



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102770497 B

(45) 授权公告日 2016. 06. 15

(21) 申请号 201180009438. 0

代理人 李帆

(22) 申请日 2011. 02. 09

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G09D 5/00(2006. 01)

2010-029513 2010. 02. 12 JP

(56) 对比文件

2011-002164 2011. 01. 07 JP

WO 2007/073007 A1, 2007. 06. 28,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

审查员 詹红彬

2012. 08. 07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/053313 2011. 02. 09

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/099641 EN 2011. 08. 18

(73) 专利权人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 久保田怜子

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专  
利商标事务所 11038

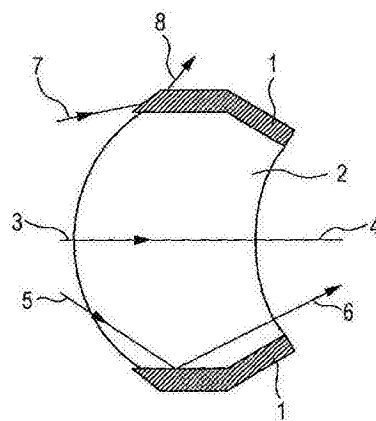
权利要求书2页 说明书24页 附图3页

### (54) 发明名称

用于光学元件的减反射涂膜和减反射涂料和  
光学元件

### (57) 摘要

用于光学元件的减反射涂膜设置在光学材料的基材的表面上并且包括：第一颗粒，其具有对于d-线的至少2.2以上的折射率(nd)和10nm-70nm的平均粒径；第二颗粒，其为二氧化硅和绢云母中的至少一种并且具有1-11 μm的平均粒径；着色剂，其为有机物并且在有机溶剂中可溶；和树脂，其中该第一颗粒含量在10重量%-35重量%的范围内，并且该第二颗粒含量在1重量%-11重量%的范围内。该减反射涂膜具有高的防止表面反射的效果、高的防止内面反射的效果、令人满意的可见光的吸收和低的膜内的反射和散射的水平。



1. 用于光学元件的遮光涂膜, 设置在由光学材料组成的基材的表面上, 包括:  
第一颗粒, 其具有对于d-线的2.2-3.5的折射率(nd)和10nm-70nm的平均粒径;  
第二颗粒, 其由二氧化硅和绢云母中的至少一种组成, 该第二颗粒具有1 $\mu$ m-11 $\mu$ m的平均粒径;

着色剂, 其由有机物组成并且在有机溶剂中可溶; 和

树脂,

其中该第一颗粒含量在10重量%-35重量%的范围内, 并且该第二颗粒含量在1重量%-11重量%的范围内,

其中该用于光学元件的遮光涂膜的400nm-700nm的波长范围内的最小吸光率与最大吸光率之比(最小吸光率/最大吸光率)为0.7以上。

2. 根据权利要求1的用于光学元件的遮光涂膜, 其中该第一颗粒中具有100nm以上的粒径的颗粒的个数百分比为0.3%以下。

3. 根据权利要求1的用于光学元件的遮光涂膜, 其中该第一颗粒含有二氧化钛和氧化锆中的至少一种。

4. 根据权利要求1的用于光学元件的遮光涂膜, 其中该由有机物组成并且在有机溶剂中可溶的着色剂为染料。

5. 用于光学元件的遮光涂料, 包括:

有机溶剂;

第一颗粒, 其具有对于d-线的2.2-3.5的折射率(nd)和10nm-70nm的平均粒径;

第二颗粒, 其由二氧化硅和绢云母中的至少一种组成, 该第二颗粒具有1 $\mu$ m-11 $\mu$ m的平均粒径;

着色剂, 其由有机物组成并且在有机溶剂中可溶; 和

树脂,

其中相对于不包括该有机溶剂的固体成分, 该第一颗粒含量在10重量%-35重量%的范围内, 并且该第二颗粒含量在1重量%-11重量%的范围内,

其中通过固化该遮光涂料而形成的遮光涂膜的400nm-700nm的波长范围内的最小吸光率与最大吸光率之比(最小吸光率/最大吸光率)为0.7以上。

6. 光学元件, 包括:

基材, 其由光学材料组成; 和

设置在该基材的表面的遮光涂膜,

该遮光涂膜包括:

第一颗粒, 其具有对于d-线的2.2-3.5的折射率(nd)和10nm-70nm的平均粒径;

第二颗粒, 其由二氧化硅和绢云母中的至少一种组成, 该第二颗粒具有1 $\mu$ m-11 $\mu$ m的平均粒径;

着色剂, 其由有机物组成并且在有机溶剂中可溶; 和

树脂,

其中该第一颗粒含量在10重量%-35重量%的范围内, 并且该第二颗粒含量在1重量%-11重量%的范围内,

其中该用于光学元件的遮光涂膜的400nm-700nm的波长范围内的最小吸光率与最大吸

光率之比(最小吸光率/最大吸光率)为0.7以上。

## 用于光学元件的减反射涂膜和减反射涂料和光学元件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于光学元件的减反射涂膜和减反射涂料,该光学元件用于光学装置例如照相机、双筒镜和显微镜,以及光学元件。

### 背景技术

[0002] 用于光学元件的减反射涂膜主要形成在玻璃和塑料上。光学元件可以是透镜、棱镜或其他光学玻璃。其文中,以透镜为例对光学元件进行说明。

[0003] 如图1中所示,用于光学元件的减反射涂膜1可形成在用作光学元件的透镜2的周边的任何部分上。如入射光3那样,在光只入射到透镜2上的情况下,该光通过透镜2以作为透射光4出现。与其相比,倾斜入射光5进入透镜2的情况下,该光入射到减反射涂膜1上。这种情况下,如果没有配置减反射涂膜1,入射到透镜2的周边上的光经历内面反射以作为内部反射光6而出现,该内部反射光6与来自透镜2的图像无关,由此引起例如闪光和幻象并且使图像劣化。减反射涂膜1的配置使倾斜入射光5的内面反射减少以使对图像产生不利影响的内部反射光6减少,由此防止闪光和幻象的形成。

[0004] 近年来,伴随着透镜的小型化和高性能化的趋势,已开发了具有高折射率的透镜。透镜的较高折射率要求减反射涂膜的较高折射率。

[0005] 关于防止内面反射的方法,PTL 1公开了如下方法,其中使用煤焦油以改善折射率并且由煤焦油自身的颜色吸收光。而且,PTL 2公开了如下方法,其中使用具有高折射率的无机细颗粒设置具有较高折射率的减反射涂膜并且由黑色细颗粒吸收光。

[0006] 引用列表

[0007] 专利文献

[0008] PTL 1:日本专利公开No.47-32419

[0009] PTL 2:日本专利公开No.07-82510

### 发明内容

[0010] 技术问题

[0011] 为了如上所述防止内面反射,需要使光学元件用减反射涂膜的折射率接近玻璃的折射率,需要使减反射涂膜为黑色以吸收光,并且用于光学元件的减反射涂膜中吸收的光必须不被反射或散射。

[0012] 但是,PTL 1中记载的用于光学元件的减反射涂膜为棕黑色。因此,防止内面反射的效果取决于光的波长而变化。而且,有机物具有有限的折射率。因此难以使减反射涂膜的折射率接近具有高折射率的玻璃。

[0013] PTL 2中记载的用于光学元件的减反射涂膜包括具有高折射率的纳米细颗粒和黑色细颗粒。典型地,黑色细颗粒含有聚集体。聚集体引起光的反射和散射。被膜吸收的光泄漏到外部,不利地引起反射率的减小。

[0014] PTL 2中记载的减反射涂膜具有高折射率。直接入射到图1中所示的减反射涂膜上

的入射光7入射到减反射涂膜1的情况下,一些情况下从减反射涂膜1的表面将该光反射以对图像产生不良影响。为了防止表面反射,有通过添加颗粒来使表面变粗糙的方法。但是,将用于防止表面反射的颗粒添加到具有高折射率的纳米细颗粒中使膜的折射率减小,不利地引起内面反射的劣化。

[0015] 本发明鉴于上述情况而完成。本发明的方面提供用于光学元件的减反射涂膜,该减反射涂膜具有高的防止表面反射的效果、高的防止内面反射的效果、令人满意的可见光的吸收以及低的膜中的反射和散射的水平,并且提供减反射涂料和包括该减反射涂膜的光学元件。

[0016] 问题的解决方法

[0017] 为了克服上述问题,根据本发明的一个方面的用于光学元件的减反射涂膜设置在由光学材料组成的基材的表面上并且包括:第一颗粒,其具有至少2.2以上的对于d-线的折射率(nd)和10nm-70nm的平均粒径;第二颗粒,其由二氧化硅和绢云母中的至少一种组成并且具有1 $\mu$ m-11 $\mu$ m的平均粒径;着色剂,其由有机物组成并且可溶于有机溶剂;和树脂,其中该第一颗粒含量在10重量%-35重量%的范围内,并且第二颗粒含量在1重量%-11重量%的范围内。

[0018] 为了克服上述问题,根据本发明的一个方面的用于光学元件的减反射涂料包括:有机溶剂;第一颗粒,其具有至少2.2以上的对于d-线的折射率(nd)和10nm-70nm的平均粒径;第二颗粒,其由二氧化硅和绢云母中的至少一种组成,该第二颗粒具有1 $\mu$ m-11 $\mu$ m的平均粒径;着色剂,其由有机物组成并且可溶于有机溶剂;和树脂,其中相对于不包括有机溶剂的固体成分,该第一颗粒含量在10重量%-35重量%的范围内,并且该第二颗粒含量在1重量%-11重量%的范围内。

[0019] 由以下参照附图对例示实施方案的说明,本发明进一步的特点将变得清楚。

## 附图说明

[0020] 图1是根据本发明方面的用于光学元件的减反射涂膜的示意图。

[0021] 图2是内部反射光的传播的示意图。

[0022] 图3A是理想的减反射涂膜的示意图。

[0023] 图3B是具有折射光的高度反射的减反射涂膜的示意图。

[0024] 图4A是用于减少表面反射的结构示意图。

[0025] 图4B是表示第一颗粒的粒径与第二颗粒的粒径之间的关系示意图。

[0026] 图4C是表示第一颗粒的粒径与第二颗粒的粒径之间的其他关系的示意图。

[0027] 图5A是表示光以90°的入射角b入射到三角棱镜上时的内部反射率的测定方法的示意图。

[0028] 图5B是表示光以45°的入射角b入射到三角棱镜上时的内部反射率的测定方法的示意图。

[0029] 图5C是表示光以30°的入射角b入射到三角棱镜上时的内部反射率的测定方法的示意图。

[0030] 图6是表示三角棱镜的外观的评价方法的示意图。

## 具体实施方式

[0031] 以下对本发明的实施方案进行说明。

[0032] 首先,对根据本发明方面的减反射涂膜的结构进行说明。

[0033] 根据本发明方面的用于光学元件的减反射涂膜设置在由光学材料组成的基材的表面上并且包括:第一颗粒,其具有至少2.2以上的对于d-线的折射率( $n_d$ )和10nm-70nm的平均粒径;第二颗粒,其由二氧化硅和绢云母中的至少一种组成,该第二颗粒具有1 $\mu$ m-11 $\mu$ m的平均粒径;着色剂,其由有机物组成并且可溶于有机溶剂;和树脂,其中该第一颗粒含量在10重量%-35重量%的范围内,并且该第二颗粒含量在1重量%-11重量%的范围内。

[0034] 如无另外规定,根据本发明方面的术语“用于光学元件的减反射涂膜”只是指用固化剂固化后的固体成分。溶剂挥发,因此其含量中不含有溶剂。此外,根据本发明方面的术语“减反射涂料”是指添加固化剂前的状态。

[0035] 根据本发明方面的用于光学元件的减反射涂膜(以下简称为“减反射涂膜”)的特征在于,包括减少内面反射的功能和减少表面反射的功能。首先,对能够减少内面反射的结构进行说明。其次,对能够减少表面反射的结构进行说明。最后,对用于实现这些结构的材料进行说明。

[0036] 用于减少内面反射的结构

[0037] 现在对内面反射的原理进行说明。图2是内部反射光的传播的示意图。图3A是对于图2中所示的折射光理想的减反射涂膜的结构显微镜放大示意图。图3B是具有图2中所示的折射光的高度反射的减反射涂膜的结构显微镜放大示意图。这些图中,附图标记9表示玻璃,附图标记10表示反射光,附图标记11表示折射光,附图标记12表示第一颗粒,附图标记13表示第一颗粒聚集体,附图标记14表示粗大的第一颗粒,附图标记15表示折射光的反射,附图标记16表示第二颗粒。

[0038] 以下参照图2对内部反射光的传播进行说明。入射光3进入玻璃9并且在玻璃9与减反射涂膜1之间的界面分为反射光10和折射光11。分为两种情况进行说明:入射光3以等于或大于临界角的入射角入射的情况;和入射光3以比临界角小的入射角入射的情况。

[0039] 入射角 $a$ 等于或大于临界角的情况下, $a'$ 为 $90^\circ$ 以上。因此,入射光3没有被折射而是被完全反射以作为反射光10显现。将全部入射光被反射的状态称为全反射。全反射的状态下,由下述式(1)确定光从玻璃9(介质A)入射到减反射涂膜1(介质B)时的临界角 $\theta$ (图2中的 $\angle a$ )。由下述式(2)确定全反射状态下的反射率 $R$ 。式(2)证明以等于或大于临界角的角度,减反射涂膜1的折射率越接近玻璃9的折射率,越能够使反射率减小。因此,例如使用具有高折射率的透镜的情况下,具有高折射率的纳米细颗粒的使用能够使减反射涂膜具有较高的折射率,由此使等于或大于临界角的角度下的反射率减小:

[0040]  $\sin\theta = n_A/n_B$  式(1)

[0041] (其中 $\sin\theta$ 表示临界角, $n_A$ 表示减反射涂膜的折射率,和 $n_B$ 表示玻璃的折射率);和

[0042]  $R = ((n_A - n_B)^2 / (n_A + n_B)^2) \times 100$  式(2)

[0043] (其中 $R$ 表示反射率)。

[0044] 以小于临界角的角度,入射光3被分为反射光10和折射光11。这种情况下,较小的入射角 $a$ 导致反射光10的比例的减少和折射光11的比例的增加。与其相比,较大的入射角导

致反射光10的比例的增加和折射光11的比例的减小。

[0045] 以下参照图3A和3B对根据本发明方面的用于减少内面反射的结构详细说明。为了增加折射率,图3A中所示的减反射涂膜1含有第一颗粒12。这种情况下,入射光3入射到玻璃9与减反射涂膜1之间的界面上以形成折射光11。其中,尽管也形成反射光10,但省略说明和图示。而且,没有示出第二颗粒,原因在于以下对第二颗粒进行说明。图3A中所示的第一颗粒均匀地分散。因此,折射光11被减反射涂膜1中的着色剂(未图示)吸收,该着色剂由有机物组成并且可溶于有机溶剂。

[0046] 为了比较,图3B是具有折射光的高度反射的减反射涂膜的结构显微镜放大示意图。图3B中所示的减反射涂膜1中含有的第一颗粒不是处于单分散状态并且含有例如第一颗粒聚集体13和具有固有的大尺寸的粗大的第一颗粒14。这种情况下,入射光3入射到减反射涂膜1上以在玻璃9与减反射涂膜1之间的界面形成折射光11。但是,第一颗粒聚集体13和粗大的第一颗粒14的存在由其产生光的反射15。其中,在100nm以上的粒径下显著地引起折射光的反射15。因此,对于第一颗粒,能够使均具有100nm以上的粒径的颗粒的比例最小化。

[0047] 应指出的是,每个第二颗粒的粒径与每个第一颗粒相比足够大。因此,第二颗粒并不接近玻璃9与减反射涂膜1之间的界面。因此,如果第二颗粒含量不高于必要含量,则第二颗粒并不与折射光的反射15强烈地相关联。

[0048] 用于减少表面反射的结构

[0049] 以下对表面反射的减少进行说明。

[0050] 通过表面凹凸,由于入射光的散射,使表面反射减少。为了减少表面反射,因此有必要形成具有适当高度的凹凸。为了形成具有适当高度的凹凸,根据本发明的方面,如图4A中所示使第二颗粒16分散在减反射涂膜1中。

[0051] 接下来,对第一颗粒的粒径与第二颗粒的粒径之间的关系进行说明。图4B是表示能够减少内面反射的关系的示意图。图4C是表示第一颗粒的粒径与第二颗粒的粒径之间的其他关系的示意图。根据本发明的方面,第一颗粒的粒径能够小于第二颗粒的粒径。典型地,在大颗粒周围吸附细颗粒。第一颗粒的粒径小于第二颗粒的粒径的情况下,如图4B中所示,在第二颗粒16周围配置第一颗粒12。与其相比,如图4C中所示,第一颗粒的粒径大于第二颗粒的粒径的情况下,在第一颗粒12的周围配置第二颗粒16。折射率强烈地受到位于外侧的颗粒的性能的影响并且不那么强烈地受到位于内侧的颗粒的性能的影响。因此,将第一颗粒12配置在外侧的图4B中所示的结构对于改善折射率更有效。

[0052] 材料构成

[0053] 接下来,对用于减少来自减反射涂膜的内面反射和表面反射的材料进行说明。

[0054] 第一颗粒的实例包括由例如二氧化钛、氧化锆、氧化铝、氧化钇、氧化镉、金刚石、钛酸锶和锆组成的纳米细颗粒的分散体。

[0055] 用于第一颗粒的材料能够具有2.2以上、优选2.2-3.5的对于d-线的折射率(nd)。使用具有小于2.2的折射率的第一颗粒导致减反射涂膜的折射率的增加小。这使减反射涂膜与基材之间的折射率之差增加,由此增加反射。

[0056] 第一颗粒具有10nm-70nm、优选10nm-20nm的平均粒径。第一颗粒能够具有较小的平均粒径。鉴于分散技术的水平,实际的下限为约10nm。平均粒径超过70nm不能高效率地改善折射率。

[0057] 应指出的是,第一颗粒的粒径定义为减反射涂膜中实际存在的颗粒的粒径。例如,如果第一颗粒聚集,粒径定义为聚集体的大小。这种情况下,第一颗粒能够具有100nm以下的粒径并且能够均匀地分散。即使平均粒径小,具有100nm以上的大小的聚集体或粗大颗粒的存在引起散射。由此,从玻璃向减反射涂膜入射的折射光没有被吸收而是被反射。第一颗粒中具有100nm以上的粒径的颗粒的个数百分比能够为0.3%以下。如果具有2.2以上的折射率 $n_d$ 的第一颗粒中具有100nm以上的粒径的颗粒的个数百分比超过0.3%,折射光没有被减反射涂膜吸收而使反射增加。

[0058] 根据本发明方面的减反射涂膜中含有的第一颗粒的第一颗粒含量在10重量%-35重量%、优选28重量%-34重量%的范围内。第一颗粒含量小于10重量%导致折射率的增加小,由此增加内面反射。第一颗粒含量超过35重量%导致涂膜的粘合性和耐久性降低。

[0059] 对用于第二颗粒的材料并无限制,只要由该材料组成的第二颗粒能够在其上吸附第一颗粒。例如,第二颗粒能够由二氧化硅、绢云母、或它们的混合物组成。应指出的是,石英是一种二氧化硅并且包括在二氧化硅中。

[0060] 第二颗粒具有1 $\mu$ m-11 $\mu$ m、优选9 $\mu$ m-11 $\mu$ m的平均粒径。小于1 $\mu$ m的平均粒径导致峰-谷高度低,由此使防止表面反射困难。平均粒径超过11 $\mu$ m导致表面反射减少,但导致厚度的变化大,由此使以高精度形成涂膜困难。

[0061] 根据本发明方面的减反射涂膜的第二颗粒含量在1重量%-11重量%,优选9重量%-11重量%的范围内。第二颗粒含量小于1重量%导致防止表面反射的效果低。第二颗粒含量超过11重量%导致粘合性和耐久性的降低。

[0062] 由有机物组成并且可溶于有机溶剂的着色剂典型地为染料。也可使用没有分类为染料的有机物,只要其均匀地吸收400nm-700nm的波长范围内的可见光,其为透明,并且其可溶于溶剂。将不溶于有机溶剂的分类为颜料的着色剂例如炭黑形成为具有100nm以上的大小的聚集体时,该聚集体反射折射的光以引起反射和散射。

[0063] 根据本发明方面的减反射涂膜在400nm-700nm的波长范围内的最小吸光率与最大吸光率之比(最小吸光率/最大吸光率)为0.7以上,优选0.8以上。400nm-700nm的波长范围内的最小吸光率与最大吸光率之比小于0.7导致在吸光率低的波长下的内面反射的劣化。而且,得到的制品不是黑色,因此质量降低。为了实现400nm-700nm的波长范围内的最小吸光率与最大吸光率之比为0.7以上,可使用一种染料。或者,可将几种染料例如黑色、红色、黄色和蓝色混合以调节吸收。但是,具有大的粒径的颜料的使用能够产生散射。应指出的是,根据本发明的黑色度是指对于400nm-700nm的波长范围内的光的最小吸光率与最大吸光率之比。本发明中,黑色颜料和黑色无机颗粒的“黑色”是指它们具有0.7以上的黑色度。

[0064] 根据本发明方面的减反射涂膜中,由有机物组成并且可溶于有机溶剂中的着色剂的比例,能够在5重量%-30重量%,优选10重量%-25重量%的范围内。

[0065] 能够使用对基材例如玻璃具有令人满意的粘合性的树脂。为了改善整个膜的折射率,树脂能够具有高折射率。具有高折射率和令人满意的对于玻璃的粘合性的材料的非限制性实例包括环氧树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸系树脂、蜜胺树脂和偏氯乙烯。

[0066] 根据本发明方面的减反射涂膜的树脂含量在30重量%-80重量%,优选30重量%-60重量%的范围内。

[0067] 制备减反射涂料的方法

[0068] 根据本发明方面的用于光学元件的减反射涂料包括：第一颗粒，其具有对于d-线的至少2.2以上的折射率(nd)和10nm-70nm的平均粒径；第二颗粒，其由二氧化硅和绢云母中的至少一种组成，该第二颗粒具有1 $\mu$ m-11 $\mu$ m的平均粒径；着色剂，其由有机物组成并且可溶于有机溶剂；树脂；和有机溶剂，其中相对于不包括有机溶剂的固体成分，该第一颗粒含量在10重量%-35重量%的范围内，并且第二颗粒含量在1重量%-11重量%的范围内。而且，可含有其他组分。

[0069] 根据本发明方面的减反射涂料(以下简称为“减反射涂料”)中含有的第一颗粒、第二颗粒、着色剂和树脂如减反射涂膜中定义那样。

[0070] 关于根据本发明方面的减反射涂料中含有的有机溶剂，可使用任何有机溶剂，只要将第一颗粒和第二颗粒分散于其中并且染料可溶于该有机溶剂中。有机溶剂的非限制性实例包括甲苯、己烷、环己烷、二甲苯、1-丁醇、醋酸丁酯、醋酸乙酯和甲基异丁基酮(MIBK)。

[0071] 根据本发明方面的减反射涂料的有机溶剂含量能够在30重量%-70重量%的范围内，相对于100重量%的减反射涂料的总重量。

[0072] 通过将该减反射涂料固化而形成减反射涂膜。

[0073] 将第一颗粒分散在有机溶剂中的浆料可用作第一颗粒。可使用可商购的浆料。制备浆料的方法的实例包括用珠磨机或冲击分散装置分散纳米细颗粒的方法；和通过溶胶-凝胶法制备浆料的方法。而且，制备浆料时，可进行任何表面处理，并且可添加任何分散剂。

[0074] 第一颗粒能够由具有高折射率和高透明性的二氧化钛、氧化锆、氧化铝或氧化钇组成。可使用任何有机溶剂作为用于浆料的溶剂。其实例包括甲基异丁基酮、丙酮、稀料和乙醇。

[0075] 第二颗粒能够具有1 $\mu$ m-11 $\mu$ m的平均粒径并且由二氧化硅或绢云母组成。

[0076] 由有机物组成并且可溶于有机溶剂的着色剂可以为染料并且400nm-700nm的波长范围内的最小吸光率与最大吸光率之比为0.7以上。

[0077] 关于树脂，能够使用具有高折射率和高与基材例如玻璃的粘合性的树脂。其实例为环氧树脂。

[0078] 关于附加组分，在不显著降低光学性能的程度，在涂料中可含有例如用于改善与玻璃的粘合性的任何偶联剂、任何杀真菌剂和附加颗粒。

[0079] 附加颗粒的实例包括具有2.2以下的折射率nd和0.1 $\mu$ m以下的粒径的颗粒，它们对散射无贡献。

[0080] 根据本发明方面的光学元件包括上述的减反射涂膜。设置有减反射涂膜的光学元件的具体实例包括透镜和棱镜。

[0081] 根据本发明方面的光学元件包括上述的减反射涂膜，因此具有高的防止表面反射的效果、高的防止内面反射的效果，充分地吸收可见光，并且膜中的反射和散射的水平低。

[0082] 实施例

[0083] 以下对根据本发明的实施例进行说明。

[0084] 实施例1-5

[0085] 实施例1-5中，通过下述方法进行减反射涂料的制备、减反射涂膜的制备和光学性能的评价。

[0086] 减反射涂料的制备

[0087] 表1和2表示第一颗粒浆料、均由有机物组成并且在有机溶剂中可溶的着色剂、第二颗粒、树脂、溶剂、偶联剂以及它们的混合比,在减反射涂料A、B、C、D和E中含有这些组分。

[0088] 减反射涂料A用于实施例1中。减反射涂料B用于实施例2中。减反射涂料C用于实施例3中。减反射涂料D用于实施例4中。减反射涂料E用于实施例5中。

[0089] 以下对制备各减反射涂料的方法进行说明。

[0090] 首先,将70g第一颗粒浆料、作为可溶于有机溶剂的着色剂的1g黑色染料、3g黄色染料和2g红色染料、5g第二颗粒、10g树脂和3g偶联剂装入球磨罐中。随后,将均具有20mm的直径的五种陶瓷球装入该球磨罐中。作为树脂,使用环氧树脂(Epikote 828,由Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.制造)。作为偶联剂,使用环氧系硅烷偶联剂(KBM-403,由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)。将含有该混合物和陶瓷球的球磨罐安装于辊式涂布机并且以66rpm旋转48小时,由此制备减反射涂料。

[0091] 使用的有机染料选自下述的染料。

[0092] 使用的黑色染料选自VALIFAST BLACK 1821(由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)、VALRFAST BLACK 3810(由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)、Oil Black HBB(由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)和Aizen Sylon Black MHS-Liquid(由Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)。

[0093] 使用的红色染料选自VALIFAST RED 3320(由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)和Aizen Sylon Red BEH S-liquid(由Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)。

[0094] 使用的黄色染料选自OIL YELLOW 129、VALIFAST YELLOW 3108和Aizen Sylon Yellow RH S-Liquid(由Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造)。

[0095] 平均粒径的测定

[0096] 使用动态光散射装置(Zeta sizer Nano MPT-2,由Sysmex Corporation制造)测定平均粒径。将用甲基异丁基酮(MIBK)稀释的第一颗粒浆料放入小室中。以5mV的电压进行20次测定,然后计算平均值。将平均粒径定义为得到的个数分布中的峰值。

[0097] 减反射涂膜的制备

[0098] 首先,将10g的固化剂添加到94g的减反射涂料中。用辊式涂布机以66rpm搅拌得到的混合物30分钟。作为固化剂,使用了胺系固化剂(Adeka Hardener EH551CH,由Adeka Corporation制造)。

[0099] 以实现预定的厚度的方式将得到的含有减反射涂料和固化剂的混合物涂布到评价用的玻璃基板或棱镜上,然后在室温下干燥60分钟。减反射涂料的干燥完成后,在80℃的恒温烘箱中进行固化90分钟,由此形成减反射涂膜。

[0100] 光学性能的评价

[0101] 测定内部反射率的方法

[0102] 如图5A-5C中所示,使用ASP分光计(ASP-32,由Bunkoukeiki Co.,Ltd.制造)测定内部反射率。将三角棱镜用作测定样品。附图标记17表示棱镜。三角棱镜中,与边形成直角的边为30mm,厚度为10mm。该棱镜由S-LaH 53( $n_d=1.8$ )组成。

[0103] 图5A是表示测定以90°的入射角 $\theta$ 使光入射到三角棱镜上时的内部反射率的方法的示意图。以下参照图5A对使用ASP分光计测定内部反射率的方法进行说明。对于ASP分光计,能够调节检测器对于样品的角度;因此,能够对每一个入射角测定内部反射率。由ASP分

光计发出的光以 $90^\circ$ 的入射角 $b$ 入射到三角棱镜上。此时,空气和棱镜之间的折射率差引起光的折射。折射后的入射角 $c$ 为 $68.13^\circ$ 。由式(3)计算对于入射角 $d$ 的折射后的角度 $e$ 。而且,由折射后的角度 $e$ 计算入射角 $c$ :

[0104]  $n = \sin d / \sin e$  式(3)。

[0105] 随后,折射的光撞击三角棱镜的底部并由其反射以离开三角棱镜。在可见区中,即在400nm-700nm的波长区域中通过检测器检测反射光的强度。应指出的是,将具有底面、入射面和反射面的三镜面的三角棱镜用作背景用样品,条件是在底面没有形成膜。使用具有底面、入射面和反射面的三镜面(三镜面的每一个涂布有减反射涂膜)的三角棱镜测定内部反射率。表3中所示的内部反射率的值为由通过以1nm的间隔在400nm-700nm的波长范围内测定可见光的内面反射而得到的值计算的平均值。

[0106] 图5B是表示测定以 $45^\circ$ 的入射角 $b$ 使光入射到三角棱镜上时的内部反射率的方法的示意图。光入射到三角棱镜上的入射角 $b$ 为 $45^\circ$ 时,折射后的入射角 $c$ 也为 $45^\circ$ 。

[0107] 图5C是表示测定以 $30^\circ$ 的入射角 $b$ 使光入射到三角棱镜上时的内部反射率的方法的示意图。光入射到三角棱镜上的入射角 $b$ 为 $30^\circ$ 时,折射后的入射角 $c$ 为 $36.73^\circ$ 。

[0108] 测定表面反射的方法

[0109] 使用分光光度计测定表面反射率,条件是将 $5^\circ$ 的入射角的镜的反射率定义为100%。

[0110] 通过在平板玻璃上形成减反射涂膜来制备用于表面反射的测定的样品。平板玻璃具有20mm的宽度、50mm的长度和1mm的厚度并且由透明玻璃组成。在平板玻璃的上表面上形成减反射涂膜。这种情况下,将减反射涂膜的厚度调节为 $10\mu\text{m}$ 。计算400nm-700nm的波长范围内的可见光的表面反射的平均值。

[0111] 测定表面粗糙度的方法

[0112] 使用表面粗糙度试验仪测定表面粗糙度 $R_a$ 。通过在平板玻璃上形成减反射涂膜来制备用于表面粗糙度的测定的样品。该平板玻璃具有20mm的宽度、50mm的长度和1mm的厚度并且由透明玻璃组成。在平板玻璃的上表面上形成了减反射涂膜。这种情况下,将减反射涂膜的厚度调节为 $10\mu\text{m}$ 。以1mm/s的速度对于10mm测定表面粗糙度。

[0113] 具有100nm以上的大小的颗粒的个数百分比

[0114] 通过在平板玻璃上形成减反射涂膜来制备用于计算具有100nm以上的大小的颗粒的个数百分比的样品。通过TEM观察该样品的横截面。采用图像处理将颗粒按尺寸分类。由纵横比的平均值计算粒径。在 $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 正方形中进行该图像处理。将五点的值平均。由式(4)计算具有100nm以上的大小的颗粒的个数百分比:

[0115] 具有100nm以上的大小的颗粒的个数百分比=(具有100nm以上的大小的颗粒的个数/ $1\mu\text{m} \times 1\mu\text{m}$ 正方形中颗粒的个数) $\times 100$  式(4)。

[0116] 测定黑色度的方法

[0117] 黑色度是指对于400nm-700nm的波长范围内的可见光的最小吸光率与最大吸光率之比。用分光光度计测定透射率,由式(5)计算黑色度:

[0118] 黑色度=最小吸光率/最大吸光率 式(5)。

[0119] 通过在平板玻璃上形成减反射涂膜来制备用于测定黑色度的样品。该平板玻璃具有20mm的宽度、50mm的长度和1mm的厚度并且由透明玻璃组成。在该平板玻璃的上表面上形

成减反射涂膜。这种情况下,将减反射涂膜的厚度调节为 $1.8\mu\text{m}$ 。

[0120] 将包括减反射涂膜的透镜元件组装到透镜镜筒中时的性能

[0121] 在各远摄透镜元件上形成减反射涂膜。将该远摄透镜元件组装到透镜镜筒中。将包括根据本实施例的减反射涂膜的远摄透镜安装于照相机,然后摄影。显示得到的图像并且目视确认闪光和幻象的有无。

[0122] 评价结果

[0123] 表3和4表示通过上述测定方法得到的减反射涂膜A、B、C、D和E以及减反射涂料的内部反射率、表面反射、具有 $100\text{nm}$ 以上的大小的颗粒的个数百分比和黑色度的测定结果。

[0124] 制备的减反射涂料中使用的第一颗粒具有 $2.2$ 以上的折射率 $n_d$ 。

[0125] 关于测定结果,折射后的入射角为 $68.13^\circ$ 时内部反射率可为 $20\%$ 以下。折射后的入射角为 $45^\circ$ 时内部反射率可为 $0.2\%$ 以下。折射后的入射角为 $36.73^\circ$ 时内部反射率可为 $1.0\%$ 以下。表面粗糙度可为小于 $10\mu\text{m}$ 。表面反射率可为 $0.7$ 以下。黑色度可为 $0.7$ 以上。第一颗粒中具有 $100\text{nm}$ 以上的颗粒的个数百分比可为 $0.3\%$ 以下。

[0126] 如表3中所示,测定根据实施例1的用于光学元件的防止内面反射的涂料和膜A的物理性能。由光学性能的评价结果,入射角为 $68.13^\circ$ 时的内部反射率为 $5.99\%$ ,入射角为 $45^\circ$ 时的内部反射率为 $0.14\%$ ,入射角为 $36.73^\circ$ 时的内部反射率为 $0.56\%$ ,均令人满意。表面粗糙度为 $3\mu\text{m}$ 。表面反射率为 $0.7\%$ 。即,表面状态令人满意。第一颗粒中具有 $100\text{nm}$ 以上的大小的颗粒的个数百分比为 $0.1\%$ 以下。黑色度为 $0.8$ ,令人满意。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0127] 如表3中所示,测定根据实施例2的用于光学元件的防止内面反射的涂料和膜B的物理性能。不同于实施例1,实施例2中,作为第一颗粒浆料,使用了氧化锆(由Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.制造)。由光学性能的评价结果,入射角为 $68.13^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $36.73^\circ$ 时的内部反射率的值令人满意。表面粗糙度和表面反射率均令人满意。第一颗粒中具有 $100\text{nm}$ 以上的大小的颗粒的个数百分比为 $0.1\%$ 以下。黑色度为 $0.7$ ,令人满意。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0128] 如表3中所示,测定根据实施例3的用于光学元件的防止内面反射的涂料和膜C的物理性能。不同于实施例1,实施例3中,第一颗粒浆料中的分散剂为ND100,并且使用了可能在涂料中聚集的二氧化钛(ND106,由Tayca Corp.制造)。由光学性能的评价结果,入射角为 $68.13^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $36.73^\circ$ 时的内部反射率的值令人满意。表面粗糙度和表面反射率均令人满意。第一颗粒中具有 $100\text{nm}$ 以上的大小的颗粒的个数百分比为 $0.3\%$ 。黑色度为 $0.8$ ,令人满意。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0129] 如表4中所示,测定根据实施例4的用于光学元件的防止内面反射的涂料和膜D的物理性能。不同于实施例1,实施例4中,作为第二颗粒使用具有 $10\mu\text{m}$ 的粒径的二氧化硅(Crystalite AA,由Tatsumori Ltd.制造)。由光学性能的评价结果,入射角为 $68.13^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $36.73^\circ$ 时的内部反射率的值令人满意。表面粗糙度和表面反射率均令人满意。第一颗粒中具有 $100\text{nm}$ 以上的大小的颗粒的个数百分比为 $0.1\%$ 以下。黑色度为 $0.8$ ,令人满意。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0130] 如表4中所示,测定根据实施例5的用于光学元件的防止内面反射的涂料和膜E的物理性能。实施例5中,作为由有机物组成并且可溶于有机溶剂的着色剂的黑色染料、黄色染料和红色染料的比例不同于实施例1中的那些。由光学性能的评价结果,入射角为 $68.13^{\circ}$ 、 $45^{\circ}$ 和 $36.73^{\circ}$ 时的内部反射率的值令人满意。表面粗糙度和表面反射率均令人满意。第一颗粒中具有100nm以上的大小的颗粒的个数百分比为0.1%以下。黑色度为0.6,其低于实施例1中的黑色度。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0131] [表1]

[0132]

|     |     |    | 用于光学元件的<br>防止内面反射的<br>涂料和膜 A | 用于光学元件的防<br>止内面反射的涂料<br>和膜 B | 用于光学元件的<br>防止内面反射的<br>涂料和膜 C |
|-----|-----|----|------------------------------|------------------------------|------------------------------|
| 用于光 | 第一颗 | 材料 | 二氧化钛                         | 氧化锆                          | 二氧化钛                         |

[0133]

|                  |                    |           |                               |                                 |                               |
|------------------|--------------------|-----------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|
| 学元件的防止内面反射的涂料    | 粒浆料                | 溶剂        | MIBK                          | MIBK                            | MIBK                          |
|                  |                    | 固体含量      | 25wt%                         | 15wt%                           | 25wt%                         |
|                  |                    | 折射率(固体成分) | 2.7                           | 2.2                             | 2.7                           |
|                  |                    | 平均粒径      | 20nm                          | 10nm                            | 20nm                          |
|                  |                    | 型号        | ND100                         | 纳米氧化锆分散体                        | ND106                         |
|                  |                    | 制造商       | Tayca Corp.                   | Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd. | Tayca Corp.                   |
|                  |                    | 添加量(g)    | 70                            | 90                              | 70                            |
|                  |                    | 固体成分重量(g) | 17.5                          | 13.5                            | 17.5                          |
|                  | 由可溶于有机溶剂的有机物组成的着色剂 | 材料        | 染料                            | 染料                              | 染料                            |
|                  |                    | 种类        | B: 黑色染料<br>Y: 黄色染料<br>R: 红色染料 | B: 黑色染料<br>Y: 黄色染料<br>R: 红色染料   | B: 黑色染料<br>Y: 黄色染料<br>R: 红色染料 |
|                  |                    | 添加量(g)    | B: 3<br>Y: 2.25<br>R: 0.75    | B: 3<br>Y: 2.25<br>R: 0.75      | B: 3<br>Y: 2.25<br>R: 0.75    |
|                  |                    | 总添加量(g)   | 6                             | 6                               | 6                             |
|                  | 第二颗粒               | 材料        | 二氧化硅                          | 二氧化硅                            | 二氧化硅                          |
|                  |                    | 平均粒径      | 1 $\mu$ m                     | 1 $\mu$ m                       | 1 $\mu$ m                     |
|                  |                    | 型号        | Crystalite 5X                 | Crystalite 5X                   | Crystalite 5X                 |
|                  |                    | 制造商       | Tatsumori Ltd.                | Tatsumori Ltd.                  | Tatsumori Ltd.                |
|                  |                    | 添加量(g)    | 5                             | 5                               | 5                             |
|                  | 树脂                 | 材料        | 环氧                            | 环氧                              | 环氧                            |
|                  |                    | 添加量(g)    | 10                            | 10                              | 10                            |
|                  | 溶剂                 | 材料        | -                             | -                               | -                             |
|                  |                    | 添加量(g)    | -                             | -                               | -                             |
|                  | 偶联剂                | 材料        | 环氧系硅烷偶联剂                      | 环氧系硅烷偶联剂                        | 环氧系硅烷偶联剂                      |
|                  |                    | 添加量(g)    | 3                             | 3                               | 3                             |
|                  | 固化剂                | 材料        | 胺系                            | 胺系                              | 胺系                            |
|                  |                    | 添加量(g)    | 10                            | 10                              | 10                            |
| 用于光学元件的防止内面反射的涂膜 | 第一颗粒含量(%)          |           | 34.0                          | 28.4                            | 34.0                          |
|                  | 第二颗粒含量(%)          |           | 9.7                           | 10.5                            | 9.7                           |

[0134] [表2]

[0135]

|                          |                                        |           | 用于光学元件的防止<br>内面反射的涂料和膜<br>D   | 用于光学元件的防止<br>内面反射的涂料和膜<br>E   |
|--------------------------|----------------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|
| 用于光学<br>元件的防止内面反<br>射的涂料 | 第一颗<br>粒浆料                             | 材料        | 二氧化钛                          | 二氧化钛                          |
|                          |                                        | 溶剂        | MIBK                          | MIBK                          |
|                          |                                        | 固体含量      | 25wt%                         | 25wt%                         |
|                          |                                        | 折射率(固体成分) | 2.7                           | 2.7                           |
|                          |                                        | 平均粒径      | 20nm                          | 20nm                          |
|                          |                                        | 型号        | ND106                         | ND100                         |
|                          |                                        | 制造商       | Tayca Corp.                   | Tayca Corp.                   |
|                          |                                        | 添加量(g)    | 70                            | 70                            |
|                          |                                        | 固体成分重量(g) | 17.5                          | 17.5                          |
|                          | 由可溶<br>于有机<br>溶剂的<br>有机物<br>组成的<br>着色剂 | 材料        | 染料                            | 染料                            |
|                          |                                        | 种类        | B: 黑色染料<br>Y: 黄色染料<br>R: 红色染料 | B: 黑色染料<br>Y: 黄色染料<br>R: 红色染料 |
|                          |                                        | 添加量(g)    | B: 3<br>Y: 2.25<br>R: 0.75    | B: 3.4<br>Y: 1.7<br>R: 0.9    |
|                          |                                        | 总添加量(g)   | 6                             | 6                             |
|                          | 第二颗<br>粒                               | 材料        | 二氧化硅                          | 二氧化硅                          |
|                          |                                        | 平均粒径      | 10 $\mu$ m                    | 1 $\mu$ m                     |
|                          |                                        | 型号        | Crystalite AA                 | Crystalite SX                 |
|                          |                                        | 制造商       | Tatsumori Ltd.                | Tatsumori Ltd.                |
|                          |                                        | 添加量(g)    | 5                             | 5                             |
|                          | 树脂                                     | 材料        | 环氧                            | 环氧                            |
|                          |                                        | 添加量(g)    | 10                            | 10                            |
|                          | 溶剂                                     | 材料        | -                             | -                             |
|                          |                                        | 添加量(g)    | -                             | -                             |
|                          | 偶联剂                                    | 材料        | 环氧系硅烷偶联剂                      | 环氧系硅烷偶联剂                      |
|                          |                                        | 添加量(g)    | 3                             | 3                             |
|                          | 固化剂                                    | 材料        | 胺系                            | 胺系                            |
|                          |                                        | 添加量(g)    | 10                            | 10                            |
| 用于光学<br>元件的防止内面反<br>射的涂膜 | 第一颗粒含量(%)                              |           | 34.0                          | 34.0                          |
|                          | 第二颗粒含量(%)                              |           | 9.7                           | 9.7                           |

[0136] [表3]

[0137]

|             |                                     |                | 实施例 1  | 实施例 2  | 实施例 3 |
|-------------|-------------------------------------|----------------|--------|--------|-------|
| 光学性能<br>的评价 | 内部反射率<br>（平均<br>400-700nm;<br>%）    | 折射后的入射角：68.13° | 5.99   | 9.38   | 5.83  |
|             |                                     | 折射后的入射角：45°    | 0.14   | 0.12   | 0.13  |
|             |                                     | 折射后的入射角：36.73° | 0.56   | 0.30   | 0.75  |
|             | 表面反射                                | 表面粗糙度（μm）      | 3      | 3      | 3     |
|             |                                     | 表面反射率（%）       | 0.7    | 0.7    | 0.7   |
|             | 第一颗粒中具有 100nm 以上的大小的颗粒<br>的个数百分比（%） |                | 0.1 以下 | 0.1 以下 | 0.3   |
|             | 黑色度                                 |                | 0.8    | 0.7    | 0.8   |

[0138] [表4]

[0139]

|             |                                     |                | 实施例 4  | 实施例 5  |
|-------------|-------------------------------------|----------------|--------|--------|
| 光学性能<br>的评价 | 内部反射率（平均<br>400-700nm；%）            | 折射后的入射角：68.13° | 5.85   | 6.30   |
|             |                                     | 折射后的入射角：45°    | 0.11   | 0.22   |
|             |                                     | 折射后的入射角：36.73° | 0.38   | 1.02   |
|             | 表面反射                                | 表面粗糙度（μm）      | 7      | 3      |
|             |                                     | 表面反射率（%）       | 0.1    | 0.7    |
|             | 第一颗粒中具有 100nm 以上的大小的颗粒<br>的个数百分比（%） |                | 0.1 以下 | 0.1 以下 |
|             | 黑色度                                 |                | 0.8    | 0.6    |

[0140] 比较例1-6

[0141] 比较例中,如实施例1-5中那样进行减反射涂料的制备、减反射涂膜的制备和光学性能的评价。以下对比较例与实施例之间的不同进行说明。

[0142] 表5和6表示第一颗粒浆料或煤焦油、第二颗粒、树脂、偶联剂和它们的混合比,减反射涂料F、G、H、I、J和K中含有这些组分。

[0143] 表7和8表示根据比较例1-6的减反射涂料F、G、H、I、J和K的光学性能的评价结果。

[0144] 比较例1中,使用减反射涂料F,其中代替第一颗粒浆料而使用煤焦油。煤焦油是棕色材料并且在约400nm-约600nm的波长范围内具有充分的光吸收。但是,煤焦油在约700nm具有低吸收并且具有较低的折射率。结果,在得到的根据比较例1的减反射涂膜中,折射后的入射角为68.13°时,内面反射特别差。但是,折射后的入射角为45°和36.73°时,内面反射令人满意,原因在于没有使用颗粒。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的目视评价显示轻微地观察到闪光和幻象。

[0145] 比较例2中,使用了减反射涂料G,其中作为第一颗粒浆料,使用了二氧化钛细颗粒。通过下述方法将二氧化钛细颗粒分散在溶剂中以制备浆料。首先,使用行星式混合机(AR250,由Thinky Corporation制造)以2000rpm的自转速度和66rpm的公转速度将15g二氧化钛细颗粒、85g的MIBK和分散剂(DISPER BYK-106,由BYK Japan KK制造)混合90分钟以制备15重量%的第一颗粒浆料。得到的根据比较例2的减反射涂膜中,具有100nm以上的大小的

细颗粒聚集体的个数百分比较大,达0.5%。这导致折射光的反射增加,以致折射后的入射角为 $45^{\circ}$ 和 $36.73^{\circ}$ 时根据比较例2的减反射涂膜的内面反射劣化。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示观察到闪光和幻象。

[0146] 比较例3中,使用了减反射涂料H,其中将二氧化硅用作第一颗粒。二氧化硅颗粒的折射率 $n_d$ 低达1.45。结果,根据比较例3的减反射涂膜的内部反射率在所有角度下非常差。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示观察到闪光和幻象。

[0147] 比较例4中,使用了减反射涂料I,其中将有机颜料用作着色剂。有机颜料在涂料用有机溶剂中不溶解,由此使吸收效率降低。结果,折射后的入射角为 $45^{\circ}$ 和 $36.73^{\circ}$ 时根据比较例4的减反射涂膜的内面反射尤其劣化。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的目视评价显示轻微地观察到闪光和幻象。

[0148] 比较例5中,使用了涂料J,其中将具有10nm的平均粒径的二氧化硅颗粒用作第二颗粒。二氧化硅颗粒的小的粒径使得第二颗粒吸附在第一颗粒上,由此无法增加折射率。结果,根据比较例5的减反射涂膜的内面反射较差。入射角为 $68.13^{\circ}$ 时的内部反射率为30%。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的目视评价显示轻微地观察到闪光和幻象。

[0149] 比较例6中,使用了减反射涂料K,其包括具有 $15\mu\text{m}$ 的平均粒径的第二颗粒。第二颗粒的过大的尺寸导致表面粗糙度增加以使外观变差。而且,厚度在容许的范围外。结果,根据比较例6的减反射涂膜的表面粗糙度 $R_a$ 差,为 $10\mu\text{m}$ 。将包括减反射涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。但是,减反射涂膜的外观差。

[0150] [表5]

[0151]

|                              |                                        |               | 用于光学元件的<br>防止内面反射的<br>涂料和膜 F | 用于光学元件的<br>防止内面反射的<br>涂料和膜 G  | 用于光学元件的<br>防止内面反射的<br>涂料和膜 H  |
|------------------------------|----------------------------------------|---------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 用于光学<br>元件的防<br>止内面反<br>射的涂料 | 第一颗<br>粒浆料                             | 材料            | 煤焦油                          | 二氧化钛                          | 二氧化硅                          |
|                              |                                        | 溶剂            | -                            | MIBK                          | 10nm                          |
|                              |                                        | 固体含量          | 100%                         | 15wt%                         | 100%                          |
|                              |                                        | 折射率(固体成<br>分) | 1.8                          | 3                             | 1.45                          |
|                              |                                        | 平均粒径          | -                            | 40nm                          | 10nm                          |
|                              |                                        | 型号            | Tarcron 180                  | MT-100S                       | Aerosil 200                   |
|                              |                                        | 制造商           | -                            | Tayca Corp.                   | Nippon Aerosil<br>Co., Ltd.   |
|                              |                                        | 添加量(g)        | 15                           | 90                            | 70                            |
|                              |                                        | 固体成分重量(g)     | 15                           | 13.5                          | 70                            |
|                              | 由可溶<br>于有机<br>溶剂的<br>有机物<br>组成的<br>着色剂 | 材料            | -                            | -                             | 染料                            |
|                              |                                        | 种类            | -                            | B: 黑色染料<br>Y: 黄色染料<br>R: 红色染料 | B: 黑色染料<br>Y: 黄色染料<br>R: 红色染料 |
|                              |                                        | 添加量(g)        | -                            | B: 3<br>Y: 2.25<br>R: 0.75    | B: 3<br>Y: 2.25<br>R: 0.75    |
|                              |                                        | 总添加量(g)       | 0                            | 6                             | 6                             |
|                              | 第二颗<br>粒                               | 材料            | 二氧化硅                         | 二氧化硅                          | 二氧化硅                          |
|                              |                                        | 平均粒径          | 1 $\mu$ m                    | 1 $\mu$ m                     | 1 $\mu$ m                     |
|                              |                                        | 型号            | Crystalite 5X                | Crystalite 5X                 | Crystalite 5X                 |
|                              |                                        | 制造商           | Tatsumori Ltd.               | Tatsumori Ltd.                | Tatsumori Ltd.                |
|                              |                                        | 添加量(g)        | 5                            | 5                             | 5                             |

[0152]

|                  |            |         |          |          |          |
|------------------|------------|---------|----------|----------|----------|
|                  | 树脂         | 材料      | 环氧       | 环氧       | 环氧       |
|                  |            | 添加量 (g) | 10       | 10       | 10       |
|                  | 溶剂         | 材料      | 稀料       | -        | -        |
|                  |            | 添加量 (g) | 50       | -        | -        |
|                  | 偶联剂        | 材料      | 环氧系硅烷偶联剂 | 环氧系硅烷偶联剂 | 环氧系硅烷偶联剂 |
|                  |            | 添加量 (g) | 3        | 3        | 3        |
| 用于光学元件的防止内面反射的涂膜 | 固化剂        | 材料      | 胺系       | 胺系       | 胺系       |
|                  |            | 添加量 (g) | 10       | 10       | 10       |
|                  | 第一颗粒含量 (%) |         | 34.9     | 28.4     | 67.3     |
|                  | 第二颗粒含量 (%) |         | 11.6     | 10.5     | 4.8      |

[0153] [表6]

[0154]

|                  |                    |            |                               |                               |                               |
|------------------|--------------------|------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                  |                    |            | 用于光学元件的防止内面反射的涂料和膜 I          | 用于光学元件的防止内面反射的涂料和膜 J          | 用于光学元件的防止内面反射的涂料和膜 K          |
| 用于光学元件的防止内面反射的涂料 | 第一颗粒浆料             | 材料         | 二氧化钛                          | 二氧化钛                          | 二氧化钛                          |
|                  |                    | 溶剂         | MIBK                          | MIBK                          | MIBK                          |
|                  |                    | 固体含量       | 25wt%                         | 25wt%                         | 25wt%                         |
|                  |                    | 折射率 (固体成分) | 2.7                           | 2.7                           | 2.7                           |
|                  |                    | 平均粒径       | 20nm                          | 20nm                          | 20nm                          |
|                  |                    | 型号         | ND100                         | ND100                         | ND100                         |
|                  |                    | 制造商        | Tayca Corp.                   | Tayca Corp.                   | Tayca Corp.                   |
|                  |                    | 添加量 (g)    | 70                            | 70                            | 70                            |
|                  |                    | 固体成分重量 (g) | 17.5                          | 17.5                          | 17.5                          |
|                  | 由可溶于有机溶剂的有机物组成的着色剂 | 材料         | 有机颜料                          | 染料                            | 染料                            |
|                  |                    | 种类         | Y: 黄色颜料<br>R: 红色颜料<br>B: 蓝色颜料 | B: 黑色染料<br>Y: 黄色染料<br>R: 红色染料 | B: 黑色染料<br>Y: 黄色染料<br>R: 红色染料 |
|                  |                    | 添加量 (g)    | Y: 2<br>R: 2<br>B: 2          | B: 3<br>Y: 2.25<br>R: 0.75    | B: 3<br>Y: 2.25<br>R: 0.75    |
|                  |                    | 总添加量 (g)   | 6                             | 6                             | 6                             |
|                  |                    | 第二颗粒       | 二氧化硅                          | 二氧化硅                          | 二氧化硅                          |
|                  |                    | 平均粒径       | 1 $\mu$ m                     | 10nm                          | 15 $\mu$ m                    |

[0155]

|                  |            |         |                |                          |                |
|------------------|------------|---------|----------------|--------------------------|----------------|
|                  |            | 型号      | Crystalite 5X  | Aerosil 200              | SMT-10         |
|                  |            | 制造商     | Tatsumori Ltd. | Nippon Aerosil Co., Ltd. | Tatsumori Ltd. |
|                  |            | 添加量 (g) | 5              | 5                        | 5              |
|                  | 树脂         | 材料      | 环氧             | 环氧                       | 环氧             |
|                  |            | 添加量 (g) | 10             | 10                       | 10             |
|                  | 溶剂         | 材料      | —              | —                        | —              |
|                  |            | 添加量 (g) | —              | —                        | —              |
|                  | 偶联剂        | 材料      | 环氧系硅烷偶联剂       | 环氧系硅烷偶联剂                 | 环氧系硅烷偶联剂       |
|                  |            | 添加量 (g) | 3              | 3                        | 3              |
|                  | 固化剂        | 材料      | 胺系             | 胺系                       | 胺系             |
|                  |            | 添加量 (g) | 10             | 10                       | 10             |
| 用于光学元件的防止内面反射的涂膜 | 第一颗粒含量 (%) |         | 34.0           | 34.0                     | 34.0           |
|                  | 第二颗粒含量 (%) |         | 9.7            | 9.7                      | 9.7            |

[0156] [表7]

[0157]

|         |                                  |                 | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3  |
|---------|----------------------------------|-----------------|-------|-------|--------|
| 光学性能的评价 | 内部反射率 (平均 400-700nm; %)          | 折射后的入射角: 68.13° | 30.48 | 2.56  | 100.00 |
|         |                                  | 折射后的入射角: 45°    | 0.29  | 0.31  | 2.36   |
|         |                                  | 折射后的入射角: 36.73° | 1.08  | 2.60  | 3.09   |
|         | 表面反射                             | 表面粗糙度 (μm)      | 3     | 3     | 3      |
|         |                                  | 表面反射率 (%)       | 0.5   | 0.7   | 0.1    |
|         | 第一颗粒中具有 100nm 以上的大小的颗粒的个数百分比 (%) |                 | —     | 0.5   | 0.1 以下 |
|         | 黑色度                              |                 | 0.3   | 0.9   | 0.8    |

[0158] [表8]

[0159]

|             |                                  |                    | 比较例 4  | 比较例 5  | 比较例 6  |
|-------------|----------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|
| 光学性能<br>的评价 | 内部反射率 (平均<br>400-700nm; %)       | 折射后的入射角:<br>68.13° | 8.81   | 30.09  | 5.83   |
|             |                                  | 折射后的入射角: 45°       | 0.77   | 0.29   | 0.11   |
|             |                                  | 折射后的入射角:<br>36.73° | 2.86   | 2.44   | 0.37   |
|             | 表面反射                             | 表面粗糙度 (μm)         | 3      | 3      | 10     |
|             |                                  | 表面反射率 (%)          | 0.7    | 0.7    | 0.1    |
|             | 第一颗粒中具有 100nm 以上的大小的颗粒的个数百分比 (%) |                    | 0.1 以下 | 0.1 以下 | 0.1 以下 |
|             | 黑色度                              |                    | 0.7    | 0.8    | 0.8    |

[0160] 实施例6-13

[0161] 实施例6-13中,通过下述的方法进行用于光学元件的遮光涂料的制备、用于光学元件的遮光涂膜的制备和光学性能的评价。

[0162] 用于光学元件的遮光涂料的制备

[0163] 表9和10表示树脂、黑色颜料、非黑色颗粒、溶剂、偶联剂、固化剂以及它们的混合比,在用于光学元件的遮光涂料R、S、T、U、V、W、X和Y中含有这些组分。实施例6中使用用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜R。实施例7中使用用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜S。实施例8中使用用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜T。实施例9中使用用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜U。实施例10中使用用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜V。实施例11中使用用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜W。实施例12中使用用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜X。实施例13中使用用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜Y。

[0164] 以遮光涂料R为例对用于光学元件的遮光涂料的制备方法详细说明。首先,将4g环氧树脂(Epikote 828,由Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.制造)、4g黑色染料、2.9g红色染料、0.375g黄色染料、2g作为非黑色颗粒的二氧化钛(ND 139,由Tayca Corp.制造)、24g溶剂(丙二醇单甲醚,由Kishida Chemical Co.,Ltd.制造)、1.2g偶联剂(KBM-403,由Shin-Etsu Chemical Co.,Ltd.制造)装入球磨罐中。随后,将均具有20mm的直径的五种陶瓷球装入该球磨罐中。将含有该混合物和陶瓷球的球磨罐安装于辊式涂布机并且以66rpm旋转72小时,由此制备用于光学元件的遮光涂料。

[0165] 使用的染料选自下述的染料。

[0166] 使用的黑色染料选自VALIFAST BLACK 1821(由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)、VALRFAST BLACK 3810(由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)、Oil Black HBB(由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)和Aizen Spilon Black MHS-Liquid(由Hodogaya Chemical Co.,Ltd制造)。

[0167] 使用的红色染料选自VALIFAST RED 3320(由Orient Chemical Industries Co.,Ltd.制造)和Aizen Spilon Red BEH S-liquid(由Hodogaya Chemical Co.,Ltd制造)。

[0168] 使用的黄色染料选自OIL YELLOW 129、VALIFAST YELLOW 3108和Aizen Spilon Yellow RH S-Liquid(由Hodogaya Chemical Co.,Ltd制造)。

[0169] [用于光学元件的遮光涂膜的制备]

[0170] 遮光涂膜由遮光涂料形成。其中,将4g固化剂(Adeka Hardener EH551CH,由Adeka Corporation制造)添加到用于光学元件的遮光涂料的总量中。用辊式涂布机以66rpm搅拌得到的混合物30分钟。

[0171] 以厚度为2 $\mu$ m的方式将得到的含有用于光学元件的遮光涂料和固化剂的混合物涂布到用于评价的棱镜上,然后在室温下干燥60分钟。用于光学元件的遮光涂料的干燥完成后,在80℃的烘箱中进行固化120分钟,由此形成用于光学元件的遮光涂膜。

[0172] 光学性能的评价

[0173] 测定平均消光系数的方法

[0174] 通过在平板玻璃上形成用于光学元件的遮光涂膜,制备用于平均消光系数的测定的样品。该平板玻璃具有20mm的宽度、50mm的长度和1mm的厚度并且由透明玻璃组成。在该平板玻璃的上表面上形成用于光学元件的遮光涂膜。这种情况下,将遮光涂膜的厚度调节为1 $\mu$ m。接下来,用分光光度计(U-4000,由Hitachi High-Technologies Corporation制造)测定透射率。将该平板玻璃的透射率定义为100%。以1nm的间隔在400nm-700nm的可见波长范围内测定该为了测定消光系数而制备的包括遮光涂膜的样品的透射率。而且,用400nm-700nm的范围内的透射率的值之和除以300即数据值的个数来计算该为了测定消光系数而制备的包括遮光涂膜的样品的平均透射率。

[0175] 用分光光度计测定平均透射率I后,由式(6)、(7)和(8)计算消光系数。式(6)中的OD表示通过用平均透射率I除以作为100%透射率的I<sub>0</sub>并且对得到的值取负的对数而得到的吸光率值。式(7)中的吸收常数 $\alpha$ 表示每单位长度吸收的光的量并且通过用吸光率OD除以遮光涂膜的厚度L而得到。式(8)中的消光系数k是为了使吸收常数 $\alpha$ 形成为无量纲值而将 $\alpha$ 乘以波长 $\lambda$ 得到的值。

[0176]  $OD = -\log(I/I_0)$  式(6)

[0177]  $\alpha = 2.303 \times OD/L$  式(7)

[0178]  $k = \alpha \times \lambda / 4\pi$  式(8)

[0179] 测定内部反射率的方法

[0180] 如实施例1-5中那样测定内部反射率。

[0181] 测定表面反射的方法

[0182] 如实施例1-5中那样测定表面反射率。

[0183] 测定表面粗糙度的方法

[0184] 如实施例1-5中那样测定表面粗糙度。

[0185] 具有100nm以上的大小的颗粒的个数百分比

[0186] 如实施例1-5中那样测定具有100nm以上的大小的颗粒的个数百分比。

[0187] 测定黑色度的方法

[0188] 如实施例1-5中那样测定黑色度。

[0189] 外观的评价方法

[0190] 如图6中所示,通过以60W从照射器用光照射来评价外观。将三角棱镜14用作测定样品。三角棱镜中,与边形成直角的边为30mm,并且厚度为10mm。棱镜14由S-LAH 53( $n_d = 1.805$ )组成。在三角棱镜14的底面上形成遮光涂膜。使光撞击遮光涂膜。通过人眼18观察得到的反射光。评价粗糙度和色调。

[0191] 将包括遮光涂膜的透镜元件组装到透镜镜筒中时的性能

[0192] 如实施例1-5中那样评价将包括遮光涂膜的透镜组装到透镜镜筒中时的性能。

[0193] [表9]

[0194]

|             |                                       |                  | 用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜 R                                  | 用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜 S                                  | 用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜 T                                  | 用于光学元件的遮光涂料和遮光涂膜 U                                  |
|-------------|---------------------------------------|------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 用于光学元件的遮光涂料 | 树脂                                    | 材料               | 环氧                                                  | 环氧                                                  | 环氧                                                  | 环氧                                                  |
|             |                                       | 添加量 (g)          | 4                                                   | 4                                                   | 4                                                   | 4                                                   |
|             | 对于 d 线的折射率<br>为<br>2.2-3.5<br>的无机黑色颗粒 | 材料               | 炭黑涂敷的二氧化钛                                           | 炭黑涂敷的氧化锆                                            | 钛黑涂敷的二氧化钛                                           | 钛黑涂敷的氧化锆                                            |
|             |                                       | 对于 d-线的折射率       | 2.5                                                 | 2.2                                                 | 2.5                                                 | 2.2                                                 |
|             |                                       | 粒径 (nm)          | 20                                                  | 20                                                  | 20                                                  | 20                                                  |
|             |                                       | 添加量 (固体成分重量) (g) | 1.5                                                 | 10.9                                                | 1.5                                                 | 1.5                                                 |
|             | 溶剂                                    | 材料               | 丙二醇单甲醚                                              | 丙二醇单甲醚                                              | 丙二醇单甲醚                                              | 丙二醇单甲醚                                              |
|             |                                       | 添加量 (g)          | 24                                                  | 24                                                  | 24                                                  | 24                                                  |
|             | 偶联剂                                   | 材料               | 环氧系硅烷偶联剂                                            | 环氧系硅烷偶联剂                                            | 环氧系硅烷偶联剂                                            | 环氧系硅烷偶联剂                                            |
|             |                                       | 添加量 (g)          | 1.2                                                 | 1.2                                                 | 1.2                                                 | 1.2                                                 |
|             | 防表面反射剂                                | 材料               | A: 纳米二氧化硅 (亲水)<br>B: 纳米二氧化硅 (疏水)<br>C: 绢云母<br>D: 石英 | A: 纳米二氧化硅 (亲水)<br>B: 纳米二氧化硅 (疏水)<br>C: 绢云母<br>D: 石英 | A: 纳米二氧化硅 (亲水)<br>B: 纳米二氧化硅 (疏水)<br>C: 绢云母<br>D: 石英 | A: 纳米二氧化硅 (亲水)<br>B: 纳米二氧化硅 (疏水)<br>C: 绢云母<br>D: 石英 |
|             |                                       | 添加量 (g)          | A: 1.6<br>B: 0.7<br>C: 0.8<br>D: 1.0                | A: 1.6<br>B: 0.7<br>C: 0.8<br>D: 1.0                | A: 1.6<br>B: 0.7<br>C: 0.8<br>D: 1.0                | A: 1.6<br>B: 0.7<br>C: 0.8<br>D: 1.0                |
|             |                                       | 总添加量 (g)         | 4.1                                                 | 4.1                                                 | 4.1                                                 | 4.1                                                 |
|             |                                       |                  |                                                     |                                                     |                                                     |                                                     |

[0195]

|             | 固化剂                             | 材料      | 胺系 | 胺系 | 胺系 | 胺系 |
|-------------|---------------------------------|---------|----|----|----|----|
|             |                                 | 添加量 (g) | 4  | 4  | 4  | 4  |
| 用于光学元件的遮光涂膜 | 对于 d-线的折射率为 2.2-3.5 的无机黑色颗粒 (%) |         | 10 | 45 | 10 | 10 |
|             | 厚度 (μm)                         |         | 5  | 5  | 5  | 5  |

[0196] [表10]

[0197]

|                         |                                               |                                | 用于光学元件<br>的遮光涂料和<br>遮光涂膜 V                                  | 用于光学元件<br>的遮光涂料和<br>遮光涂膜 W                                  | 用于光学元件<br>的遮光涂料和<br>遮光涂膜 X                                  | 用于光学元件<br>的遮光涂料和<br>遮光涂膜 Y                                  |
|-------------------------|-----------------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 用于光<br>学元件<br>的遮光<br>涂料 | 树脂                                            | 材料                             | 环氧                                                          | 环氧                                                          | 环氧                                                          | 环氧                                                          |
|                         |                                               | 添加量<br>(g)                     | 4                                                           | 4                                                           | 4                                                           | 4                                                           |
|                         | 对于 d 线<br>的折射率<br>为<br>2.2-3.5<br>的无机黑<br>色颗粒 | 材料                             | TiN                                                         | TiN                                                         | TiN                                                         | TiN                                                         |
|                         |                                               | 对于 d-<br>线的折<br>射率             | 3.5                                                         | 3.5                                                         | 3.5                                                         | 3.5                                                         |
|                         |                                               | 粒径<br>(nm)                     | 20                                                          | 100                                                         | 20                                                          | 20                                                          |
|                         |                                               | 添加量<br>(固体<br>成分重<br>量)<br>(g) | 1.8                                                         | 1.8                                                         | 11                                                          | 1.8                                                         |
|                         | 溶剂                                            | 材料                             | 丙二醇单甲醚                                                      | 丙二醇单甲醚                                                      | 丙二醇单甲醚                                                      | 丙二醇单甲醚                                                      |
|                         |                                               | 添加量<br>(g)                     | 24                                                          | 24                                                          | 24                                                          | 24                                                          |
|                         | 偶联剂                                           | 材料                             | 环氧系硅烷偶<br>联剂                                                | 环氧系硅烷偶<br>联剂                                                | 环氧系硅烷偶<br>联剂                                                | 环氧系硅烷偶<br>联剂                                                |
|                         |                                               | 添加量<br>(g)                     | 1.2                                                         | 1.2                                                         | 1.2                                                         | 1.2                                                         |
|                         | 防表面反<br>射剂                                    | 材料                             | A: 纳米二氧化<br>硅 (亲水)<br>B: 纳米二氧化<br>硅 (疏水)<br>C: 绢云母<br>D: 石英 | A: 纳米二氧化<br>硅 (亲水)<br>B: 纳米二氧化<br>硅 (疏水)<br>C: 绢云母<br>D: 石英 | A: 纳米二氧化<br>硅 (亲水)<br>B: 纳米二氧化<br>硅 (疏水)<br>C: 绢云母<br>D: 石英 | A: 纳米二氧化<br>硅 (亲水)<br>B: 纳米二氧化<br>硅 (疏水)<br>C: 绢云母<br>D: 石英 |

[0198]

|             |                                 |             |                                      |                                      |                                      |                                      |
|-------------|---------------------------------|-------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|             |                                 | 添加量<br>(g)  | A: 1.6<br>B: 0.7<br>C: 0.8<br>D: 1.0 | A: 1.6<br>B: 0.7<br>C: 0.8<br>D: 1.0 | A: 1.6<br>B: 0.7<br>C: 0.8<br>D: 1.0 | A: 1.6<br>B: 0.7<br>C: 0.8<br>D: 1.5 |
|             |                                 | 总添加量<br>(g) | 4.1                                  | 4.1                                  | 4.1                                  | 4.1                                  |
|             |                                 | 材料          | 胺系                                   | 胺系                                   | 胺系                                   | 胺系                                   |
|             |                                 | 添加量<br>(g)  | 4                                    | 4                                    | 4                                    | 4                                    |
| 用于光学元件的遮光涂膜 | 对于 d-线的折射率为 2.2-3.5 的无机黑色颗粒 (%) |             | 12                                   | 12                                   | 45                                   | 12                                   |
|             | 厚度 (μm)                         |             | 5                                    | 5                                    | 5                                    | 5                                    |

[0199] (注1)外观

[0200] 优异:色调可接受,不存在粗糙。

[0201] 良好:单个透镜的色调稍差,但将透镜组装到透镜镜筒中时觉察不到。或者,观察到粗糙,但将透镜组装到透镜镜筒中时觉察不到。

[0202] (注2)将包括遮光涂膜的透镜元件组装到透镜镜筒中时的性能

[0203] 优异:没有形成闪光和幻象。

[0204] 良好:尽管没有形成闪光和幻象,但能够产生透镜元件没有与透镜镜筒粘接的缺陷。

[0205] 差:形成了闪光和幻象。

[0206] 评价结果

[0207] 通过测定方法来评价用于光学元件的涂料和涂膜R、S、T、U、V、W、X和Y的内部反射率、黑色度、表面粗糙度、表面反射率和外观。也评价将包括遮光涂膜的透镜元件组装到透镜镜筒中时的性能。

[0208] 关于测定结果,折射后的入射角为 $36.73^\circ$ 时内部反射率可为0.05%以下。折射后的入射角为 $45^\circ$ 时内部反射率可为0.07%以下。折射后的入射角为 $68.13^\circ$ 时内部反射率可为1%以下。黑色度可为0.7以上。

[0209] 表11表示根据实施例6的遮光涂料和遮光涂膜R的物理性能,实施例6中以10重量%的量将具有20nm的粒径的炭黑涂敷二氧化钛用作着色剂。入射角为 $36.73^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $68.13^\circ$ 时的内部反射率令人满意。黑色度令人满意。关于外观,尽管观察到粗糙,但色调令人满意。表面粗糙度和表面反射率令人满意。将包括遮光涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0210] 表11表示根据实施例7的遮光涂料和遮光涂膜S的物理性能,实施例7中以45重量%的量将具有20nm的粒径的炭黑涂敷氧化锆用作着色剂。入射角为 $36.73^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $68.13^\circ$ 时的内部反射率令人满意。黑色度令人满意。关于外观,尽管观察到粗糙,但色调令人满意。表面粗糙度和表面反射率令人满意。将包括遮光涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0211] 表11表示根据实施例8的遮光涂料和遮光涂膜T的物理性能,实施例8中以10重量%

的量将具有20nm的粒径的钛黑涂敷二氧化钛用作着色剂。入射角为 $36.73^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $68.13^\circ$ 时的内部反射率令人满意。黑色度令人满意。关于外观,尽管观察到粗糙,但色调令人满意。表面粗糙度和表面反射率令人满意。将包括遮光涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0212] 表11表示根据实施例9的遮光涂料和遮光涂膜U的物理性能,实施例9中以10重量%的量将具有20nm的粒径的炭黑涂敷氧化锆用作着色剂。入射角为 $36.73^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $68.13^\circ$ 时的内部反射率令人满意。黑色度令人满意。关于外观,尽管观察到粗糙,但色调令人满意。表面粗糙度和表面反射率令人满意。将包括遮光涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0213] 表12表示根据实施例10的遮光涂料和遮光涂膜V的物理性能,实施例10中以12重量%的量将具有20nm的粒径的TiN用作着色剂。入射角为 $36.73^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $68.13^\circ$ 时的内部反射率令人满意。黑色度令人满意。关于外观,尽管观察到粗糙,但色调令人满意。表面粗糙度和表面反射率令人满意。将包括遮光涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0214] 表12表示根据实施例11的遮光涂料和遮光涂膜W的物理性能,实施例11中以12重量%的量将具有100nm的粒径的TiN用作着色剂。入射角为 $36.73^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $68.13^\circ$ 时的内部反射率令人满意。黑色度令人满意。关于外观,尽管观察到粗糙,但色调令人满意。表面粗糙度和表面反射率令人满意。将包括遮光涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0215] 表12表示根据实施例12的遮光涂料和遮光涂膜X的物理性能,实施例12中以45重量%的量将具有20nm的粒径的TiN用作着色剂。入射角为 $36.73^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $68.13^\circ$ 时的内部反射率令人满意。黑色度令人满意。关于外观,尽管观察到粗糙,但色调令人满意。表面粗糙度和表面反射率令人满意。将包括遮光涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0216] 表12表示根据实施例13的遮光涂料和遮光涂膜Y的物理性能,实施例13中以12重量%的量将具有110nm的粒径的TiN用作着色剂。入射角为 $36.73^\circ$ 、 $45^\circ$ 和 $68.13^\circ$ 时的内部反射率令人满意。黑色度令人满意。表面粗糙度和表面反射率令人满意。黑色度令人满意。关于外观,尽管观察到粗糙,但色调令人满意。将包括遮光涂膜的远摄透镜元件组装到远摄透镜中。得到的图像的评价显示没有观察到闪光和幻象。

[0217] [表11]

[0218]

|         |                          |                 | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 | 实施例 9 |
|---------|--------------------------|-----------------|-------|-------|-------|-------|
| 光学性能的评价 | 消光系数                     |                 | 0.03  | 0.15  | 0.03  | 0.03  |
|         | 内部反射率 (平均 400-700nm; %)  | 折射后的入射角: 68.13° | 0.29  | 0.88  | 0.31  | 0.92  |
|         |                          | 折射后的入射角: 45°    | 0.03  | 0.04  | 0.03  | 0.03  |
|         |                          | 折射后的入射角: 36.73° | 0.02  | 0.03  | 0.02  | 0.02  |
|         | 黑色度                      |                 | 1     | 1     | 1     | 1     |
|         | 外观                       |                 | 良好    | 良好    | 良好    | 良好    |
|         | 将包括遮光涂膜的透镜元件组装到透镜镜筒中时的性能 |                 | 优异    | 优异    | 优异    | 优异    |

[0219] [表12]

[0220]

|         |                          |                 | 实施例 10 | 实施例 11 | 实施例 12 | 实施例 13 |
|---------|--------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
| 光学性能的评价 | 消光系数                     |                 | 0.03   | 0.03   | 0.15   | 0.03   |
|         | 内部反射率 (平均 400-700nm; %)  | 折射后的入射角: 68.13° | 0.18   | 0.21   | 0.11   | 0.2    |
|         |                          | 折射后的入射角: 45°    | 0.03   | 0.04   | 0.04   | 0.07   |
|         |                          | 折射后的入射角: 36.73° | 0.02   | 0.03   | 0.03   | 0.05   |
|         | 黑色度                      |                 | 1      | 1      | 1      | 1      |
|         | 外观                       |                 | 良好     | 良好     | 良好     | 良好     |
|         | 将包括遮光涂膜的透镜元件组装到透镜镜筒中时的性能 |                 | 优异     | 优异     | 优异     | 优异     |

[0221] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

[0222] 本申请要求2010年2月12日提交的日本专利申请No.2010-029513和2011年1月7日提交的日本专利申请No.2011-002164的权益,在此通过引用将它们全文并入本文。

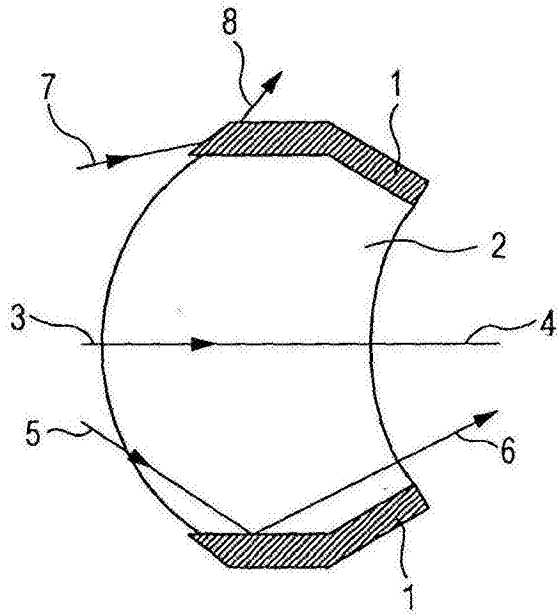


图1

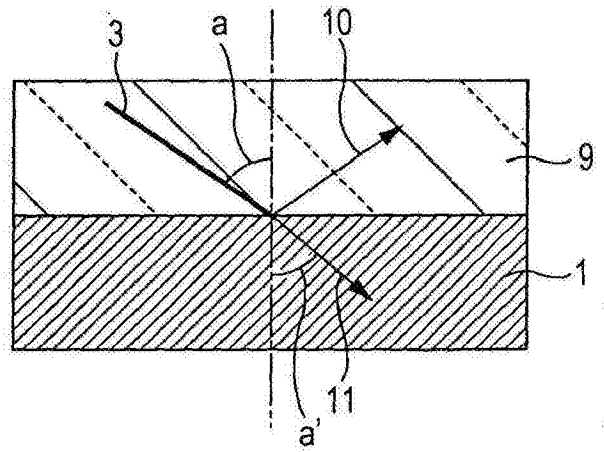


图2

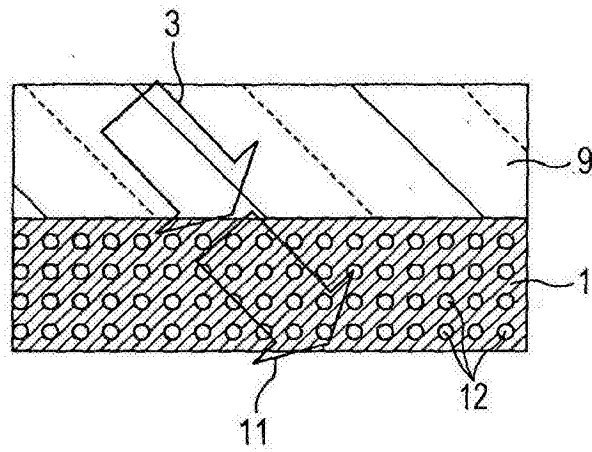


图3A

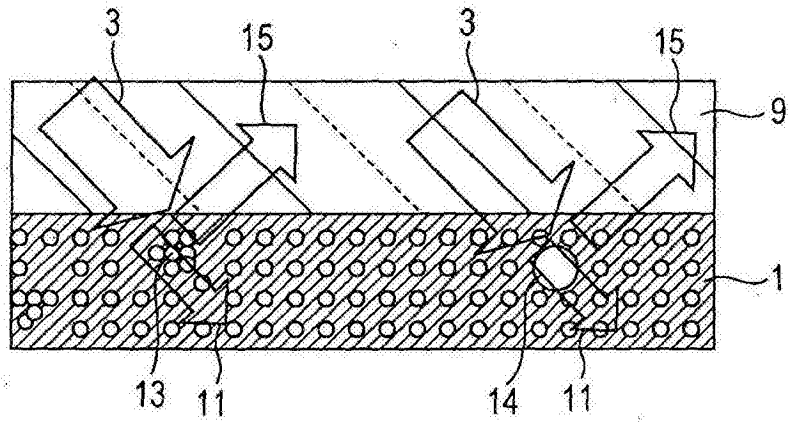


图3B

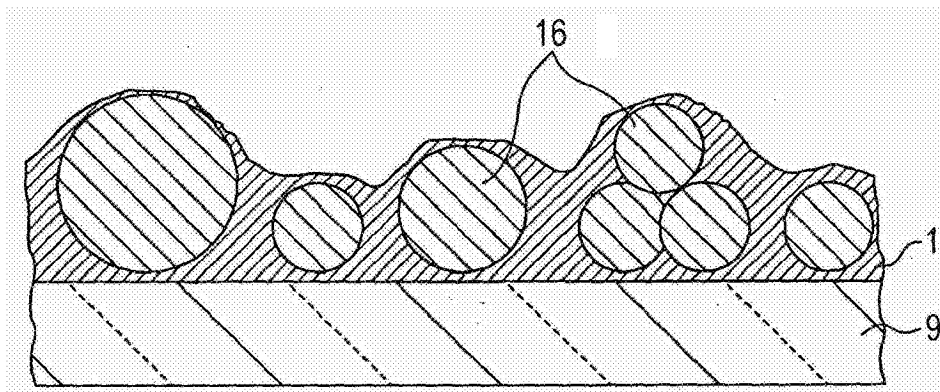


图4A

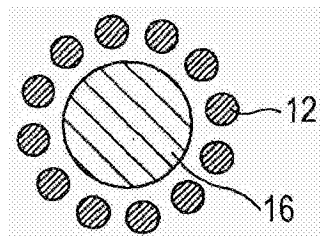


图4B

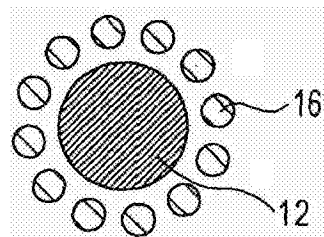


图4C

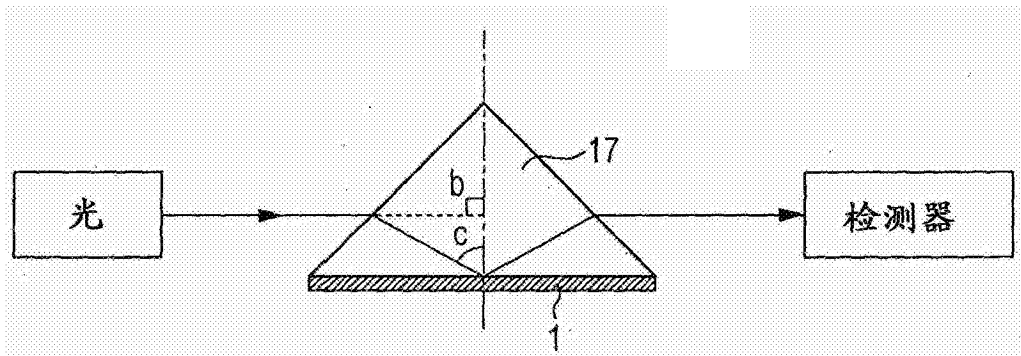


图5A

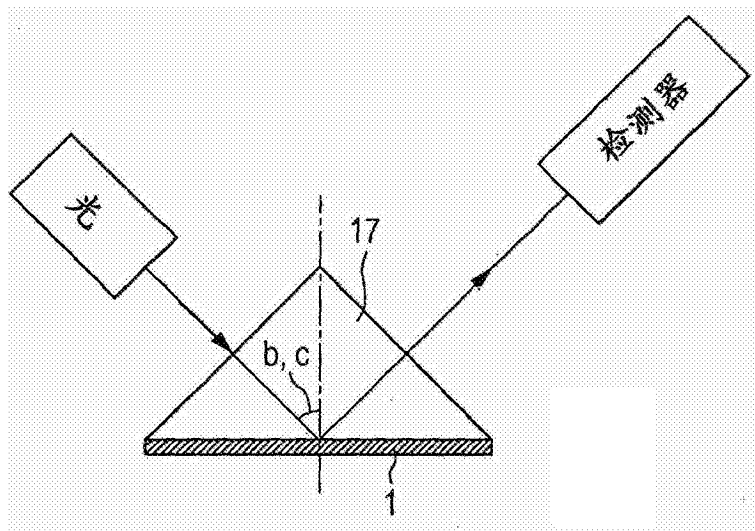


图5B

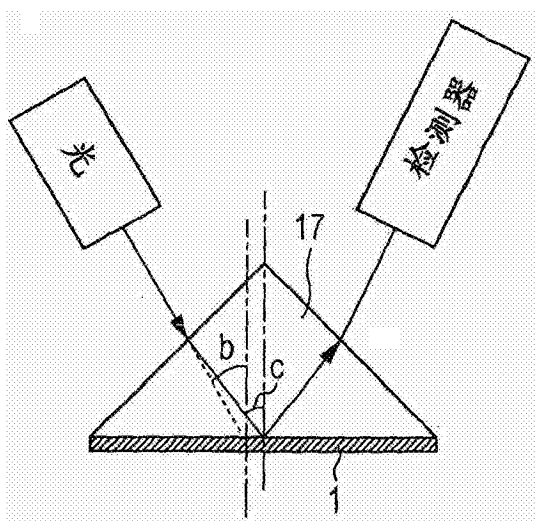


图5C

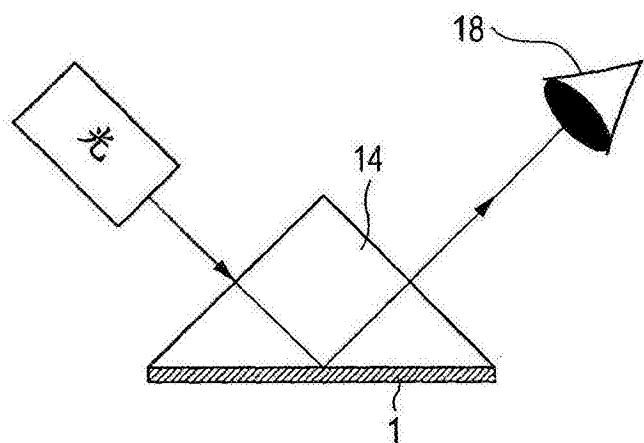


图6