(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월02일
(11) 등록번호 10-2527161
(24) 등록일자 2023년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 1/115 (2015.01) *G02B 1/14* (2015.01)
G02C 7/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02B 1/115 (2013.01)
G02B 1/14 (2020.05)
(21) 출원번호 10-2020-7000121
(22) 출원일자(국제) 2018년06월25일
심사청구일자 2021년03월17일
(85) 번역문제출일자 2020년01월03일
(65) 공개번호 10-2020-0019668
(43) 공개일자 2020년02월24일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/024050
(87) 국제공개번호 WO 2019/009127
국제공개일자 2019년01월10일
(30) 우선권주장
JP-P-2017-130579 2017년07월03일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
US20130222913 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
토카이 옵티칼 주식회사
우편번호 444-2192 일본국 아이치켄 오카자키시 에타쵸 아자시모다 5-26
(72) 발명자
다카하시 히로토시
일본국 아이치켄 오카자키시 에타쵸 아자시모다 5-26, 토카이 옵티칼 주식회사 내
(74) 대리인
특허법인(유)화우

전체 청구항 수 : 총 5 항 심사관 : 윤영진

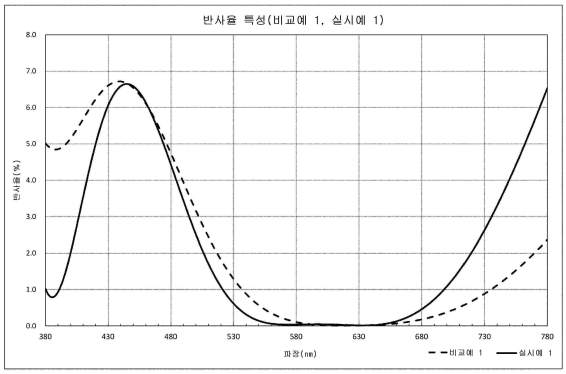
(54) 발명의 명칭 **플라스틱 광학 제품 및 플라스틱 안경 렌즈 및 안경**

(57) 요 약

[과제] 반사 방지 특성 등의 원하는 특성을 가지고, 밀착성 및 외부 응력 저항성이 우수한 플라스틱 광학 제품 등을 제공한다.

[해결 수단] 플라스틱 광학 제품은, 플라스틱 기재의 편면 또는 양면에 대하여, 직접 또는 중간막을 개재하여 형성된 광학 다층막을 구비하고 있으며, 상기 광학 다층막은, 내부 응력으로서 인장 응력을 가지는 고굴절률 재료제의 인장 응력 고굴절률층과, 저굴절률 재료제의 저굴절률층을 포함하고 있고, 상기 광학 다층막에 있어서의 상기 기재측으로부터 카운트하여 1층째에, 상기 인장 응력 고굴절률층이, 물리 막 두께를 10㎚ 이하로 한 상태로 배치되어 있다.

대 표 도



(52) CPC특허분류
G02C 7/02 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

플라스틱제의 기재의 편면 또는 양면에 있어서, 중간막을 개재하여 배치된 광학 다층막을 구비하고 있으며,

상기 광학 다층막은, 내부 응력으로서 인장 응력을 가지는 고굴절률 재료제의 인장 응력 고굴절률층과, 저굴절률 재료제의 저굴절률층을 포함하고 있고,

상기 광학 다층막에 있어서의 상기 기재측으로부터 카운트하여 1층째에, 상기 인장 응력 고굴절률층이, 물리 막두께를 7.5㎚ 이하로 한 상태로 배치되어 있으며,

상기 중간막은 아크릴계 수지를 이용하여 형성되는 아크릴계 하드 코팅막이고,

광학 다층막의 총 물리 막 두께가 561.66㎚ 이상이며,

가시 영역에서 반사 방지 특성을 가지고, 근적외 영역에서 근적외선 반사 특성을 가지는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광학 제품.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 광학 다층막에 있어서, 고굴절률 재료제의 고굴절률층, 및 상기 저굴절률층이, 번갈아 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 플라스틱 광학 제품.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 인장 응력 고굴절률층은, ZrO_2층인 것을 특징으로 하는 플라스틱 광학 제품.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 플라스틱 광학 제품이 이용되고 있는 것을 특징으로 하는 플라스틱 안경 렌즈.

청구항 7

제 6 항에 기재된 플라스틱 안경 렌즈가 이용되고 있는 것을 특징으로 하는 안경.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 플라스틱 안경 렌즈(선글라스 렌즈를 포함함)를 비롯한 플라스틱 광학 제품, 및 당해 플라스틱 안경 렌즈를 이용한 안경(선글라스를 포함함)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반사 특성 및 내열성에 대하여 모두 양호한 성능을 가지는 플라스틱 렌즈로서, 국제공개 제2010/016242호(특허

문헌 1)에 기재된 실시예 2, 3이 알려져 있다.

[0003] 이 렌즈는, 플라스틱 기재(基材) 상에, 열경화성의 실리콘계 하드 코팅층 및 반사 방지막을 구비하고 있다. 그 반사 방지막은, 저굴절률층과 고굴절률층이 번갈아 적층된 전체 4층 구조이며, 플라스틱 기재에 가장 가까운 제 1 층은, 물리 막 두께가 11㎚(나노미터)인 고굴절률층으로서의 이산화 지르코늄층이고, 제 2, 4 층은, 저굴절률층으로서의 이산화 규소로서, 반사 방지막의 총 막 두께는, 200㎚ 미만(실시예 2: 174㎚, 실시예 3: 170㎚)이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 국제공개 제2010/016242호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이상의 렌즈에서는, 반사 방지막의 제 1 층의 물리 막 두께가 11㎚이기 때문에, 반사 방지막이 물러질 가능성이 있다.

[0006] 즉, 이산화 지르코늄층은 내부 응력으로서 인장 응력을 나타내고, 이산화 규소층 및 플라스틱 기재 및 실리콘계 하드 코팅층은 내부 응력으로서 압축 응력을 나타내는 점에서, 대부분의 경우, 이상의 렌즈와는 달리, 하드 코팅층에 인접하는 반사 방지막의 제 1 층은, 플라스틱 기재와 동일한 압축 응력을 나타내는 이산화 규소층이 된다. 한편, 하드 코팅층에 대한 밀착성은, 이산화 규소층보다 이산화 지르코늄층의 쪽이 양호하다. 따라서, 밀착성을 중시하여, 반사 방지막의 제 1 층을 11㎚의 물리 막 두께의 이산화 지르코늄층으로 하면, 그 인장 응력과 하드 코팅층의 압축 응력이라고 하는 서로 상반되는 작용이, 반사 방지막이나 하드 코팅막의 내부에서 보지(保持)되는 것이 된다. 그러면, 예를 들면, 플라스틱 안경 렌즈의 외형을 안경 프레임에 넣기 위해 절삭하는 렌즈형 가공이, 플라스틱 안경 렌즈와 이것에 붙인 지그(렌즈 록 캡)를 렌즈 가공축으로 사이에 끼워 실시될 때에, 플라스틱 안경 렌즈의 반사 방지막이 렌즈 가공축과 지그로 사이에 끼운 부분으로부터 균열 등, 반사 방지막을 가지는 렌즈가 외부 응력에 대하여 약해져 버릴 가능성이 있다.

[0007] 따라서, 본 발명의 주된 목적은, 반사 방지 특성 등의 원하는 특성을 가지고, 밀착성 및 외부 응력 저항성이 우수한 플라스틱 광학 제품, 플라스틱 안경 렌즈, 안경을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 청구항 1에 기재된 발명은, 플라스틱 광학 제품으로서, 플라스틱제(製)의 기재의 편면 또는 양면에 있어서, 직접 또는 중간막을 개재하여 배치된 광학 다층막을 구비하고 있으며, 상기 광학 다층막은, 내부 응력으로서 인장 응력을 가지는 고굴절률 재료제의 인장 응력 고굴절률층과, 저굴절률 재료제의 저굴절률층을 포함하고 있고, 상기 광학 다층막에 있어서의 상기 기재측으로부터 카운트하여 1층째에, 상기 인장 응력 고굴절률층이, 물리 막 두께를 10㎚ 이하로 한 상태로 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0009] 청구항 2에 기재된 발명은, 상기 발명에 있어서, 상기 광학 다층막에 있어서, 고굴절률 재료제의 고굴절률층, 및 상기 저굴절률층이, 번갈아 배치되어 있는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0010] 청구항 3에 기재된 발명은, 상기 발명에 있어서, 상기 인장 응력 고굴절률층은, ZrO_2층인 것을 특징으로 하는 것이다.

[0011] 청구항 4에 기재된 발명은, 상기 발명에 있어서, 상기 광학 다층막의 총 물리 막 두께는, 200㎚ 이상인 것을 특징으로 하는 것이다.

[0012] 청구항 5에 기재된 발명은, 상기 발명에 있어서, 상기 중간막은, 하드 코팅막인 것을 특징으로 하는 것이다.

[0013] 청구항 6에 기재된 발명은, 플라스틱 안경 렌즈로서, 상기의 플라스틱 광학 제품이 이용되고 있는 것을 특징으로 하는 것이다.

[0014] 청구항 7에 기재된 발명은, 안경으로서, 상기의 플라스틱 안경 렌즈가 이용되고 있는 것을 특징으로 하는 것이다.

발명의 효과

[0015] 본 발명의 주된 효과는, 반사 방지 특성 등의 원하는 특성을 가지고, 밀착성 및 외부 응력 저항성이 우수한 플라스틱 광학 제품 등이 제공되는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 실시예 1, 비교예 1과 관련된 반사율 분포를 나타내는 그래프이다.

도 2는 실시예 2, 비교예 2~3과 관련된 반사율 분포를 나타내는 그래프이다.

도 3은 실시예 3, 비교예 5와 관련된 반사율 분포를 나타내는 그래프이다.

도 4는 실시예 4, 비교예 6과 관련된 반사율 분포를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명과 관련된 실시 형태의 예가 설명된다.

[0018] 본 발명은, 이하의 형태에 한정되지 않는다.

[0019] 본 발명과 관련된 플라스틱 광학 제품에서는, 기재의 편면 혹은 양면에 대하여, 광학 다층막이 형성되어 있다.

[0020] 본 발명에 있어서, 기재는 플라스틱이면 어떠한 재질이어도 되고, 바람직하게는 투광성을 가진다. 기재의 재료로서, 바람직하게는 열경화성 수지가 이용되고, 예를 들면 폴리우레탄 수지, 티오우레탄 수지, 우레탄-우레아 수지, 에피설파이드 수지, 폴리카보네이트 수지, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 폴리에테르술폰 수지, 폴리 4-메틸펜텐-1 수지, 디에틸렌글리콜비스알릴카보네이트 수지, 혹은 이들의 조합이 이용된다. 또한, 굴절률이 높으며 (특히 안경 렌즈용으로서) 바람직한 것으로서, 에피설파이드기와 폴리티올 및/또는 함유황 폴리올을 부가 중합하여 얻어지는 에피설파이드 수지, 혹은 이 에피설파이드 수지와 다른 수지의 조합을 들 수 있다.

[0021] 광학 다층막은, 반사 방지 특성이나 반사 증강 특성과 같은 원하는 특성을 얻기 위해 부여된다. 고굴절률층이나 저굴절률층의 층 수나 재질의 선택, 각 층에 있어서의 두께(층과 관련된 물리 막 두께 혹은 광학 막 두께)의 증감과 같은 설계 요소의 변경에 의해, 광학 다층막의 설계가 변경된다. 광학 다층막은, 바람직하게는 유전체 재료를 이용한 무기 다층막이며, 적절히 하기의 특징을 가진다. 또한, 광학 다층막은, 양면에 형성되는 경우, 바람직하게는 어느 막도 하기의 특징을 가지고, 더 바람직하게는 어느 막도 동일한 적층 구조가 되도록 한다.

[0022] 즉, 광학 다층막에서는, 바람직하게는 저굴절률층과 고굴절률층이 번갈아 적층되어 있으며, 가장 기재측의 층(기재에 가장 가까운 층)을 1층째라고 하면, 1층째는, 내부 응력으로서 인장 응력을 가지는 고굴절률층 즉 인장 응력 고굴절률층으로 되어 있고, 또한 물리 막 두께가 10㎚ 이하로 되어 있다.

[0023] 이러한 1층째의 고굴절률층은, 산화 지르코늄(ZrO_2)이나, 산화 티탄(TiO_2), 산화 탄탈(Ta_2O_5), 산화 니오브(Nb_2O_5), 산화 하프늄(HfO_2), 혹은 이들의 2종 이상의 혼합물과 같은 고굴절률 재료로 형성되며, 바람직하게는 ZrO_2로 형성된다. 현상(現狀)에서 대표적인 고굴절률 재료는, 산화 셀렌(CeO_2)을 제외하고 인장 응력을 가진다.

[0024] 또한, 홀수층째는, 고굴절률층이며, 1층째와 마찬가지인 고굴절률 재료로 형성되거나(인장 응력 고굴절률층), 혹은 CeO_2 등의 압축 응력을 나타내는 고굴절률 재료(압축 응력 고굴절률층)로 형성되거나, 혹은 이들의 혼합물로 형성된다(혼합 고굴절률층).

[0025] 또한, 짝수층째는, 저굴절률층이며, 산화 규소(SiO_2), 산화알루미늄(Al_2O_3), 불화 칼슘(CaF_2), 불화 마그네슘(MgF_2), 혹은 이들의 2종 이상의 혼합물과 같은 저굴절률 재료로 형성된다. 현상에서 대표적인 저굴절률 재료는, 불화 마그네슘(MgF_2)을 제외하고 압축 응력을 가진다.

[0026] 혹은, 1층째에 인접하는 2층째에, CeO_2 등의 압축 응력을 나타내는 고굴절률 재료가 배치되어도 된다. 이 때, 3층째에, 고굴절률 재료가 배치되어도 되고, 저굴절률 재료가 배치되어도 되며, 후자의 경우, 3층째 이후의 홀수층째가 저굴절률층이 되고, 짝수층째가 고굴절률층이 된다. 마찬가지로, 1층째 이외의 고굴절률층의 인접층

에 다른 재질의 고굴절률층이 배치되어도 되고, 1층째 이외의 저굴절률층의 인접층에 다른 재질의 저굴절률층이 배치되어도 된다.

[0027] 광학 다층막의 저굴절률층이나 고굴절률층은, 진공 증착법이나 이온 어시스트 증착법, 이온 도금법, 스퍼터법 등에 의해 형성된다.

[0028] 또한, 막 설계의 용이성이나 성막 비용의 관점에서, 고굴절률 재료 및 저굴절률 재료가 각각 2종 이하로 이용되는 것이 바람직하고, 고굴절률 재료 및 저굴절률 재료가 1종씩 이용되는 것이 보다 바람직하다.

[0029] 본 발명에 있어서, 광학 다층막과 기재의 사이 및 광학 다층막의 표면의 적어도 일방에, 하드 코팅막(HC막)이나 방오막(발수막, 발유막) 등의 별종의 막이 부가되어도 되고, 광학 다층막이 양면에 형성되는 경우에는, 부가되는 막의 종류가 서로 변경되거나, 막의 유무가 서로 변경되거나 해도 된다.

[0030] 광학 다층막과 기재의 사이에 부가되는 막(중간막)으로서 HC막이 배치되는 경우, HC막은, 적합하게는 기재의 표면에 하드 코팅액을 균일하게 실시함으로써 형성된다.

[0031] 또한, HC막은, 바람직하게는 무기 산화물 미립자를 포함하는 오르가노실록산계 수지를 이용하여 형성된다(실리콘계 HC막의 일례). 오르가노실록산계 수지는, 알콕시실란을 가수분해하여 축합시킴으로써 얻어지는 것이 바람직하다. 또한, 오르가노실록산계 수지의 구체예로서, γ-글리시독시프로필트리메톡시실란, γ-글리시독시프로필트리에톡시실란, 메틸트리메톡시실란, 에틸실리케이트, 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 이들 알콕시실란의 가수분해 축합물은, 당해 알콕시실란 화합물 혹은 그들의 조합을, 염산 등의 산성 수용액으로 가수분해함으로써 제조된다.

[0032] 한편, 무기 산화물 미립자의 재질의 구체예로서, 산화 아연, 이산화 규소(실리카 미립자), 산화 알루미늄, 산화 티탄(티타니아 미립자), 산화 지르코늄(지르코니아 미립자), 산화 주석, 산화 베릴륨, 산화 안티몬, 산화 텅스텐, 산화 세륨의 각 졸을 단독으로 혹은 어느 2종 이상을 혼정화한 것을 들 수 있다. 무기 산화물 미립자의 직경은, HC막의 투명성 확보의 관점에서, 1㎚ 이상 100㎚ 이하인 것이 바람직하고, 1㎚ 이상 50㎚ 이하이면 보다 바람직하다. 또한, 무기 산화물 미립자의 배합량(농도)은, HC막에 있어서의 경도나 강인성의 적절한 정도로의 확보라고 하는 관점에서, HC막의 전체 성분 중의 40중량% 이상 60중량% 이하를 차지하는 것이 바람직하다. 추가해, 하드 코팅액에는, 경화 촉매로서 아세틸아세톤 금속염, 및 에틸렌디아민 4아세트산 금속염의 적어도 일방 등을 부가할 수 있고, 또한, 기재에 대한 밀착성 확보나 형성의 용이화, 원하는 (반)투명색의 부여 등의 필요에 따라, 계면활성제, 착색제, 용매 등을 첨가할 수 있다.

[0033] 한편, HC막은, 아크릴계 수지를 이용하여 형성되어도 된다(아크릴계 HC막). 이 경우, 바람직하게는, 자외선(UV)을 조사함으로써 경화하는 UV 경화성 아크릴 수지를 이용하여, UV를 조사함으로써 형성된다.

[0034] HC막의 물리 막 두께는, 0.5㎛(마이크로미터) 이상 4.0㎛ 이하로 하면 바람직하다. 이 막 두께 범위의 하한에 대해서는, 이것 보다 얇으면 충분한 경도를 얻기 어려운 점에서 정해진다. 한편, 상한에 대해서는, 이것보다 두껍게 하면 크랙이나 무름의 발생 등, 물성에 관한 문제가 발생할 가능성이 비약적으로 향상되는 점에서 정해진다.

[0035] 또한, HC막과 기재 표면의 사이에, HC막의 밀착성을 향상시키는 관점에서 프라이머막을 부가해도 된다. 프라이머막의 재질로서, 예를 들면 폴리우레탄계 수지, 아크릴계 수지, 메타크릴 수지, 유기 규소계 수지, 또는 이들의 조합을 들 수 있다. 프라이머막은, 적합하게는 기재의 표면에 프라이머액을 균일하게 실시함으로써 형성된다. 프라이머액은, 물 또는 알코올계의 용매에 상기의 수지 재료와 무기 산화물 미립자를 혼합시킨 액이다.

[0036] 이러한 플라스틱 기재나 HC막은, 내부 응력으로서 압축 응력을 가지고, 이들 중 어느 것에 접촉하는 광학 다층막의 1층째가 인장 응력을 가지는 고굴절률층이면, 기재나 HC막에 대한 밀착성은 1층째가 압축 응력을 가지는 저굴절률층인 것에 비해 향상되지만, 압축 응력 및 인장 응력이라고 하는 상반되는 내부 응력이 보지되는 것이 되어, 막 구성에 따라서는 외부 응력에 대하여 약해져 버린다.

[0037] 본 발명의 광학 다층막에서는, 인장 응력을 가지는 고굴절률층인 1층째의 물리 막 두께가 10㎚ 이하로 되어 있기 때문에, 보지되는 인장 응력의 단위 면적당의 크기가 소정 정도 이하가 되어, 압축 응력을 가지는 기재나 HC막에 접하고 있었다고 해도, 상반되는 내부 응력의 정도가 작게 억제된다. 그리고, 1층째의 물리 막 두께가 10㎚ 이하여도, 인장 응력을 가지는 고굴절률층인 1층째가 기재나 HC막에 접하고 있는 것에 변화는 없기 때문에, 광학 다층막과 기재나 HC막과의 밀착성은 유지된다.

[0038] 광학 다층막은, 각 층의 물리 막 두께를 합계한 총 물리 막 두께가 200㎚ 이상인 것이, 다음의 관점에서 바람직

하다. 즉, 총 물리 막 두께가 이 정도로 두꺼우면, 각 층의 내부 응력에 기인하는 광학 다층막의 내부 응력의 밸런스를 확보하는 것이 곤란해져, 그대로는 광학 다층막의 밀착성이 확보되기 어려워지는 바, 상기 서술의 1층째의 고굴절률층이 배치됨으로써, 이와 같이 두꺼운 광학 다층막이어도 밀착성이 확보되는 것이 된다.

[0039] 광학 다층막의 밀착성이 확보되면, 그 광학 다층막을 가지는 플라스틱 광학 제품에 있어서의 외부 응력에 대한 저항성이 향상되고, 플라스틱 광학 제품의 가공 시 등에 있어서 가해지는 압력이나 응력에 의해 광학 다층막 등에 크랙(금이 감)이 발생하는 사태가 방지된다.

[0040] 또한, 적합하게는, 기재는 플라스틱 안경 렌즈 기재이며, 플라스틱 광학 제품은 플라스틱 안경 렌즈이다.

[0041] 플라스틱 광학 제품이 플라스틱 안경 렌즈이면, 이에 대한 렌즈형 가공 시에 있어서, 광학 다층막 등에 크랙(균열)이 발생하는 사태가 방지된다.

[0042] 또한, 당해 플라스틱 안경 렌즈를 이용하여, 안경을 제작할 수 있다.

[0043] 실시예

[0044] 이어서, 본 발명의 실시예 1~4 및 본 발명에 속하지 않는 비교예 1~6이, 적절히 도면을 이용하여 설명된다.

[0045] 또한, 본 발명은, 이하의 실시예에 한정되지 않는다. 또한, 본 발명의 파악 방법에 따라, 하기의 실시예가 실질적으로는 비교예가 되거나, 하기의 비교예가 실질적으로는 실시예가 되거나 하는 경우가 있다.

[0046] ≪기재와 중간막 등≫

[0047] 이들 실시예 또는 비교예는, 모두 플라스틱 안경 렌즈이며, 그들의 기재는, 모두 열경화성 수지제로서, 안경용 플라스틱 렌즈로서 표준적인 크기의 원형이며 도수가 S-0.00인 구면(球面) 렌즈 기재이고, 보다 상세하게는 다음의 2종 중 어느 것이다.

[0048] 즉, 제 1 기재는, 티오우레탄 수지제로서, 그 굴절률은 1.60이며, 아베수는 41이다(티오우레탄 기재). 제 1 기재는, 실시예 1~3 비교예 1~5에서 이용된다.

[0049] 또한, 제 2 기재는, 아크릴계 수지제로서, 굴절률은 1.49, 아베수는 58이다(아크릴계 기재). 제 2 기재는, 실시예 4, 비교예 6에서 이용된다.

[0050] 또한, 이들 실시예 내지 비교예에 있어서는, 중간막으로서, 하드 코팅액의 도포에 의해 형성되는 HC막이 양면에 부여되었다.

[0051] 플라스틱 안경 렌즈 기재에 접하는 HC막은, 보다 상세하게는 다음의 2종 중 어느 것이다.

[0052] 즉, 제 1 HC막은, 실리콘계의 열경화성 하드 코트이며, 모두 물리 막 두께가 2.5㎛이다(실리콘계 HC막). 실리콘계 HC막은, 굴절률이 1.60이며, 실시예 1~2 비교예 1~3에서 이용된다.

[0053] 또한, 제 2 HC막은, 아크릴계의 UV 경화성 하드 코트이며, 모두 물리 막 두께가 2.0㎛이다(아크릴계 HC막). 아크릴계 HC막은, 실시예 3~4 비교예 4~6에서 이용된다.

[0054] ≪광학 다층막 등≫

[0055] 또한, 이들 실시예 내지 비교예(비교예 4를 제외함)에서는, 광학 다층막이, 기재의 양면에 있어서의 중간막의 위에 있어서, 동일한 구성으로 형성되었다.

[0056] 광학 다층막의 고굴절률층은 ZrO_2층이며, 저굴절률층은 SiO_2층으로서(무기 다층막), 각 층의 물리 막 두께 및 광학 막 두께는, 실시예 1~4 내지 비교예 1~6(비교예 4를 제외함)의 각각에 있어서, 다음의 [표 1]~[표 4]에 있어서의 「구성란」에서 나타나는 바와 같다. 보다 상세하게는, 실시예 1 및 비교예 1의 물리 막 두께 등은 [표 1]의 상부에 나타나고, 실시예 2 및 비교예 2 및 비교예 3의 물리 막 두께 등은 [표 2]의 상부에 나타나며, 실시예 3 및 비교예 4 및 비교예 5의 물리 막 두께 등은 [표 3]의 상부에 나타나고, 실시예 4 및 비교예 6의 물리 막 두께 등은 [표 4]의 상부에 나타난다.

[0057] 또한, ZrO_2층의 굴절률은, 파장 500㎚에 있어서 2.034이며, SiO_2층의 굴절률은, 파장 500㎚에 있어서 1.469이다. 또한, 광학 막 두께는, 설계 파장 λ=500㎚에 있어서의 것이다.

표 1

		비교예 1			실시예 1		
		재료	물리 막 두께	광학 막 두께	재료	물리 막 두께	광학 막 두께
층 구성	1층째	SiO_2	167.95	0.493λ	ZrO_2	9.20	0.037λ
	2층째	ZrO_2	12.23	0.050λ	SiO_2	33.22	0.098λ
	3층째	SiO_2	34.72	0.102λ	ZrO_2	17.00	0.069λ
	4층째	ZrO_2	91.83	0.374λ	SiO_2	215.06	0.632λ
	5층째	SiO_2	98.29	0.290λ	ZrO_2	109.76	0.447λ
	6층째	-	-	-	SiO_2	85.48	0.251λ
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	총 막 두께	404.12nm			469.72nm		
평가	내후 밀착	초기	100		초기	100	
		60hr.	99.5		60hr.	100	
		120hr.	99		120hr.	100	
		180hr.	95		180hr.	100	
		240hr.	95		240hr.	100	
	렌즈형 가공 크랙 방지		○			○	

[0058]

표 2

		비교예 2			비교예 3			실시예 2		
		재료	물리 막 두께	광학 막 두께	재료	물리 막 두께	광학 막 두께	재료	물리 막 두께	광학 막 두께
층 구성	1층째	SiO_2	20.00	0.059λ	ZrO_2	15.00	0.061λ	ZrO_2	8.50	0.035λ
	2층째	ZrO_2	32.76	0.133λ	SiO_2	65.00	0.191λ	SiO_2	25.00	0.073λ
	3층째	SiO_2	226.82	0.665λ	ZrO_2	32.71	0.133λ	ZrO_2	33.15	0.135λ
	4층째	ZrO_2	23.71	0.095λ	SiO_2	209.86	0.616λ	SiO_2	231.74	0.681λ
	5층째	SiO_2	20.37	0.060λ	ZrO_2	20.89	0.085λ	ZrO_2	27.13	0.110λ
	6층째	ZrO_2	47.35	0.193λ	SiO_2	31.20	0.092λ	SiO_2	19.77	0.058λ
	7층째	SiO_2	214.11	0.629λ	ZrO_2	68.19	0.277λ	ZrO_2	39.27	0.160λ
	8층째	ZrO_2	102.14	0.416λ	SiO_2	212.81	0.625λ	SiO_2	213.30	0.627λ
	9층째	SiO_2	102.27	0.309λ	ZrO_2	106.41	0.433λ	ZrO_2	102.16	0.416λ
	-	-	-	-	10층째	102.48	0.301λ	SiO_2	104.39	0.307λ
	총 막 두께	789.53nm			총 막 두께	864.55nm		총 막 두께	804.41nm	
평가	내후 밀착	초기	100		초기	100		초기	100	
		60hr.	99.5		60hr.	100		60hr.	100	
		120hr.	98		120hr.	100		120hr.	100	
		180hr.	98		180hr.	100		180hr.	100	
		240hr.	98		240hr.	100		240hr.	100	
	렌즈형 가공 크랙 방지	○			×			○		

[0059]

표 3

		비교예 4		비교예 5				실시예 3			
		재료	막 두께	재료	물리 막 두께	광학 막 두께		재료	물리 막 두께	광학 막 두께	
층 구성	1층 째	하드 코팅만 (무기 다층막 없음)		SiO_2	25.00	0.073 λ		ZrO_2	6.50	0.026 λ	
	2층 째			ZrO_2	39.26	0.160 λ		SiO_2	23.67	0.070 λ	
	3층 째			SiO_2	22.99	0.068 λ		ZrO_2	47.61	0.194 λ	
	4층 째			ZrO_2	48.75	0.198 λ		SiO_2	12.35	0.036 λ	
	5층 째			SiO_2	97.90	0.288 λ		ZrO_2	55.92	0.227 λ	
	6층 째			-	-	-		SiO_2	92.42	0.272 λ	
	7층 째			-	-	-		-	-	-	
	8층 째			-	-	-		-	-	-	
	9층 째			-	-	-		-	-	-	
	10층 째			-	-	-		-	-	-	
	총 막 두께			233.90nm				238.47nm			
평가	내후 밀착	초기	98	초기	100			초기	100		
		60hr.	75	60hr.	97			60hr.	99		
		120hr.	50	120hr.	80			120hr.	97		
		180hr.	평가 중료	180hr.	30			180hr.	96		
		240hr.	물질실시	240hr.	20			240hr.	88		
	레즈형 가공 크랙 방지			○				○			

[0060]

표 4

		비교예 6			실시예 4		
층 구성		재료	물리 막 두께	광학 막 두께	재료	물리 막 두께	광학 막 두께
	1층째	SiO_2	40.00	0.118 λ	ZrO_2	7.50	0.031 λ
	2층째	ZrO_2	21.31	0.087 λ	SiO_2	40.00	0.118 λ
	3층째	SiO_2	26.89	0.079 λ	ZrO_2	19.26	0.078 λ
	4층째	ZrO_2	130.45	0.531 λ	SiO_2	16.81	0.049 λ
	5층째	SiO_2	157.64	0.463 λ	ZrO_2	135.08	0.550 λ
	6층째	ZrO_2	108.24	0.440 λ	SiO_2	160.26	0.471 λ
	7층째	SiO_2	75.22	0.221 λ	ZrO_2	108.78	0.443 λ
	8층째				SiO_2	73.97	0.217 λ
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
	총 막 두께	559.75nm			561.66nm		
평가	내후 밀착	초기			초기		98
		60hr.			60hr.		99.5
		120hr.			120hr.		99
		180hr.			180hr.		96
		240hr.			240hr.		98
	렌즈형 가공 크랙 방지						○
		98					
		20					
		50					
		5					
		10					
		○					

[0061]

[0062] 즉, 실시예 1, 비교예 1에서는, 광학 다층막이, 가시 영역(여기서는 400㎚ 이상 780㎚ 이하) 및 그 인접 영역(여기서는 380㎚ 이상 400㎚ 미만) 내에 있어서의, 파장 450㎚ 전후의 영역의 반사율(극대값 6.8% 전후)을, 다른 영역에 비해 크게 한 반사 방지막이 되도록 설계된 것으로, 실시예 1의 광학 다층막은 전체 6층이며, 비교예 1의 광학 다층막은 전체 5층이다. 상기 서술의 파장 영역에 있어서의 이들의 반사율 분포가, 도 1에 나타난다.

[0063] 실시예 1에 있어서의, 가장 기재에 가깝고 HC막에 인접하는 1층째는, 물리 막 두께가 9.20㎚인 ZrO_2층이며, 총 물리 막 두께는, 469.72㎚이다.

[0064] 비교예 1에 있어서의 1층째는, 물리 막 두께가 167.05㎚인 SiO_2층이며, 총 물리 막 두께는, 404.12㎚이다.

[0065] 또한, 실시예 2, 비교예 2~3에서는, 광학 다층막이, 상기 파장 영역 내에 있어서의, 파장 480㎚ 전후의 영역의 반사율(극대값 30% 전후)을, 다른 영역에 비해 크게 한 반사 방지막이 되도록 설계된 것으로, 실시예 2의 광학 다층막은 전체 10층이며, 비교예 2의 광학 다층막은 전체 9층이고, 비교예 3의 광학 다층막은 전체 10층이다. 상기 서술의 파장 영역에 있어서의 이들의 반사율 분포가, 도 2에 나타난다.

[0066] 실시예 2에 있어서의 1층째는, 물리 막 두께가 8.50㎚인 ZrO_2층이며, 총 물리 막 두께는, 804.41㎚이다.

[0067] 비교예 2에 있어서의 1층째는, 물리 막 두께가 20.00㎚인 SiO_2층이며, 총 물리 막 두께는, 789.53㎚이다.

[0068] 비교예 3에 있어서의 1층째는, 물리 막 두께가 15.00㎚인 ZrO_2층이며, 총 물리 막 두께는, 864.55㎚이다.

[0069] 또한, 실시예 3, 비교예 5에서는, 광학 다층막이, 티오우레탄 기재 상에 아크릴계 HC막이 형성된 경우에

있어서, 가시 영역 내에서 반사 방지 특성을 나타내도록 설계된 것으로, 실시예 3의 광학 다층막은 전체 6층이며, 비교예 5의 광학 다층막은 전체 5층이다. 상기 서술의 파장 영역에 있어서의 이들의 반사율 분포가, 도 3에 나타난다. 티오우레탄 기재와 아크릴계 HC막에서 굴절률이 상이하게 되어 있기 때문에, 반사율 분포에 리플(물결)이 발생하고 있다.

[0070] 실시예 3에 있어서의 1층째는, 물리 막 두께가 6.50㎚인 ZrO_2층이며, 총 물리 막 두께는, 238.47㎚이다.

[0071] 비교예 5에 있어서의 1층째는, 물리 막 두께가 25.00㎚인 SiO_2층이며, 총 물리 막 두께는, 233.90㎚이다.

[0072] 또한, 비교예 4는, 티오우레탄 기재 상에 아크릴계 HC막이 형성된 것이며, 실시예 3 혹은 비교예 5에 있어서 광학 다층막이 생략된 것과 동등하다.

[0073] 또한, 실시예 4, 비교예 6에서는, 아크릴계 기재 상에 아크릴계 HC막이 형성된 경우에 있어서, 광학 다층막이, 가시 영역 내에서 반사 방지 특성을 나타냄과 함께, 근적외 영역(여기서는 780㎚를 초과하는 파장 영역)에서 근적외선 반사 특성을 나타내(파장 1040㎚ 부근에서 반사율 분포의 극대값이 35% 정도임)도록 설계된 것으로, 실시예 4의 광학 다층막은 전체 8층이며, 비교예 6의 광학 다층막은 전체 7층이다. 가시 영역 및 적외 영역 중 1500㎚ 이하의 영역을 합친 파장 영역에 있어서의 이들의 반사율 분포가, 도 4에 나타난다.

[0074] 실시예 4에 있어서의 1층째는, 물리 막 두께가 7.50㎚인 ZrO_2층이며, 총 물리 막 두께는, 561.66㎚이다.

[0075] 비교예 6에 있어서의 1층째는, 물리 막 두께가 40.00㎚인 SiO_2층이며, 총 물리 막 두께는, 559.75㎚이다.

[0076] ≪내후 밀착 시험 및 외부 응력 저항성 시험 등≫

[0077] 상기의 실시예나 비교예에 있어서의, 광학 다층막(비교예 4에 있어서는 HC막)의 밀착성을 평가하기 위해, 내후 밀착 시험이 행해졌다.

[0078] 내후 밀착 시험은, 촉진된 상태이며, 다음과 같이 행해졌다.

[0079] 우선, 렌즈의 각 면에 있어서, 커터에 의해, 100매스의 격자 무늬가, 1매스를 1변의 크기가 10㎜(밀리미터)인 정방형으로 한 상태로 형성되었다.

[0080] 이어서, 격자 무늬 형성 개소에 대한 셀로판 테이프의 부착 및 힘을 준 박리가 5회 반복되고, 박리가 발생하지 않은 매스의 수가 확인되었다(초기의 확인). 반 매스분의 박리는, 0.5매스로서 카운트되었다.

[0081] 계속해서, 렌즈가 선샤인 웨더 미터(스가시험기주식회사제 S80B)에 60시간(hr.) 투입되고, 그 후, 투입 전과 마찬가지로, 새롭게 형성된 격자 무늬 형성 개소에 대하여 적용한 셀로판 테이프에 의해 박리가 발생하지 않은 매스의 수를 카운트할 수 있었다(60hr.의 확인).

[0082] 또한 그 후, 마찬가지로 렌즈가 선샤인 웨더 미터에 60시간 투입되어 박리되지 않은 격자 무늬가 확인되고(서술 120hr.의 확인), 이러한 투입과 확인이, 60시간마다 최초의 투입으로부터 서술 240시간 투입된 후의 확인까지 반복되었다(180hr.의 확인, 240hr.의 확인).

[0083] 이러한 시험의 결과는, 상기 [표 1]~[표 4]에 있어서의 「내후 밀착」의 란에 나타난다.

[0084] 또한, 상기의 실시예나 비교예에 있어서의, 광학 다층막의 외부 응력에 대한 내구성을 평가하기 위해, 광학 다층막이 형성되지 않는 비교예 4를 제외하고, 외부 응력 저항성 시험이 행해졌다.

[0085] 외부 응력 저항성 시험은, 렌즈형 가공과 관련된 것으로서, 다음과 같이 행해졌다.

[0086] 즉, 렌즈가 렌즈형 가공기(엣져)에 세팅되어, 렌즈형 가공되었다.

[0087] 보다 상세하게는, 엣져는, 이동 가능하고 또한 자신의 축 둘레로 회전 가능한 숫돌과, 한 쌍의 렌즈 가공축을 가지고 있으며, 편면(볼록면)에 지그(렌즈 록 캡)을 양면 테이프로 붙인 렌즈가, 렌즈 가공축에 있어서 지그에 의해 위치 결정된 상태로 끼워져 세팅되며, 세팅된 렌즈의 외주부에 대하여, 적절히 회전된 숫돌이 이동에 의해 적용되어, 원형의 렌즈가, 안경 프레임 내에 들어가는 대략 타원 형상의 렌즈형으로 가공되었다.

[0088] 이러한 렌즈형 가공에 있어서는, 렌즈에 있어서의, 렌즈 가공축이나 지그에 대한 접촉 부위나, 그 인접 부위에, 가장 외부 응력이 가해진다. 외부 응력 저항성 시험에 있어서는, 렌즈형 가공 시에, 크랙(균열)의 발생이 방지되었는지 여부가 확인되었다.

[0089] 이러한 시험의 결과는, 상기 [표 1]~[표 4]에 있어서의 「렌즈형 가공 크랙 방지」의 란에 나타난다.

[0090] 렌즈형 가공에 있어서, 크랙의 발생이 방지된 경우, 동란에 「○」가 표시되고, 크랙이 발생한 경우, 동란에 「×」가 표시된다.

[0091] 실시예 1 및 비교예 1은, 모두 파장 450㎚ 부근을 반사시키는 특성을 가지고 있으며, 또한 렌즈형 가공 시의 크랙 발생이 방지되어 외부 응력 저항성을 가지고 있지만, 내후 밀착 시험의 결과에 있어서는, 차이가 발생했다.

[0092] 즉, 비교예 1에서는, 초기에 있어서 박리되지 않았(100매스 박리 없음)지만, 60hr.에서 반 매스 박리(99.5매스 박리 없음), 120hr.에서 1매스 박리(99매스 박리 없음), 180hr. 이후에 5매스씩 박리되었다(95매스 박리 없음).

[0093] 이에 비하여, 실시예 1에서는, 240hr.에 이르기까지 박리가 발생하지 않았다.

[0094] 이러한 차이는, 비교예 1에서는 광학 다층막의 1층째가 SiO_2층이며, HC막과 마찬가지로 압축 응력을 가져 렌즈형 가공 시의 크랙 방지 작용을 가지지만, HC막과의 밀착성이 비교적 뒤떨어지는 것에 비해, 실시예 1에서는 광학 다층막의 1층째가 ZrO_2층이며, HC막과의 밀착성이 비교적 우수한 것에 따른다.

[0095] 나아가서는, 실시예 1에서는, 광학 다층막의 1층째의 물리 막 두께가 10㎚ 이하(9.20㎚)로 억제되고 있기 때문에, 1층째의 인장 응력을 억제할 수 있고, 따라서 렌즈형 가공 시의 크랙 방지 작용을 가지고 있으며, 외부 응력 저항성을 가지고 있다.

[0096] 실시예 2 및 비교예 2, 3은, 모두 파장 480㎚ 부근을 반사시키는 특성을 가지고 있지만, 내후 밀착 시험의 결과나 외부 응력 저항성 시험의 결과에 있어서는, 차이가 발생했다.

[0097] 즉, 비교예 2에서는, 외부 응력 저항성 시험에 있어서 렌즈형 가공 시의 크랙의 발생은 없었지만, 내후 밀착 시험에 있어서 60hr.에서 반 매스가 박리되고, 120hr. 이후에 2매스가 박리되었다.

[0098] 또한, 비교예 3에서는, 내후 밀착 시험에 있어서 박리가 발생하지 않았지만, 외부 응력 저항성 시험에 있어서 크랙이 발생했다.

[0099] 이들에 비하여, 실시예 2에서는, 내후 밀착 시험에 있어서 240hr.에 이르기까지 박리가 발생하지 않고, 외부 응력 저항성 시험에 있어서 크랙의 발생이 방지되었다.

[0100] 이러한 차이는, 다음의 것에 의한 것이라고 생각된다. 즉, 비교예 2에서는, 광학 다층막의 1층째가 SiO_2층이며, HC막과 마찬가지로 압축 응력을 가지며 렌즈형 가공 시의 크랙 방지 작용을 가지지만, HC막과의 밀착성이 비교적 뒤떨어진다. 또한, 비교예 3에서는, 광학 다층막의 1층째가 ZrO_2층이며, HC막과의 밀착성이 비교적 우수하지만, 1층째의 물리 막 두께가 10㎚를 초과하고 있으며(15.00㎚), 1층째의 인장 응력이 비교적 커져 HC막의 압축 응력과 비교적 크게 상반되고, 렌즈형 가공 시와 같이 큰 외부 응력이 가해지면 균열되어 버린다. 이들에 비하여, 실시예 2에서는, 광학 다층막의 1층째가 ZrO_2층이며, HC막과의 밀착성이 비교적 우수하며, 또한 물리 막 두께가 10㎚ 이하(8.50㎚)로 억제되고 있어 인장 응력이 억제되며, 외부 응력 저항성을 구비하여 렌즈형 가공 시의 크랙 방지 작용을 가지고 있는 것이다.

[0101] 실시예 3 및 비교예 4, 5는, 모두 티오우레탄 기재 상에 아크릴계 HC막이 형성된 것이며, 실시예 3 및 비교예 5는, 또한 서로 마찬가지의 반사율 분포를 가지는 광학 다층막이 HC막 상에 형성되어 있다.

[0102] 비교예 4와 관련된 내후 밀착 시험의 결과는, HC막이 120hr.에서 반수 박리된다고 하는, 아크릴계 HC막의 티오우레탄 기재에 대한 밀착성이 비교적 나쁜 것을 나타내는 것이 되며, 그 후의 내후 밀착 시험, 및 외부 응력 저항성 시험은, 불실시가 되었다.

[0103] 비교예 5에서는, 외부 응력 저항성 시험에 있어서 크랙은 발생하지 않았지만, 내후 밀착 시험의 결과는, 240hr.에서 80매스 박리되는 등, 광학 다층막의 HC막에 대한 밀착성이 비교적 나쁜 것을 나타내는 것이 되었다.

[0104] 이들에 비하여, 실시예 3에서는, 내후 밀착 시험에 있어서 240hr.에서 12매스의 박리가 되어, 외부 응력 저항성 시험에 있어서 크랙의 발생이 방지되었다.

[0105] 실시예 3에서는, 광학 다층막의 1층째는 ZrO_2층이며, 아크릴계 HC막에 대한 밀착성이, 비교예 5(광학 다층막의 1층째가 SiO_2층이며 내후 밀착 시험 결과가 240hr.에서 80매스의 박리)와 비교해 비약적으로 양호해진다.

[0106] 그리고, HC막과 기재와의 밀착성이 비교예 4에서 나타나는 바와 같이 비교적 나빴다고 해도, 또한 실시예 3의

광학 다층막이 형성됨으로써, 플라스틱 렌즈 전체로서의 내후 밀착성이 개선된다. 또한, 실시예 3에서는, 광학 다층막의 1층째의 물리 막 두께가 10㎚ 이하(6.50㎚)이기 때문에, 렌즈형 가공 시의 크랙의 발생이 방지되어, 외부 응력 저항성도 양호하다.

[0107] 실시예 4 및 비교예 6은, 모두 아크릴계 기재 상에 아크릴계 HC막 및 광학 다층막이 형성된 것이며, 가시 영역에서 반사 방지 특성을 가지고 또한 근적외 영역에서 반사 특성을 가지는 것이다.

[0108] 비교예 6에서는, 광학 다층막의 1층째가 SiO_2층이며, 외부 응력 저항성 시험에 있어서 크랙의 발생이 억제되고 있지만, 내후 밀착 시험에 있어서의 박리가 최대 95매스(180hr.) 발생하고 있다.

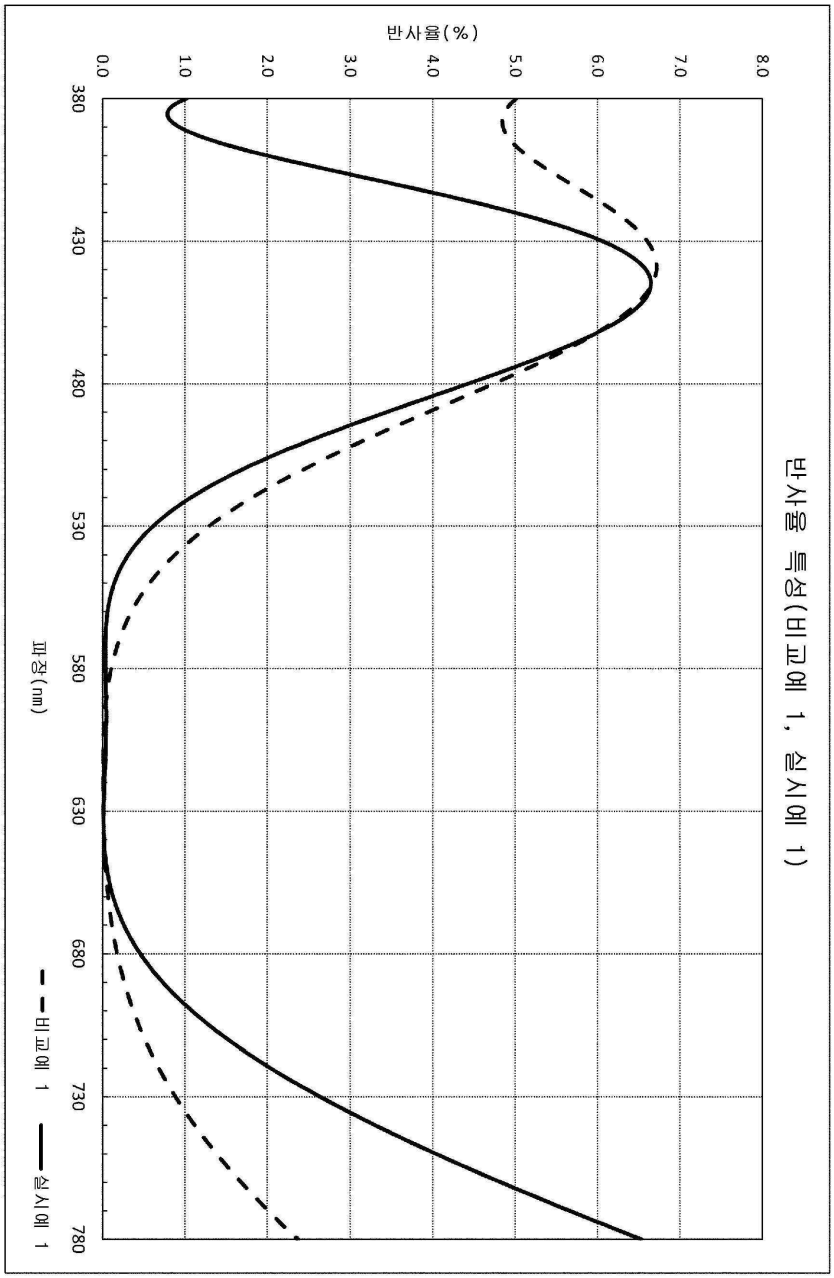
[0109] 이에 비하여, 실시예 4에서는, 광학 다층막의 1층째가 ZrO_2층이며, 내후 밀착 시험에 있어서의 박리가 최대 4매스(180hr.)로 대폭 개선되고 있다. 또한, 1층째의 물리 막 두께가 10㎚ 이하(7.50㎚)이기 때문에, 렌즈형 가공 시의 크랙의 발생이 방지되고, 외부 응력 저항성도 양호하다.

[0110] 또한, 실시예 3, 4의 내후 밀착 시험의 결과는, 실시예 1, 2의 결과보다 약간 뒤떨어지지만, 실시예 1, 2는, 티오우레탄 기재 및 실리콘계 HC막에 관련된 것으로서, 비교적 소재나 형성의 비용이 커지는 것이며, 실시예 3(티오우레탄 기재 및 아크릴계 HC막)이나 실시예 4(아크릴계 기재 및 아크릴계 HC막)는, 비용면에서 메리트를 가지는 것이다.

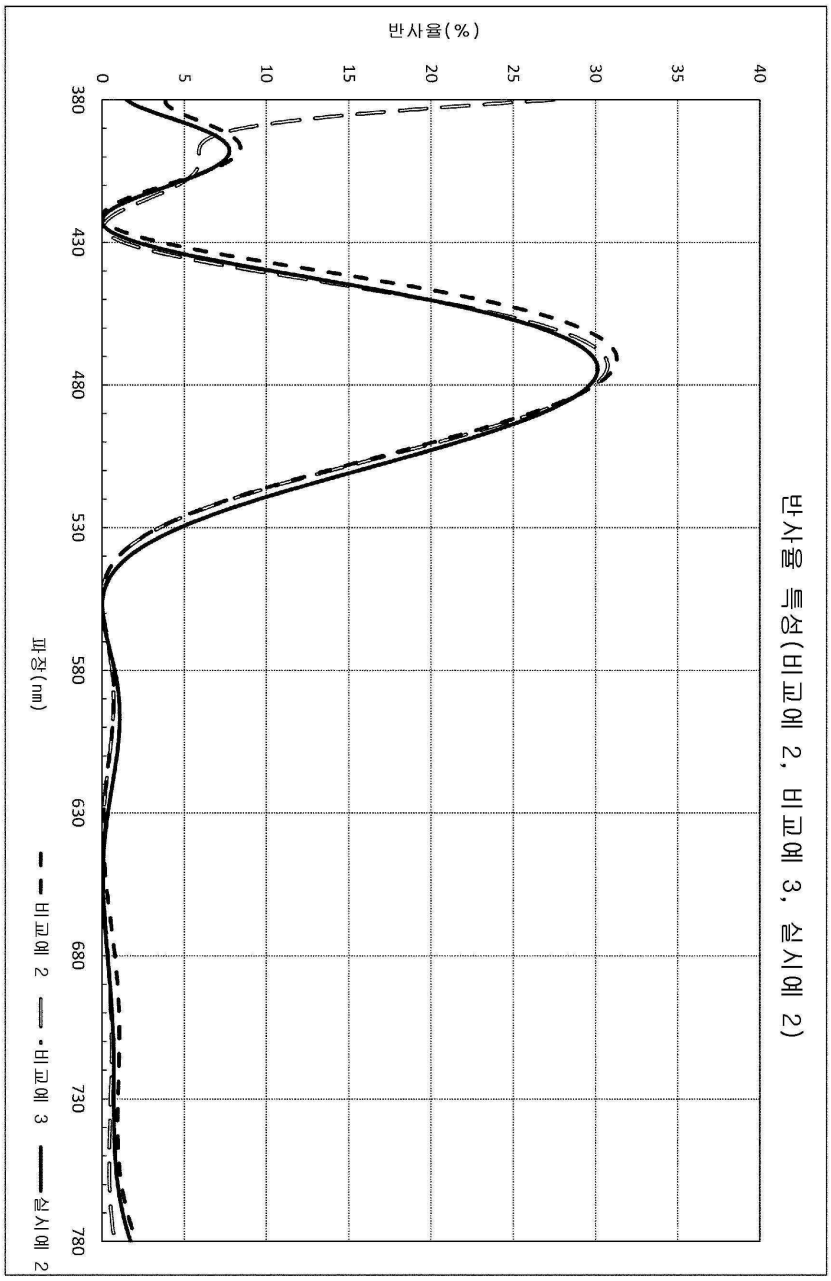
[0111] 이상과 같이, 실시예 1~4와 같이, 광학 다층막에 있어서의 기재측의 1층째가, 물리 막 두께를 10㎚ 이하로 한 인장 응력을 가지는 고굴절률층이면, 원하는 특성이 실현되고, 또한 밀착성과 외부 응력 저항성이 양립된다.

도면

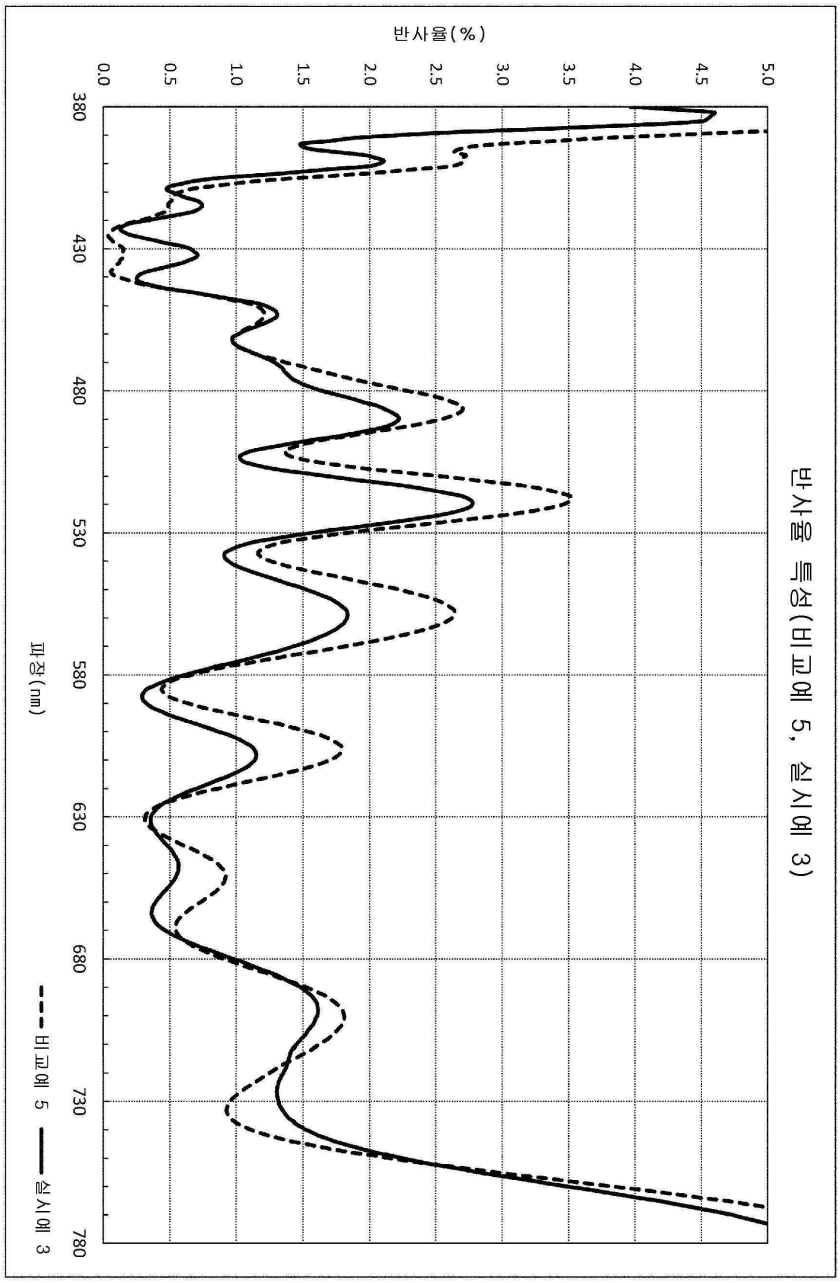
도면1


반사율 특성(비교예 1, 실시예 1)
반사율(%)
0.0
1.0
2.0
3.0
4.0
5.0
6.0
7.0
8.0
380
430
480
530
580
630
680
730
780
파장(nm)
비교예 1
실시예 1

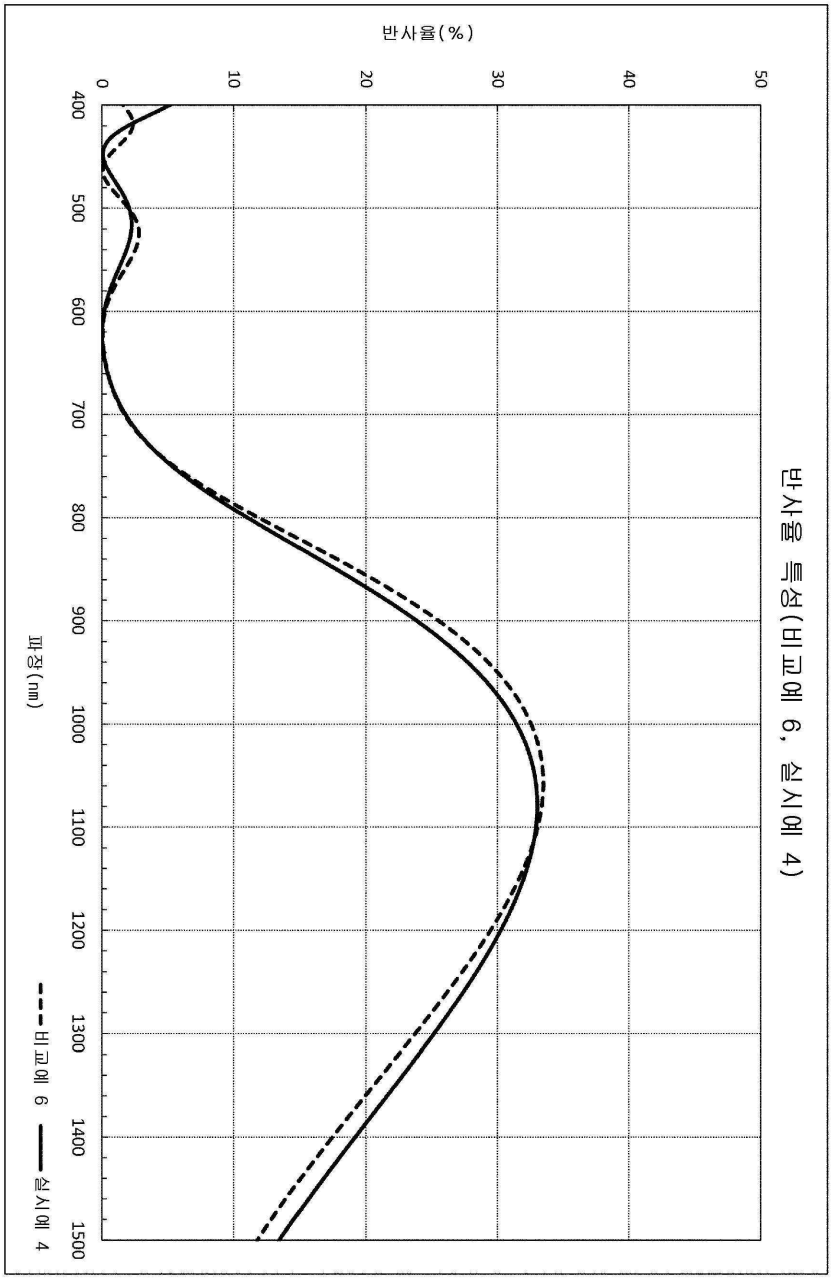
도면2


반사율 특성(비교예 2, 비교예 3, 실시예 2)
반사율(%)
0
5
10
15
20
25
30
35
40
380
430
480
530
580
630
680
730
780
파장(nm)
비교예 2
비교예 3
실시예 2

도면3


반사율 특성(비교예 5, 실시예 3)
반사율(%)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
380
430
480
530
580
630
680
730
780
파장(nm)
비교예 5
실시예 3

도면4


반사율 특성(비교예 6, 실시예 4)
반사율(%)
0
10
20
30
40
50
400
500
600
700
800
900
1000
1100
1200
1300
1400
1500
파장(nm)
비교예 6
실시예 4