は、 $n_d = 1.8$  の直角二等辺の三角プリズムの斜面に前記膜を形成し、前記膜と並行に光を入射した際の内面反射率が 2 % 以上 22 % 以下であることを特徴とする光学レンズ。

**【請求項 6】**

前記黒色の第一の粒子の  $d$  線の屈折率 ( $n_d$ ) が 2.0 以上であることを特徴とする請求項 5 に記載の光学レンズ。

**【請求項 7】**

前記黒色の第一の粒子の波長 400 nm 以上 700 nm 以下の光に対する（最小吸収値 ÷ 最大吸収値）が 0.7 より大きいことを特徴とする請求項 5 または 6 に記載の光学レンズ。

10

**【請求項 8】**

前記第一の粒子の平均粒径は 10 nm 以上 20 nm 以下であることを特徴とする請求項 5 乃至 7 のいずれか一項に記載の光学レンズ。

**【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反射防止膜および反射防止塗料に関する。

20

**【背景技術】**

**【0002】**

光学素子用の反射防止膜とは、主に光学素子のガラスの光路以外の外周面に形成される反射防止膜である。ガラス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。

**【0003】**

図 1 1 は、従来のレンズを示す概略断面図である。図 1 1 に示すように、光学素子用の反射防止膜 3 1 は、レンズ 3 2 の任意の外周部分に形成される。入射光 3 3 のようにレンズ 3 2 のみに光が当たる場合は、入射光 3 3 は透過光 3 4 として透過する。仮に斜めからの入射光 3 5 の光が入射した場合、反射防止膜 3 1 に光は当たる。

30

**【0004】**

仮に、図 1 1 において、反射防止膜 3 1 が形成されていないとすると、レンズ 3 2 の外周に当たった光 3 5 が内面反射して画像に関係のない内面反射した光 3 6 としてレンズ 3 2 の外に出て行く。そのため、フレアやゴーストなどの原因となり、画像が悪くなる。反射防止膜 3 1 を設けると、斜めからの入射光 3 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 3 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。尚、反射防止膜 3 1 の特性には、内面反射を低減するために反射防止膜 3 1 の屈折率をレンズ 3 2 のガラスの屈折率に近づけ、且つ光を吸収するために黒色である必要がある。

**【0005】**

40

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反射防止膜に対しても高屈折化することが求められている。

**【0006】**

内面反射防止方法としては、特許文献 1 にはコールタールを用いて屈折率を向上させつつ、コールタール自体の色で吸収させる方法が記載されている。コールタールは屈折率が高く且つ茶色がかった黒色であるので内面反射を低減するのに有効である。しかしながら、コールタールは含まれるベンゼン等の物質の環境への影響が懸念されることから、コールタールの代替材料が望まれている。

**【0007】**

50

環境面を重視し、且つ内面反射を防止する方法としては、高屈折な黒色ナノ微粒子を用いて高屈折化する方法が特許文献2に記載されている。特許文献2には屈折率の高い粒子と黒色粒子を用いて高屈折化する方法が記載されている。

【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

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

上述のように内面反射を防止するためには、光学素子用の反射防止膜の屈折率をガラスに近づけ、且つ黒色にする必要がある。

10

しかしながら、特許文献1に記載の光学素子用の反射防止膜は、コールタールの色が茶色がかかった黒であるので、波長毎の内面反射防止効果に差がある。また、コールタールの使用は、環境面への影響を鑑みて減らす方向にある。

【0009】

次に、特許文献2に記載の高屈折黒色ナノ微粒子を用いた光学素子用の反射防止膜は、屈折率を向上できるので内面反射防止効果は高い。しかしながら、これらの光学素子用の反射防止膜は、内面反射特性は良いものの、図11の反射防止膜に直接当たる入射光37が入射した場合、反射防止膜31で表面反射して、表面反射した光38が画像に悪影響を与える場合があった。表面反射を防止するためには、粒子を添加して表面を荒らす方法がある。しかしながら、高屈折黒色ナノ微粒子に表面反射防止用の粒子を添加した場合、膜の屈折率が下がり、内面反射が悪化する問題があった。

20

【0010】

本発明は、この様な背景技術に鑑みてなされたものであり、表面反射および内面反射を防止し、可視光領域の光の吸収が良く、且つ環境面への影響を改善した光学素子用の反射防止膜および反射防止塗料を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0011】

上記の課題を解決する膜は、レンズの光路以外の外周面に形成される膜であって、少なくとも樹脂と、平均粒子径が70nm以下で、銅・鉄・マンガン複合酸化物またはチタンブラックである黒色の第一の粒子と、平均粒子径が1μm以上10μm以下で、石英またはシリカである第二の粒子を含有し、 $n_d = 1.8$ の直角二等辺の三角プリズムの斜面に前記膜を形成し、前記膜と並行に光を入射した際の内面反射率が2%以上22%以下であることを特徴とする。

30

【0012】

上記の課題を解決する光学レンズは、レンズと、前記レンズの外周面に膜とを有する光学レンズであって、前記膜は、少なくとも樹脂と、平均粒子径が70nm以下で、銅・鉄・マンガン複合酸化物またはチタンブラックである黒色の第一の粒子と、平均粒子径が1μm以上10μm以下で、石英またはシリカである第二の粒子を含有し、前記膜は、 $n_d = 1.8$ の直角二等辺の三角プリズムの斜面に前記膜を形成し、前記膜と並行に光を入射した際の内面反射率が2%以上22%以下であることを特徴とする。

40

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、表面反射および内面反射を防止し、可視光領域の光の吸収が良く、且つ環境面への影響を改善した光学素子用の反射防止膜および反射防止塗料を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0014】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に係る光学素子用の反射防止膜は、少なくとも黒色の第一の粒子と、第二の粒子を含み、且つ前記黒色の第一の粒子と前記第二の粒子の平均粒子径の大きさが黒色の第一

50

の粒子の平均粒子径 < 第二の粒子の平均粒子径であることを特徴とする。

**【0015】**

本発明に係る光学素子用の反射防止塗料は、少なくとも黒色の第一の粒子と、第二の粒子を含む光学素子用の反射防止塗料であって、前記黒色の第一の粒子が少なくとも  $d$  線の屈折率 ( $n_d$ ) が 2.0 以上で、前記黒色の第一の粒子の波長 400 nm 以上 700 nm 以下の光に対する最大吸収値と最小吸収値の比 (最大吸収値 ÷ 最小吸収値) が 0.7 より大きく、且つ前記黒色の第一の粒子と前記第二の粒子の平均粒子径の大きさが黒色の第一の粒子の平均粒子径 < 第二の粒子の平均粒子径であることを特徴とする。

**【0016】**

前記黒色の第一の粒子と前記第二の粒子のゼータ電位が逆電位であることが好ましい。 10

次に、図面に基づいて本発明の光学素子用の反射防止膜について説明する。図 1 は、本発明の光学素子用の反射防止膜をレンズに形成した一例を示す概略図である。図中、1 は反射防止膜、2 はレンズ、3 は入射光、4 は透過光、5 は斜めからの入射光、6 は内面反射した光、7 は反射防止膜に直接当たる入射光、8 は表面反射した光を示す。

**【0017】**

本発明の光学素子用の反射防止膜とは、主に光学素子のガラスの光路以外の外周面に形成される反射防止膜である。光学素子は、例えばレンズ、プリズム、その他の光学用ガラス等が挙げられる。

**【0018】**

図 1において、光学素子用の反射防止膜 1 は、レンズ 2 の外周部分に形成される。入射光 3 のようにレンズ 2 のみに光が当たる場合は、入射光 3 は透過光 4 として透過する。斜めからの入射光 5 が入射した場合、光は反射防止膜 1 に当たり、内面反射した光 6 は内面反射した光 6 となり、内面反射する。また、反射防止膜に直接当たる光 7 が入射した場合、光は反射防止膜 1 に当たり、表面反射した光 8 は表面反射した光 8 となる。 20

**【0019】**

本発明の光学素子用の反射防止膜は、平均粒子径の大きさが異なる黒色の第一の粒子と、第二の粒子を含むことにより内面反射低減機能を有し、および平均粒子径の大きい第二の粒子を含むことにより表面反射低減機能を有する。

**【0020】**

まず、内面反射低減機能の構成について、次に表面反射低減機能の構成について述べ、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。 30

(内面反射を低減するための構成)

内面反射の低減には、黒色の第一の粒子と前記第二の粒子の平均粒子径の大きさが、黒色の第一の粒子の平均粒子径 < 第二の粒子の平均粒子径である構成が望ましい。

**【0021】**

以下に黒色の第一の粒子と前記第二の粒子の平均粒子径の大きさの関係を、図 2 および図 3 を用いて説明する。なお、黒色の第一の粒子と第二の粒子の平均粒子径の大きさを、説明しやすくするために粒子の粒子径の大きさで示して説明する。

**【0022】**

図 2 は、黒色の第一の粒子が第二の粒子より小さな系での粒子の配置状態を示す概略図である。図 3 は、黒色の第一の粒子が第二の粒子より大きな系での粒子の配置状態を示す概略図である。 40

**【0023】**

黒色の第一の粒子と第二の粒子径の関係は、黒色の第一の粒子 < 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持っている。そのため、粒子径が黒色の第一の粒子 < 第二の粒子の場合は、図 2 のように黒色の第一の粒子 9 が第二の粒子 10 の外側に配置される。一方、粒子径が第二の粒子 < 黒色の第一の粒子となると、図 3 のように黒色の第一の粒子 9 の周りに第二の粒子 10 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、黒色の第一の粒子 9 が外側に配置された図 2 の方が屈折率を向上させるため 50

に効率的である。

**【0024】**

さらに詳しく、黒色の第一の粒子と第二の粒子径の関係について図4、図5および図6を用いて説明する。物体は、溶液中においてそのごく表面が溶液に対して相対的にプラスやマイナスの電位を帯びており、その値をゼータ電位で検出することが出来る。実際には、溶液中の物体の表面には物体が持つ電荷に対して電気2重層が形成されており、更に電位の値は溶液の電位によるが、本発明では簡易的にゼータ電位で検出される値を表面電位とする。溶液中においてマイナスの表面電荷を帯びた物体A11と、プラスの表面電荷を帯びた物体B12が存在する場合、表面電位がプラスとマイナスで引き合うので図4のように2つの物体は引き合う。一方、図5のように、マイナスの表面電荷を帯びた物体A11同士については、マイナス同士は反発するので物体は離れる。また、図6のように、プラスの表面電荷を帯びた物体B12同士についても、同様にプラス同士は反発するので物体は離れる。  
10

**【0025】**

つまり、黒色の第一の粒子と第二の粒子の表面電荷の関係は、図4に示すように逆電位であることが第二の粒子の周りに黒色の第一の粒子を吸着させるためには有利である。また、黒色の第一の粒子と第二の粒子の表面電荷はどちらがマイナスでどちらがプラスかは問われない。

**【0026】**

次に、黒色の第一の粒子および第二の粒子がガラス上に塗布された場合の表面電位の関係について説明する。前述のように黒色の第一の粒子9が、第二の粒子より小さい方が屈折率の向上のために良いので、粒子径が黒色の第一の粒子9 < 第二の粒子10の場合について説明する。溶液中において表面電位は、黒色の第一の粒子、第二の粒子以外にもガラスのごく表面にも発生している。黒色の第一の粒子、第二の粒子、およびガラスに発生する表面電位を利用することで、更に粒子およびガラスの吸着状態についても制御することが可能である。具体的に、黒色の第一の粒子、第二の粒子、およびガラスについて望ましい表面電位は、図7および図8に示す2通りがある。  
20

**【0027】**

まず、図7について説明する。図7ではプラスの表面電位を持つ黒色の第一の粒子13およびマイナスの表面電位を持つ第二の粒子14が光学素子用の反射防止塗料15中に存在し、前記反射防止塗料15がマイナスの表面電位を持つガラス16上に塗布されている。このとき、プラスの表面電位を持つ黒色の第一の粒子13は、マイナスの表面電位を持つ第二の粒子14の周りに吸着されたり、マイナスの表面電位を持つガラス16に吸着されたりする。このような形態を取ると、黒色の第一の粒子はガラス界面に近づきやすい。よって、効率的に塗料の界面における屈折率が向上し、内面反射は低減される。  
30

**【0028】**

図8は、マイナスの表面電位を持つ黒色の第一の粒子17およびプラスの表面電位を持つ第二の粒子18が光学素子用の反射防止塗料15中に存在し、光学素子用の反射防止塗料15がプラスの表面電位を持つガラス19上に塗布されている。このとき、マイナスの表面電位を持つ黒色の第一の粒子17は、プラスの表面電位を持つ第二の粒子18の周りに吸着されたり、マイナスの表面電位を持つガラス19に吸着されたりする。このような形態を取ると、黒色の第二の粒子はガラス界面に近づきやすい。よって、図7の系と同様に効率的に塗料の界面における屈折率が向上し、内面反射は低減される。  
40

**【0029】**

(表面反射を低減するための構成)

本発明においては、平均粒子径の大きい第二の粒子を含むことにより表面反射低減機能を有する。図9は、平均粒子径の大きい第二の粒子を反射防止膜に分散させた表面反射低減機能を説明する説明図である。

**【0030】**

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  
50

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。適切な高さを持つ凹凸を形成するために、本発明では、図9に示すように、第二の粒子10を反射防止膜1に分散させるのが好ましい。

#### 【0031】

本発明の光学素子用の反射防止膜の厚さは、 $1\text{ }\mu\text{m}$ から $100\text{ }\mu\text{m}$ が好ましい。反射防止膜の厚さが $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下になると入射光が反射防止膜を透過して乱反射し、フレアやゴーストの原因となる。反射防止膜の厚さが $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上になると膜の硬化収縮率が大きくなり、レンズやプリズムを歪ませる原因となる。

#### 【0032】

##### (反射防止塗料の成分)

10

本発明に係る光学素子用の反射防止塗料は、少なくとも黒色の第一の粒子と、第二の粒子を含有する。

#### 【0033】

黒色の第一の粒子としては、屈折率の高い材料が好ましい。ここで本発明におけるd線の屈折率( $n_d$ )とは波長 $466.814\text{ nm}$ の光であるd線における屈折率である。屈折率が低いと基材との相対的な屈折率差が大きくなるため、全反射が大きくなる。また、黒色の第一の粒子は可視光全域における吸収があることが好ましい。可視光領域の任意の波長における吸収の差が大きい場合、外観が悪化する。

#### 【0034】

黒色の第一の粒子のd線の屈折率( $n_d$ )が $2.0$ 以上であることが好ましい。前記黒色の第一の粒子の波長 $400\text{ nm}$ 以上 $700\text{ nm}$ 以下の光に対する最大吸収値と最小吸収値の比(最大吸収値÷最小吸収値)が $0.7$ より大きいことが好ましい。

20

#### 【0035】

これらの特性を満たす黒色の第一の粒子の例として、銅・鉄・マンガン複合酸化物またはチタンブラックが好ましい。

また、黒色の第一の粒子の平均粒子径は $70\text{ nm}$ 以下、好ましくは $10\text{ nm}$ 以上 $20\text{ nm}$ 以下であることが望ましい。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 $10\text{ nm}$ 程度である。また、平均粒子径が $70\text{ nm}$ より大きくなる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。

#### 【0036】

30

また、第二の粒子の材質は、黒色の第一の粒子の周りに吸着できる材料であれば制限されないが、例えば石英、シリカが好ましい。また、第二の粒子の平均粒子径は $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは好ましくは $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $7\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。平均粒子径が $1\text{ }\mu\text{m}$ 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 $10\text{ }\mu\text{m}$ をこえると表面反射は少なくなるが、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。

#### 【0037】

反射防止塗料に含有される黒色の第一の粒子スラリーの含有量が溶媒を含む塗料全体の中の、 $5\text{ 重量\%}$ 以上 $90\text{ 重量\%}$ 以下、好ましくは $15\text{ 重量\%}$ 以上 $80\text{ 重量\%}$ 以下であることが望ましい。ここで、黒色の第一のスラリーの濃度は $15\text{ 重量\%}$ である。黒色の第一の粒子の含有量が $5\text{ 重量\%}$ 未満になると、光の吸収が少なくなるので遮光性が低く、フレアやゴーストの原因となる。また、 $90\text{ 重量\%}$ より大きくなるとレンズとの密着性が落ちる。

40

#### 【0038】

反射防止塗料に含有される第二の粒子の合計の含有量が溶媒を含む塗料全体の、 $1\text{ 重量\%}$ 以上 $40\text{ 重量\%}$ 以下、好ましくは $5\text{ 重量\%}$ 以上 $20\text{ 重量\%}$ 以下であることが望ましい。第二の粒子の含有量が $1\text{ 重量\%}$ 未満になると表面反射が悪化する。また、第二の粒子の含有量が $40\text{ 重量\%}$ より大きくなるとガラスとの密着力が悪化する。

#### 【0039】

次に、反射防止塗料には樹脂を含有する。樹脂は、基材、例えばガラスとの密着性が良

50

いものが好ましい。また、反射防止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、塩化ビニリデン挙げられるがこれらに限定されない。

#### 【0040】

反射防止塗料に含有される樹脂の含有量は、10重量%以上90重量%以下であることが好ましい。

次に、反射防止塗料には、ガラスとの密着性を向上させるためのカップリング剤を含有してもよい。カップリング剤は、例えばエポキシ系シランカップリング剤が挙げられるがこれらに限定されない。

10

#### 【0041】

反射防止塗料に含有されるカップリング剤の含有量は、10重量%以下であることが好ましい。

次に、反射防止塗料には溶媒を含有する。溶媒は黒色の第一の粒子および第二の粒子の表面電位を逆電位にするために、出来るだけ非極性であることが望ましい。極性の小さな溶媒としては例えばトルエン、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）、アセトン、シンナー、エタノールなどが挙げられるがそれらに限定されなくても良い。

#### 【0042】

反射防止塗料に含有される溶媒の含有量は、10重量%以上90重量%以下であることが好ましい。

20

さらに、本発明の反射防止塗料には、必要に応じて、その他の成分として防腐剤などを塗料に含ませてもよい。それらの含有量は、10重量%以下であることが好ましい。

#### 【0043】

##### （光学素子用の反射防止塗料の製造方法）

光学素子用の反射防止膜は、光学素子用の反射防止塗料を硬化して得られる。

光学素子用の反射防止塗料は、少なくとも黒色の第一の粒子を溶媒に分散したスラリー、第二の粒子、樹脂等を混合して作製する。また、任意のその他の成分を含んでも構わない。

#### 【0044】

30

黒色の第一の粒子を溶媒に分散した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。

#### 【0045】

##### （反射防止膜の成分）

本発明に係る光学素子用の反射防止膜は、上記の反射防止塗料を硬化して乾燥して得られる。したがって、反射防止膜は、反射防止塗料の成分の中から、溶媒を除いた成分からなる。それらの成分の配合割合は、反射防止塗料の成分の配合割合と同様である。

#### 【実施例】

40

#### 【0046】

以下に、本発明における好適な実施例をさらに説明する。

実施例1から9

実施例1から9における光学素子用の反射防止塗料の調製、光学素子用の反射防止膜の作製、光学特性の評価は下記の方法で行った。

#### 【0047】

##### <光学素子用の反射防止塗料の調製>

表1に、光学素子用の反射防止塗料A、B、C、D、E、F、G、Hを構成する黒色の第一の粒子のスラリー及び第二の粒子、樹脂、カップリング剤並びにそれらの混合比を示す。

50

尚、光学素子用の反射防止塗料Aは実施例1に、光学素子用の反射防止塗料Bは実施例2に、光学素子用の反射防止塗料Cは実施例3に、光学素子用の反射防止塗料Dは実施例4に、光学素子用の反射防止塗料Eは実施例5に、光学素子用の反射防止塗料Fは実施例6に、光学素子用の反射防止塗料Gは実施例7に、光学素子用の反射防止塗料Hは実施例8に使用した。それぞれの光学素子用の反射防止塗料の調製方法は下記の通りである。

#### 【0048】

##### 黒色の第一の粒子スラリーの調製

黒色の第一の粒子15gとメチルイソブチルケトン(MIBK)85gおよび分散剤(DISPERBYK-106:ビック・ケミー社)3gを秤量し、遊星回転装置(AR250;シンキー社)に装着し、90分間攪拌を行い、15wt%の黒色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2000rpm、公転66rpmである。光学素子用の反射防止塗料B、Cの黒色の第一の粒子については上記の調製方法で黒色の第一の粒子スラリーを作製した。10

#### 【0049】

光学素子用の反射防止塗料A、D、E、F、G、Hの黒色の第一の粒子についてはスラリー状態で購入した。

##### 光学素子用の反射防止塗料の調製

まず、黒色の第一の粒子スラリー90g及び第二の粒子15g、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。黒色の第一の粒子スラリーは、上述の通りに作製または購入した。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社)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(KBM402;信越シリコーン社)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ラーにセットし、66rpmで48時間攪拌し、光学素子用の反射防止塗料を得た。20

#### 【0050】

##### 平均粒子径の測定

平均粒子径は、動的光散乱装置(Zeta sizer Nano MPT-2;シスメックス社)を用いて測定した。セルの中にMIBKで希釈した黒色の第一の粒子スラリーを入れ、5mV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。30

#### 【0051】

##### <光学素子用の反射防止膜の作製>

光学素子用の反射防止塗料118gに硬化剤10gを添加し、ロールコーラーで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-EH551CH;アデカ)を用いた。ロールコーラーの攪拌条件は66rpmとした。

#### 【0052】

得られた光学素子用の反射防止塗料/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。光学素子用の反射防止塗料を乾燥させた後に、80°の恒温炉で90分間硬化させ光学素子用の反射防止膜を得た。反射防止膜の厚みは10μmである。40

#### 【0053】

##### <光学特性の評価>

##### 内面反射率の測定方法

内面反射は図10に示すように、分光光度計21内に三角プリズム22を設置し、三角プリズム22に対して光を通すことで測定した。まず、分光光度計21より出た光は三角プリズム22を通して検出器23で検出される。三角プリズムの底面に何も膜を形成しないときは、底面での吸収がゼロである。従って、三角プリズム22の底面に何も膜を形成しない系を100%の反射率として、光学素子用の反射防止膜AからDを形成した時の、内面反射を測定した。50

## 【0054】

光学素子用の反射防止膜の三角プリズム底面への形成方法は上述の通りである。三角プリズムは、屈折率の高いL a S F - 0 3（オハラ）n d = 1.8を用いた。また、三角プリズムの大きさは直角を挟む辺の長さをそれぞれ20mmで、厚みは10mmである。また三角プリズムの全ての面は鏡面に研磨した。また、光学素子用の反射防止膜の膜厚は透過の起こらない10μm以上に調整した。また、内面反射率の算出は波長400nmから700nmの光に対する内面反射率を1nm間隔で測定し、その結果の平均値とした。

## 【0055】

## 表面反射率の測定方法

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。 10

## 【0056】

表面反射測定用のサンプルは、平板ガラスに光学素子用の反射防止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、白板ガラスを用いた。平板ガラスの上面に光学素子用の反射防止膜を形成した。このときの光学素子用の反射防止膜の膜厚は10μmに調整し、波長400nmから700nmの光に対する表面反射率の平均値を算出した。

## 【0057】

## 表面粗さ測定方法

表面粗さ計で表面粗さRaを測定した。 20

表面反射測定用のサンプルは、平板ガラスに光学素子用の反射防止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、白板ガラスを用いた。平板ガラスの上面に光学素子用の反射防止膜を形成した。このときの光学素子用の反射防止膜の膜厚は10μmに調整した。表面粗さ計の測定条件は、1mm/秒で10mmの長さを測定した。

## 【0058】

## 黒色度の測定方法

黒色度は、分光光度計を用いて透過率を測定し、波長400nmから700nmの光に対する最大吸収率と最小吸収率の比から式(1)のように算出した。黒色である場合、可視光領域である波長400nmから波長700nmにおける光を一様に吸収する。逆に波長400nmから波長700nmの間に吸収しない波長があると黒色でなくなる。そこで、本発明の黒色度とは波長400nmから波長700nmの光に対する最大吸収率を最小吸収率の比から式(1)のように算出した。ここで黒色度は1に近い方が高い。 30

## 【0059】

$$\text{黒色度} = \text{最小吸収率} \div \text{最大吸収率} \quad \cdots \text{式(1)}$$

黒色度測定用のサンプルは、平板ガラスに光学素子用の反射防止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、白板ガラスを用いた。平板ガラスの上面に光学素子用の反射防止膜を形成した。次に作製したサンプルは分光光度計を用いて波長400nmから波長700nmの吸収を測定した。このときの光学素子用の反射防止膜の膜厚は3μmに調整した。 40

## 【0060】

## ゼータ電位の測定方法

ゼータ電位は、動的光散乱装置（Zeta sizer Nano MPT-2；シスメックス）を用いて測定した。測定は、黒色の第一の粒子スラリーと第二の粒子をそれぞれMIBKで希釈して測定し、5mVの電圧で20回測定時の平均値を取った。

## 【0061】

## 鏡筒組込時の性能

望遠レンズに光学素子用の反射防止膜を全て形成し、鏡筒への組込を行った。本発明の光学素子用の反射防止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。 50

## 【0062】

## 評価結果

上記の測定方法により光学素子用の反射防止膜 A、B、C、D、E、F、G、H およびそれらの塗料の内面反射率、表面反射率、黒色度、ゼータ電位を測定した。その測定結果を表 2 に示す。なお、表 2 の実施例 1、2、3、4、5、6、7、8 は、表 1 の各々反射防止塗料 A、B、C、D、E、F、G、H を用いて作製した反射防止膜の測定結果を示す。

## 【0063】

表 1 に示すように、実施例 1 では黒色の第一の粒子として屈折率が  $n_d = 3.0$  の銅鉄マンガン複合酸化物 (ZRAP15WT% - GO; シーアイ化成社) 用いた光学素子用内面反射防止塗料 A を使用した。その結果、実施例 1 の光学素子用の反射防止膜は、光学素子用の反射防止膜の光学特性は内面反射 3%、表面反射 0.7%、黒色度 0.9 と全て良好な値を示した。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストは見られなかった。10

## 【0064】

実施例 2 では、黒色の第一の粒子に屈折率が  $n_d = 2$  のチタンブラックを用いた光学素子用内面反射防止塗料 B を使用した。その結果、実施例 2 の光学素子用の反射防止膜は、光学素子用の反射防止膜の光学特性は内面反射 11%、表面反射 0.6%、黒色度 0.7 と全て良好な値を示した。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストは見られなかった。20

## 【0065】

実施例 3 では、黒色の第一の粒子に平均粒子径が 70 nm の銅鉄マンガン複合酸化 (ダイピロキサイド TM ブラック #3550; 大日精化工業社) を用いた光学素子用内面反射防止塗料 C を使用した。その結果、実施例 3 の光学素子用の反射防止膜は、光学素子用の反射防止膜の光学特性は内面反射 9%、表面反射 0.7%、黒色度 0.9 と全て良好な値を示した。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストは見られなかった。

## 【0066】

実施例 4 では、第二の粒子に平均粒子径が 10 μm の石英 (クリスタライト AA; 龍森社) を用いた光学素子用内面反射防止塗料 D を使用した。その結果、実施例 4 の光学素子用の反射防止膜は、光学素子用の反射防止膜の光学特性は内面反射 2%、表面反射 0.1%、黒色度 0.9 と全て良好な値を示した。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストは見られなかった。30

## 【0067】

実施例 5 では、黒色の第一の粒子に平均粒子径が 100 nm の粒子を 95 部添加した光学素子用の反射防止塗料 E を使用した。その結果、実施例 5 の光学素子用の反射防止膜は、光学素子用の反射防止膜の光学特性は内面反射 16%、表面反射 0.7%、黒色度 0.9 と比較的良好な値を示した。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストは見られなかった。

## 【0068】

実施例 6 では、第二の粒子の平均粒子径を 12 μm に調整した光学素子用の反射防止塗料 F を使用した。実施例 6 の光学素子用の反射防止膜は、光学素子用の反射防止膜の光学特性は内面反射 2%、表面反射 0.1%、黒色度 0.9 と比較的良好な値を示した。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストの悪化は見られなかった。40

## 【0069】

実施例 7 では、第二の粒子の平均粒子径が 10 nm のシリカ 1 部と平均粒子が 1 μm の石英 14 部を用いた光学素子用の反射防止塗料 G を使用した。その結果、実施例 7 の光学素子用の反射防止膜は、光学素子用の反射防止膜の光学特性は内面反射 22%、表面反射 0.1%、黒色度 0.9 と比較的良好な値を示した。また、レンズへの組込による画像評50

価を行ったところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【0070】

実施例8では、樹脂としてフッ素系樹脂を用いた光学素子用の反射防止塗料Hを使用した。その結果、実施例8の光学素子用の反射防止膜は、光学素子用の反射防止膜の光学特性は内面反射19%、表面反射0.7%、黒色度0.9と比較的良好な値を示した。また、レンズへの組込による画像評価を行ったところ、フレアやゴーストは見られなかった。

【0071】

【表1】

		光学素子用の内 面反射防止塗料 A	光学素子用の内 面反射防止塗料 B	光学素子用の内 面反射防止塗料 C	光学素子用の内 面反射防止塗料 D	光学素子用の内 面反射防止塗料E	光学素子用の内 面反射防止塗料F	光学素子用の内 面反射防止塗料G	光学素子用の内 面反射防止塗料H
	材料	銅鉄マンガン 複合酸化物	チタンブラック	銅鉄マンガン 複合酸化物	銅鉄マンガン 複合酸化物	銅鉄マンガン 複合酸化物	銅鉄マンガン 複合酸化物	銅鉄マンガン 複合酸化物	銅鉄マンガン 複合酸化物
溶媒	MIBK	MIBK	MIBK	MIBK	MIBK	MIBK	MIBK	MIBK	MIBK
粒子径 (固形分)	20nm	20nm	70nm	20nm	100nm	20nm	20nm	20nm	20nm
型番 メーカー	ZRAP15WT%-G0 シーアイ化成	2	3	3	3	3	3	3	3
添加量(g) 粒子径 型番 添加量(g)	90 ZRAP15WT%-G0 TilackD	90 石英 #3550	90 石英 #3550	90 石英 #3550	95 石英 #9550	90 石英 #9550	ZRAP15WT%-G0 ZRAP15WT%-G0	ZRAP15WT%-G0 ZRAP15WT%-G0	ZRAP15WT%-G0 ZRAP15WT%-G0
材料 粒子径 添加量(g) 第二の 粒子 添加量(g)	石英 1μm 龍森 クリスタライト5X	石英 1μm 龍森 クリスタライト5X	石英 1μm 龍森 クリスタライト5X	石英 1μm 龍森 クリスタライト5X	石英 1μm 龍森 クリスタライト5X	石英 1μm 龍森 クリスタライト5X	95 日本アエロジル/ 龍森 クリスタライト5X	95 日本アエロジル/ 龍森 クリスタライト5X	95 日本アエロジル/ 龍森 クリスタライト5X
樹脂 添加量(g) カップリ ング剤 添加量(g)	エポキシ 15 エポキシ 10 エポキシ系シラ ンカップリング剤 3	エポキシ 15 エポキシ 10 エポキシ系シラ ンカップリング剤 3	エポキシ 10 エポキシ系シラ ンカップリング剤 3	エポキシ 5 エポキシ系シラ ンカップリング剤 3	15 エポキシ 5 エポキシ系シラ ンカップリング剤 3	15 エポキシ 10 エポキシ系シラ ンカップリング剤 3	1/14 5 エポキシ系シラン カップリング剤 3	1/14 5 エポキシ系シラン カップリング剤 3	1/14 5 エポキシ系シラン カップリング剤 3

【表2】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
光学特性の評価		内面反射率	3%	11%	9%	2%	16%	2%	22%
表面反射	表面粗さ	3 $\mu$ m	3 $\mu$ m	3 $\mu$ m	7 $\mu$ m	3 $\mu$ m	10 $\mu$ m	10 $\mu$ m	3 $\mu$ m
	表面反射率	0.7%	0.6%	0.7%	0.1%	0.7%	0.1%	0.1%	0.7%
黒色度	0.9	0.7	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
ゼータ電位	黒色粒子	+37mV	+9mV	+27mV	+37mV	+5mV	+37mV	+37mV	+37mV
	第二の粒子	-5mV	-5mV	-5mV	-5mV	-5mV	-3mV	-39mV	-5mV

【0073】

10

20

30

40

50

### 比較例 1 から 3

比較例における光学素子用の反射防止塗料の調製、光学素子用の反射防止膜の作製、光学特性の評価は実施例 1 から 8 と同様に行った。実施例 1 から 8 と異なる点については以下に記載する。

#### 【 0 0 7 4 】

表 3 に、光学素子用の反射防止塗料 I、J、K における、黒色の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。

#### 【 0 0 7 5 】

表 4 の比較例 1、2、3 に、表 3 の各々の光学素子用の反射防止塗料 I、J、K を用いて作製した反射防止膜の光学特性を評価した結果を示す。 10

#### 【 0 0 7 6 】

比較例 1 では、黒色の第一の粒子スラリーの代わりにコールタールを用いた光学素子用の反射防止塗料 I を使用した。コールタールは茶色味のある材料であり、400 nm から 600 nm 付近での吸収は十分であるが 700 nm 付近の吸収が少ない。その結果比較例 1 の光学素子用の反射防止膜は、黒色度が低いため、低波長側での内面反射は良いものの長波長側での内面反射率が 29% と比較的悪かった。尚、コールタールは粒子ではないのでゼータ電位の測定は行っていない。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。

#### 【 0 0 7 7 】

比較例 2 では、黒色の第一の粒子スラリーの代わりにコールタールおよび黒色染料を用いた光学素子用の反射防止塗料 J を使用した。その結果比較例 2 の光学素子用の反射防止膜は、黒色度が低いため、低波長側での内面反射は良いものの長波長側での内面反射が悪く、平均値は 28% と比較的悪かった。尚、コールタールおよび染料は粒子ではないのでゼータ電位の測定は行っていない。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。 20

#### 【 0 0 7 8 】

比較例 3 では、第二の粒子の平均粒子径を 10 nm に調整したシリカを用いた光学素子用の反射防止塗料 K を使用した。第二の粒子が小さすぎる場合、ゼータ電位の関係が悪化し、黒色の第一の粒子の回りにシリカが吸着する。このため屈折率が上がらない。その結果比較例 3 の光学素子用の反射防止膜は、内面反射率が 30% 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、若干フレアやゴーストが悪化した。 30

#### 【 0 0 7 9 】

【表3】

		光学素子用の内面反射防止塗料I	光学素子用の内面反射防止塗料J	光学素子用の内面反射防止塗料K
光学素子用内面反射防止塗料	コールタールおよび黒色粒子スラリー	材料 コールタール	コールタール	銅鉄マンガン複合酸化物
		溶媒 MIBK	MIBK	MIBK
		粒子径 —	20nm	20nm
		屈折率 (固形分) 1.8	1.8	3
		メーカー —	—	シーアイ化成
		型番 タークロン180	タークロン180	ZRAP15WT%-G0
		添加量(g) 90	90	90
光学素子用内面反射防止塗料	第二の粒子	材料 石英	石英	シリカ
		粒子径 1 μm	1 μm	10nm
		メーカー 龍森	龍森	日本アエロジル
		型番 クリスタライト5X	クリスタライト5X	アエロジル200
		添加量(g) 15	15	15
樹脂	樹脂	材料 エポキシ	フッ素系アクリル	エポキシ
		添加量(g) 10	10	5
染料	染料	材料 —	黒色染料EXBP	—
		メーカー —	オリエント化学	—
		添加量(g) —	5	—
カップリング剤	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

10

20

30

40

【0080】

【表4】

		比較例1	比較例2	比較例3
光学特性の評価	内面反射率	29%	28%	30%
	表面反射 表面粗さ	3 μm	3 μm	0.1 μm
	表面反射率	0.5%	0.5%	6.0%
	黒色度	0.3	0.6	0.9
	ゼータ電位 黒色粒子	—	—	+37mV
	第二の粒子	-5mV	-5mV	-42mV

## 【産業上の利用可能性】

## 【0081】

本発明の光学素子用の反射防止膜は、表面反射および内面反射を防止し、可視光領域の光の吸収が良く、且つ環境面への影響を改善したので、レンズ、プリズム、その他の光学用ガラスの反射防止膜として利用することができる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0082】

【図1】本発明の光学素子用の反射防止膜をレンズに形成した一例を示す概略図である。

【図2】黒色の第一の粒子が第二の粒子より小さな系での粒子の配置状態を示す概略図である。

【図3】黒色の第一の粒子が第二の粒子より大きな系での粒子の配置状態を示す概略図である。

【図4】マイナスの表面電荷を帯びた物体Aとプラスの表面電荷を帯びた物体Bの電荷の関係を示す概略図である。

【図5】マイナスの表面電荷を帯びた物体A同士の電荷の関係を示す概略図である。

【図6】プラスの表面電荷を帯びた物体B同士の電荷の関係を示す概略図である。

【図7】プラスの表面電位を持つ黒色の第一の粒子とマイナスの表面電位を持つ第二の粒子とマイナスの表面電位を持つガラスの電荷の関係を示す概略図である。

【図8】マイナスの表面電位を持つ黒色の第一の粒子とプラスの表面電位を持つ第二の粒子とプラスの表面電位を持つガラスの電荷の関係を示す概略図である。

【図9】図9は、平均粒子径の大きい第二の粒子を反射防止膜に分散させた表面反射低減機能を説明する説明図である。

【図10】内面反射の測定方法を示す説明図である。

【図11】従来のレンズを示す概略断面図である。

## 【符号の説明】

## 【0083】

- 1 反射防止膜
- 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 反射防止膜に直接当たる入射光

10

20

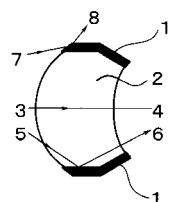
30

40

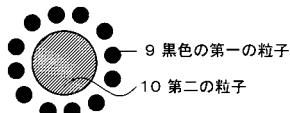
50

- 8 表面反射した光  
 9 黒色の第一の粒子  
 10 第二の粒子  
 11 マイナスの表面電荷を帯びた物体 A  
 12 プラスの表面電荷を帯びた物体 B  
 13 プラスの表面電位を持つ黒色の第一の粒子  
 14 マイナスの表面電位を持つ第二の粒子  
 15 光学素子用の反射防止塗料  
 16 マイナスの表面電位を持つガラス  
 17 マイナスの表面電位を持つ黒色の第一の粒子 10  
 18 プラスの表面電位を持つ第二の粒子  
 19 プラスの表面電位を持つガラス  
 20 ガラス  
 21 分光光度計  
 22 三角プリズム  
 23 検出機  
 31 反射防止膜  
 32 レンズ  
 33 入射光  
 34 透過光 20  
 35 斜めからの入射光  
 36 内面反射した光  
 37 反射防止膜に直接当たる入射光  
 38 表面反射した光

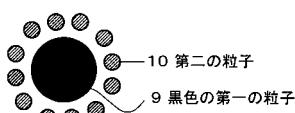
【図 1】



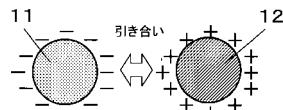
【図 2】



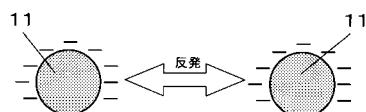
【図 3】



【図 4】



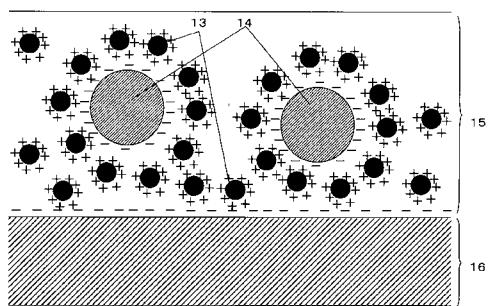
【図 5】



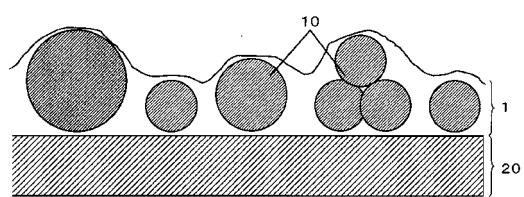
【図 6】



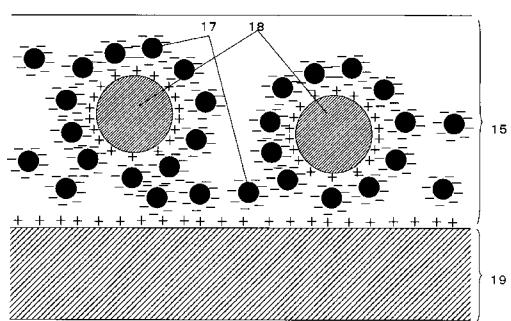
【図7】



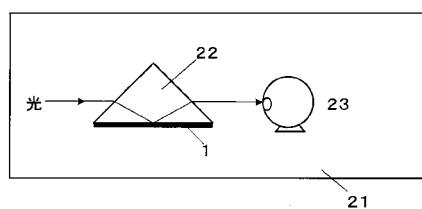
【図9】



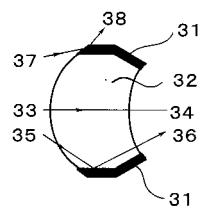
【図8】



【図10】



【図11】



---

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2005-070318(JP,A)  
特開2006-337489(JP,A)  
特開2007-293313(JP,A)  
国際公開第2008/020578(WO,A1)  
特開2008-102511(JP,A)  
特表2010-527045(JP,A)  
特開2006-162711(JP,A)  
特表2012-514220(JP,A)  
特開2009-003451(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 02 B 1 / 10 - 1 / 12