

## 明 細 書

### 発明の名称：光学部品用樹脂組成物およびそれを用いた光学部品 技術分野

[0001] 本発明は、光学的応用を目的とする透明樹脂において光信号を低損失で通す高い透明性を有し、耐熱性に優れた光学レンズや集光拡散レンズ、光学部品間の接着等の各種光学部品材料等に好適な光硬化型樹脂組成物およびそれを用いた光学部品に関するものである。

### 背景技術

[0002] 最近の光学部品、例えば携帯電話やデジタルカメラ等で用いられる撮像装置では撮像用の光学レンズが搭載されているが、レンズ材料としては一般的に光学用ガラスや透明プラスチック材料が使用されている。特に、近年の撮像機能つき携帯電話の普及率増加に伴い、より安価に光学レンズを製造する必要があることから、光学的に透明、かつレンズ設計上の簡便性からポリオレフィン材料がプラスチックレンズ材料の主流となっている。一方で、撮像装置のプリント基板への搭載はこれまでソケットを用いたピン挿入タイプ、あるいは撮像素子をプリント基板上へハンダリフロー実装した後、レンズユニットを撮像素子にとりつける方式が一般的であったが、より安く大量に生産することを目的に撮像装置そのものをプリント基板上へハンダリフロー実装することが強く要望されている。

[0003] しかしながら、撮像装置そのものをハンダリフロー方式によりプリント基板上へ実装する場合においては、上述したプラスチックレンズは軟化点以上の高温環境下に曝されることから、軟化・寸法変形するといった課題が生じてしまう。そこでこのような課題を解決するべく、光学レンズ等光学部品の材料として耐熱性の高いエポキシ樹脂を主成分とした樹脂組成物が検討されている。例えば、耐熱樹脂である光硬化型樹脂を用いたインプリント方式による製造方法が実用化されつつあるが、このインプリント方式は、成形用加工型を樹脂材料に押し当て、特定の微細パターンあるいは凹凸形状物を形成

するという方法などがあげられる（例えば、特許文献１）。

[0004] 最近では光学レンズの薄型化や高解像度化に伴い、より高屈折率な樹脂材料が求められている。樹脂組成物の屈折率を高めるには、高い屈折率を有する原材料を使用する必要があるが、例えば、骨格にベンゼン環を有する材料などは一般的に屈折率が高いことが知られており、屈折率を上げるためには有用であるが、相反して芳香環の光吸収に起因し透明性が低下したり、加熱変色性が悪いことが知られている。また、一般に高屈折材料は剛直な構造をとるが故に、常温で固体の性状で融点が高温であるものがほとんどである。例えば、高屈折率材料として知られるフルオレン骨格のエポキシ樹脂では種々検討がなされているが、常温で固形であり、溶融後も材料の粘度は高いため、高屈折化に伴う添加量増加に従って樹脂も高粘度となり、ハンドリング性の悪化が懸念される。また、同様に、一般に使用されているパラ位にグリシジル基を有するビフェニル骨格のエポキシ樹脂等も、常温下は固形で融点も高いため、得られる組成物が高粘度となり、ハンドリング性に劣る懸念がある。これに対して、溶剤配合や液状のエポキシ樹脂を混合する等して対策がとられてきた（特許文献２、３）。

## 先行技術文献

### 特許文献

[0005] 特許文献１：特許第３９２６３８０号公報

特許文献２：特開２０１２－１２９０１０号公報

特許文献３：特開２０１１－２２５７７３号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] このように従来技術では、樹脂の高屈折率化では、粘度が高くなりハンドリング性に欠けるという課題や、高い透明性が得られないというような問題がある。

[0007] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、優れたハンドリング

性と高い透明性を有しつつ、耐熱性にも優れた光学部品材料として好適な、硬化後屈折率が高屈折率となりうる光学部品用樹脂組成物およびそれを用いた光学部品の提供をその目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 上記の目的を達成するため、本発明は、光学部品用樹脂組成物の25℃における粘度が0.1～20 Pa・sの範囲であり、光学部品用樹脂組成物の硬化物の屈折率が1.57以上で、アッペ数が20～40の範囲である光学部品用樹脂組成物を第1の要旨とする。

[0009] また、本発明は、上記第1の要旨に係る光学部品用樹脂組成物の硬化体からなる光学部品を第2の要旨とする。

[0010] 本発明者は、高屈折率を有し、耐熱性にも優れた光学部品用樹脂組成物を得るために鋭意検討を重ねた結果、硬化前の樹脂組成物の粘度、樹脂組成物の硬化物の屈折率およびアッペ数に着目し、これらの好適範囲について実験を重ねた。その結果、光学部品用樹脂組成物の25℃における粘度が0.1～20 Pa・sの範囲であり、光学部品用樹脂組成物の硬化物の屈折率が1.57以上で、かつアッペ数が20～40の範囲である光学部品用樹脂組成物により、所期の目的が達成できることを見出し本発明に到達した。さらに、本発明の光学部品用樹脂組成物は、無溶剤系にて使用可能であるため、成形時にボイド等も発生せず、光学部品として使用するのに良好であると言える。

### 発明の効果

[0011] このように、本発明の光学部品用樹脂組成物は、25℃における粘度が0.1～20 Pa・sの範囲であることから、ハンドリング性等に優れ、上述のように有機溶剤を使用せずとも上記のような粘度を示すことから、その光硬化、成型時に、有機溶剤が揮発し、硬化物中にボイドを発生させる問題を解消することができる。このように、本発明の光学部品用樹脂組成物はガラス板等の透明基板上で光硬化させることができることから、上記透明基板と一体化させることにより高品質なハイブリッドレンズを製造することも可能

である。また、光学部品用樹脂組成物の硬化物は、高屈折率で低アッベであるため、透明性が高く、加熱変色も抑えることができ、薄膜での光学設計性が向上する。また、光学部品用樹脂組成物単独使用での硬化により、例えば、耐熱性の高いプラスチックレンズとして製造することも可能である。したがって、本発明の光学部品用樹脂組成物を、レンズ等の光学部品用の成形材料および光学部品固定用光硬化型接着剤等に用いる場合、高信頼性の良好な光学製品を得ることができるため有用である。

[0012] また、本発明の光学部品用樹脂組成物が、後述の一般式（１）で表されるエポキシ樹脂を含有すると、高屈折でありながら、粘度を低下させる粘度調整成分としての効果を期待できるようになる。

[0013] さらに、屈折率が１．６０以上のフルオレン型エポキシ樹脂を併用すると、より高屈折となる。

### 発明を実施するための形態

[0014] つぎに、本発明の実施の形態について詳しく説明する。ただし、本発明は、この実施の形態に限定されるものではない。

[0015] 《光学部品用樹脂組成物》

本発明の光学部品用樹脂組成物（以下、単に「樹脂組成物」という場合がある。）は、硬化前の樹脂組成物の２５℃における粘度が０．１～２０Pa・sの範囲であり、樹脂組成物の硬化物の屈折率が１．５７以上で、アッベ数が２０～４０の範囲である。なお、粘度等の物性については、後述する。

[0016] このような物性を備えた本発明の光学部品用樹脂組成物は、例えば、各種エポキシ樹脂とエポキシ樹脂用硬化剤、その他の添加剤（オキセタン樹脂等）等を適宜組み合わせ得ることができる。そして、本発明の光学部品用樹脂組成物は、前述のとおり無溶剤系にて使用可能である。

[0017] 以下、各種成分について順に説明する。

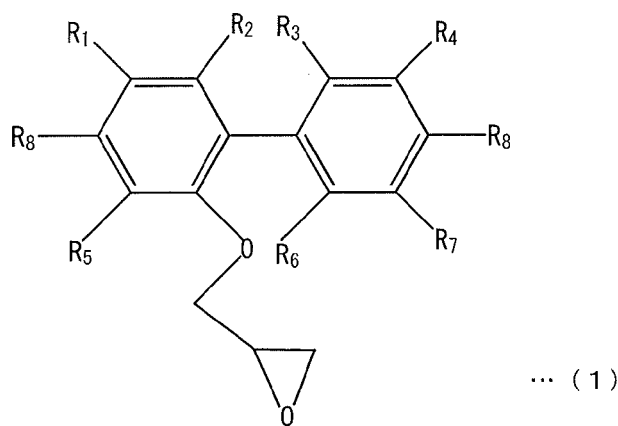
[0018] ＜エポキシ樹脂＞

上記エポキシ樹脂は、所望の粘度や屈折率、光硬化性の観点から各種エポキシ樹脂を適宜選択することが可能であるが、高屈折のためには、フルオレ

ン骨格、ビフェニル骨格、ナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂や、ビスフェノール型エポキシ樹脂等が用いられる。

[0019] 特に、高屈折でありながら、粘度を低下させる粘度調整成分としての効果が期待できるエポキシ樹脂としては、ベンゼン環のオルト位にグリシジル基を有するビフェニル骨格のエポキシ樹脂が好ましく、具体的には、下記の一般式（１）で表されるエポキシ樹脂があげられる。これらは単独でもしくは二種以上併せて用いられる。

[0020] [化1]



〔上記式（１）中、 $R_1 \sim R_7$ は $C_nH_{2n+1}$ （ $n$ は１～５の正数）、 $H$ 、一価の芳香族環、炭素原子あるいは酸素原子によって接続されてなる芳香族環、アルコール性水酸基、グリシジルエーテル基のいずれかであり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 $R_8$ は $H$ を示す。〕

[0021] 上記式（１）において、特に好ましい態様は $R_1 \sim R_8$ が全て $H$ （水素原子）の場合である。

[0022] 上記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂は、エポキシ当量が１００～５００の範囲であることが好ましい。

[0023] また、上記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂は、屈折率が１．５７以上で、融点が９０℃以下であることが好ましく、特に好ましくは屈折率が１．５８以上で、融点が８５℃以下である。

[0024] 上記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂としては、具体的には、三光社製のOPP-G等があげられる。

[0025] 上記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂の含有量は、光学部品用樹脂組

成物中の全樹脂成分に対して5～75重量%であることが好ましく、特に好ましくは10～70重量%である。すなわち、含有量が少なすぎると、目的とする低粘度で高屈折の樹脂組成物を得ることが困難となる可能性があり、含有量が多すぎると、樹脂組成物の脆性が低下する傾向がみられるからである。

[0026] さらに、高屈折率化のためには、フルオレン型エポキシ樹脂を併用することが好ましい。上記フルオレン型エポキシ樹脂は、フルオレン骨格を有するエポキシ樹脂であればよく、所望の粘度や屈折率、光硬化性の観点から各種フルオレン型エポキシ樹脂を適宜選択することが可能である。具体的には、大阪ガスケミカル社製のPG-100、EG-200等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0027] 上記フルオレン型エポキシ樹脂の含有量は、光学部品用樹脂組成物中の全樹脂成分に対して60重量%未満であることが好ましく、特に好ましくは50重量%未満である。すなわち、含有量が多すぎると、高粘度となりハンドリング性に欠ける傾向がみられるからである。

[0028] また、上記フルオレン型エポキシ樹脂は、屈折率が1.60以上であることが好ましく、特に好ましくは屈折率が1.62以上である。

[0029] また、ハンドリング性や信頼性を高める観点から、所望の屈折率を満たす範囲内において、上記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂やフルオレン型エポキシ樹脂以外の1官能あるいは2官能のエポキシ樹脂等を配合することもできる。上記エポキシ樹脂としては、脂環式エポキシや水添ビスフェノール型エポキシ樹脂等があげられるが、特に高屈率化を目的とした場合、ビスフェノールA型エポキシ樹脂やビスフェノールF型エポキシ樹脂が好適に用いられる。

[0030] <エポキシ樹脂用硬化剤>

上記エポキシ樹脂用硬化剤としては、光重合開始剤や熱酸発生剤、イミダゾール系硬化触媒等のようなエポキシ樹脂の重合反応を進行させる硬化剤や、あるいは硬化助剤がその用途に応じて適宜使用される。例えば、光重合開

始剤の場合としては、カチオン重合を開始させることができるものであればよく、例えば、アンチモンまたはリン等からなるアニオン成分と、スルホニウムやヨードニウム、ホスホニウム等のカチオン成分とで形成されるオニウム塩等が使用できる。具体的には芳香族スルホニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族ホスホニウム塩、芳香族スルホキソニウム塩等を用いることができる。その中でも、光硬化性の観点から、芳香族スルホニウム塩が好ましい。

[0031] 上記エポキシ樹脂用硬化剤の含有量は、例えば、光重合開始剤の場合は、光学部品用樹脂組成物の樹脂成分100重量部に対して0.05～3重量部に設定することが好ましく、特に好ましくは0.05～2重量部である。すなわち、含有量が少なすぎると、硬化性が悪化する傾向がみられ、多すぎると、硬化性は向上するが硬化物の透明性が損なわれる傾向がみられる。

[0032] <その他の添加剤>

本発明の光学部品用樹脂組成物には、ハンドリング性や硬化性向上の観点から、オキセタン樹脂を添加することも可能である。上記オキセタン化合物としては1分子に1個以上のオキセタン環を有するオキセタン化合物が用いられる。例えば、1,4-ビス{[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]メチル}ベンゼン、ジ[2-(3-オキセタニル)ブチル]エーテル、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、キシリレンビスオキセタン、3-エチル-3-{[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル}オキセタン、3-エチル-3-(フェノキシメチル)オキセタン、4,4'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシメチル]ビフェニル、1,4-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、1,3-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、1,2-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ベンゼン、4,4'-ビス[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]ビフェニル、2,2'-ビス[(3-エチル-3-オキセタニル)メトキシ]ビフェニル、3,3',5,5'-テトラメチル[4,4'-ビス(3-エチル

ルオキシタン-3-イル)メトキシ]ビフェニル、2, 7-ビス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ]ナフタレン、1, 6-ビス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシ]-2, 2, 3, 3, 4, 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-オキシタニル)メトキシ]メチルトリシクロ[5, 2, 1, 2, 6]デカン、1, 2-ビス{[2-(1-エチル-3-オキシタニル)メトキシ]エチルチオ}エタン、4, 4'-ビス[(1-エチル-3-オキシタニル)メチル]チオジベンゼンチオエーテル、2, 3-ビス[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシメチル]ノルボルナン、2-エチル-2-[(3-エチルオキシタン-3-イル)メトキシメチル]-1, 3-ジオール[(1-エチル-3-オキシタニル)メチル]-プロパン-1, 3-ジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-ジオール[(3-エチルオキシタン-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-ジオール[(3-エチルオキシタン-3-イル)メチル]-プロパン-1, 3-ジオール、1, 4-ジオール[(3-エチルオキシタン-3-イル)メチル]-ブタン-1, 4-ジオール、2, 4, 6-トリオキシ[(3-エチルオキシタン-3-イル)メチル]シアヌル酸等があげられる。これらは単独でもしくは2種以上併せて用いられる。

[0033] 上記オキシタン化合物の含有量は、光学部品用樹脂組成物中の全樹脂成分に対して5~40重量%に設定することが好ましい。すなわち、含有量が多すぎると、所望とする高い屈折率が得られ難くなる傾向がみられる。

[0034] また、本発明の光学部品用樹脂組成物には、硬化性を高める目的で、アントラセンなどの光増感剤や酸増殖剤を配合することができる。さらには、ガラス等の基材上に硬化物を作製する用途においては、基材との接着性を高めるために、シラン系あるいはチタン系のカップリング剤を添加してもよい。また、その他の成分として、合成ゴムやシリコン化合物等の可撓性付与剤、さらに酸化防止剤、消泡剤、各種顔料、染料、無機充填材等の添加剤も、必要に応じて適宜に配合することができる。一方で、ハンドリング性向上を

目的とした有機溶剤等の添加は、成形時のボイドの発生や特性低下の観点から好ましくなく、無溶剤系として設計されることが好ましい。

[0035] 本発明の光学部品用樹脂組成物は、例えば、上記一般式（１）で表されるエポキシ樹脂やフルオレン型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤と、さらには必要に応じてその他の添加剤（オキセタン化合物等）とを、所定の割合で配合し、加熱溶融混合することにより作製することができる。

[0036] このようにして得られる本発明の光学部品用樹脂組成物は、以下の物性（１）～（３）を全て備えており、これが本発明の特徴である。

[0037] （１）粘度

本発明の光学部品用樹脂組成物は、 $25^{\circ}\text{C}$ における粘度が $0.1 \sim 20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲であり、好ましくは $0.1 \sim 18 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲である。すなわち、粘度が低すぎると、例えばインクジェット方式等で滴下する際に溶液量のコントロールが難しく、粘度が高すぎると、ハンドリング性が劣るからである。

[0038] 上記光学部品用樹脂組成物の粘度測定は、例えば、 $25^{\circ}\text{C}$ の温度条件下、東機産業社製のE80型粘度計（RE-80U）にて、標準ローター（ $1^{\circ}34' \times R24$ ）を用いて測定することができる。

[0039] （２）屈折率

本発明の光学部品用樹脂組成物は、硬化物の屈折率が $1.57$ 以上であり、好ましくは $1.59 \sim 1.64$ の範囲である。すなわち、硬化物の屈折率が低すぎると、例えばモバイル機器などの光学レンズ等を成形する場合にレンズが厚くなるため、カメラモジュールの低背化が難しくなる恐れがあるからである。

[0040] 上記硬化物の屈折率は、例えば、光学部品用樹脂組成物（液状樹脂）を、所定の大きさ（例えば、 $1 \times 1.5 \times 0.5 \text{ cm}$ ）の透明成形型に流し込み、紫外線（UV）を照射（例えば、 $10,000 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）し硬化させた後、型から外し所定条件（例えば、 $150^{\circ}\text{C} \times 1$ 時間）にて加熱処理を行う

。このようにして得られた成形物の表面を、グラインダーを用いて研磨した後、屈折率計（アタゴ社製）を用いて、25℃環境下での屈折率を測定することができる。

[0041] （３）アッペ数

本発明の光学部品用樹脂組成物は、硬化物のアッペ数が20～40の範囲であり、好ましくは20～35の範囲である。すなわち、硬化物のアッペ数が小さすぎると、得られる硬化物の波長依存性が大きくなり用途によっては色にじみ等の懸念があるからである。

[0042] 本発明において、アッペ数とは、いわゆる光学レンズ等の光学部品（硬化体）における逆分散能を指称するものであって、JIS Z 8120に準じ、例えば、光学部品用樹脂組成物の硬化体（試験片）を用い、アッペ屈折率計により、 $25 \pm 10^{\circ}\text{C}$ にて測定され、下記の数式（x）にて算出される値である。

アッペ数 =  $\left( \left[ 589\text{nm} \text{における屈折率} \right] - 1 \right) / \left( \left[ 486\text{nm} \text{における屈折率} \right] - \left[ 656\text{nm} \text{における屈折率} \right] \right) \cdots (x)$

[0043] 上記硬化物のアッペ数の測定は、例えば、硬化物（光学部品等）の表面をグラインダーにより研磨した後、屈折率計（例えば、アタゴ社製）を用いて測定することができる。

[0044] さらに、本発明の光学部品用樹脂組成物は、40℃における粘度が0.05～5.0 Pa・sの範囲であることが好ましく、より好ましくは0.05～4.5 Pa・sの範囲である。すなわち、粘度が低すぎると、例えばインクジェット方式の場合に液量コントロールが難しい傾向がみられ、粘度が高すぎると、ハンドリング性が劣る傾向がみられる。

[0045] また、本発明の光学部品用樹脂組成物は、硬化物の波長400nmにおける透過率が80%以上であることが好ましく、より好ましくは83%以上である。すなわち、透過率が低すぎると、透明性が劣る傾向がみられる。

[0046] 本発明の光学部品用樹脂組成物は、例えば、つぎのようにして使用される。すなわち、ガラス等の透明基板上に上記樹脂組成物をポッティングし、そ

の上から所望の成形加工型を押し当てることにより、上記成形加工型内へ上記樹脂組成物を充填させ、そこへ光照射を行うことにより硬化させることができる。そして、その後、上記成形加工型を成型型より取り外すことにより、透明基板上で一体化された上記樹脂組成物の硬化体（成形加工物）を得ることができる。あるいは、光を透過する透明型内へ樹脂組成物を充填し光硬化させることも可能である。本発明の光学部品用樹脂組成物は、このような製法により、例えばハイブリッドレンズを作製することができる。また、本発明の光学部品用樹脂組成物は、成形加工型内でそれ自身単独で硬化させて光学レンズ等の光学部品とすることもできる。このようにして得られた成形体（硬化体）は、成型型より取り外し、さらに必要に応じて所定の温度での加熱処理を行ってもよい。上記加熱により、硬化物の耐熱安定性を高めて、特に透明基板との積層物の場合には、基板と樹脂硬化物間の密着力を高めることができる。

[0047] 上記光照射には、例えば、装置としてUVランプや特定波長のシングルバンドのランプ等を用いることができ、光源として、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、キセノンランプ等を用いることができる。照射量としては、 $2000 \sim 200000 \text{ mJ/cm}^2$ が好ましい。すなわち、照射量が上記範囲未満では、硬化不十分のために、基板上に所望の硬化物形状が得られない可能性があり、上記範囲を超えると、過度の照射による光劣化が生じ、その後の加熱処理等により着色し透明性が損なわれるおそれがあるからである。また、上記光照射後の加熱処理の条件としては、 $80 \sim 170^\circ\text{C}$ で1時間程度が好ましい。

[0048] なお、本発明の光学部品用樹脂組成物は、上記のような成形加工型によらず、シート状に成形することもできる。

[0049] そして、上記のようにして得られる本発明の光学部品用樹脂組成物は、ハンダリフロー時の熱によっても変色の小さい、熱ストレスに対し安定した機械特性が得られるといった効果が得られる。そのため、本発明の硬化物を搭載した部品等をハンダリフローにより一括搭載する際に有利に使用する事が

できる。

[0050] 本発明の光学部品用樹脂組成物は、先に述べたような製法により、光学レンズ等の光学部品用の成形材料（光学部品用材料）として用いられる他、光導波路や光学部品固定用光硬化型接着剤等に用いることができる。

## 実施例

[0051] つぎに、本発明を実施例に基づいて説明する。ただし、本発明は、これら実施例に限定されるものではない。なお、例中、「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

[0052] まず、実施例に先立ち、下記に示すエポキシ樹脂、エポキシ樹脂用硬化剤、その他の添加剤等を準備した。

[0053] <エポキシ樹脂>

[a-1]

前記式(1)において、 $R_1 \sim R_8$ が全てH（屈折率1.59、融点50℃、エポキシ当量226g/eq）

[a-2]

前記式(1)において、 $R_5$ がフェニル基で $R_8$ が $-O-Gly$ （ $Gly$ :グリシジル基）であり、それ以外の $R_1 \sim R_7$ はH（屈折率1.62、融点70℃、エポキシ当量165g/eq）

[a-3]

前記式(1)において、 $R_3$ が $-O-Gly$ （ $Gly$ :グリシジル基）であり、それ以外の $R_1 \sim R_8$ はH（屈折率1.585、融点40℃、エポキシ当量113g/eq）

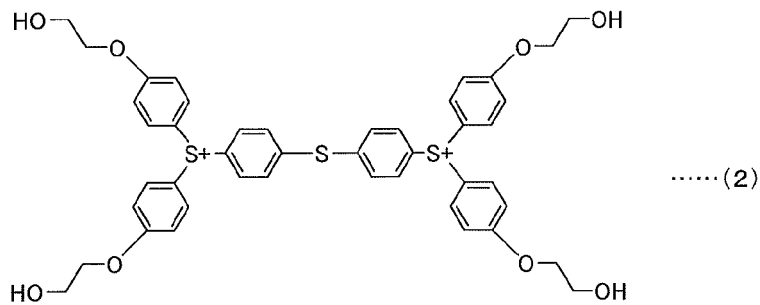
[0054] <エポキシ樹脂用硬化剤>

[b-1]

アニオン成分が $Sb_6^-$ 、カチオン成分が下記構造式(2)である、トリアリールスルホニウム塩系光重合開始剤（光酸発生剤）（50重量%プロピレンカーボネート溶液）

[0055]

[化2]



[0056] &lt;その他の添加剤&gt;

[c-1]

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂（エポキシ当量 175 g/e q、固体（25℃）、軟化点 45℃、屈折率 1.57）

[c-2]

フルオレン型エポキシ樹脂（エポキシ当量 259 g/e q、屈折率 1.64）

[c-3]

3-エチル-3- { [ (3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] メチル } オキセタン

[c-4]

シラン系カップリング剤：3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン

[c-5]

9, 10-ジヒドロ-9-オキサー-10-フォスファフェナントレン-10-オキサイド

[c-6]

フルオレン型エポキシ樹脂（エポキシ当量 311 g/e q、屈折率 1.68）

[YX4000]

ビフェニル型エポキシ樹脂（三菱化学社製）

[YX4000H]

ビフェニル型エポキシ樹脂（三菱化学社製）

[0057] [実施例1～8、比較例1～5]

上記各成分を、後記の表1および表2に示す割合で配合し、加熱溶融混合を行い、光学部品用樹脂組成物を作製した。

[0058] このようにして得られた実施例および比較例の光学部品用樹脂組成物に関し、下記の基準に従って各特性評価を行った。その結果を、後記の表1および表2に併せて示す。

[0059] [屈折率]

光学部品用樹脂組成物（液状樹脂）を、 $1 \times 1.5 \times 0.5 \text{ cm}$ の透明成形型に流し込み、紫外線（UV）を $10,000 \text{ mJ/cm}^2$ 照射し硬化させた後、型から外し $150^\circ\text{C} \times 1$ 時間の加熱処理を行った。このようにして得られた成形物の表面を、グラインダーを用いて研磨した後、屈折率計（アタゴ社製）を用いて、 $25^\circ\text{C}$ 環境下での屈折率を測定した。その結果、屈折率が $1.57$ 未満となったものを×、屈折率が $1.57$ 以上であったものを○と評価した。

[0060] [アッベ数]

屈折率測定サンプルを使用して、屈折率測定と同装置（アタゴ社製）のアッベ測定モードにて上述の数式（x）に基づきアッベ数を算出した。その結果、アッベ数が $20$ 未満もしくは $40$ を超えたものを×、アッベ数が $20$ 以上 $40$ 以下となったものを○と評価した。

[0061] [ $25^\circ\text{C}$ 粘度]

光学部品用樹脂組成物の $25^\circ\text{C}$ 環境下における粘度を、東機産業社製のE80型粘度計（RE-80U）にて、標準ローター（ $1^\circ 34' \times R24$ ）を用いて測定した。その結果、粘度が $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 未満もしくは $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を超えたものを×、粘度が $0.1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以上 $20 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下のものを○として評価した。

## [0062] [40℃粘度]

光学部品用樹脂組成物の40℃環境下における粘度を、東機産業社製のE80型粘度計(RE-80U)にて、標準ローター(1°34'×R24)を用いて測定した。その結果、粘度が0.05Pa・s未満もしくは5Pa・sを超えたものを×、粘度が0.05Pa・s以上5Pa・s以下のものを○として評価した。

## [0063] [耐熱変色性a(透明性)]

光学部品用樹脂組成物を用いて、シリコーン離型処理を施したPETフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム社製、ダイアホイルMRF-50)上に、厚み300μmとなるよう製膜し、これに光照射(光量10,000mJ/cm<sup>2</sup>)を行い一次硬化させた。その後、150℃×1時間の加熱処理をし、硬化体(試験片)を得た。この試験片について、分光光度計(日本分光株式会社)を用いて評価し、波長400nmの光透過率を測定し確認した。その結果、光透過率が70%未満のものを×、光透過率が70%以上80%未満ものを△、光透過率が80%以上のものを○として評価した。

## [0064] [耐熱変色性b(透明性)]

光学部品用樹脂組成物を用いて、シリコーン離型処理を施したPETフィルム(三菱化学ポリエステルフィルム社製、ダイアホイルMRF-50)上に、厚み300μmとなるよう製膜し、これに光照射(光量10,000mJ/cm<sup>2</sup>)を行い一次硬化させた。その後、150℃×1時間の加熱処理をし、硬化体(試験片)を得た。この試験片にて、260℃、10秒のリフロー炉を通したものを、分光光度計(日本分光株式会社)を用いて評価し、波長400nmの光透過率を測定し確認した。その結果、光透過率が60%未満のものを×、光透過率が60%以上70%未満のものを△、光透過率が70%以上のものを○として評価した。

## [0065]

[表1]

(部)

|                        |     | 実 施 例 |      |      |      |      |      |      |      |
|------------------------|-----|-------|------|------|------|------|------|------|------|
|                        |     | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    |
| エポキシ樹脂                 | a-1 | —     | —    | 70   | 75   | 70   | 60   | 80   | —    |
|                        | a-2 | 10    | 35   | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
|                        | a-3 | —     | —    | 5    | —    | —    | —    | —    | —    |
| その他の添加剤                | c-1 | 80    | 30   | —    | —    | —    | —    | —    | 75   |
|                        | c-2 | —     | 25   | 25   | 25   | 30   | 40   | 20   | 25   |
|                        | c-3 | 10    | 10   | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
|                        | c-4 | 1     | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    | 1    |
|                        | c-5 | 0.5   | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
|                        | c-6 | —     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| エポキシ樹脂用硬化剤             | b-1 | 0.8   | 1    | 1    | 1    | 1    | 0.8  | 1    | 1    |
| ビフェニル型エポキシ樹脂 (YX4000)  |     | —     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| ビフェニル型エポキシ樹脂 (YX4000H) |     | —     | —    | —    | —    | —    | —    | —    | —    |
| 固体屈折率                  |     | 1.60  | 1.61 | 1.61 | 1.62 | 1.63 | 1.64 | 1.60 | 1.59 |
| 評価                     |     | ○     | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| アッペ数                   |     | 28    | 28   | 27   | 25   | 25   | 24   | 29   | 29   |
| 評価                     |     | ○     | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 25℃粘度 (Pa・s)           |     | 13.0  | 14.0 | 6.8  | 2.0  | 3.0  | 8.7  | 0.1  | 18.0 |
| 評価                     |     | ○     | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 40℃粘度 (Pa・s)           |     | 1.6   | 1.2  | 0.9  | 0.6  | 1.0  | 1.3  | 0.05 | 2.5  |
| 評価                     |     | ○     | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 耐熱変色性 a (%)            |     | 92    | 83   | 87   | 89   | 90   | 91   | 91   | 88   |
| 評価                     |     | ○     | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 耐熱変色性 b (%)            |     | 70    | 70   | 70   | 73   | 72   | 71   | 73   | 69   |
| 評価                     |     | ○     | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    | △    |

[0066]

[表2]

|                        |     | (部)  |      |      |      |      |
|------------------------|-----|------|------|------|------|------|
|                        |     | 比較例  |      |      |      |      |
|                        |     | 1    | 2    | 3    | 4    | 5    |
| エポキシ樹脂                 | a-1 | —    | —    | 40   | —    | 50   |
|                        | a-2 | —    | —    | —    | —    | —    |
|                        | a-3 | —    | —    | —    | —    | —    |
| その他の添加剤                | c-1 | —    | —    | —    | 35   | —    |
|                        | c-2 | 50   | 50   | 60   | —    | —    |
|                        | c-3 | —    | —    | —    | 10   | —    |
|                        | c-4 | 1    | 1    | 1    | 55   | —    |
|                        | c-5 | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  | 0.5  |
|                        | c-6 | —    | —    | —    | —    | 50   |
| エポキシ樹脂用硬化剤             | b-1 | 1    | 1    | 0.8  | 3    | 1    |
| ビフェニル型エポキシ樹脂 (YX4000)  |     | 50   | —    | —    | —    | —    |
| ビフェニル型エポキシ樹脂 (YX4000H) |     | —    | 50   | —    | —    | —    |
| 固体屈折率                  |     | 1.62 | 1.62 | 1.65 | 1.53 | 1.66 |
| 評価                     |     | ○    | ○    | ○    | ×    | ○    |
| アッペ数                   |     | 25   | 25   | 24   | 43   | 19   |
| 評価                     |     | ○    | ○    | ○    | ×    | ×    |
| 25℃粘度 (Pa・s)           |     | >100 | >100 | >100 | 3.0  | 38   |
| 評価                     |     | ×    | ×    | ×    | ○    | ×    |
| 40℃粘度 (Pa・s)           |     | 17.0 | 19.0 | 16.0 | 0.04 | 4.8  |
| 評価                     |     | ×    | ×    | ×    | ×    | ○    |
| 耐熱変色性 a (%)            |     | 81   | 80   | 90   | 92   | 81   |
| 評価                     |     | ○    | ○    | ○    | ○    | ○    |
| 耐熱変色性 b (%)            |     | 25   | 24   | 70   | 82   | 63   |
| 評価                     |     | ×    | ×    | ○    | ○    | △    |

[0067] 上記結果から、低粘度であり、高屈折率低アッペの実施例品は、比較例品に比べて、透明性に関して良好な結果が得られた。したがって、実施例品の光学部品用樹脂組成物の使用により、高い屈折率で、耐熱変色性に優れた光学レンズ等の光学部品を提供することが可能となる。また、この樹脂組成物を用いてなる光学部品は、ハンダリフロー時の熱によっても変色をすることなく、熱ストレスに対し安定した機械特性を有するため、撮像装置をハンダリフローにより一括搭載する際に有利に使用することができる。

[0068] これに対して、比較例 1 ～ 3 品は、25℃での粘度が極めて高く、40℃での粘度も極めて高いため、ハンドリング性に劣る。特に比較例 1, 2 品は、透明性が低く光学部品材料としては適さないことは明らかである。また、比較例 4 品は、硬化物のアッベ数が高く屈折率が低く、40℃における粘度も低すぎるため、溶液を一定量滴下する際のコントロールに難があった。比較例 5 品は、硬化物のアッベ数が低く、また 25℃での粘度も高いため、ハンドリング性に劣る。さらに比較例 5 品は、数時間常温に置いただけで樹脂が白濁しており、実使用は困難であることが確認された。

[0069] 上記実施例においては、本発明における具体的な形態について示したが、上記実施例は単なる例示にすぎず、限定的に解釈されるものではない。当業者に明らかな様々な変形は、本発明の範囲内であることが企図されている。

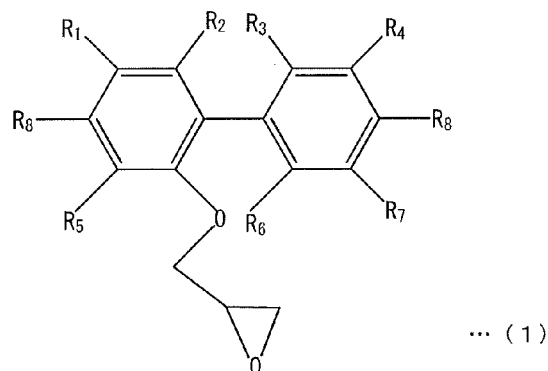
#### **産業上の利用可能性**

[0070] 本発明の光学部品用樹脂組成物は、高い透明性を有しながら、高い屈折率を有する立体造形物（硬化物）となり得るため、光学レンズ等の光学部品用の成形材料（光学部品用材料）や、光学部品固定用光硬化型接着剤等の光学用途として有用である。また、本発明の光学部品用樹脂組成物を用いた光学部品は、信頼性が高いため、光学レンズ等の光学部品（光学製品）に用いることができる。

## 請求の範囲

- [請求項1] 光学部品用樹脂組成物の25℃における粘度が0.1～20Pa・sの範囲であり、光学部品用樹脂組成物の硬化物の屈折率が1.57以上で、アッペ数が20～40の範囲であることを特徴とする光学部品用樹脂組成物。
- [請求項2] 光学部品用樹脂組成物の40℃における粘度が0.05～5.0Pa・sの範囲である請求項1記載の光学部品用樹脂組成物。
- [請求項3] 光学部品用樹脂組成物の硬化物の波長400nmにおける透過率が80%以上である請求項1または2記載の光学部品用樹脂組成物。
- [請求項4] 下記の一般式(1)で表されるエポキシ樹脂を含有する請求項1～3のいずれか一項に記載の光学部品用樹脂組成物。

[化1]



[上記式(1)中、 $R_1 \sim R_7$ は $C_nH_{2n+1}$  ( $n$ は1～5の正数)、H、一価の芳香族環、炭素原子あるいは酸素原子によって接続されてなる芳香族環、アルコール性水酸基、グリシジルエーテル基のいずれかであり、互いに同じであっても異なってもよい。また、 $R_8$ はHを示す。]

- [請求項5] 上記一般式(1)で表されるエポキシ樹脂の屈折率が1.57以上で、融点が90℃以下である請求項4記載の光学部品用樹脂組成物。
- [請求項6] さらに屈折率が1.60以上のフルオレン型エポキシ樹脂を含有する請求項5記載の光学部品用樹脂組成物。
- [請求項7] 請求項1～6のいずれか一項に記載の光学部品用樹脂組成物の硬化体からなる光学部品。