

明 細 書

発明の名称：

硬化性樹脂組成物、硬化物、レンズ及び基板付きレンズ

技術分野

[0001] 本発明は、硬化性樹脂組成物、硬化物、レンズ及び基板付きレンズに関する。

背景技術

[0002] エポキシ化合物を含む硬化性樹脂組成物の硬化物は、光学レンズ等の広い分野で用いられている（例えば、特許文献 1、2）。

特許文献 1 には、エポキシ化合物（A）を含有する硬化性組成物の硬化物であって、曲げ弾性率が 2.5 GPa 以上の硬化物が記載されている。

特許文献 2 には、アッペ数が 50 以上の光学レンズを作製するための紫外線硬化型樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献 1：国際公開第 2016/021577 号

特許文献 2：特開 2010-150489 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] レンズ等の硬化性樹脂組成物の硬化物からなる製品は、寒冷地等も含めて様々な環境下で用いられる可能性がある。そのため、低温でもクラックや歪み等の不具合を抑制できる優れた信頼性は重要である。

しかし、特許文献 1、2 のような従来の紫外線硬化性樹脂組成物の硬化物は低温での信頼性が不十分である。

[0005] 本発明の一態様は、低温での信頼性に優れる硬化物が得られる硬化性樹脂組成物；低温での信頼性に優れる硬化物及びレンズ；並びに前記レンズを備えた基板付きレンズを提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、以下の態様を有する。

[1] 硬化性樹脂組成物であって；ビスフェノール骨格を有するジグリシジルエーテル化合物と；2官能脂環式エポキシ化合物（ただし、前記ジグリシジルエーテル化合物を除く。）と；イソシアヌレート環構造を有する3官能以上の多官能エポキシ化合物と；を含み；前記ジグリシジルエーテル化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して30質量%以上であり；前記多官能エポキシ化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して20質量%以下である、硬化性樹脂組成物。

[2] 前記ジグリシジルエーテル化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して30～50質量%である、[1]の硬化性樹脂組成物。

[3] 前記2官能脂環式エポキシ化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して20～50質量%である、[1]又は[2]の硬化性樹脂組成物。

[4] 前記多官能エポキシ化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して10～20質量%である、[1]～[3]のいずれかの硬化性樹脂組成物。

[5] 前記ジグリシジルエーテル化合物と前記2官能脂環式エポキシ化合物の合計含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して60～85質量%である、[1]～[4]のいずれかの硬化性樹脂組成物。

[6] 前記ジグリシジルエーテル化合物が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールF型エポキシ樹脂のいずれか一方又は両方である、[1]～[5]のいずれかの硬化性樹脂組成物。

[7] 前記ジグリシジルエーテル化合物が、水素添加ビスフェノール骨格を有する、[1]～[6]のいずれかの硬化性樹脂組成物。

[8] オキセタン化合物をさらに含む、[1]～[7]のいずれかの硬化

性樹脂組成物。

〔 9 〕 紫外線硬化性樹脂組成物である、〔 1 〕 ～ 〔 8 〕 のいずれかの硬化性樹脂組成物。

〔 1 0 〕 紫外線カチオン重合開始剤をさらに含む、〔 9 〕 の硬化性樹脂組成物。

〔 1 1 〕 前記硬化性樹脂組成物の硬化物の -10°C における破断応力が、 $50\text{N}/\text{mm}^2$ 以上である、〔 1 〕 ～ 〔 1 0 〕 のいずれかの硬化性樹脂組成物。

〔 1 2 〕 前記硬化性樹脂組成物の硬化物の -10°C における引張弾性率が、 1500MPa 以上である、〔 1 〕 ～ 〔 1 1 〕 のいずれかの硬化性樹脂組成物。

〔 1 3 〕 前記硬化性樹脂組成物の硬化物の -10°C における破断伸びが、 4% 以上である、〔 1 〕 ～ 〔 1 2 〕 のいずれかの硬化性樹脂組成物。

〔 1 4 〕 前記硬化性樹脂組成物の硬化物のアッペ数が、 50 以上である、〔 1 〕 ～ 〔 1 3 〕 のいずれかの硬化性樹脂組成物。

〔 1 5 〕 〔 1 〕 ～ 〔 1 4 〕 のいずれかの硬化性樹脂組成物の硬化物。

〔 1 6 〕 〔 1 5 〕 の硬化物からなる、レンズ。

〔 1 7 〕 屈折率の温度係数が、 $-150 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上である、〔 1 6 〕 のレンズ。

〔 1 8 〕 基板と；前記基板上に設けられた、〔 1 6 〕 又は〔 1 7 〕 のレンズと；を備える、基板付きレンズ。

発明の効果

〔0007〕 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物によれば、低温での信頼性に優れる硬化物が得られる。

本発明の一態様に係る硬化物及びレンズは、低温での信頼性に優れる。

本発明の一態様に係る基板付きレンズは、低温での信頼性に優れるレンズを備える。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]実施例において引張試験に用いた試験サンプルの作製法を模式的に示す平面図である。

[図2]実施例において引張試験に用いた試験サンプルの作製法を模式的に示す断面図である。

[図3]実施例においてアッペ数、屈折率の温度係数の測定に用いた試験サンプルの作製法を模式的に示す平面図である。

[図4]実施例においてアッペ数、屈折率の温度係数の測定に用いた試験サンプルの作製法を模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本明細書における用語の意味及び定義は以下のとおりである。

硬化物の -10°C における破断応力は、実施例に記載の方法で測定される。

硬化物の -10°C における引張弾性率は、実施例に記載の方法で測定される。

硬化物の -10°C における破断伸びは、実施例に記載の方法で測定される。

「アッペ数」はJIS Z 8120に準じ、アッペ屈折率計によって $25 \pm 10^{\circ}\text{C}$ にて測定される屈折率から下式1で算出される値である。「アッペ数」はとは、いわゆる光学レンズにおける逆分散能の指標である。

$$\nu_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad \cdots \text{式1}$$

式1中、 ν_D は、アッペ数である。 n_D は、波長 589nm の光に対する屈折率である。 n_F は、波長 486nm の光に対する屈折率である。 n_C は、波長 656nm の光に対する屈折率である。

「屈折率の温度係数」は、実施例に記載の方法で測定される。

「～」で表される数値範囲は、～の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。

本明細書に開示の含有量、種々の物性値、性状値の数値範囲は、その下限値及び上限値を任意に組み合わせて新たな数値範囲とすることができる。

[0010] [硬化性樹脂組成物]

本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物は、ビスフェノール骨格を有するジグリシジルエーテル化合物（以下、「ジグリシジルエーテル化合物A」とも記す。）と、2官能脂環式エポキシ化合物（ただし、ジグリシジルエーテル化合物Aを除く。以下、「2官能脂環式エポキシ化合物B」とも記す。）と、イソシアヌレート環構造を有する3官能以上の多官能エポキシ化合物（以下、「多官能エポキシ化合物C」とも記す。）と、を含む。

本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物は、光硬化性の樹脂組成物が好ましく、紫外線硬化性の樹脂組成物がより好ましい。本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物は、熱硬化性の樹脂組成物であってもよい。

[0011] ジグリシジルエーテル化合物Aとしては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂を例示できる。硬化性樹脂組成物に含まれるジグリシジルエーテル化合物Aは1種でもよく、2種以上でもよい。

[0012] ジグリシジルエーテル化合物Aとしては、基板上に設けた硬化物にクラックが生じにくい点から、水素添加ビスフェノール骨格を有することが好ましい。すなわち、水素添加ビスフェノール骨格を有するジグリシジルエーテル化合物が好ましい。

水素添加ビスフェノール骨格を有するジグリシジルエーテル化合物としては、例えば、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂を例示できる。硬化性樹脂組成物に含まれる水素添加ビスフェノール骨格を有するジグリシジルエーテル化合物は、1種でもよく、2種以上でもよい。

[0013] 硬化物の低温での耐久性に優れ、基板上に設けた硬化物にクラックが生じにくい点から、ジグリシジルエーテル化合物Aとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールF型エポキシ樹脂のいずれか一方又は両方が好ましく、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂及び水添ビスフェノールF型エポキシ樹脂のいずれか一方又は両方がより好ましい。

- [0014] 2官能脂環式エポキシ化合物Bとしては、例えば、シクロヘキサン環や縮合した脂環骨格に対して直接酸素原子が結合したオキシラン環を2つ有する化合物、脂環分子骨格内にオキシラン環を含まず結合基を介してグリシジル基を2つ有する化合物を例示できる。具体的には、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシシクロヘキシルエチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、テトラヒドロインデンをジエポキシ化した化合物を例示できる。また、硬化性樹脂組成物に含まれる2官能脂環式エポキシ化合物Bは1種でもよく、2種以上でもよい。
- [0015] 2官能脂環式エポキシ化合物Bとしては、市販品を用いてもよい。例えば、ダイセル社製の製品名「Celioxide 2021P」（3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート）、JX-TG社製の製品名「THI-DE」（テトラヒドロインデンをジエポキシ化した化合物）、四国化成工業社製の製品名「HiREM-1」を例示できる。
- [0016] 多官能エポキシ化合物Cとしては、例えば、1,3,5-トリグリシジルイソシアヌレート、トリス（2,3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、トリス（ α -メチルグリシジル）イソシアヌレート、トリス（1-メチル-2,3-エポキシプロピル）イソシアヌレート、1,3,5-トリス（5,6-エポキシブチル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン、トリス{2,2-ビス[(オキシラン-2-イルメトキシ)メチル]ブチル}-3,3',3''-[1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン-1,3,5-トリイル]トリプロパノエートを例示できる。硬化性樹脂組成物に含まれる多官能エポキシ化合物Cは1種でもよく、2種以上でもよい。
- [0017] 多官能エポキシ化合物Cとしては、市販品を用いてもよい。例えば、日産化学工業社製の製品名「TEPIC-FL」（1,3,5-トリス（5,6-エポキシブチル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,

5 H) -トリオン)、 「TEPIC-UC」 (トリス {2, 2-ビス [(オキシラン-2-イルメトキシ) メチル] ブチル} -3, 3', 3'' - [1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6 (1 H, 3 H, 5 H) -トリオン-1, 3, 5-トリイル] トリプロパノエート) を例示できる。

[0018] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物は、オキセタン化合物をさらに含んでもよい。オキセタン化合物は、単官能オキセタン化合物でもよく、多官能オキセタン化合物でもよい。単官能オキセタン化合物は、1分子中に1個のオキセタニル基を有する炭素-炭素二重結合を含まないオキセタン化合物である。多官能オキセタン化合物は、1分子中に2個以上のオキセタニル基を有する炭素-炭素二重結合を含まないオキセタン化合物である。

[0019] 単官能オキセタン化合物としては、例えば、3-エチル-3-(2-エチルヘキシロキシメチル) オキセタン (東亜合成社製の製品名「アロンオキセタンOXT-212」等)、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン (東亜合成社製の製品名「アロンオキセタンOXT-101」等) を例示できる。

[0020] 多官能オキセタン化合物としては、例えば、ビス (3-エチル-3-オキセタニルメチル) エーテル、1, 6-ビス [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] -2, 2, 3, 3, 4, 5, 5-オクタフルオロヘキサン、3 (4), 8 (9) -ビス [(1-エチル-3-オキセタニル) メトキシメチル] -トリシクロ [5. 2. 1. 02. 6] デカン、1, 2-ビス [2-[(1-エチル-3-オキセタニル) メトキシ] エチルチオ] エタン、2, 3-ビス [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシメチル] ノルボルナン、2-エチル-2-[(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシメチル] -1, 3-0-ビス [(1-エチル-3-オキセタニル) メチル] -プロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-0-ビス [(3-エチルオキセタン-3-イル) メチル] -プロパン-1, 3-ジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-0-ビス [(3-エチルオキセタン-3-イル) メチル] -プロパン-1, 3-ジオール、1, 4-0-ビス [(

3-エチルオキシタン-3-イル)メチル]ーブタン-1,4-ジオール、2,4,6-オートリス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メチル]シアヌル酸を例示できる。オキシタン化合物は1種でもよく、2種以上でもよい。

[0021] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物は、樹脂成分として、ジグリシジルエーテル化合物A、2官能脂環式エポキシ化合物B、多官能エポキシ化合物C及びオキシタン化合物以外の他の樹脂を含んでもよい。他の樹脂としては、例えば、単官能エポキシ樹脂、2官能エポキシ樹脂（ただし、ジグリシジルエーテル化合物A及び2官能脂環式エポキシ化合物Bを除く。）、エポキシ変性シリコーン樹脂を例示できる。

[0022] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物は、紫外線硬化性樹脂組成物の場合は、紫外線カチオン重合開始剤をさらに含むことが好ましく、オキシタン化合物と紫外線カチオン重合開始剤とをさらに含むことがより好ましい。

[0023] 紫外線カチオン重合開始剤は、紫外線の照射によってカチオン重合可能な酸を発生する。例えば、ジアゾニウム塩系化合物、ヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物、ホスホニウム塩系化合物、セレンニウム塩系化合物、オキソニウム塩系化合物、アンモニウム塩系化合物、臭素塩系化合物等を例示できる。

紫外線カチオン重合開始剤のアニオン成分としては、例えば、 SbF_6^- 、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 AsF_6^- 、 $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を例示できる。

紫外線カチオン重合開始剤としては、硬化性及び硬化物の透明性の点から、アニオン成分として $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ 、 PF_6^- 又は SbF_6^- を含む芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩が好ましく、アニオン成分として $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ を含む芳香族スルホニウム塩等のオニウム塩がより好ましい。硬化性樹脂組成物に含まれる紫外線カチオン重合開始剤は1種でもよく、2種以上でもよい。

[0024] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物は、熱硬化性樹脂組成物の場合は、熱カチオン重合開始剤をさらに含んでもよい。

[0025] 熱カチオン重合開始剤は、熱処理を施すことによって酸を発生して、硬化性樹脂組成物に含まれるカチオン硬化性化合物の硬化反応を開始させる化合物である。熱カチオン重合開始剤は、熱を吸収するカチオン部と酸の発生源となるアニオン部からなる。熱カチオン重合開始剤は1種でもよく、2種以上でもよい。

熱カチオン重合開始剤としては、例えば、ヨードニウム塩系化合物、スルホニウム塩系化合物等を例示できる。

熱カチオン重合開始剤のカチオン部としては、例えば、4-ヒドロキシフェニル-メチル-ベンジルスルホニウムイオン、4-ヒドロキシフェニル-メチル-（2-メチルベンジル）スルホニウムイオン、4-ヒドロキシフェニル-メチル-1-ナフチルメチルスルホニウムイオン、p-メトキシカルボニルオキシフェニル-ベンジル-メチルスルホニウムイオン等のモノアリアルスルホニウムイオンを例示できる。

熱カチオン重合開始剤のアニオン部としては、紫外線カチオン重合開始剤のアニオン部と同様の例を例示できる。

[0026] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物は、必要に応じて、カップリング剤（シラン系カップリング剤、チタン系カップリング剤等）、可撓性付与剤（合成ゴム、ポリオルガノシロキサン等）、酸化防止剤、消泡剤、炭化水素系ワックス、無機質充填剤等の添加剤を含んでもよい。

[0027] 硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量は、硬化性樹脂組成物中のジグリシジルエーテル化合物A、2官能脂環式エポキシ化合物B及び多官能エポキシ化合物Cの合計含有量である。

硬化性樹脂組成物がオキセタン化合物を含む場合、オキセタン化合物の含有量は樹脂成分の総質量に含めるものとする。

硬化性樹脂組成物が他の樹脂を含む場合、他の樹脂の含有量は樹脂成分の総質量に含めるものとする。

硬化性樹脂組成物が紫外線カチオン重合開始剤、熱カチオン重合開始剤、添加剤を含む場合、紫外線カチオン重合開始剤、熱カチオン重合開始剤、添

加剤の各含有量は樹脂成分の総質量に含めない。

- [0028] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物中のジグリシジルエーテル化合物 A の含有量は樹脂成分の総質量に対して 30 質量%以上であり、30～50 質量%が好ましく、35～48 質量%がより好ましく、40～45 質量%がさらに好ましい。

ジグリシジルエーテル化合物 A の含有量が前記数値範囲の下限値以上であれば、低温での信頼性に優れる硬化物が得られやすい。ジグリシジルエーテル化合物 A の含有量が前記数値範囲の上限値以下であれば、耐熱性に優れる硬化物が得られやすい。

- [0029] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物中の 2 官能脂環式エポキシ化合物 B の含有量は、樹脂成分の総質量に対して 20～50 質量%が好ましく、30～45 質量%がより好ましく、35～40 質量%がさらに好ましい。2 官能脂環式エポキシ化合物 B の含有量が前記範囲内であれば、硬化物に光学素子として適切な耐熱性と剛性を付与しやすい。

- [0030] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物中の多官能エポキシ化合物 C の含有量は、樹脂成分の総質量に対して 20 質量%以下であり、10～20 質量%が好ましく、15～20 質量%がより好ましい。

多官能エポキシ化合物 C の含有量が前記数値範囲の下限値以上であれば、硬化物全体の架橋密度を上げやすい。多官能エポキシ化合物 C の含有量が前記数値範囲の上限値以下であれば、低温での信頼性に優れる硬化物が得られやすい。

- [0031] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物中のジグリシジルエーテル化合物 A と 2 官能脂環式エポキシ化合物 B の合計含有量は、樹脂成分の総質量に対して 60～85 質量%が好ましく、70～80 質量%がより好ましい。前記合計含有量が前記範囲内であれば、高温における耐熱性と低温での耐久性の両方に優れる硬化物が得られやすい。また、低温での破断応力がさらに優れる。

- [0032] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物がオキセタン化合物を含む場合、

硬化性樹脂組成物中のオキセタン化合物の含有量は、樹脂成分の総質量に対して3～20質量%が好ましく、4～15質量%がより好ましく、5～10質量%がさらに好ましい。

オキセタン化合物の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、硬化性樹脂組成物が紫外線硬化性である場合、硬化性樹脂組成物の紫外線照射による硬化速度が上昇する。結果、UVインプリント法にてウエハレベルレンズを製作するのに好適な材料となる。オキセタン化合物の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、硬化物の耐熱性が低下しにくい。結果、光学素子に要求される反射防止膜の皺やクラックを引き起こすという不具合が生じにくい。

[0033] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物が紫外線カチオン重合開始剤を使用する場合、硬化性樹脂組成物中の紫外線カチオン重合開始剤の含有量は、硬化性樹脂組成物中の樹脂成分100質量部に対して0.05～10.0質量部が好ましく、0.1～3.0質量部がより好ましい。紫外線カチオン重合開始剤の含有量が前記範囲の下限值以上であれば、硬化性に優れる。紫外線カチオン重合開始剤の含有量が前記範囲の上限値以下であれば、硬化物の着色を抑制しやすい。

[0034] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物が他の樹脂を含む場合、硬化性樹脂組成物中の他の樹脂の含有量は、硬化性樹脂組成物中の樹脂成分100質量%に対して1～20質量%が好ましく、3～15質量%がより好ましく、5～10質量%がさらに好ましい。

他の樹脂の含有量が前記数値範囲の下限值以上であれば、他の樹脂による特性を硬化物に付与しやすい。他の樹脂の含有量が前記数値範囲の上限値以下であれば、低温での信頼性に優れる硬化物が得られやすい。

[0035] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物が硬化された硬化物の用途は、特に限定されない。例えば、レンズ、光学レンズを例示できる。

硬化物の形状及び外径寸法は、用途に応じて適宜設定できる。

硬化物の厚みは特に限定されない。例えば、0.01mm～5.0mmとすることができる。

[0036] 硬化物の -10°C における破断応力は 50 N/mm^2 以上が好ましく、 60 N/mm^2 以上がより好ましく、 70 N/mm^2 以上がさらに好ましい。前記破断応力が下限値以上であれば、線膨張率の差によって基板と硬化物との間に生じる応力に耐え、熱衝撃による硬化物のクラックが生じにくい。前記破断応力は大きいほど良く、前記破断応力の上限は例えば 80 N/mm^2 程度である。

[0037] 硬化物の -10°C における破断伸びは 4.0% 以上が好ましく、 4.5% 以上がより好ましく、 5.0% 以上がさらに好ましい。前記破断伸びが下限値以上であれば、上述の基板と硬化物間に生じる応力が緩和され、基板上に設けた硬化物にクラックが生じにくい。前記破断伸びは大きいほど良く、前記破断伸びの上限は例えば 10% 程度である。

[0038] 硬化物の -10°C における引張弾性率は 1500 MPa 以上が好ましく、 1800 MPa 以上がより好ましく、 2000 MPa 以上がさらに好ましい。前記引張弾性率が下限値以上であれば、硬化物が十分に硬くなり、物理的な衝突に対する耐性や取り扱い性に優れる。前記引張弾性率は大きいほど良く、前記引張弾性率の上限は例えば 3000 MPa 程度である。

[0039] [基板付きレンズ]

本発明の一態様に係る基板付きレンズは、基板と、前記基板上に設けられた本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物の硬化物からなるレンズと、を備える。本発明の一態様に係る基板付きレンズは、基板上に本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物の硬化物からなるレンズが設けられたものであればよい。したがって、基板上に1つのレンズが設けられたレンズモジュールに加えて、基板上に複数のレンズが設けられたウエハレベルレンズも本発明の一態様に含まれる。

[0040] 基板を構成する材料は、特に限定されない。例えば、ガラス、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、エポキシ樹脂、シリコーン樹脂、ポリシクロオレフィン樹脂等の樹脂を例示できる。なかでも、剛性、寸法安定性の点から、ガラス基板が好ましい。

基板の形状及び寸法は、特に限定されず、適宜設定すればよい。

[0041] レンズの形状及び寸法は、特に限定されず、適宜設定すればよい。

レンズのアッペ数は50以上が好ましく、53以上がより好ましく、55以上がさらに好ましい。アッペ数が下限値以上であれば、レンズの色収差が発生しにくく、解像度が高くなる。アッペ数は高ければ高いほど良く、上限は特に限定されないが、例えば60程度である。

[0042] レンズの屈折率の温度係数 (dn/dt) は $-150 \times 10^{-6}/K$ 以上が好ましく、 $-100 \times 10^{-6}/K$ 以上がより好ましく、 $-80 \times 10^{-6}/K$ 以上がさらに好ましい。屈折率の温度係数が下限値以上であれば、使用環境温度の変化に影響されにくくなり、所望のレンズ特性を維持できる。屈折率の温度係数は0に近いほど良く、上限は特に限定されないが、例えば $-50 \times 10^{-6}/K$ 程度である。

[0043] 硬化物の製造方法は特に限定されない。例えば、本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物を用い、モールドを用いたインプリント法を例示できる。具体的には、所望の硬化物の形状に対応する形状の凹部を表面に有するモールドと本発明の一態様に係る紫外線硬化性樹脂組成物とを接触させた状態で、紫外線を照射して紫外線硬化性樹脂組成物を硬化させ、所望の形状の硬化物を製造する方法を例示できる。

[0044] 紫外線の光源としては、例えば、UV-LED、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯を例示できる。

紫外線の照射量としては、 $100 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 30,000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ が好ましく、 $1,000 \text{ mJ}/\text{cm}^2 \sim 20,000 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ がより好ましい。

[0045] また、本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物が熱硬化性の場合、上記と同様にモールドを用いたインプリント法を用いて硬化物を製造できる。例えば、所望の硬化物の形状に対応する形状の凹部を表面に有するモールドと、本発明の一態様に係る熱硬化性樹脂組成物と、を接触させた状態で、熱処理（例えば $80^\circ\text{C} \sim 250^\circ\text{C}$ ）して熱硬化性樹脂組成物を硬化させ、所望の形

状の硬化物を製造する方法を例示できる。

- [0046] 従来の硬化性樹脂組成物からなる硬化物は、ガラス基板とは線膨張係数の差があるため、温度変化によって応力が発生しやすく、特に低温環境下ではクラックや歪み等の不具合が生じやすい。

これに対し、以上説明したように、本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物はジグリシジルエーテル化合物Aと2官能脂環式エポキシ化合物Bと多官能エポキシ化合物Cとを含む。加えて、多官能エポキシ化合物Cの含有量が多すぎず、かつ、ジグリシジルエーテル化合物Aの含有量が充分である。そのため、低温環境下での硬化物の耐久性が向上し、ガラス基板上に硬化物を設けた場合でも低温環境下でクラックや歪み等の不具合が生じにくく、信頼性に優れた硬化物が得られる。

実施例

- [0047] 以下、実施例によって本発明を具体的に説明するが、本発明は以下の記載によっては限定されない。例1～20は実施例である。例21～27は比較例である。

- [0048] [原料]

本実施例で使用した原料を以下に示す。

(ジグリシジルエーテル化合物A)

A-1: jERYX-8000 (水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱化学社製)

A-2: jERYX-8040 (水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、三菱化学社製)

- [0049] (2官能脂環式エポキシ化合物B)

B-1: Celloxide 2021P (ダイセル社製)

B-2: THIDE (JX-TG社製)

B-3: HiREM-1 (四国化成工業社製)

- [0050] (多官能エポキシ化合物C)

C-1: TEPIC-FL (日産化学工業社製)

C-2: T E P I C-U C (日産化学工業社製)

[0051] (オキセタン化合物)

D-1: O X T-2 2 1 (東亜合成社製)

[0052] (紫外線カチオン重合開始剤)

E-1: I r g a c u r e 2 9 0 (B A S F ジャパン社製)

[0053] (他の樹脂)

F-1: デナコール E X-9 9 1 L (ナガセケムテックス社製)

[0054] [例 1 ~ 2 7]

表 1 ~ 3 に示すとおりの組成で各成分を混合し、紫外線硬化性樹脂組成物を調製した。

[0055] [破断応力、引張弾性率、破断伸び]

(1) 試験サンプルの作製

図 1、2 に試験サンプルの作製手順を示す。一枚の離型処理済みの第 1 のガラス基板 1 と、二枚の離型処理済みのスペーサーガラス (厚さ 0.5 mm) 2, 2 と、一枚の離型処理済みの第 2 のガラス基板 4 を準備した。二枚のスペーサーガラス 2, 2 は、二枚のスペーサーガラス 2, 2 間の間隔 (隙間) W が 4 mm となるように、第 1 のガラス基板 1 上に平行に設置した。二枚のスペーサーガラス 2, 2 は、スペーサーガラス 2, 2 の厚さ方向が第 1 のガラス基板 1 の主面に対して法線方向になるように配置した。その後、二枚のスペーサーガラス 2, 2 の間 (隙間) の第 1 のガラス基板 1 の主面上に、紫外線硬化性樹脂組成物 3 を気泡が含まれないように流し込んだ。このとき、幅 W : 4 mm の第 1 のガラス基板 1 の主面上の領域に、塗布領域の長さ L が 60 mm となるまで紫外線硬化性樹脂組成物 3 を流した (図 1)。

次いで、第 1 のガラス基板 1 と対向するように、かつ、二枚のスペーサーガラス 2, 2 及びその間の紫外線硬化性樹脂組成物 3 を第 1 のガラス基板 1 と挟み込むように、第 2 のガラス基板 4 を重ね合わせた (図 2)。挟み込まれた状態の紫外線硬化性樹脂組成物 3 に、波長 365 nm の LED ランプを使用して紫外線を露光量 4000 mJ/cm^2 で照射した後、ホットプレート

によって80℃で30分加熱して硬化させた。その後、第1のガラス基板1、二枚のスペーサーガラス2, 2及び第2のガラス基板4から膜状の硬化物(幅4mm×長さ60mm×厚さ0.5mm)を離型し、窒素雰囲気下で180℃、3時間の条件で加熱処理して試験サンプルとした。

(2) 引張試験

オートグラフ(島津製作所社製)を用い、初期治具間距離を30mmとして試験サンプル設置した。引張速度を5mm/分に設定し、-10℃における破断応力、破断伸び、及び引張弾性率を測定した。なお、オートグラフの測定部のみを恒温槽で覆い、試験サンプルが-10℃に達するよう30分間保持した後に測定を開始した。

引張弾性率は、JIS K 7161に従い、伸び率が0.05%から0.25%の間の傾きから算出した。

[0056] [アッペ数、屈折率の温度係数]

(1) 試験サンプルの作製

図3、4に試験サンプルの作製手順を示す。一枚の離型処理済みの第1のガラス基板5と、二枚の離型処理済みのスペーサーガラス(厚さ0.5mm)6, 6と、一枚の離型処理済みの第2のガラス基板8を準備した。二枚のスペーサーガラス6, 6は、二枚のスペーサーガラス6, 6間の距離が30mm以上になるように、第1のガラス基板5上に平行に配置した。二枚のスペーサーガラス6, 6は、スペーサーガラス6, 6の厚さ方向が第1のガラス基板5の主面に対して法線方向になるように配置した。その後、二枚のスペーサーガラス6, 6の間の第1のガラス基板5の主面上に0.3g程度の紫外線硬化性樹脂組成物を滴下した。このとき、紫外線硬化性樹脂組成物の滴下量は、第1のガラス基板5と対向するように第2のガラス基板8を乗せて挟み込まれたときの紫外線硬化性組成物7の平面視の直径Rが30mmを超えるように調整した(図3、4)。

次いで、第1のガラス基板5と対向するように第2のガラス基板8を乗せ、紫外線硬化性樹脂組成物を挟んだ。挟み込まれた状態の紫外線硬化性樹脂

組成物 7 に、波長 365 nm の LED ランプを使用して紫外線を露光量 4000 mJ/cm² で照射した後、ホットプレートによって 80℃ で 30 分加熱して硬化させた。その後、第 1 のガラス基板 5、二枚のスペーサーガラス 6、6 及び第 2 のガラス基板 8 から膜状の硬化物（直径約 30 mm × 厚さ 0.5 mm）を離型し、窒素雰囲気下で 180℃、3 時間の条件で加熱処理して試験サンプルとした。

（2）アッペ数の算出

メトリコン社製プリズムカプラ（モデル 2010）を用い、波長 451 nm、532 nm、633 nm、932 nm のレーザーで、30℃ における試験サンプルの各波長の屈折率を測定した。それらの実測値をコーシーの分散公式に代入して近似式を導出し、下式 1 からアッペ数を算出した。

$$\nu_D = (n_D - 1) / (n_F - n_C) \quad \cdots \text{式 1}$$

式 1 中、 ν_D は、アッペ数である。 n_D は、波長 589 nm の光に対する屈折率である。 n_F は、波長 486 nm の光に対する屈折率である。 n_C は、波長 656 nm の光に対する屈折率である。

（3）屈折率の温度係数の算出

メトリコン社製プリズムカプラ（モデル 2010）を用い、波長 451 nm、532 nm、633 nm、932 nm のレーザーで、30℃ から 10℃ 刻みで 70℃ までの試験サンプルの各波長の屈折率測定を行った。各温度の測定では、試験サンプルの温度が設定温度に達するように、測定前に試験サンプルを設定温度で 30 分間維持する時間を設けた。各波長の屈折率を温度に対してプロットし、各波長の光について温度に対する屈折率の変化の傾きを求め、それらの平均値を屈折率の温度係数（ dn/dt ）とした。

[0057] [信頼性試験]

（1）評価サンプルの作製

以下の手順でウエハレベルレンズを製造した。

平面視形状が円形状で、最深部の深さが 0.5 mm、平面視での直径が 2.0 mm の凹部を複数備え、さらに各凹部間への紫外線の透過を遮る遮蔽部

を備えるモールドを用意した。前記モールドの各々の凹部に紫外線硬化性樹脂組成物を配置し、モールドの凹部側に6インチガラスウエハを配置して、モールドとガラスウエハによって紫外線硬化性樹脂組成物を挟持した。各々の紫外線硬化性樹脂組成物に紫外線を露光量 4000 mJ/cm^2 で照射した後、ホットプレートによって 80°C で30分加熱し、凹部内の紫外線硬化性樹脂組成物を硬化させ、光学レンズを形成した。モールドを分離した後、さらに窒素雰囲気下で 180°C 、3時間の条件で加熱処理してウエハレベルレンズを得た。このウエハレベルレンズにおいては、ガラスウエハ上に硬化物が設けられている。次に、ウエハレベルレンズ上に反射防止膜（AR膜）を形成した。AR膜は、 SiO_2 層と Al_2O_3 層を交互に合計6層積層した積層膜とした。AR膜の成膜温度は 120°C とした。AR膜を形成したウエハレベルレンズをブレードダイシングによって個片化し、評価サンプルとした。

（2）信頼性試験

冷熱衝撃試験機（エスベック社製、型番：TSA-73ES）に評価サンプルを投入した。 -40°C で30分保持後、一気に 85°C まで昇温させて30分保持し、一気に -40°C へ戻すサイクルを繰り返し、1000サイクル経過後の評価サンプルのレンズを実体顕微鏡で観察し、クラックの有無を確認した。評価は以下の基準に従って行った。

（評価基準）

○：レンズにクラックが生じなかった。

×：レンズにクラックが生じた。

[0058] 各例の紫外線硬化性樹脂組成物の組成及び試験結果を表1～表3に示す。

[0059]

[表1]

		例1	例2	例3	例4	例5	例6	例7	例8	例9	例10
樹脂成分 [質量部]	ジグリシジル エーテル化合物A	A-1	-	-	-	40	30	-	-	-	-
		A-2	50	40	30	-	-	40	40	50	50
		B-1	20	30	40	50	40	-	-	-	-
	2官能脂環式 エポキシ化合物B	B-2	-	-	-	-	-	30	30	30	30
		B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	多官能エポキシ 化合物C	C-1	20	20	10	20	20	20	-	10	-
		C-2	-	-	-	-	-	-	20	-	10
	オキセタン化合物	D-1	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	他の樹脂	F-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(A+B)合計含有量	70	70	70	80	70	70	70	70	80	80
紫外線カチオン重合開始剤 [質量部]		E-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化物	引張弾性率[MPa]	1582	1965	2108	2167	1778	1977	1680	2139	1802	1927
	破断伸び[%]	5.8	5.0	5.5	2.9	5.3	4.1	4.9	4.2	4.4	4.8
	破断応力[N/mm ²]	53.3	68.3	74.9	52.7	64.7	53.7	55.0	59.0	53.9	59.7
	アッベ数	52.1	51.9	51.8	51.4	52.5	52.1	53.4	53.4	53.9	54.3
	屈折率の温度係数(dn/dT)	-149	-148	-145	-143	-120	-119	-96	-89	-100	-102
	信頼性試験	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0060]

[表2]

		例11	例12	例13	例14	例15	例16	例17	例18	例19	例20
樹脂成分 [質量部]	ジグリシジル エーテル化合物A	A-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		A-2	40	30	40	40	35	40	30	40	50
		B-1	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	2官能脂環式 エポキシ化合物B	B-2	40	50	30	30	40	40	35	50	-
		B-3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		C-1	10	10	-	-	-	-	5	5	20
	多官能エポキシ 化合物C	C-2	-	-	5	10	10	10	10	-	-
		D-1	10	10	10	10	10	5	-	10	10
		F-1	-	-	15	10	5	5	5	-	-
	他の樹脂 (A+B)合計含有量	80	80	70	70	75	80	75	80	70	80
紫外線カチオン重合開始剤 [質量部]		E-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
硬化物	引張弾性率[MPa]	1943	2065	1931	2138	2279	2263	2319	2660	1911	1930
	破断伸び[%]	3.6	3.3	5.7	6.1	4.1	4.8	4.3	4.5	4.3	5.4
	破断応力[N/mm ²]	54.3	54.9	68.6	70.6	66.5	71.5	56.8	79.2	52.9	58.9
	アッベ数	53.9	54.2	54.1	54.3	54.5	54.3	54.8	54.8	54.3	54.6
	屈折率の温度係数(dn/dT)	-108	-102	-121	-111	-99	-110	-93	-98	-102	-109
信頼性試験		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0061]

[表3]

		例21	例22	例23	例24	例25	例26	例27
樹脂成分 [質量部]	ジグリシジル エーテル化合物A	A-1 -	-	-	-	20	-	-
		A-2 30	60	20	40	-	20	40
	2官能脂環式 エポキシ化合物B	B-1 20	30	50	50	50	-	-
		B-2 -	-	-	-	-	20	50
		B-3 -	-	-	-	-	-	-
	多官能エポキシ 化合物C	C-1 30	-	20	-	20	40	-
		C-2 -	-	-	-	-	-	-
	オキセタン化合物	D-1 20	10	10	10	10	20	10
	他の樹脂	F-1 -	-	-	-	-	-	-
	(A+B)合計含有量	50	90	70	90	70	40	90
硬化物	紫外線カチオン重合開始剤 [質量部]	E-1 0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	引張弾性率[MPa]	1336	1394	1942	2247	1858	1586	2083
	破断伸び[%]	4.2	5.7	2.5	4.1	3.7	3.6	3.3
	破断応力[N/mm ²]	44.3	42.4	39.2	48.4	48.2	47.4	47.6
	アッベ数	52.4	52.9	51.1	52.6	52.3	52.8	53.3
	屈折率の温度係数(dn/dT)	<-168	<-172	-102	-94	-98	-146	-92
信頼性試験		-	-	×	×	×	×	×

[0062] 表 1、2 に示すように、例 1 ～ 2 0 の紫外線硬化性樹脂組成物の硬化物は、 -10°C の破断応力が 50 N/mm^2 以上であり、低温でも耐久性が高く、低温での信頼性に優れていた。また、例 1 ～ 2 0 では、ガラスウェハ上に設けた硬化物は -40°C と 85°C の冷熱サイクルを繰り返してもレンズにクラックが生じなかった。

一方、例 2 1 ～ 2 7 では、 -10°C の破断応力が 50 N/mm^2 未満であり、低温での信頼性が不十分であった。また、例 2 3 ～ 2 7 では、ガラス基板上に設けた硬化物は -40°C と 85°C の冷熱サイクルを繰り返すとレンズにクラックが生じた。例 2 1、2 2 は、硬化物の高温での耐熱性が不十分であ

った。具体的には、例 2 1、2 2 では、A R 膜の成膜温度に対して硬化物の耐熱性が不十分であり、表面の A R 膜に皺が生じ、適切な評価サンプルが得られなかった。

産業上の利用可能性

[0063] 本発明の一態様に係る硬化性樹脂組成物によれば、低温での信頼性に優れた硬化物が得られる。

本発明の一態様に係る硬化物及びレンズは、低温での信頼性に優れる。

本発明の一態様に係る基板付きレンズは、低温での信頼性に優れるレンズを備える。

[0064] また、本願は 2 0 2 0 年 1 2 月 1 4 日に出願した日本国特許出願 2 0 2 0 - 2 0 6 8 2 5 号に基づく優先権を主張するものであり、同日本国出願の全内容を本願に参照により援用する。

符号の説明

- [0065]
- | | |
|---|------------|
| 1 | 第 1 のガラス基板 |
| 2 | スペーサーガラス |
| 3 | 硬化性樹脂組成物 |
| 4 | 第 2 のガラス基板 |
| 5 | 第 1 のガラス基板 |
| 6 | スペーサーガラス |
| 7 | 硬化性樹脂組成物 |
| 8 | 第 2 のガラス基板 |

請求の範囲

- [請求項1] 硬化性樹脂組成物であって、
ビスフェノール骨格を有するジグリシジルエーテル化合物と、
2官能脂環式エポキシ化合物（ただし、前記ジグリシジルエーテル化合物を除く。）と、
イソシアヌレート環構造を有する3官能以上の多官能エポキシ化合物と、
を含み、
前記ジグリシジルエーテル化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して30質量%以上であり、
前記多官能エポキシ化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して20質量%以下である、硬化性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ジグリシジルエーテル化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して30～50質量%である、請求項1に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記2官能脂環式エポキシ化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して20～50質量%である、請求項1又は2に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記多官能エポキシ化合物の含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して10～20質量%である、請求項1～3のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ジグリシジルエーテル化合物と前記2官能脂環式エポキシ化合物の合計含有量が、前記硬化性樹脂組成物中の樹脂成分の総質量に対して60～85質量%である、請求項1～4のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記ジグリシジルエーテル化合物が、ビスフェノールA型エポキシ樹脂及びビスフェノールF型エポキシ樹脂のいずれか一方又は両方で

ある、請求項 1 ～ 5 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。

- [請求項7] 前記ジグリシジルエーテル化合物が、水素添加ビスフェノール骨格を有する、請求項 1 ～ 6 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項8] オキセタン化合物をさらに含む、請求項 1 ～ 7 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項9] 紫外線硬化性樹脂組成物である、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項10] 紫外線カチオン重合開始剤をさらに含む、請求項 9 に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項11] 前記硬化性樹脂組成物の硬化物の -10°C における破断応力が、 50 N/m^2 以上である、請求項 1 ～ 10 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項12] 前記硬化性樹脂組成物の硬化物の -10°C における引張弾性率が、 1500 MPa 以上である、請求項 1 ～ 11 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項13] 前記硬化性樹脂組成物の硬化物の -10°C における破断伸びが、 4% 以上である、請求項 1 ～ 12 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項14] 前記硬化性樹脂組成物の硬化物のアッペ数が、 50 以上である、請求項 1 ～ 13 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物。
- [請求項15] 請求項 1 ～ 14 のいずれか一項に記載の硬化性樹脂組成物の硬化物。
- [請求項16] 請求項 15 に記載の硬化物からなる、レンズ。
- [請求項17] 屈折率の温度係数が、 $-150 \times 10^{-6}/\text{K}$ 以上である、請求項 16 に記載のレンズ。
- [請求項18] 基板と、
前記基板上に設けられた、請求項 16 又は 17 に記載のレンズと、
を備える、基板付きレンズ。