



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101782663 B

(45) 授权公告日 2014. 11. 05

(21) 申请号 201010003907. 5

(22) 申请日 2010. 01. 13

(30) 优先权数据

2009-197787 2009. 08. 28 JP

2009-005421 2009. 01. 14 JP

(73) 专利权人 豪雅光学制造菲律宾公司

地址 菲律宾甲米地省

(72) 发明人 西本圭司 野口崇 关浩幸

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

代理人 黄纶伟

(51) Int. Cl.

G02B 1/10 (2006. 01)

G02B 1/11 (2006. 01)

G02C 7/02 (2006. 01)

G23C 14/24 (2006. 01)

G23C 14/06 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 1811335 A1, 2007. 07. 25,

EP 1811335 A1, 2007. 07. 25,

US 2008102379 A1, 2008. 05. 01,

US 6296793 B1, 2001. 10. 02,

US 5437931 A, 1995. 08. 01,

US 3858977 A, 1975. 07. 07,

US 4705356 A, 1987. 11. 10,

审查员 吕昊鹏

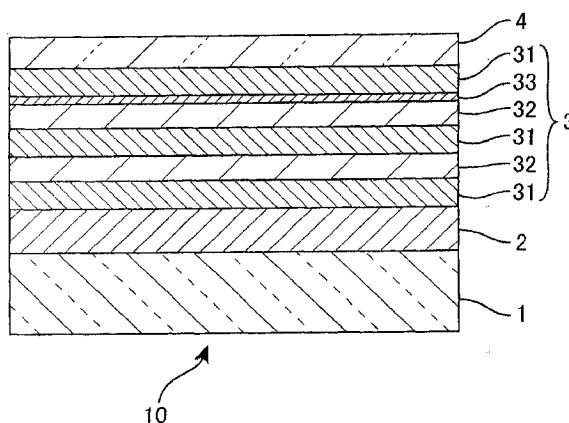
权利要求书1页 说明书18页 附图17页

(54) 发明名称

光学物品及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供光学物品及其制造方法,能够形成防静电性及耐久性良好的反射防止层。提供镜片(10),该镜片(10)具有:塑料镜片基材(1);以及隔着硬化涂层(2)形成在该基材(1)上的透光性的反射防止层(3),在该反射防止层(3)的一层(32)上形成硅化物层(33)。镜片样品与以往的样品相比,方块电阻减小2~3个数量级($10^2 \sim 10^3$)左右,光吸收损失未显著增加,且具有良好的抗药性及抗湿性。



1. 一种眼镜镜片制造方法,该眼镜镜片制造方法具有以下步骤:

在眼镜镜片的镜片基材上,直接地或隔着硬化涂层或隔着底涂层及硬化涂层来形成透光性的多层结构的反射防止层,其中,

在形成上述多层结构的反射防止层的步骤中,形成第 1 层和上述第 1 层的表面上的硅化物层,作为包含在上述多层结构的反射防止层中的层。

2. 根据权利要求 1 所述的眼镜镜片制造方法,其中,
形成上述硅化物层的步骤包括在上述第 1 层的表面上蒸镀硅和金属。

3. 根据权利要求 1 所述的眼镜镜片制造方法,其中,
形成上述硅化物层的步骤包括在上述第 1 层的表面上蒸镀过渡金属硅化物。

4. 根据权利要求 2 或 3 所述的眼镜镜片制造方法,其中,
上述反射防止层是无机或有机的反射防止层。

5. 根据权利要求 1 所述的眼镜镜片制造方法,其中,
上述第 1 层是含有金属氧化物的层,
形成上述硅化物层的步骤包括在上述第 1 层的表面注入硅。

6. 根据权利要求 2 或 3 所述的眼镜镜片制造方法,该眼镜镜片制造方法还具有以下步骤:

在上述硅化物层上直接地或隔着 SiO_2 层来形成防污层。

7. 一种眼镜镜片,该眼镜镜片具有:

镜片基材;以及

直接地或隔着硬化涂层或隔着底涂层及硬化涂层而形成在上述镜片基材上的透光性的多层结构的反射防止层,

上述多层结构的反射防止层包含第 1 层以及形成在上述第 1 层的表面上的硅化物层。

8. 根据权利要求 7 所述的眼镜镜片,其中,
上述反射防止层是无机或有机的反射防止层。

9. 根据权利要求 8 所述的眼镜镜片,该眼镜镜片还具有防污层,该防污层直接地或隔着 SiO_2 层而形成在上述硅化物层上。

10. 一种眼镜,该眼镜具有:

权利要求 7 ~ 9 中任意一项所述的眼镜镜片;以及
安装上述眼镜镜片的镜框。

光学物品及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于眼镜镜片等镜片、其它光学材料或产品的光学物品及其制造方法。

背景技术

[0002] 眼镜镜片等光学物品在用于发挥各种功能的基材（光学基材）的表面上，形成有具备各种功能的层（膜），以进一步强化或保护该基材的功能。例如，公知有用于确保镜片基材的耐久性的硬化涂层、用于防止重影及闪烁的反射防止层等。典型的反射防止层为所谓的多层反射防止层，该多层反射防止层是通过在层叠有硬化涂层的镜片基材表面上，交替地层叠具有不同折射率的氧化膜而形成的。

[0003] 在专利文献 1 中，提供了一种新颖的、适合于低耐热性基材的具有防静电性能的光学元素。并且记载了如下情况：在塑料制光学基材上具有多层结构的反射防止膜的眼镜镜片等光学元件中，反射防止膜包含透明导电层，该透明导电层是通过离子辅助真空蒸镀而形成的，反射防止膜的其它结构层则是通过电子束真空蒸镀而形成的。作为导电层，列举出以铟、锡、锌等中的任意一种或两种以上的组合为成分的无机氧化物，特别优选 ITO (Indium Tin Oxide : 氧化铟与氧化锡的混合物)。

[0004] 【专利文献 1】日本特开 2004-341052 号公报

[0005] 以下情况是公知的：以防静电、电磁屏蔽等为目的而插入氧化铟锡 (ITO) 层，以对形成在基材表面上的膜或层赋予导电性。对于 ITO 层而言，虽然其透明性和防静电性良好，但容易受到酸或碱等药品的侵蚀。因此，如果用于眼镜镜片的表面，则由于人的汗液呈含有盐分的酸性，因此，包含 ITO 层的反射防止层可能存在耐久性的问题。

[0006] 另一方面，通过形成银等金属的薄层，能够得到导电性。但是，反射防止层、硬化涂层、防污层等形成在光学物品的基材表面上的层的主要成分大多是以硅为主的化合物或氧化物，因此与它们之间的相容性成为问题。例如，金在一般情况下的密合性低，因此有可能导致膜的剥落。而对于银而言，有时由于氧化而导致导电性下降。

发明内容

[0007] 本发明的一个方式为光学物品（光学元件）制造方法，该光学物品制造方法具有以下步骤：在光学基材上，直接地或隔着其它层来形成透光性的第 1 层；以及，在第 1 层的表面上，形成含有硅化物的透光性薄膜。硅化物为过渡金属硅化物，其阻抗低，且与以硅为主的化合物和 / 或氧化物（例如氧化硅、有机硅化合物）之间的相容性良好，而且针对氟酸以外的酸，基本均具有稳定性。因此，能够制造出方块电阻低且耐久性高的光学物品。因此，能够更加容易地制造和提供具备防静电功能和 / 或电磁屏蔽功能等的光学物品。这里，低阻抗表示比电气阻抗低。

[0008] 而且，硅化物为低阻抗。例如，作为硅化钛之一的 TiSi_2 的电阻率为 $2 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ，而 ITO 的电阻率为 $10^{-3} \sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ，因此硅化物的电阻率比 ITO 小。因此，只要将硅化物

层用作导电层,因此即使针对作为薄膜的形成在基材上的层,也能够将其阻抗形成得足够低。因此,能够确保硅化物膜的透光性,并且,能够在不改变或基本不改变以往的反射防止层的层结构的情况下,插入硅化物薄膜。

[0009] 包含硅化物(过渡金属硅化物)的透光性薄膜可通过在第1层的表面上蒸镀硅以及金属来形成。或者可以在第1层的表面上蒸镀过渡金属硅化物。在第1层为包含金属氧化物的层的情况下,可利用离子辅助蒸镀、溅射等将硅注入到第1层的表面中,由此在第1层上形成硅化物层。

[0010] 典型的第1层为在光学基材上隔着硬化涂层或隔着底涂层及硬化涂层而层叠的无机或有机的反射防止层中包含的层。形成该第1层的步骤包含形成多层结构的反射防止层中的任意一个第1层或多个第1层。能够降低多层结构的反射防止层的方块电阻。第1层可以是无机或有机的反射防止层。还可以具有这样的步骤:在第1层上直接或隔着其它层来形成防污层。

[0011] 本发明的其它方式之一是这样一种光学物品,该光学物品具有:光学基材;直接地或隔着其它层而形成在上述光学基材上的透光性的第1层;以及含有硅化物的透光性薄膜,其形成在上述第1层的表面上。通过在第1层的表面上形成含有硅化物的透光性薄膜,能够降低该层以及包含有该层的形成在光学基材上的膜或层系统的方块电阻。因此,针对形成在基材表面上的膜或层,能够赋予其导电性,且能够赋予其防静电、电磁屏蔽等功能,或者使该功能提高。此外,硅化物与ITO相比,针对酸或碱等药品,具有稳定性。因此,能够抑制耐久性的降低,可应用于希望实现防静电等的随身携带的物品(元件、产品),例如眼镜镜片、照相机镜片、信息终端的显示装置、DVD等多种多样的光学物品。

[0012] 典型的第1层为无机反射防止层中包含的层。即,在光学物品具有多层结构的反射防止层的情况下,第1层可以是多层结构的反射防止层中包含的一层。第1层也可以为构成反射防止层的多层中的多个层。第1层还可以为有机反射防止层。此外,光学物品可具有在第1层上直接或隔着其它层而形成的防污层。典型的光学基材为塑料镜片基材,例如眼镜镜片。

[0013] 本发明的不同的其它方式之一为一种眼镜,该眼镜具有眼镜镜片以及安装眼镜镜片的镜框。

[0014] 本发明的不同的其它方式之一为一种系统,该系统具有上述光学物品,该光学物品的一个面面向外界,该系统用于透过光学物品来透视图像。这种系统的典型代表为钟表、显示装置以及具有显示装置的终端等信息处理装置,其能够抑制显示装置表面的带电性,并且能够提高电磁屏蔽能力。

[0015] 本发明的不同的其它方式之一为一种系统,该系统具有上述光学物品以及用于透过光学物品来投影图像的图像形成装置。这种系统的典型代表为投影仪。典型的光学物品为投射用镜片、分色棱镜、保护玻璃等。本发明可应用于作为图像形成装置之一的LCD(液晶设备)等的光阀或其中包含的元件。

[0016] 本发明的不同的其它方式之一为一种系统,该系统具有上述光学物品以及用于透过光学物品取得图像的摄像装置。这种系统的典型代表为照相机。典型的光学物品为成像用镜片、保护玻璃等。本发明可应用于作为摄像装置之一的CCD等。

[0017] 本发明的不同的其它方式之一为一种系统,该系统具有上述光学物品以及透过光

学物品来进行存取的介质。这种系统的典型代表为内置有记录介质并要求表面带电性低的 DVD 等信息记录装置以及起美观作用的内置有介质的装饰品等。

附图说明

- [0018] 图 1 是示出包含 A 组的层结构的反射防止层的镜片结构的剖视图。
- [0019] 图 2 是示意性地示出反射防止层的制造中使用的蒸镀装置的图。
- [0020] 图 3(A) 是示出在 ZrO_2 层上蒸镀 TiO_x 的状态的图,图 3(B) 是示出利用离子辅助蒸镀向 TiO_x 层中注入(添加)Si(金属硅)的状态的图,图 3(C) 是利用添加的 Si(金属硅)来形成硅化物层的状态的图。
- [0021] 图 4 是示出与 A 组相关联的反射防止层的层结构以及方块(sheet)电阻的表。
- [0022] 图 5(A) 是示出测定方块电阻的状态的剖视图,图 5(B) 是俯视图。
- [0023] 图 6(A) 是示出利用离子辅助蒸镀在 ZrO_2 层上注入(添加)Si(金属硅)的状态的图,图 6(B) 是示出利用添加的 Si(金属硅)来形成硅化物层的状态的图。
- [0024] 图 7 是示出与 A 组相关联的反射防止层的层结构的表。
- [0025] 图 8 是示出与 A 组相关联的样品的评价结果的表。
- [0026] 图 9(A) 是示出在抗药性试验的擦伤工序中使用的试验装置的外观的图,图 9(B) 是示出试验装置的内部结构的图。
- [0027] 图 10 是示出在抗药性试验的擦伤工序中使用的试验装置进行旋转的情况的图。
- [0028] 图 11 是示出判定抗湿性试验中的鼓胀的装置的概略的图。
- [0029] 图 12(A) 是示意性地示出在镜片表面上未出现鼓胀的状态的图,图 12(B) 是示意性地示出在镜片表面上出现鼓胀的状态的图。
- [0030] 图 13 是示出包含 B 组的层结构的反射防止层的镜片结构的剖视图。
- [0031] 图 14 是示出与 B 组相关联的反射防止层的层结构的表。
- [0032] 图 15 是示出与 B 组相关联的样品的评价结果的表。
- [0033] 图 16 是示出包含 C 组的层结构的反射防止层的镜片结构的剖视图。
- [0034] 图 17 是示出方块电阻与用于降低方块电阻的蒸镀时间之间的关系的图。
- [0035] 图 18 是示出方块电阻的测定值与光吸收损失之间的关系的图。
- [0036] 图 19 是示出眼镜的概要的图。
- [0037] 图 20 是示出投影仪的概要的图。
- [0038] 图 21 是示出数字照相机的概要的图。
- [0039] 图 22 是示出记录介质的概要的图。
- [0040] 标号说明
- [0041] 1、镜片基材 ;2、硬化涂层 ;3、反射防止层 ;4、防污层 ;10、镜片样品。

具体实施方式

[0042] 对本发明的若干实施方式进行说明。在以下说明中,将眼镜用镜片例示为光学物品,但可应用本发明的光学物品不限于此。

[0043] 在图 1 中,利用以基材为中心的一个面侧的剖视图来表示典型的镜片结构。镜片 10 包含:镜片基材 1;形成在镜片基材 1 的表面上的硬化涂层 2;形成在硬化涂层 2 上的透

光性的反射防止层 3 ;以及形成在反射防止层 3 上的防污层 4。

[0044] 1. 镜片的概要

[0045] 1.1 镜片基材

[0046] 镜片基材 1 没有特别限定,以(甲基)丙烯酸树脂为代表,可以例示出如下树脂等:苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯树脂、二甘醇双烯丙烯碳酸酯树脂(CR-39)等丙烯酸酯树脂、乙烯树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、由异氰酸酯化合物与二甘醇等羟基化合物反应得到的聚氨酯树脂、由异氰酸酯化合物与聚硫醇(polythiol)化合物反应得到的硫代氨基甲酸乙酯(thiourethane)树脂、以及对含有分子内具有一个以上的二硫键的(硫代)环氧化合物的聚合性组合物进行硬化得到的透明树脂。镜片基材 1 的折射率例如为 1.64 ~ 1.75 左右。在本实施方式中,折射率可以在上述范围内,也可以上下偏离上述范围。

[0047] 1.2 硬化涂层(底涂层)

[0048] 硬化涂层 2 用于提高耐擦伤性。作为硬化涂层 2 所使用的材料,可列举出:丙烯酸树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、氨基树脂、聚酯树脂、聚酰胺系树脂、乙烯醇树脂、苯乙烯树脂、硅树脂以及它们的混合物或共聚物等。硬化涂层 2 的一例为硅树脂,硬化涂层可以通过涂布由金属氧化物微粒、硅烷化合物构成的涂布组合物并使其硬化而形成。在该涂布组合物中,还可以包含胶态二氧化硅和多官能环氧化合物等成分。

[0049] 金属氧化物微粒的具体例为由 SiO_2 、 Al_2O_3 、 SnO_2 、 Sb_2O_5 、 Ta_2O_5 、 CeO_2 、 La_2O_3 、 Fe_2O_3 、 ZnO 、 WO_3 、 ZrO_2 、 In_2O_3 、 TiO_2 等金属氧化物构成的微粒或由 2 种以上金属的金属氧化物构成的复合微粒。可以使这些微粒胶状地分散在分散介质(例如水、乙醇或者其它有机溶剂)中,并将由此得到的物质混合到涂布组合物中。

[0050] 为了确保镜片基材 1 与硬化涂层 2 之间的密合性,可以在镜片基材 1 与硬化涂层 2 之间设置底涂层。底涂层对于改善高折射率镜片基材的缺点、即改善耐撞击性,也是有效的。作为用于形成底涂层的树脂,可以列举出:丙烯酸树脂、三聚氰胺树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、氨基树脂、聚酯树脂、聚酰胺系树脂、乙烯醇树脂、苯乙烯树脂、硅树脂以及它们的混合物或共聚物等。作为用于产生密合性的底涂层,优选采用聚氨酯树脂和聚酯树脂。

[0051] 硬化涂层 2 以及底涂层的典型制造方法是:利用浸渍法、旋涂法(spinner 法)、喷涂法(spray 法)、流动法来实施涂布组合物的涂布,然后,在 40 ~ 200℃ 的温度下进行数小时的加热干燥。

[0052] 13 反射防止层

[0053] 形成在硬化涂层 2 上的反射防止层 3 典型为无机反射防止层和有机反射防止层。无机反射防止层由多层膜构成,例如,可以通过交替地层叠折射率为 1.3 ~ 1.6 的低折射率层和折射率为 1.8 ~ 2.6 的高折射率层来形成。作为层数,优选 5 层或 7 层左右。作为构成反射防止层的各层中使用的无机物的例子,可以列举出: SiO_2 、 SiO 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 TiO 、 Ti_2O_3 、 Ti_2O_5 、 Al_2O_3 、 TaO_2 、 Ta_2O_5 、 NdO_2 、 NbO 、 Nb_2O_3 、 NbO_2 、 Nb_2O_5 、 CeO_2 、 MgO 、 Y_2O_3 、 SnO_2 、 MgF_2 、 WO_3 、 HfO_2 、 Y_2O_3 等。这些无机物或者单独使用,或者将两种以上混合而使用。

[0054] 作为形成反射防止层 3 的方法,以干法为例,可以列举出真空蒸镀法、离子镀法、溅射法等。在真空蒸镀法中,可以使用在蒸镀过程中同时照射离子束的离子束辅助法。

[0055] 有机反射防止层 3 的制造方法之一为湿法。例如,可以利用与硬化涂层和底涂层相同的方法来涂布形成如下的反射防止层形成用的涂布组合物,该涂布组合物包含具有内部空穴的二氧化硅微粒(以下也称为“中空二氧化硅微粒”)和有机硅化合物。使用中空二氧化硅微粒是因为,通过使折射率比二氧化硅低的气体或溶剂容纳在内部空穴内,由此与无空穴的二氧化硅微粒相比,能够降低折射率,其结果,能够赋予出色的防反射效果。中空二氧化硅微粒可以利用日本特开 2001-233611 号公报所记载的方法等来制造,不过优选的是,平均粒子直径处于 1 ~ 150nm 的范围内,且折射率处于 1.16 ~ 1.39 的范围内。该有机反射防止层的层厚优选为 50 ~ 150nm 的范围。与该范围相比,过厚或过薄均可能得不到足够的防反射效果。

[0056] 1.4 防污层

[0057] 在大多情况下,在反射防止层 3 上形成有防水膜或亲水性防雾膜(防污膜)4。防污膜 4 是以提高光学物品(镜片)10 的表面的防水防油性能为目的而在反射防止层 3 上形成的层,其由含有氟的有机硅化合物构成。作为含有氟的有机硅化合物,例如可以适当使用日本特开 2005-301208 号公报或日本特开 2006-126782 号公报中记载的含氟硅烷化合物。

[0058] 含氟硅烷化合物优选用作溶解于有机溶剂并调整至规定浓度的防水处理液(防污层形成用的涂布组合物)。防污层可通过在反射防止层上涂布该防水处理液(防污层形成用的涂布组合物)来形成。作为涂布方法,可以使用浸渍法、旋涂(spin coat)法等。另外,可以在将防水处理液(防污层形成用的涂布组合物)填充到金属球(metal pellet)中之后,使用真空蒸镀法等干法来形成防污层。

[0059] 防污层的层厚没有特别限定,但优选为 0.001 ~ 0.5 μm 。更优选为 0.001 ~ 0.03 μm 。如果防污层的层厚过薄,则防水防油效果不佳,而如果层厚过厚,则表面发粘而不甚理想。此外,如果防污层的厚度大于 0.03 μm ,则可能降低防反射效果。

[0060] 2. 样品的制造(A组)

[0061] 2.1 实施例 1(样品 S1)

[0062] 2.1.1 镜片基材的选择以及硬化涂层的成膜

[0063] 通过如下方式来制备用于形成硬化涂层 2 的涂布液。在 20 重量份的环氧树脂-氧化硅混合物(商品名称:コンポセラン E102(CompoceranE102)(荒川化学工业株式会社制))中,混合入 4.46 重量份的酸酐硬化剂(商品名称:硬化剂液(C2)(荒川化学工业株式会社制)),进行搅拌而得到涂布液。使用旋涂机(spin coater)在基材 1 上涂布规定厚度的上述涂布液,形成硬化涂层 2。

[0064] 基材 1 使用折射率为 1.67 的眼镜用的塑料镜片基材(精工爱普生株式会社制,商品名称:セイコースーパーソブリン(Seiko Super Sovereign)(SSV))。接着,在 125℃下对涂布后的镜片基材进行两小时的煅烧。

[0065] 2.1.2 反射防止层的成膜

[0066] 2.1.2.1 蒸镀装置

[0067] 接着,利用图 2 所示的蒸镀装置 100 对无机反射防止层 3 进行制造(成膜)。所例示的蒸镀装置 100 是电子束蒸镀装置,其具有真空容器 110、排气装置 120 以及气体供给装置 130。真空容器 110 具有:载置镜片样品 10 的样品支撑台 115,在镜片样品 10 上形成有硬化涂层 2;用于对设置在样品支撑台 115 上的镜片样品 10 进行加热的基材加热用加热

器 116 ;以及产生热电子的热丝 117,该真空容器 110 利用电子枪 (未图示) 对热电子进行加速,向设置在蒸发源 (坩埚) 112 及 113 上的蒸镀材料照射热电子使其蒸发,将材料蒸镀在镜片样品 10 上。

[0068] 此外,该蒸镀装置 100 还具有离子枪 118,从而能够进行离子辅助蒸镀,该离子枪用于对导入到容器 110 的内部的气体进行离子化并加速,使其照射在镜片样品 10 上。另外,在真空容器 110 中,还可以设置用于去除残留的水分的冷阱 (cold trap) 及用于管理层厚的装置等。作为管理层厚的装置,例如有反射型光学膜厚计以及石英振荡器膜厚计等。

[0069] 可通过排气装置 120 中包含的涡轮分子泵或低温泵 121 以及压力调节阀 122,将真空容器 110 的内部保持为高真空,例如 1×10^{-4} pa。另一方面,还可以通过气体供给装置 130 使真空容器 110 的内部具有规定的气体气氛。例如,在气体容器 131 中准备氩 (Ar)、氮 (N_2)、氧 (O_2) 等。气体流量可由流量控制装置 132 来控制,真空容器 110 的内压可由压力计 135 来控制。

[0070] 基材加热用加热器 116 例如是红外线灯,通过对镜片样品 10 进行加热来进行排气或者挥发水分,确保形成在镜片样品 10 的表面的层的密合性。

[0071] 因此,该蒸镀装置 100 的主要蒸镀条件为蒸镀材料、电子枪的加速电压及电流值、以及有无离子辅助。利用离子辅助时的条件由离子种类 (真空容器 110 的气氛环境) 和离子枪 118 的电压值及电流值来给定。以下只要没有特别记载,就是在电子枪的加速电压为 5 ~ 10kV、电流值为 50 ~ 500mA 的范围内,根据成膜率等来进行选择。另外,在利用离子辅助的情况下,是在离子枪 118 的电压值为 200V ~ 1kV、电流值为 100 ~ 500mA 范围内,根据成膜率等来进行选择。

[0072] 2.1.2.2 低折射率层,高折射率层以及硅化物层的成膜

[0073] 利用丙酮来清洗形成有硬化涂层 2 的镜片样品 10,在真空容器 110 内部进行大致 70℃ 的加热处理,使附着在镜片样品 10 上的水分蒸发。接着,对镜片样品 10 的表面实施离子清洗。具体地说,使用离子枪 118 以几百 eV 的能量向镜片样品 10 的表面照射氧离子束,去除附着在镜片样品 10 的表面的有机物。利用该方法,能够强化形成在镜片样品 10 的表面的膜的附着力。此外,也可以不使用氧离子,而是使用惰性气体例如 Ar、氙 (Xe) 以及 N_2 来进行同样的处理,或者照射氧自由基或氧等离子。

[0074] 在真空容器 110 的内部充分地进行了排真空后,利用电子束真空蒸镀法,交替地层叠低折射率层 31 以及高折射率层 32,制造出反射防止层 3。

[0075] 在实施例 1 的镜片样品 S1 (下文中,将各实施例的样品称为样品 S1,将相同的样品称为样品 10) 上,形成二氧化硅 (SiO_2) 层作为低折射率层 31,形成氧化锆 (ZrO_2) 作为高折射率层 32。

[0076] (低折射率层)

[0077] 如图 1 所示,第 1 层以及第 3 层是低折射率层 31,是在不实施离子辅助的情况下,利用真空蒸镀来成膜 SiO_2 层。成膜率为 2.0nm/sec。

[0078] (高折射率层)

[0079] 第 2 层以及第 4 层是高折射率层 32,是利用电子束对片状的 ZrO_2 烧结体材料进行加热蒸发而成膜为 ZrO_2 层。成膜率为 0.8nm/sec。

[0080] (硅化物层)

[0081] 在镜片样品 10 上成膜了第 1 层 31、第 2 层 32、第 3 层 31 以及第 4 层 32 之后,如图 3 所示,使用蒸镀装置 100 成膜出硅化物层(导电层、硅化物层:TiSi)33,作为第 5 层。硅化物层 33 是利用电子束对 TiO_x 烧结体材料进行加热蒸发,并在不实施离子辅助的情况下利用真空蒸镀来形成 TiO_x 层(图 3(A))。然后,通过使用了氩离子的离子辅助蒸镀,从上方,向该 TiO_x 层中注入 Si(金属硅)(图 3(B))。由于使用了氩离子的离子辅助蒸镀的作用, Si(金属硅)原子预先混合到蒸镀而成的 TiO_x 层中并与其进行化学反应,形成硅化物层(TiSi)33(图 3(C))。此外,在该实施例 1 中,硅化物层(TiSi)的厚度被设定为 3nm。此外,在上述说明中,是以使用了 TiO_x 为例进行了说明,但也可以用 TiO_2 来代替 TiO_x 。

[0082] Si(金属硅)成膜时的离子辅助蒸镀的条件如下:离子种类为氩,离子辅助电压为 1000eV,电流为 200mA,蒸镀时间为 10 秒。

[0083] (低折射率层)

[0084] 在硅化物层 33 上,按照与第 1 及第 3 层同样的条件来成膜 SiO_2 层。成膜率为 2.0nm/sec,电子枪的加速电压为 7kV,电流为 100mA。

[0085] 在这些工序中,第 1~第 6 层的膜厚分别被管理为 150nm、30nm、21nm、55nm、3nm、85nm。将由这 6 层构成的层结构称为类型 A1 的层结构,其中,第 1 层、第 3 层以及第 6 层为 SiO_2 层的低折射率层 31,第 2 层及第 4 层为 ZrO_2 层的高折射率层 32,第 5 层为硅化物层 33。

[0086] 2.1.3 防污层的成膜

[0087] 在形成了反射防止层 3 之后,实施氧等离子处理,在真空容器 110 内,将含有包含分子量大的含氟有机硅化合物的「KY-130」(商品名称,信越化学工业株式会社制)的颗粒材料作为蒸镀源,以大约 500℃进行加热,使 KY-130 蒸发,成膜防污层 4。蒸镀时间为 3 分钟左右。由于通过实施氧等离子处理能够在最终的 SiO_2 层的表面上生成硅醇基,因此能够提高反射防止层 3 与防污层 4 之间的化学密合性(化学结合)。在蒸镀结束后,从真空蒸镀装置 100 中取出镜片样品 10,将其翻转后再次放入真空蒸镀装置 100 中,并按相同的顺序重复上述 2.1.2~2.1.3 的工序,进行反射防止层的成膜、硅化物层以及防污层的成膜。然后,从真空蒸镀装置 100 中取出镜片样品 10。由此,得到了实施例 1 的镜片样品 S1,其在镜片基材 1 的两个表面上具有硬化涂层 2、层内含有硅化物层的类型 A1 的反射防止层 3、以及防污层 4。

[0088] 2.2 实施例 2(样品 S2)

[0089] 作为样品 S2,采用与上述相同的镜片基材 1,并在相同的条件下形成硬化涂层 2,制造出在其表面上形成有类型 A1 的反射防止层 3 的样品 S2。低折射率层 31 以及高折射率层 32 的成膜条件的条件与实施例 1 相同(2.1.2.2)。不过,在硅化物层(第 5 层)33 上,采用 TiSi 化合物作为蒸镀源,通过未使用离子辅助的真空蒸镀来成膜硅化物层 33。这里,将样品 S2 的硅化物层 33 的膜厚设定为 1nm。并且,在形成了反射防止层 3 之后,与实施例 1 同样地成膜防污层 4(参照 2.1.3)。

[0090] 2.3 比较例 1(样品 R1)

[0091] 作为样品 R1,使用与实施例 1 相同的镜片基材 1,并在相同条件下成膜硬化涂层 2,进而制造出在其表面形成有反射防止层 3 的样品 R1。低折射率层 31 以及高折射率层 32 是在与上述 2.1.2 相同的条件下成膜的。

[0092] 此外,作为第 5 层(导电层),是在不使用离子辅助的情况下仅蒸镀 3nm 的 Si(金

属硅)而形成的。即,在第4层(ZrO_2 层)成膜后,利用真空蒸镀来成膜Si(金属硅),形成非晶硅层。因此,反射防止层3为包含非晶硅层的6层结构。将该6层结构即包含非晶硅层的类型的层结构称为类型A3。

[0093] 在形成反射防止层3后,与实施例1同样地成膜防污层4(参照2.1.3)。因此,根据比较例1而制造出的镜片样品R1包含:塑料镜片基材1、硬化涂层2、在第5层(导电层)33中包含非晶硅层的类型A3的反射防止层3、以及防污层4。

[0094] 2.4 比较例2(样品R2)

[0095] 作为样品R2,使用与实施例1相同的镜片基材1,并在相同条件下成膜硬化涂层2,进而制造出在其表面上形成有反射防止层3的样品R2。低折射率层31以及高折射率层32是在与上述2.1.2相同的条件下成膜的。

[0096] 此外,作为第5层(导电层),是通过离子辅助真空蒸镀对氧化铟锡(ITO)进行成膜而形成的。即,在第4层(ZrO_2 层)32成膜后,利用离子辅助真空蒸镀来成膜3nm的ITO,形成ITO层作为第5层(导电层)33。在成膜ITO层时,将电子枪的加速电压设为7kV,将电流值设为50mA,为了促进ITO膜的氧化,向真空容器内导入每分钟15毫升的氧气,形成氧气气氛。另外,对离子枪导入每分钟35毫升的氧气,并将其电压值设为500V,将电流值设为250mA,照射氧离子束。然后,在其上形成 SiO_2 层作为第6层。因此,包含ITO层的反射防止层3为6层结构。

[0097] 将该6层结构即包含ITO层的类型的层结构称为类型A4。另外,在形成反射防止层3后,与实施例1同样地成膜防污层4(参照2.1.3)。因此,根据比较例2而制造出的镜片样品R2包含:塑料镜片基材1、硬化涂层2、包含ITO层的类型A4的反射防止层3以及防污层4。

[0098] 图4集中地示出了这些实施例1、实施例2、比较例1以及2的层结构。此外,由二氧化硅(SiO_2)构成的低折射率层在波长为550nm时的折射率n为1.462。另外,由氧化锆(ZrO_2)构成的高折射率层在波长为550nm时的折射率n为2.05。ITO层在波长为550nm时的折射率n为2.1。另外,非晶硅可以不单由纯Si构成,而是还可以进行略微的氧化。

[0099] 2.5 样品的评价

[0100] 对如上制造出的样品S1、S2、R1以及R2的方块电阻进行了测定。图4集中地示出了测定结果。

[0101] 2.5.1 方块电阻

[0102] 在图5(A)以及(B)中,示出了测定各样品的方块电阻的状态。在该例中,将环形探测器61与测定对象例如镜片样品10的表面10A接触,测定镜片样品10表面10A的方块电阻。测定装置60使用了三菱化学株式会社制的高阻抗电阻率计“Hiresta UP MCP-HT450”型。所使用的环形探测器61为URS类型,具有两个电极,外侧的环形电极61A的外径为18mm,内径为10mm,内侧的圆形电极61B的直径为7mm。在这些电极间施加10~1kV电压,测量各样品的方块电阻。

[0103] 2.6 考察

[0104] 图4示出了测定结果。反射防止层3中包含有硅化物层的镜片样品S1及S2的方块电阻为 $7 \times 10^9 [\Omega / \square]$ 和 $1 \times 10^{10} [\Omega / \square]$ 。反射防止层3中包含有Si(金属硅)层的镜片样品R1以及反射防止层3中包含有ITO层的镜片样品R2的方块电阻为 $9 \times 10^{12} [\Omega / \square]$

和 $2 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 。镜片样品 S1 及 S2 的方块电阻比镜片样品 R1 及 R2 的方块电阻小 2 ~ 3 个数量级 ($10^2 \sim 10^3$) 左右。即, 方块电阻为其 $1/10^2 \sim 1/10^3$ 。由此可知, 通过包含有硅化物层 33, 能够显著降低反射防止层 3 的方块电阻, 3nm 左右以下、乃至 1nm 左右厚度的硅化物层 33 能够有效提高包含有反射防止层 3 的光学基材的表面的导电性。

[0105] 通过降低光学物品的方块电阻, 能够获得若干效果。典型效果为防静电以及电磁屏蔽。对于眼镜用镜片而言, 公认为是否具有防静电性的标准是方块电阻为 $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 以下。当考虑使用上的安全性等时, 更加优选利用上述测定方法测定出的方块电阻为 $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$ 以下。由此可知, 由于样品 S1 及 S2 的用上所述测定方法测定出的方块电阻为 $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$ 以下、乃至 $1 \times 10^{10} [\Omega / \square]$ 以下, 因此具有非常出色的防静电性。

[0106] 如图 3(B) 所示, 通过在 TiO_x 层的表面上以适当的能量进行 Si (金属硅) 的离子辅助蒸镀, 从而如图 3(C) 所示, 不仅在 TiO_x 层的表面上, 而且在从 TiO_x 层的表面起一定程度的部分中, 例如在从 TiO_x 层的表面起 1nm 左右或此之上的部分中, 注入了 Si (金属硅) 原子, 并与 TiO_x 混合。即, 在 TiO_x 层中注入 Si (金属硅) 原子, 与作为基底材料的 TiO_x 发生化学反应, 使表面附近改质。其结果是, TiO_x 层的 Ti 原子与 Si (金属硅) 原子发生反应, 形成作为金属间化合物的 TiSi 、 TiSi_2 等硅化钛。硅化钛 (例如 TiSi_2) 的电阻率很低, 为 $15 \sim 20 \mu \Omega \cdot \text{cm}$ (方块电阻 (20nm) 为 $12 \sim 18 \Omega / \square$), 而且抗药性也很高, 即, 除 HF 以外很难将其熔化。此外, 具有与氧化膜 (SiO_2) 的反应性, 因此还能够确保与层叠在 ZrO_2 层上的其它氧化膜之间的密合性。

[0107] 因此, 只要 ZrO_2 层的整个表面或者部分表面上存在硅化钛即可, 另外, 在为硅化钛的氧化物的状态下, 还可存在硅化物。由于存在硅化物层 33, 因此能够降低反射防止层 3 的方块电阻, 能够提高导电性。因此, 硅化物层 33 不限于 6 层结构的第 5 层, 可以是任意一层, 此外, 还可以在多个层上形成硅化物层。

[0108] 不限于硅化钛, 过渡金属硅化物一般都具有低阻抗性, 并且与大多采用硅或含硅化合物的反射防止层的亲和性也很好。因此, 不限于 ZrO_2 层及 TiO_2 层, 对于其它金属氧化物层而言, 使用离子辅助蒸镀或其它方法 (例如通常的真空蒸镀、离子镀、溅射等) 进行 Si (金属硅) 原子的注入、混合而形成硅化物层也是有效的。并且, 可以采用这种方式: 形成 Si 层或 SiO_2 层, 然后利用离子辅助蒸镀等方法在低折射率的 SiO_2 层的表面中注入、混合 Ti 原子等过渡金属原子, 形成硅化物层 33。此外, 还可以与上述实施例 2 同样地, 利用蒸镀等方法向层表面中注入、混合 TiSi_2 等硅化物本身, 由此来形成硅化物层。

[0109] 作为硅化物的其它例子, 可以列举出: ZrSi 、 CoSi 、 WSi 、 MoSi 、 NiSi 、 TaSi 、 NdSi 、 Ti_3Si 、 Ti_5Si_3 、 Ti_5Si_4 、 TiSi 、 TiSi_2 、 Zr_3Si 、 Zr_2Si 、 Zr_5Si_3 、 Zr_3Si_2 、 Zr_5Si_4 、 Zr_6Si_5 、 ZrSi_2 、 Hf_2Si 、 Hf_5Si_3 、 Hf_3Si_2 、 Hf_4Si_3 、 Hf_5Si_4 、 HfSi 、 HfSi_2 、 V_3Si 、 V_5Si_3 、 V_5Si_4 、 VSi_2 、 Nb_4Si 、 Nb_3Si 、 Nb_5Si_3 、 NbSi_2 、 $\text{Ta}_{4.5}\text{Si}$ 、 Ta_4Si 、 Ta_3Si 、 Ta_2Si 、 Ta_5Si_3 、 TaSi_2 、 Cr_3Si 、 Cr_2Si 、 Cr_5Si_3 、 Cr_3Si_2 、 CrSi 、 CrSi_2 、 Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 、 Mo_3Si_2 、 MoSi_2 、 W_3Si 、 W_5Si_3 、 W_3Si_2 、 WSi_2 、 Mn_6Si 、 Mn_3Si 、 Mn_5Si_2 、 Mn_5Si_3 、 MnSi 、 $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$ 、 Mn_4Si_7 、 MnSi_2 、 Tc_4Si 、 Tc_3Si 、 Tc_5Si_3 、 TcSi 、 TcSi_2 、 Re_3Si 、 Re_5Si_3 、 ReSi 、 ReSi_2 、 Fe_3Si 、 Fe_5Si_3 、 FeSi 、 FeSi_2 、 Ru_2Si 、 RuSi 、 Ru_2Si_3 、 OsSi 、 Os_2Si_3 、 OsSi_2 、 $\text{OsSi}_{1.8}$ 、 OsSi_3 、 Co_3Si 、 Co_2Si 、 CoSi_2 、 Rh_2Si 、 Rh_5Si_3 、 Rh_3Si_2 、 RhSi 、 Rh_4Si_5 、 Rh_3Si_4 、 RhSi_2 、 Ir_3Si 、 Ir_2Si 、 Ir_3Si_2 、 IrSi 、 Ir_2Si_3 、 $\text{IrSi}_{1.75}$ 、 IrSi_2 、 IrSi_3 、 Ni_3Si 、 Ni_5Si_2 、 Ni_2Si 、 Ni_3Si_2 、 NiSi_2 、 Pd_5Si 、 Pd_9Si_2 、 Pd_4Si 、 Pd_3Si 、 Pd_5Si_4 、

Pd_2Si 、 PdSi 、 Pt_4Si 、 Pt_3Si 、 Pt_5Si_2 、 $\text{Pt}_{12}\text{Si}_5$ 、 Pt_7Si_3 、 Pt_2Si 、 Pt_6Si_5 、 PtSi 。

[0110] 它们之中,除了硅化钛之外,大多被用作反射防止层的高折射率层,其中,锆(Zr)的硅化物、钽(Ta)的硅化物、钕(Nd)的硅化物、铌(Nb)的硅化物等十分有用。另外,与硅化钛同样电阻率非常低的硅化物例如钴的硅化物、镍的硅化物也十分有用。

[0111] 由上述实验可知,通过导入硅化物层,能够降低表面电阻率。以下,再制造一些样品,以确认耐久性等。

[0112] 3. 其它样品(A组)

[0113] 3.1 实施例3(样品S3)

[0114] 作为实施例3,使用保护玻璃(cover glass)作为光学基材1,制造出在其表面上形成有反射防止层3的样品S3。该保护玻璃的样品(玻璃样品)S3采用透明的白板玻璃(B270)作为光学基材1,在该光学基材1上,不成膜硬化涂层,而是直接成膜反射防止层3。反射防止层是6层结构的类型A1。即,第1层、第3层以及第6层是 SiO_2 层的低折射率层31,第2层以及第4层是 ZrO_2 层的高折射率层32,第5层是硅化物层33。 SiO_2 层的低折射率层31以及 ZrO_2 层的高折射率层32是在与实施例1相同的条件(2.1.2.2)下成膜的。另一方面,硅化物层33是在与实施例2相同的条件(2.2)下成膜的。因此,该玻璃样品S3具有类型A1的反射防止层3。另外,在反射防止层3上形成有防污层4。

[0115] 3.2 实施例4~9(样品S4~S9)

[0116] 关于使用镜片基材的镜片样品和使用保护玻璃的玻璃样品,制造出几个改变了实施例1(2.1.2.2)的硅化物层的成膜条件而得到的样品S4~S9。这些样品具有硅化物层33作为第5层,除硅化物层33的成膜条件之外,镜片样品与实施例1同样地进行制造,玻璃样品与实施例3同样地进行制造。

[0117] 3.2.1 实施例4及实施例5(镜片样品S4以及玻璃样品S5)

[0118] 为了成膜硅化物层33,在第4层(ZrO_2 层)成膜后,使用氩离子来进行Si(金属硅)的离子辅助蒸镀,使第4层(ZrO_2 层)的表层形成硅化物,形成硅化物层(在本例中为 ZrSi)33。离子辅助蒸镀条件如下:离子种类为氩,离子辅助电压为1000eV,电流为150mA,离子辅助蒸镀的时间为10秒。

[0119] 如图6(A)所示,在第4层(ZrO_2)32上,通过使用了氩离子的离子辅助蒸镀来进行Si(金属硅)的蒸镀,由此如图6(B)所示,Si(金属硅)原子由于混合效应而在 ZrO_2 层的某个区域中与Zr发生化学反应,形成硅化物(ZrSi)层33。作为基底Zr与Si(金属硅)发生化学反应后得到的硅化锆,可形成 ZrSi 、 Zr_3Si 、 Zr_2Si 、 Zr_5Si_3 、 Zr_3Si_2 、 Zr_5Si_4 、 Zr_6Si_5 、 ZrSi_2 中的任意一种或多种。

[0120] 3.2.2 实施例6及实施例7(镜片样品S6以及玻璃样品S7)

[0121] 为了成膜硅化物层33,利用通常的真空蒸镀工序在第4层(ZrO_2 层)的表面上,生成厚度达到1nm左右的 TiO_x 层,实施基底处理。然后,通过离子辅助蒸镀来添加Si(金属硅)而形成硅化物。离子辅助蒸镀的条件如下:离子种类为氩,离子辅助电压为500eV,电流为150mA,蒸镀时间(离子辅助蒸镀时间)为10秒。

[0122] 3.2.3 实施例8及实施例9(镜片样品S8以及玻璃样品S9)

[0123] 为了成膜硅化物层33,利用通常的真空蒸镀工序在第4层(ZrO_2 层)的表面上,生成厚度达到1nm左右的 TiO_x 层,实施基底处理。然后,通过离子辅助蒸镀来添加Si(金属

硅)而形成硅化物。将离子辅助蒸镀的条件设定为:离子种类为氩与氧 1 比 1,离子辅助电压为 250eV,电流为 150mA,蒸镀时间为 10 秒。

[0124] 3.3 比较例 3(样品 R3)

[0125] 除了上述比较例 1 及比较例 2(镜片样品 R1 以及 R2)之外,与通过上述实施例得到的玻璃样品相比,还制造出不具有硅化物层的玻璃样品 R3。除此之外,与实施例 3 同样地制造出玻璃样品 R3。即,通过比较例 3 制造出的玻璃样品 R3 包含玻璃基材 1 以及不含有硅化物层的反射防止层 3,该反射防止层 3 为 5 层(SiO₂ 层、ZrO₂ 层、SiO₂ 层、ZrO₂ 层以及 SiO₂ 层,下文中称为类型 A2)。另外,在反射防止层 3 上形成有防污层 4。

[0126] 在图 7 中,集中地示出了这些层结构以及样品 S1、样品 S2、样品 R1 和样品 R2。

[0127] 3.4 样品的评价

[0128] 关于如上制造出的样品 S1 ~ S9 以及 R1 ~ R3,对它们的方块电阻、灰尘附着试验、吸收损失、抗药性(有无发生剥落)、抗湿性(有无发生鼓胀)进行了评价。图 8 集中地示出了它们的评价结果。

[0129] 3.4.1 方块电阻

[0130] 通过上述 2.5.1 所示的测定方法,对各样品的方块电阻进行了测定。关于方块电阻,如样品 R3 的测定结果所示,以往的玻璃样品的方块电阻为 $5 \times 10^{14} [\Omega / \square]$ 。与此相对,对于形成有硅化物层作为反射防止层 3 中的一层的样品 S1 ~ S9 而言,方块电阻为 $2 \times 10^9 [\Omega / \square] \sim 8 \times 10^{11} [\Omega / \square]$,方块电阻比以往的样品小 3 ~ 5 个数量级($10^3 \sim 10^5$)左右。即,方块电阻为其 $1/10^3 \sim 1/10^5$,导电率提高。因此确认到,通过形成硅化物层能够显著降低方块电阻,提高导电率。另外,这些样品 S1 ~ S9 的利用上述测定方法测定出的方块电阻为 $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 以下,具备良好的防静电性。

[0131] 另一方面,对于反射防止层 3 中包含有非晶硅层或 ITO 层的镜片样品 R1 及 R2 而言,如图 8 所示,方块电阻分别为 $9 \times 10^{12} \Omega$ 和 $2 \times 10^{12} \Omega$,其值没有下降到能够得到良好的防静电性的程度。

[0132] 3.4.2 灰尘附着试验

[0133] 在各个镜片样品的表面上,利用眼镜镜片用擦布以 1kg 的垂直荷重进行 10 次的往复擦拭,调查是否由此时产生的静电而引起灰尘附着。这里,作为灰尘,使用了将泡沫聚苯乙烯碾碎至粒子直径为 2 ~ 3mm 大小的物质。判断基准如下。

[0134] ○:未识别到灰尘附着。

[0135] △:识别到附着有一些灰尘。

[0136] ×:识别到附着有大量灰尘。

[0137] 在未附着有灰尘的情况下,防静电效果良好,在有灰尘附着的情况下,防静电效果变差。如图 8 所示,形成有硅化物层的样品 S1 ~ S9 的评价均为“○”,由此可知防静电效果良好。而对于具有非晶硅层的样品 R1 以及未形成导电层的样品 R3 而言,评价为“×”,由此可知防静电效果差。另外,具有 ITO 层的样品 R2 的评价为“△”。

[0138] 3.4.3 吸收损失

[0139] 对光的吸收损失进行了测定。当表面弯曲时,很难进行光的吸收损失的测定。因此,是对上述样品 S1 ~ S9 以及 R1 ~ R3 中的玻璃样品 S3、S5、S7 以及 S9 进行了吸收损失测定,并与玻璃样品 R3 的吸收损失进行了比较。

[0140] 在光吸收损失的测定中使用了日立制造的光谱亮度计 U-4100。使用光谱亮度计对反射率和透射率进行了测定,并利用 (A) 式计算出吸收率。

[0141] 吸收率 (吸收损失) = $100\% - \text{透射率} - \text{反射率} \cdots \cdots (A)$

[0142] 下文中,吸收率表示波长 550nm 附近的吸收率。

[0143] 关于光的吸收损失,可以发现这样的趋势:当形成了硅化物层时吸收损失略微上升。但最大也只是 1.2% 左右,仍然具备眼镜用镜片的容许范围内的透光性。另外,如果考虑防静电,根据吸收损失为 0.4% 的样品 S9 或吸收损失为 0.5% 的样品 S3,能够将方块电阻减小至 $3 \times 10^{10} [\Omega / \square]$ 以下。由此可知,通过形成硅化物层,能够提供吸收损失与以往基本相同且透光性及防静电性能良好的光学物品。

[0144] 3.4.4 抗药性

[0145] 使各样品的表面受到损伤,然后进行药液浸渍,观察有无发生反射防止层的剥落,由此对抗药性进行评价。

[0146] (1) 擦伤工序

[0147] 如图 9(B) 所示,在图 9(A) 所示的容器 (筒) 71 的内壁上贴附四个评价用的样品 10,并放入用于使样品 10 擦伤的非织物 73 和锯屑 74。然后,在盖上盖之后,如图 10 所示地使筒 71 以 30rpm 旋转 30 分钟。

[0148] (2) 药液浸渍工序

[0149] 制备了与人的汗液相仿的药剂 (在纯水中溶解了 50g/L 的乳酸和 100g/L 的盐而成的溶液)。使经过 (1) 的擦伤工序后的样品 10 浸渍在保持为 50℃ 的药剂中 100 小时。

[0150] (3) 评价

[0151] 以作为以往的样品的样品 R3 为基准,目视评价经过上述工序的各样品。判断基准如下。

[0152] ○ :与基准样品相比,几乎看不到损伤,具有同等的透明性。

[0153] △ :与基准样品相比,可以看到损伤,透明性变差。

[0154] × :与基准样品相比,可看到层的剥离及多处损伤,透明性显著降低。

[0155] 关于抗药性,包含硅化物层的样品 S1 ~ S9 的评价全部为“○”,这表示在日常使用的环境中具有良好的抗药性。另一方面,成膜有 ITO 层的样品 R2 的评价则为“×”。

[0156] 3.4.5 发生鼓胀 (抗湿性) 的评价

[0157] (1) 恒温恒湿度环境试验

[0158] 将各样品在恒温恒湿度环境 (60℃、98% RH) 下放置 8 天。

[0159] (2) 鼓胀的判定方法

[0160] 观察经过上述恒温恒湿度环境试验后的各样品的正面或背面的表面反射光,判断有无发生鼓胀。具体地说,如图 11 所示,观察样品 10 的凸面 10A 的荧光灯 75 的反射光。如图 12(A) 所示,在能够清晰可见地观察到荧光灯 75 的反射光 76 的情况下,判定为“无鼓胀”。另一方面,如图 12(B) 所示,在荧光灯 75 的反射光 77 的像轮廓模糊或不能完全被观察到的情况下,判定为“存在鼓胀”。

[0161] 包括含有硅化物层的样品 S1 ~ S9 在内,所有样品均未观测到发生鼓胀,展现出良好的抗湿性。

[0162] 3.5 考察

[0163] 通过以上各个评价可知,反射防止层 3 中包含有硅化物层的样品 S1 ~ S9 是这样的光学物品:其方块电阻显著减小,而抗药性及抗湿性并未劣化,具有防静电等特性,而且耐久性良好。由此可知,能够提供具有良好的防静电性能及电磁屏蔽性能的光学物品。

[0164] 在以上说明中,是在氧化锆 (ZrO_2) 层上蒸镀 TiO_x 层之后,通过 Si (金属硅) 的离子辅助蒸镀方法、直接在氧化锆 (ZrO_2) 层上蒸镀 TiSi 化合物的方法、以及利用离子辅助蒸镀将 Si (金属硅) 注入到氧化锆 (ZrO_2) 层中的方法,来形成硅化物层,但硅化物层的成膜方法不限于此。另外,反射防止层的结构也不限于包含有 ZrO_2 层的结构。

[0165] 下面,作为另一硅化物的例子,对具有形成在反射防止层 3 内的硅化钛 (TiSi) 层的样品进行说明,该反射防止层 3 的低折射率层使用 SiO_2 层,高折射率层使用 TiO_2 层。

[0166] 4. 具有 SiO_2 - TiO_2 的反射防止层的样品 (B 组)

[0167] 4.1 实施例 10 (样品 S10)

[0168] 4.1.1 样品 S10 的制造

[0169] 与上述实施例 1 同样地选择镜片基材 1,并成膜硬化涂层 2 (参照 2.1.1)。然后,使用与实施例 1 同样的蒸镀装置 100 来成膜以下的反射防止层 3。在实施例 10 的镜片样品 S10 中,形成二氧化硅 (SiO_2) 层作为低折射率层 31,形成氧化钛 (TiO_2) 层作为高折射率层 32。

[0170] (低折射率层)

[0171] 如图 13 所示,第 1 层、第 3 层以及第 5 层为低折射率层 31,在不对 SiO_2 进行离子辅助的情况下,利用真空蒸镀来成膜 SiO_2 层。成膜率为 2.0nm/sec,电子枪的加速电压为 7kV,电流为 100mA。

[0172] (高折射率层)

[0173] 第 2 层、第 4 层以及第 6 层为高折射率层 32,一边导入氧气一边对 TiO_2 进行离子辅助蒸镀,成膜 TiO_2 层。成膜率为 0.4nm/sec,电子枪的加速电压为 7kV,电流为 360mA。

[0174] (硅化物层)

[0175] 在第 6 层 (TiO_2 层) 成膜后,使用氩离子来进行 Si (金属硅) 的离子辅助蒸镀,形成硅化物层 33 作为第 7 层。离子辅助蒸镀的条件如下:离子种类为氩,离子辅助电压为 1000eV,电流为 150mA,离子辅助蒸镀时间为 10 秒。电子枪的加速电压为 7kV,电流为 400mA。

[0176] (低折射率层)

[0177] 在硅化物层 33 上,在与第 1 层、第 3 层以及第 5 层相同的条件下,进行 SiO_2 的真空蒸镀,成膜低折射率层 31。

[0178] 第 1 ~ 第 6 层以及第 8 层的膜厚被管理为 44nm、10nm、57nm、36nm、25nm、36nm、101nm。硅化物层 33 的膜厚是根据蒸镀时间来管理的。硅化物层 33 的膜厚预计为 1 ~ 5nm 左右。

[0179] 将由这 8 层构成的层结构称为类型 B 1 的层结构,其中,第 1 层、第 3 层、第 5 层以及第 8 层为 SiO_2 层,第 2 层、第 4 层以及第 6 层为 TiO_2 层,第 7 层为硅化物层 (TiSi)。在形成了反射防止层 3 之后,与实施例 1 同样地成膜防污层 4 (参照 2.1.3)。

[0180] 4.2 实施例 11 (样品 S11)

[0181] 作为镜片以外的光学物品的实施例,使用保护玻璃作为光学基材 1,制造出在其表面上形成有反射防止层 3 的玻璃样品 S11。在该玻璃样品 S11 中,光学基材 1 是透明的白板

玻璃 (B270)。在该光学基材 1 上,未成膜硬化涂层,而是直接成膜反射防止层 3。成膜方法与上述 4.1.1 相同。而且,与上述 4.1.1 同样地形成硅化物层,作为第 7 层。因此,该样品 S11 具有类型 B1 的反射防止层 3。并且,在反射防止层 3 上形成了防污层 4。

[0182] 4.3 实施例 12 ~ 17 (样品 S12 ~ S17)

[0183] 关于镜片样品 S10 和保护玻璃样品 (玻璃样品) S11,制造出几个改变了上述 4.1.1 中用于形成硅化物层的处理条件而得到的样品 S12 ~ S17。对于镜片样品 S12 以及玻璃样品 S13,将形成硅化物层时的离子辅助蒸镀条件设定为:离子种类为氩,离子辅助电压为 1000eV,电流为 150mA,离子辅助蒸镀的蒸镀时间为 5 秒。对于镜片样品 S14 以及玻璃样品 S15,将形成硅化物层时的离子辅助蒸镀条件设定为:离子种类为氩,离子辅助电压为 500eV,电流为 150mA,蒸镀时间为 10 秒。对于镜片样品 S16 以及玻璃样品 S17,将形成硅化物层时的离子辅助蒸镀条件设定为:离子种类为氩与氧 1 比 1,离子辅助电压为 250eV,电流为 150mA,蒸镀时间为 5 秒。

[0184] 4.4 比较例 4、5 (样品 R4、R5)

[0185] 为了与通过上述实施例得到的镜片样品及玻璃样品进行比较,与实施例 10 及实施例 11 同样地制造出镜片样品 R4 及玻璃样品 R5。不过,未形成硅化物层 (4.1.1)。即,通过比较例 4 制造出的镜片样品 R4 包括:镜片基材 1、硬化涂层 2、不包含硅化物层的类型 B2 的反射防止层 3、以及防污层 4。通过比较例 5 制造出的玻璃样品 R5 包括:玻璃基材 1 以及不包含硅化物层的类型 B2 的反射防止层 3。另外,在反射防止层 3 上形成有防污层 4。

[0186] 4.5 比较例 6 ~ 11 (样品 R6 ~ R11)

[0187] 为了与通过上述实施例得到的镜片样品进行比较,制造出具有 ITO (氧化铟锡) 层作为透明导电层的镜片样品 R6 ~ R11。这些镜片样品 R6 ~ R11 与上述实施例 10 同样地选择镜片基材 1,并成膜了硬化涂层 2 (参照 2.1.1)。第 1 ~ 第 6 层以及第 8 层与实施例 10 同样,使用 SiO_2 层作为低折射率层 31,使用 TiO_2 层作为高折射率层 32。第 1 ~ 第 6 层以及第 8 层的膜厚如图 14 所示。例如,比较例 6 中的膜厚分别为 28.4、6.7、204.3、23.2、35.7、26.7、99.5nm。

[0188] 然后,在第 6 层 (TiO_2 层) 成膜之后,利用离子辅助真空蒸镀来进行氧化铟锡 (ITO) 的成膜。在 ITO 层的成膜时,设电子枪的加速电压为 7kV、电流值为 50mA,并且为了促进 ITO 膜的氧化而向真空容器内导入每分钟 15 毫升的氧气,构成氧气气氛。另外,向离子枪导入每分钟 35 毫升的氧气,并将其电压值设为 500V,将电流值设为 250mA,照射氧离子束。另外,ITO 层的成膜率为 0.1nm/sec。如图 14 所示,对于样品 R6 ~ R11,ITO 层的膜厚改变为 2.5、3.5、5、7、10 以及 15nm。因此,当包含有 ITO 层时,反射防止层 3 为 8 层结构。将该 8 层结构即包含 ITO 层的类型的层结构称为类型 B3。

[0189] 而且,在该比较例 6 ~ 11 中,当夹入膜厚不同的 ITO 层时,反射防止层 3 的膜设计发生变化, SiO_2 层以及 TiO_2 层的膜厚不同,因而形成了类型 B3-1 ~ B3-6。图 14 中同时示出了样品 R6 ~ R11 的反射防止层 3 的层结构以及上述样品 S10 ~ S17、R4 及 R5 的情况。

[0190] 4.6 样品评价

[0191] 与上述 3.4 同样,针对样品 S10 ~ S17 以及 R4 ~ R11,对它们的方块电阻、灰尘附着试验、吸收损失、抗药性 (有无发生剥落)、抗湿性 (有无发生鼓胀) 进行了评价。图 15 集中地示出了它们的评价结果。

[0192] 如样品 R4 及 R5 的测定结果所示,以往的镜片样品以及玻璃样品的方块电阻为 $5 \times 10^{13} [\Omega / \square]$ 。而对于为了降低方块电阻而在反射防止层 3 中包含有 IT0 层的镜片样品 R6 ~ R11 而言,它们的方块电阻取决于 IT0 层的厚度而降低至 $1.5 \times 10^{11} [\Omega / \square] \sim 2 \times 10^{13} [\Omega / \square]$ 。

[0193] 与此相对,对于形成了硅化物层作为反射防止层 3 中的一层的样品 S10 ~ S17 而言,它们的方块电阻为 $5 \times 10^7 [\Omega / \square] \sim 1 \times 10^{10} [\Omega / \square]$,方块电阻与以往的样品相比,减小了 3 ~ 6 个数量级 ($10^3 \sim 10^6$) 左右。即,方块电阻为其 $1/10^3 \sim 1/10^6$ 。由此可知,形成硅化物层可显著降低方块电阻。

[0194] 另外,即使与反射防止层 3 为 8 层结构且包含有 IT0 层的样品 R6 ~ R11 相比,方块电阻也比其小 1 ~ 6 个数量级 ($10^1 \sim 10^6$) 左右,方块电阻为其 $1/10 \sim 1/10^6$ 。由此可知,与包含有 IT0 层的样品相比,通过形成硅化物层可显著降低方块电阻。

[0195] 如上所述,通过降低镜片、保护玻璃等光学物品的方块电阻,能够得到若干效果。典型效果为防静电以及电磁屏蔽。对于眼镜用镜片而言,公认为是否具有防静电性的标准为方块电阻在 $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 以下。在与上述同时确认的灰尘附着试验中,如图 15 所示,可知:形成有硅化物层的样品 S10 ~ 样品 S17 的评价全部为“○”,防静电效果良好。另外,形成有 IT0 层的几个样品 R8 ~ R11 为“○”,表示具有一定程度的防静电效果。但是,形成有 IT0 层的样品 R7 为“△”,而对于形成有 IT0 层的样品 R6 (方块电阻为 $2 \times 10^{13} [\Omega / \square]$) 以及均未形成导电膜的样品 R4 以 R5 (方块电阻为 $5 \times 10^{13} [\Omega / \square]$),它们的评价均为“×”,可知防静电效果差。

[0196] 此外,当考虑了使用上的安全性等时,更加优选通过上述测定方法测定出的方块电阻为 $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$ 以下。由此可知,由于样品 S 1 及 S2 的用上述测定方法测定出的方块电阻为 $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$ 以下、乃至 $1 \times 10^{10} [\Omega / \square]$ 以下,因此具有非常出色的防静电性。

[0197] 另外,可以发现这样的趋势:当形成了硅化物层时吸收损失略微上升。但最大也只是 3% 左右,透光性仍然足够高,光吸收损失未增加到给反射防止层 3 的透光性带来较大影响的程度。因此,包含硅化物层的层结构 B1 的反射防止层 3 足以用作眼镜用镜片。另外,如果考虑防静电,吸收损失为 0.5% 的样品 S17 的方块电阻足够小。由此可知,通过形成硅化物层,能够提供吸收损失和透光性(透明)与以往基本相同且防静电性能良好的光学物品。

[0198] 关于抗药性,如图 15 所示,包含硅化物层的样品 S10 ~ S17 的评价全部为“○”,这表示在日常使用环境中具有良好的抗药性。另一方面,成膜有 IT0 层的样品 R6 ~ R11 的评价全部为“×”,由此可知,成膜 IT0 层将导致样品的抗药性降低。

[0199] 在发生鼓胀(抗湿性)的评价中,如图 15 所示,对于包含有硅化物层的样品 S10 ~ S17,均未观测到发生鼓胀,展现出良好的抗湿性。另一方面,对于成膜有 IT0 层的样品 R6 ~ R11,当 IT0 层的膜厚变厚时,观察到发生了鼓胀,这表示成膜 IT0 层有可能导致样品的抗湿性降低。

[0200] 4.7 考察

[0201] 通过以上各个评价可知,形成硅化物层作为反射防止层 3 中的一层的样品 S10 ~ S17 是这样的光学物品:其方块电阻显著减小,而抗药性及抗湿性并未劣化,具有防静电等

特性,而且耐久性良好。可以观察到,形成硅化物层会导致吸收损失略微增加。但是,通过将硅化物层形成为能够得到与防静电及电磁屏蔽等其它目地相应的适当的导电性的程度,能够提供吸收损失的影响基本可被光学物品忽略的光学物品。因此,通过形成硅化物层作为反射防止层 3 中的一层,能够提供具备良好的透光性以及出色的防静电性能和电磁屏蔽性能的光学物品。

[0202] 5. 具备有机反射防止层的样品(C组)

[0203] 5.1 实施例 18(样品 S18)

[0204] 5.1.1 样品 S18 的制造

[0205] 如图 16 所示,制造出具备有机反射防止层 35 的镜片样品 S18。首先,与上述实施例 1 同样地选择镜片基材 1,并进行了硬化涂层 2 的成膜(参照 2.1.1)。在该硬化涂层 2 的表面上,由有机层 35 形成反射防止层 3。

[0206] (反射防止层)

[0207] 在 47.8 重量份(0.08 摩尔)的由化学式 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_6\text{F}_{12}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 表示的含氟硅烷化合物中,作为有机溶剂,加入 312.4 重量份的甲醇以及 4.7 重量份(0.02 摩尔)的作为不含氟硅烷化合物的 γ -丙基三甲氧基硅烷(γ -glycidoxypropyltrimethoxy silane),然后再加入 36 重量份的 0.1 当量的盐酸水溶液,进行混合。然后,在设定温度为 25℃ 的恒温槽内搅拌 2 小时,得到固体含量比为 10% 重量份的硅树脂。

[0208] 在该硅树脂中,作为内部具有空穴的二氧化硅微粒,对中空二氧化硅-异丙醇分散溶胶(isopropanol dispersion sol)(触媒化成工业株式会社制,固体含量比为 20% 重量份,平均粒子直径为 35nm,外壳厚度为 8nm)进行配制,使得硅树脂与中空二氧化硅的固体含量比为 70 : 30。然后,加入 935 重量份的丙二醇单甲醚(propylene glycol monomethyl ether)进行稀释,得到固体含量为 3% 重量份的组合物,作为分散媒质。

[0209] 然后,在该组合物中,加入乙酰丙酮铝($\text{Al}(\text{acac})_3$),使其相对于最终组合物(形成有机反射防止层的涂布组合物)的固体含量比为 3% 重量份,之后搅拌 4 小时,形成为以铝($\text{Al}(\text{III})$)为核心金属的金属络盐。由此,得到形成了有机反射防止层的涂布组合物,即反射防止处理液。

[0210] 利用空气等离子对形成有硬化涂层 2 的镜片样品 10 进行等离子处理。然后,利用旋压法将上述得到的反射防止处理液涂布到硬化涂层 2 的表面上,使得形成 100nm 的干燥膜厚。然后,将其放入到温度保持为 125℃ 的恒温槽内 2 小时,对所涂布的反射防止处理液进行硬化。由此,在硬化涂层 2 上,形成了有机反射防止层 35。

[0211] (硅化物层)

[0212] 在有机反射防止层 35 成膜后,在有机反射防止层 35 上,不使用离子辅助蒸镀,而是使用通常的真空蒸镀工序来进行基底处理,即,在有机反射防止层 35 上制成厚度为 2nm 左右的 TiO_2 层,然后利用离子辅助蒸镀来添加 Si(金属硅)原子。通过该处理,在有机反射防止层 35 上形成了硅化物层 36。离子辅助蒸镀条件如下:离子种类为氩和氧,离子辅助电压为 250eV,电流为 150mA,离子辅助蒸镀时间为 5 秒。

[0213] (防污层)

[0214] 在形成硅化物层 36 后,与实施例 1 同样地成膜防污层 4(参照 2.1.3)。这样,得到了镜片样品 S18,该镜片样品 S18 包含:塑料基材 1、硬化涂层 2、有机反射防止层 35、硅化物

层 36 以及防污层 4(图 16)。

[0215] 5.2 样品的评价

[0216] 与上述 3.4 同样地,对样品 S18 的方块电阻、吸收损失、抗药性(有无发生剥落)、抗湿性(有无发生鼓胀)进行了评价。方块电阻为 $2 \times 10^{10} [\Omega / \square]$, 因此得到了出色的防静电性。光的吸收损失为 0.6% 左右,这是对于眼镜镜片没有影响的值,因此具备足够的透光性。另外,抗药性为“○”,表示在日常使用环境中具有良好的抗药性。另外,未观测到发生鼓胀,因此展现出良好的抗湿性。

[0217] 5.3 考察

[0218] 通过以上各个评价可知,对于有机反射防止层 35 而言,也能够通过形成硅化物层 36 来降低方块电阻。另一方面,光学物品的抗药性及抗湿性未发生劣化,具有防静电等特性,而且耐久性良好。因此,不限于无机层,对于有机层而言,也能够通过在其表面上形成硅化物层来提供具有出色的防静电性能及电磁屏蔽性能的光学物品。

[0219] 6. 总结

[0220] 在图 17 中,将在上述样品 S1 ~ S17 以及 R6 ~ R11 中测定到的方块电阻,表示为形成硅化物层时的硅的蒸镀时间以及形成 ITO 层所需的蒸镀时间的函数。

[0221] 根据该图可知,通过在形成反射防止层 3 的氧化物层上形成硅化物层,能够简单地降低方块电阻。因此,在以得到防静电性能等为目的时,不需要形成将导致抗药性及抗湿性劣化的 ITO 层。另外,硅化物层可以通过蒸镀硅化物来形成,或者可以通过蒸镀金属氧化膜(层),然后在其表面上蒸镀 Si(金属硅)等来形成。因此,基本无需改变以往的反射防止层的结构、材料以及蒸镀工艺,即可提供方块电阻低、导电性高的镜片等光学物品。

[0222] 而且,形成硅化物层所需的材料与用于形成以往的反射防止层的材料大致相同,能够以低成本进行制造。另外,由于能够利用与以往的反射防止层相同的材料来形成硅化物层,因此与无机及有机的反射防止层、硬化涂层、防污层之间的相容性(匹配性)良好,并且如上所述,针对药品、湿度等的耐久性也十分良好。

[0223] 此外,形成硅化物层的方法不限于 Si(金属硅)的离子辅助蒸镀,如上所述,也可以采用溅射等能够提供其它程度的能量的方法以及对硅化物自身进行蒸镀的方法等。

[0224] 在图 18 示中,示出了上述玻璃样品 S3、S5、S7、S9、S11、S13、S15 以及 S17 和 R3 以及 R5 的光吸收损失和方块电阻。根据该图可知,存在这样的趋势:当通过形成硅化物层而使得方块电阻降低时,光吸收损失有略微的增大。尤其,当通过上述测定方法测定出的方块电阻低于 $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10} [\Omega / \square]$ 左右时,光吸收损失的增加趋势变强。另外可知,当方块电阻为 $5 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 以下时,灰尘附着现象得到改善。因此,对于光吸收损失大到给性能造成影响的光学物品,优选通过形成硅化物层而使得方块电阻为 $1 \times 10^9 \sim 5 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 。而且,通过形成硅化物层而使得方块电阻为 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 的光学物品更加理想。

[0225] 此外,上述实施例所示出的反射防止层的层结构的例子不只几个,本发明不限于这些层结构。例如,也可以应用于 3 层以下或 9 层以上的反射防止层,而且硅化物层也不限于 1 层。另外,高折射率层与低折射率层的组合不限于 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$,也可以在 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{NdO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 等中的任意一种类型的层的表面上形成硅化物层。

[0226] 图 19 示出了包含眼镜镜片 10 和安装着眼镜镜片 10 的镜框 201 的眼镜 200, 该眼镜镜片包含上述硅化物层。另外, 图 20 示出了投影仪 210, 该投影仪 210 具有: 包含上述硅化物层的镜片 211; 包含硅化物层的保护玻璃 212; 以及生成透过投射镜片 211 及保护玻璃 212 进行投影的光的图像形成装置, 例如 LCD 213。另外, 图 21 示出了数字照相机 220, 该数字照相机 220 具有: 包含上述硅化物层的摄像镜片 221; 包含硅化物层的保护玻璃 222; 以及用于透过摄像镜片 221 和保护玻璃 222 来取得图像的摄像装置, 例如 CCD 223。另外, 图 22 示出了例如 DVD 230 的记录介质, 该记录介质具有: 作为上述硅化物层而形成的透过层 231; 以及可利用光学方法读写记录的记录层 232。

[0227] 本发明的光学物品作为上述这些系统的光学物品, 例如镜片、玻璃、棱镜、保护层等, 具有多种多样的用途。另外, 上述示出的系统不限于所示出的例子, 能够由本领域技术人员利用本发明实现的光学物品以及系统均包含在本发明中。

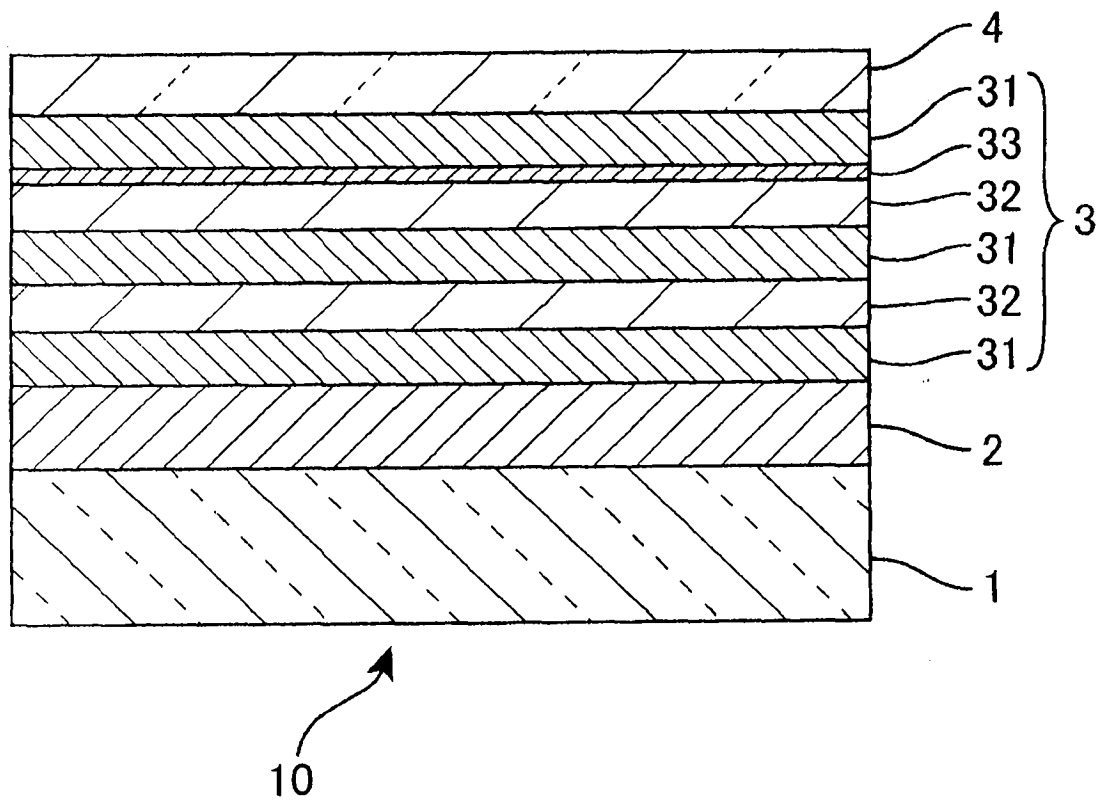


图 1

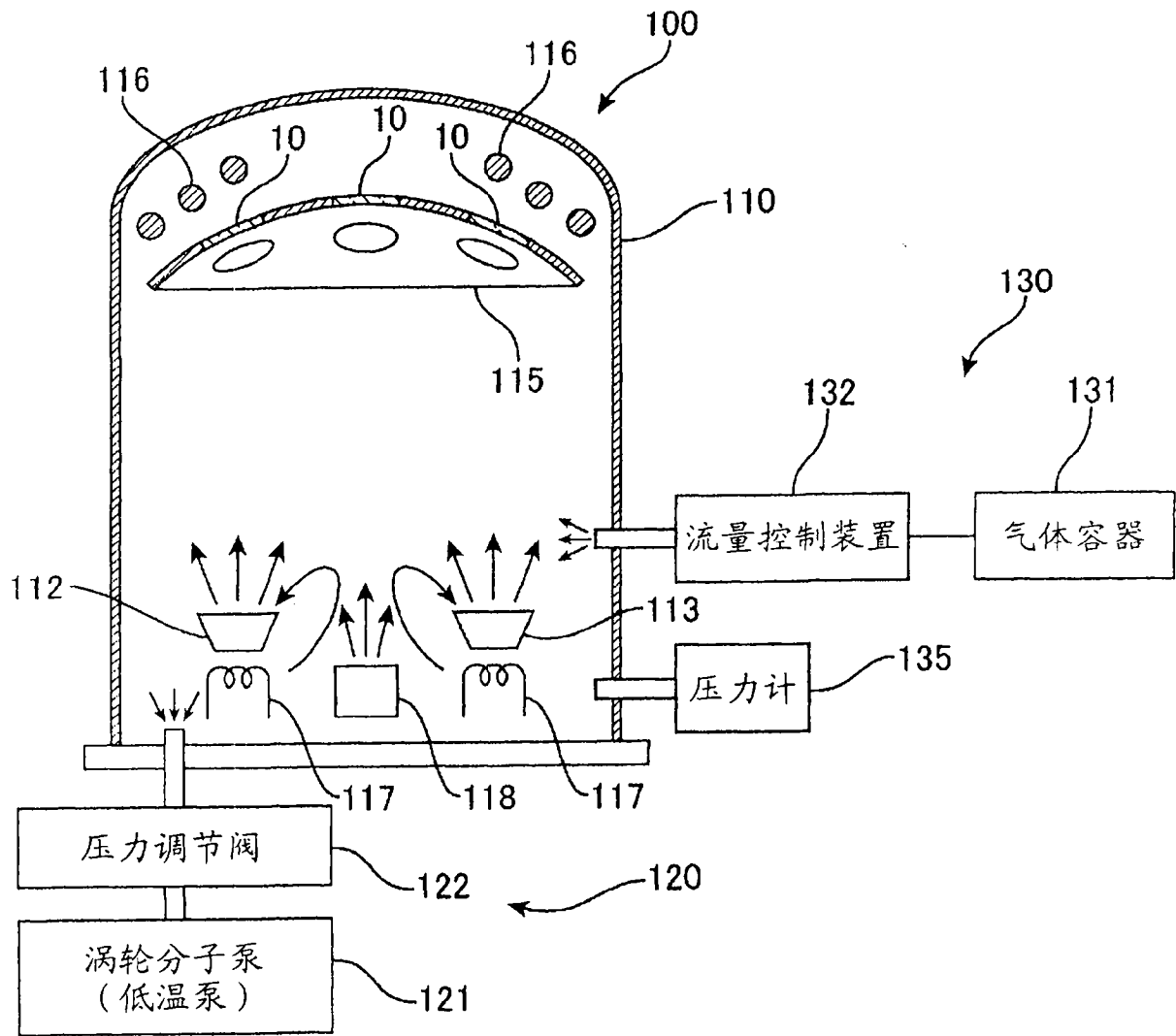
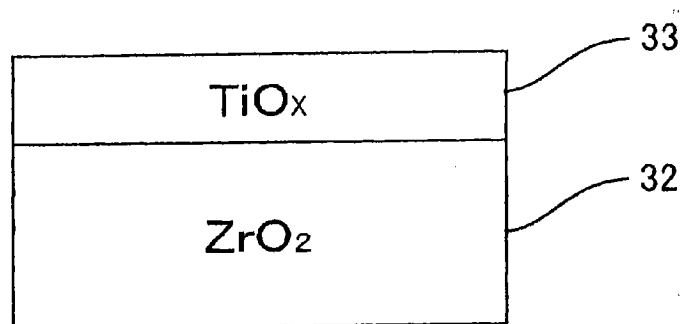
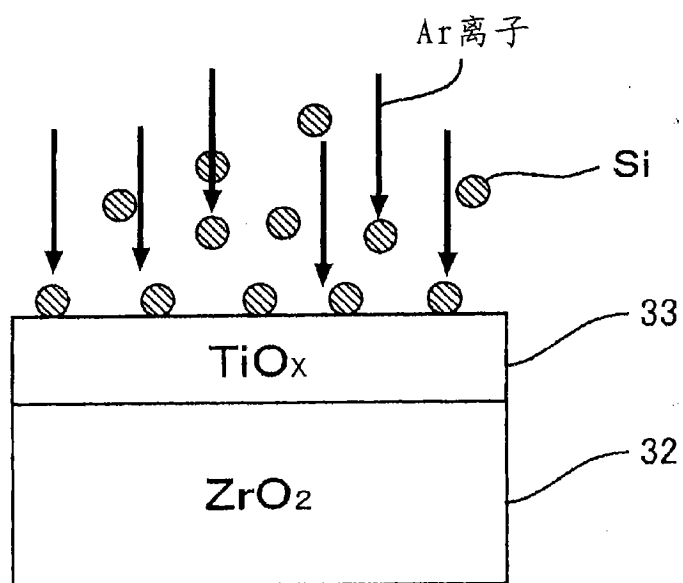


图 2

(A)



(B)



(C)

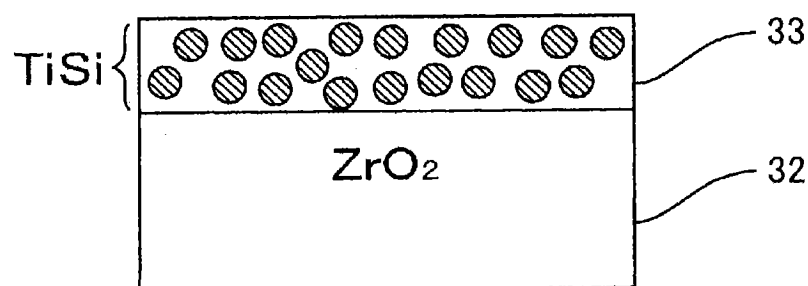
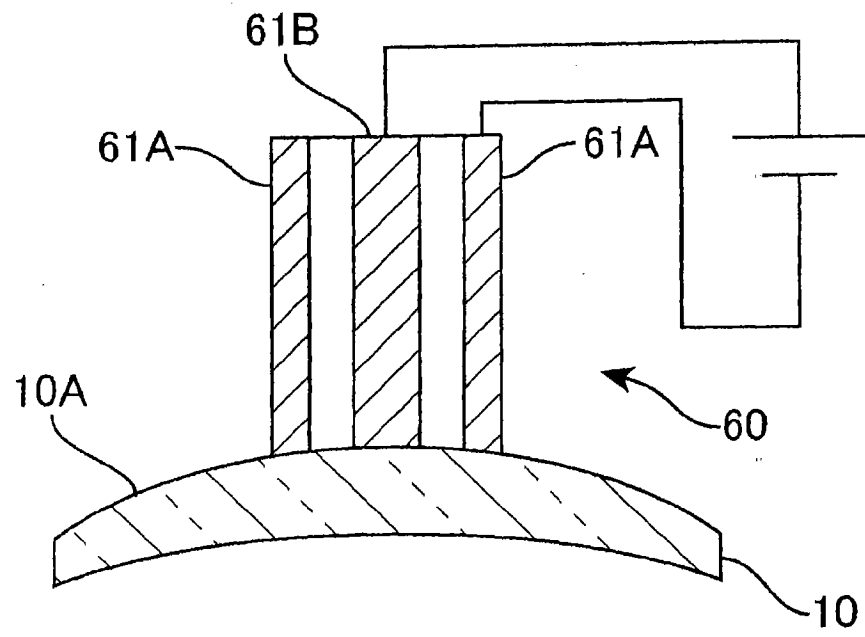


图 3

	反射防止层的 层结构类型	样品	HC	反射防止层 (膜厚 (nm))						防 污 层	硅化物层成膜条件	方块电阻 (Ω/□)
				第1层	第2层	第3层	第4层	第5层	第6层			
				SiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	ZrO ₂	导电层	SiO ₂			
实施例1	A1	S1	有	150	30	21	55	硅化物 TiSi (3)	85	有	离子辅助蒸镀、Si (蒸镀时间10秒) 离子种类: Ar, 电压: 1000eV、电流200mA	7×10^9
实施例2	A1	S2	有	150	30	21	55	硅化物 TiSi (1)	85	有	TiSi化合物蒸镀	1×10^{10}
比较例1	A3	R1	有	150	30	21	55	金属Si(3)	85	有	NA	9×10^{12}
比较例2	A4	R2	有	150	30	21	55	ITO(3)	85	有	NA	2×10^{12}

图 4

(A)



(B)

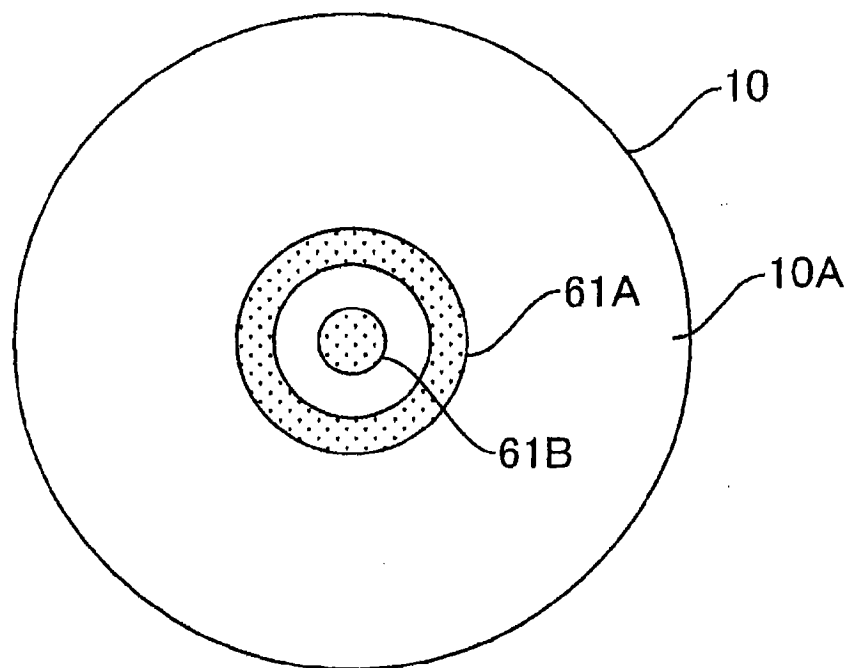


图 5

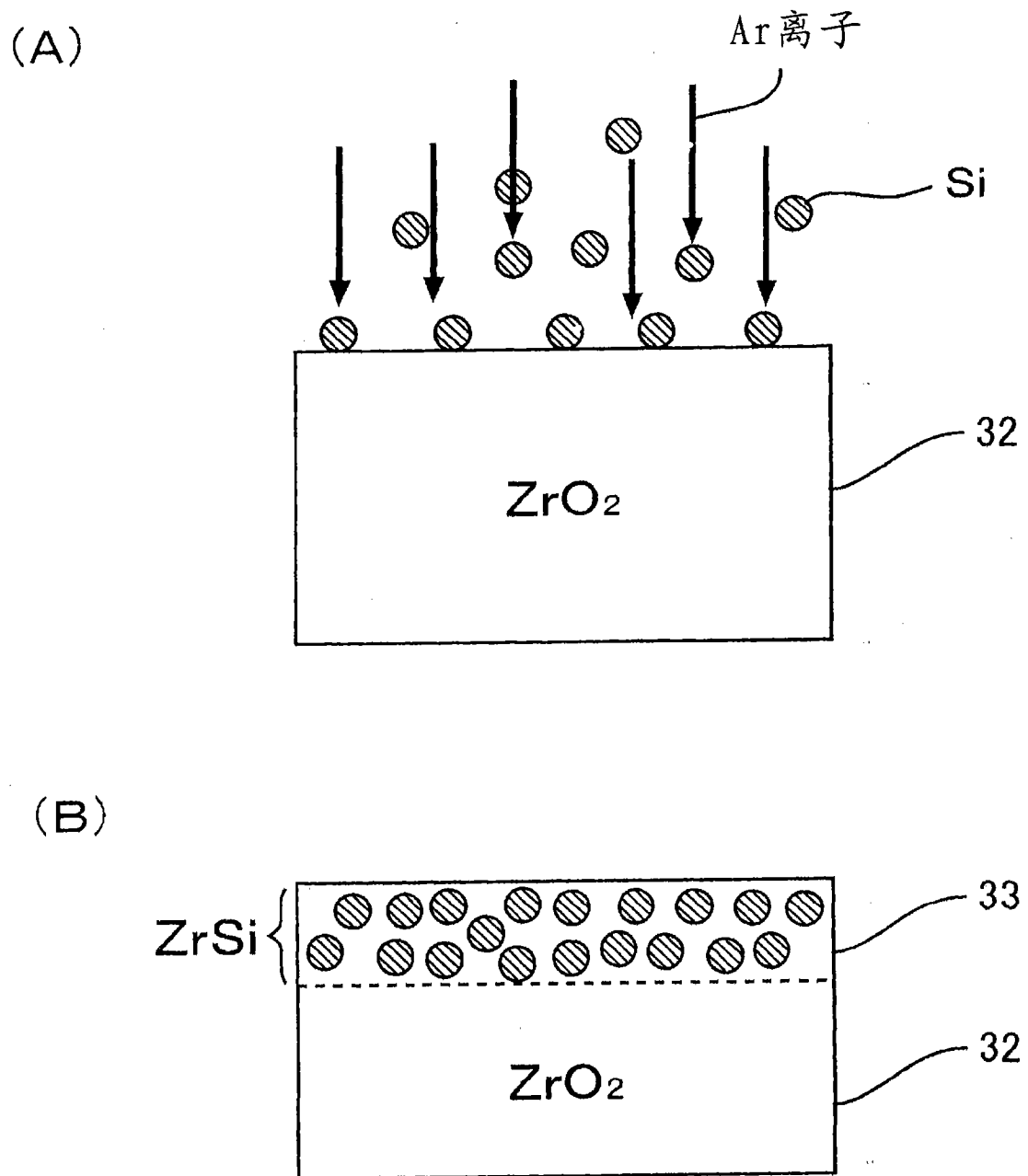


图 6

	反射防止层的 层结构类型	样品	反射防止层 (膜厚 (nm))					
			第1层	第2层	第3层	第4层	第5层	第6层
			SiO ₂	ZrO ₂	SiO ₂	ZrO ₂	导电层	SiO ₂
实施例 1~9	A1	S1~S9	150	30	21	55	硅化物 TiSi 或 ZrSi	85
比较例 1	A3	R1	150	30	21	55	金属 Si(3)	85
比较例 2	A4	R2	150	30	21	55	ITO(3)	85
比较例 3	A2	R3	150	30	21	55	无	85

图 7

样品	反射防止层的结构类型	基材	HC	反射防止层(膜厚(nm))			防污层	硅化物层成膜条件	评价结果				
				第4层	第5层	第6层			方块电阻 (Ω/□)	灰尘附着 试验	吸收 损失 (%)	抗 药 性	鼓 胀
S1	A1	塑料镜片	有	55	硅化物 TiSi(3)	85	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar,电压: 1000eV,电流:200mA	7×10 ⁹	○	NA	○	无
S2	A1	塑料镜片	有	55	硅化物 TiSi(1)	85	有	TiSi化合物蒸镀	1×10 ¹⁰	○	NA	○	无
S3	A1	白板玻璃	无	55	硅化物 TiSi(1)	85	有	TiSi化合物蒸镀	1×10 ¹⁰	○	0.5	○	无
S4	A1	塑料镜片	有	55	硅化物 ZrSi(1~5)	85	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar,电压:1000eV、电流:150mA	8×10 ¹¹	○	NA	○	无
S5	A1	白板玻璃	无	55	硅化物 ZrSi(1~5)	85	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar,电压:1000eV、电流:150mA	8×10 ¹¹	○	0.3	○	无
S6	A1	塑料镜片	有	55	硅化物 TiSi(1~5)	85	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar,电压: 500eV、电流:150mA	2×10 ⁹	○	NA	○	无
S7	A1	白板玻璃	无	55	硅化物 TiSi(1~5)	85	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar,电压: 500eV、电流:150mA	2×10 ⁹	○	1.2	○	无
S8	A1	塑料镜片	有	55	硅化物 TiSi(1~5)	85	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar与O ₂ 的混合(混合比: 1)、 电压: 250eV、电流: 150mA	3×10 ¹⁰	○	NA	○	无
S9	A1	白板玻璃	无	55	硅化物 TiSi(1~5)	85	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar与O ₂ 的混合(混合比: 1)、 电压: 250eV、电流: 150mA	3×10 ¹⁰	○	0.4	○	无
R1	A3	塑料镜片	有	55	金属Si(3)	85	有	NA	9×10 ¹²	×	NA	○	无
R2	A4	塑料镜片	有	55	ITO(3)	85	有	NA	2×10 ¹²	△	NA	×	无
R3	A2	白板玻璃	无	55	无	85	有	NA	5×10 ¹⁴	×	0.1	NA	无

塑料镜片: Seiko Super Sovereign (精工爱普生株式会社制)、白板玻璃: B270、HC: 硬化涂层、NA: 不适用

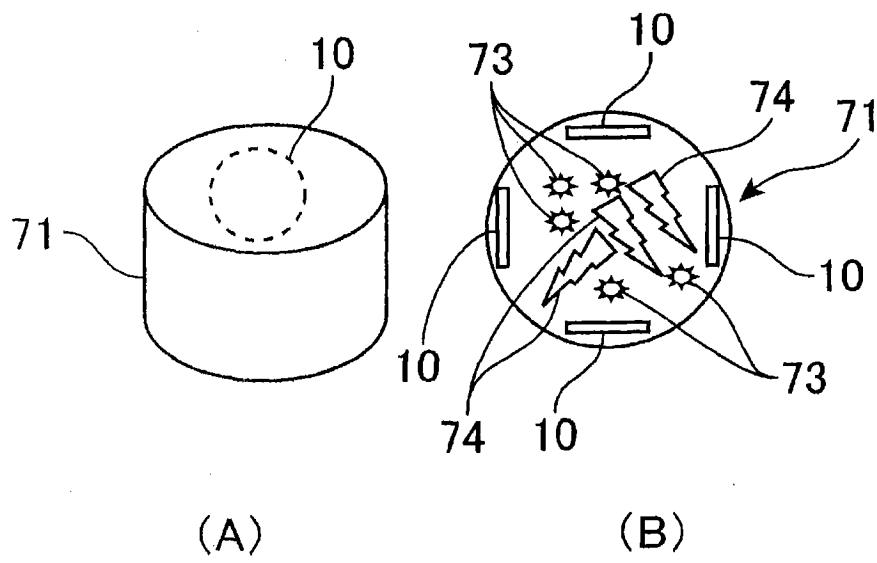


图 9

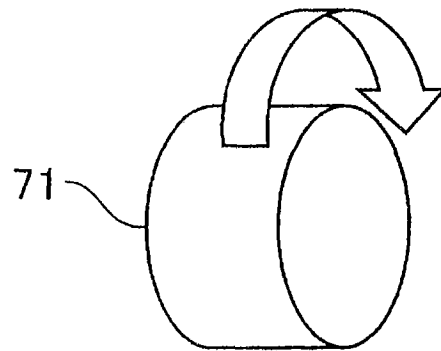


图 10

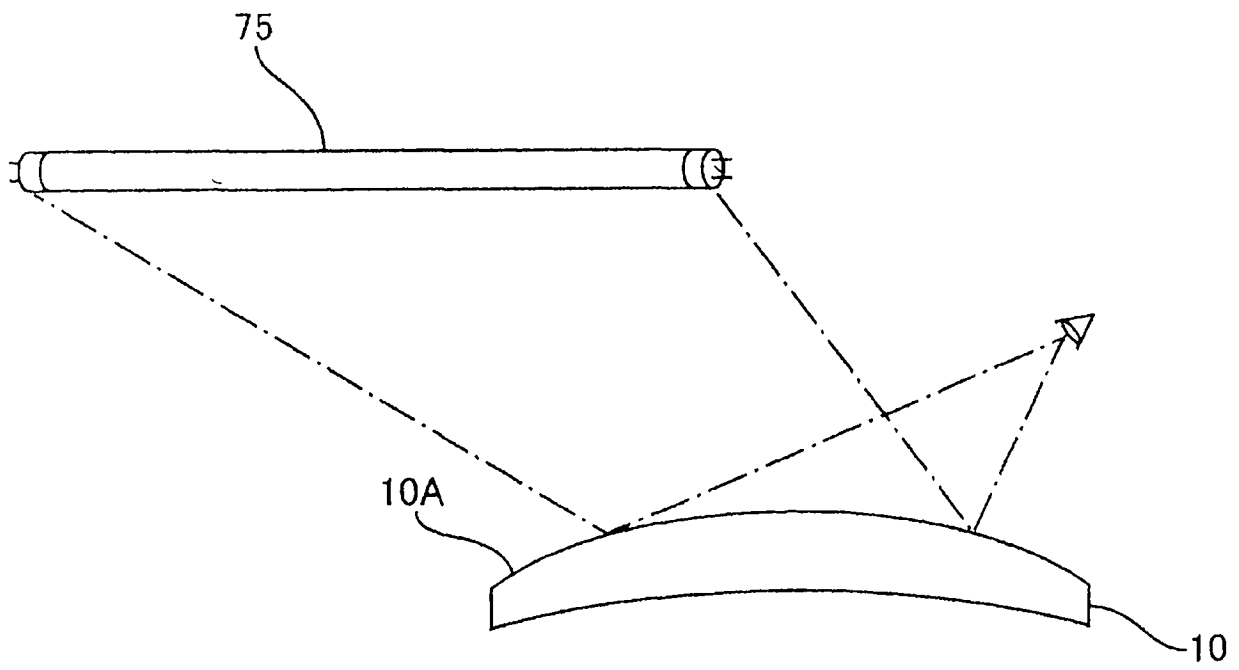
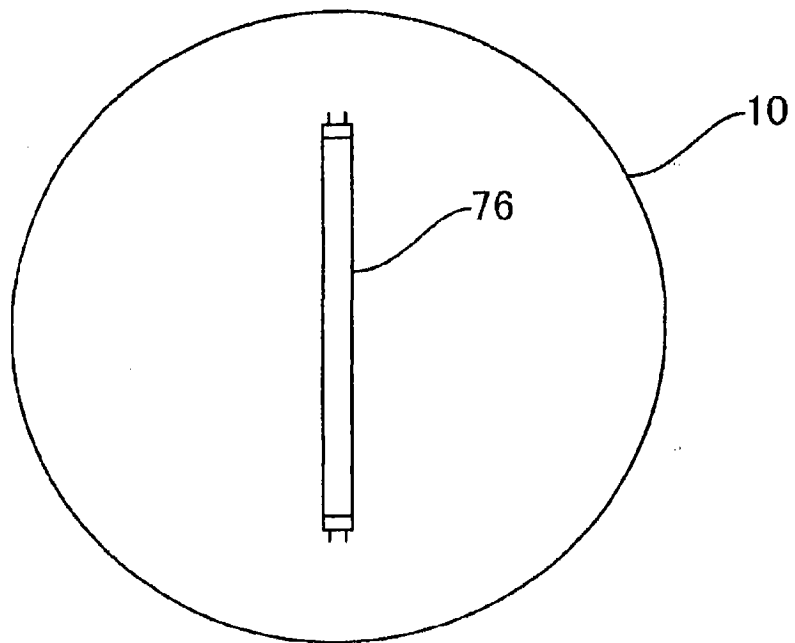


图 11

(A)



(B)

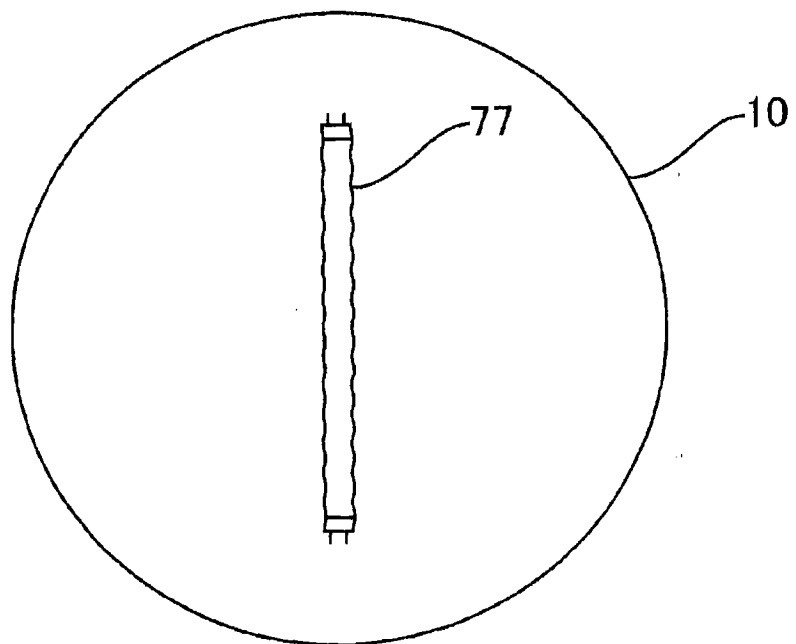


图 12

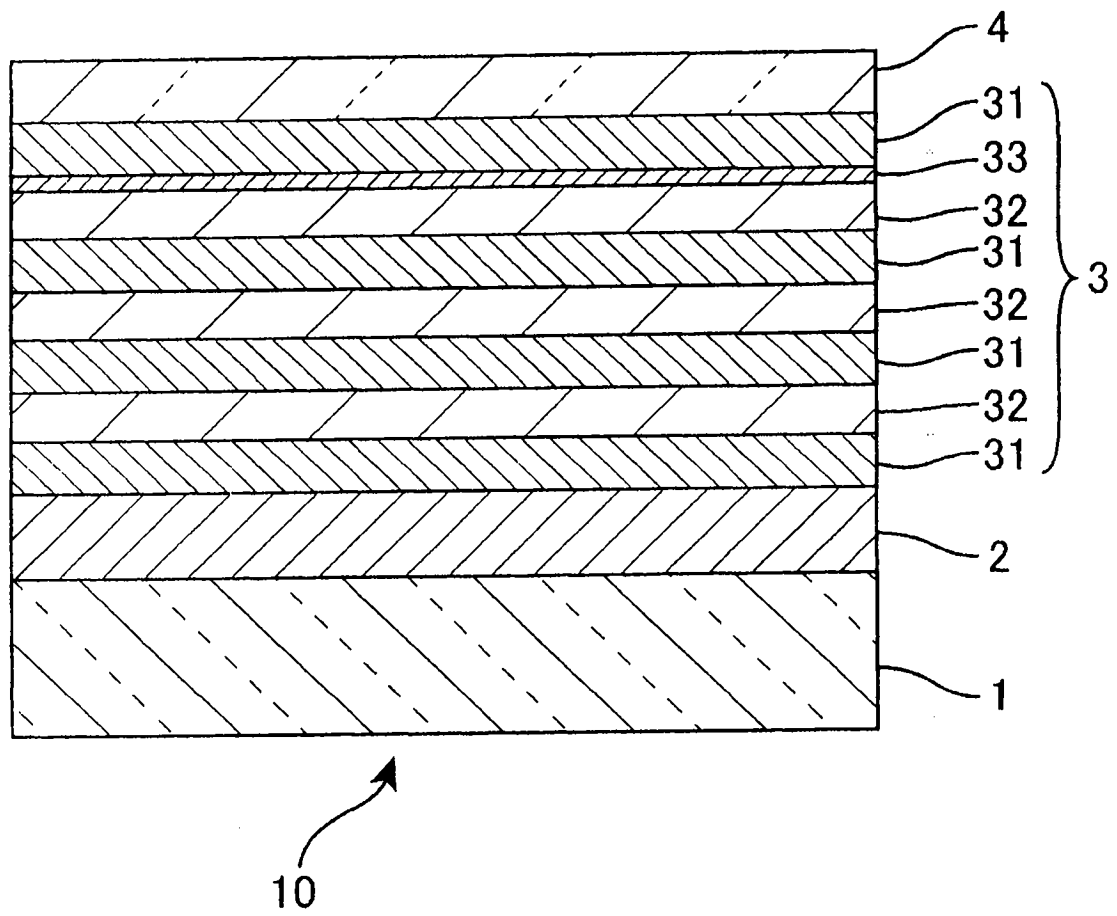


图 13

	反射防止层的 层结构类型	样品	反射防止层 (膜厚 (nm))							
			第1层	第2层	第3层	第4层	第5层	第6层	第7层	第8层
实施例 10~17	B1	S10~S17	SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂	SiO ₂	TiO ₂	导电层	SiO ₂
比较例 4、5	B2	R4, R5	44	10	57	36	25	36	硅化物 TiSi(1~5)	101
比较例6	B3-1	R6	44	10	57	36	25	36	无	101
比较例7	B3-2	R7	28.4	6.7	204.3	23.2	35.7	26.7	ITO(2.5)	99.5
比较例8	B3-3	R8	28.4	6.6	204.3	23.2	35.7	26.7	ITO(3.5)	99.5
比较例9	B3-4	R9	28.7	6.7	204.4	23.3	35.5	26.2	ITO(5)	98.8
比较例10	B3-5	R10	28.7	6.7	204.4	23.3	35.5	25	ITO(7)	97.8
比较例11	B3-6	R11	28.7	6.7	204.4	23.3	35.4	23	ITO(10)	98.2
			27.7	6.7	204.4	23.3	35.5	20	ITO(15)	98.7

图 14

样品	反射防止层的层结构类型	基材	HC	反射防止层(膜厚(nm))			防污层	硅化物层成膜条件	评价结果			
				第6层	第7层	第8层			方块电阻($\Omega/\square$)	灰尘附着试验	吸收损失(%)	抗药性
S10	B1	塑料镜片	有	36	硅化物 TiSi(1~5)	101	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar、电压: 1000eV/电流150mA	5×10^7	○	NA	○
S11	B1	白板玻璃	无	36	硅化物 TiSi(1~5)	101	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar、电压: 1000eV/电流150mA	5×10^7	○	3	○
S12	B1	塑料镜片	有	36	硅化物 TiSi(1~5)	101	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间5秒)、 离子种类: Ar、电压: 1000eV/电流150mA	5×10^8	○	NA	○
S13	B1	白板玻璃	无	36	硅化物 TiSi(1~5)	101	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间5秒)、 离子种类: Ar、电压: 1000eV/电流150mA	5×10^8	○	1.8	○
S14	B1	塑料镜片	有	36	硅化物 TiSi(1~5)	101	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar、电压: 500eV/电流150mA	5×10^9	○	NA	○
S15	B1	白板玻璃	无	36	硅化物 TiSi(1~5)	101	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间10秒)、 离子种类: Ar、电压: 500eV/电流150mA	5×10^9	○	1.3	○
S16	B1	塑料镜片	有	36	硅化物 TiSi(1~5)	101	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间5秒)、 离子种类: Ar与O ₂ 的混合(混合比1:1)、 电压: 250eV、电流150mA	1×10^9	○	NA	○
S17	B1	白板玻璃	无	36	硅化物 TiSi(1~5)	101	有	离子辅助蒸镀、Si(蒸镀时间5秒)、 离子种类: Ar与O ₂ 的混合(混合比1:1)、 电压: 250eV、电流150mA	1×10^{10}	○	0.5	○
R4	B2	塑料镜片	有	36	无	101	有	NA	5×10^{13}	×	NA	NA
R5	B2	白板玻璃	无	36	无	101	有	NA	5×10^{13}	×	0.1	NA
R6	B3-1	塑料镜片	有	26.7	ITO(2.5)	99.5	有	NA	2×10^{13}	×	—	×
R7	B3-2	塑料镜片	有	26.7	ITO(3.5)	99.5	有	NA	2×10^{12}	△	—	×
R8	B3-3	塑料镜片	有	26.2	ITO(5)	98.8	有	NA	2.5×10^{11}	○	—	×
R9	B3-4	塑料镜片	有	25	ITO(7)	97.8	有	NA	4×10^{11}	○	—	×
R10	B3-5	塑料镜片	有	23	ITO(10)	98.2	有	NA	3×10^{11}	○	—	×
R11	B3-6	塑料镜片	有	20	ITO(15)	98.7	有	NA	1.5×10^{11}	○	—	×

塑料镜片: Seiko Super Sovereign (精工爱普生株式会社制)、白板玻璃: B270、HC: 硬化涂层、NA: 不适用

图 15

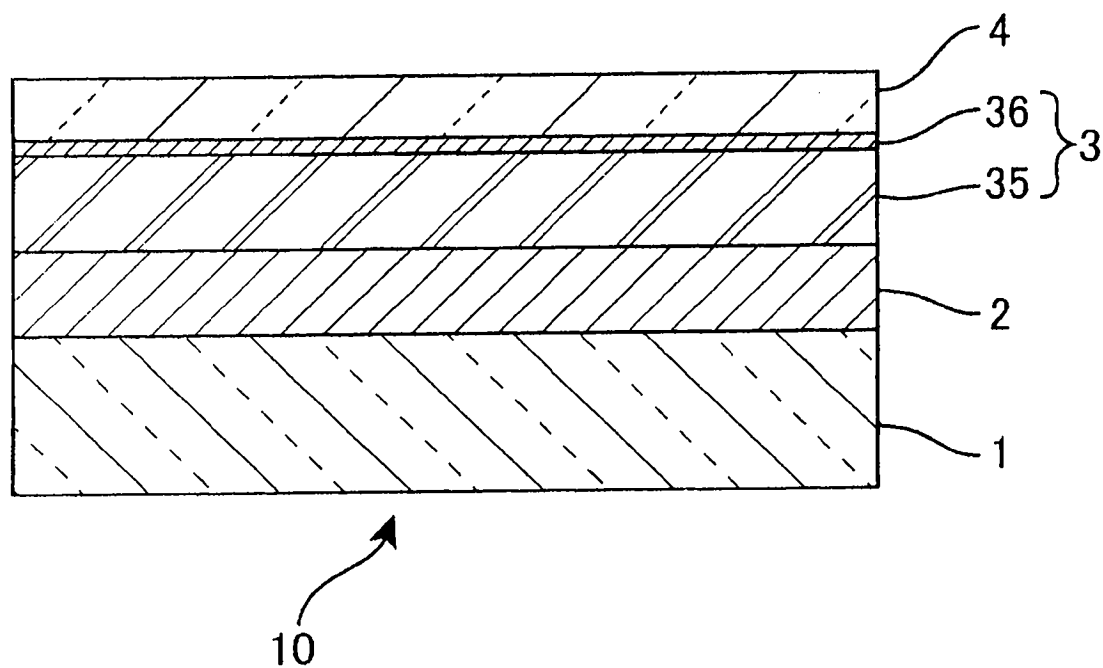


图 16

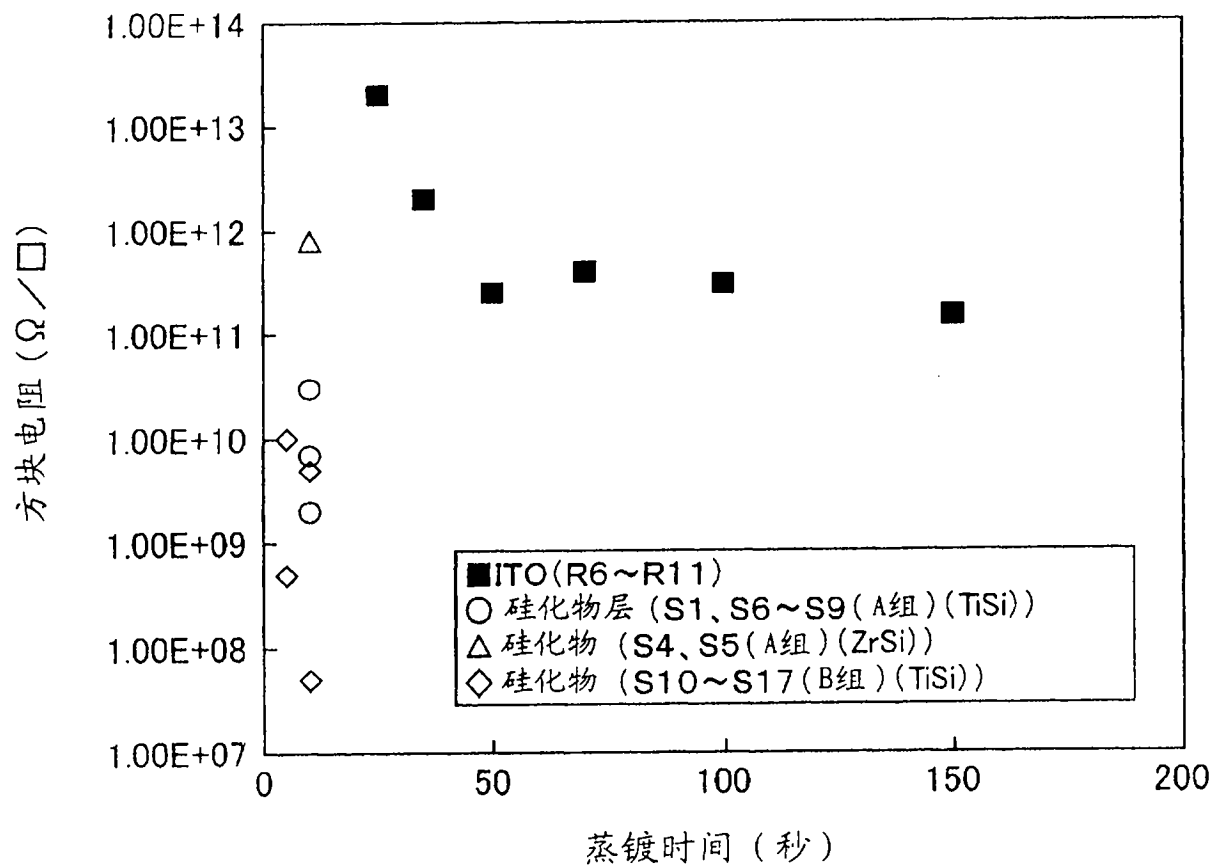


图 17

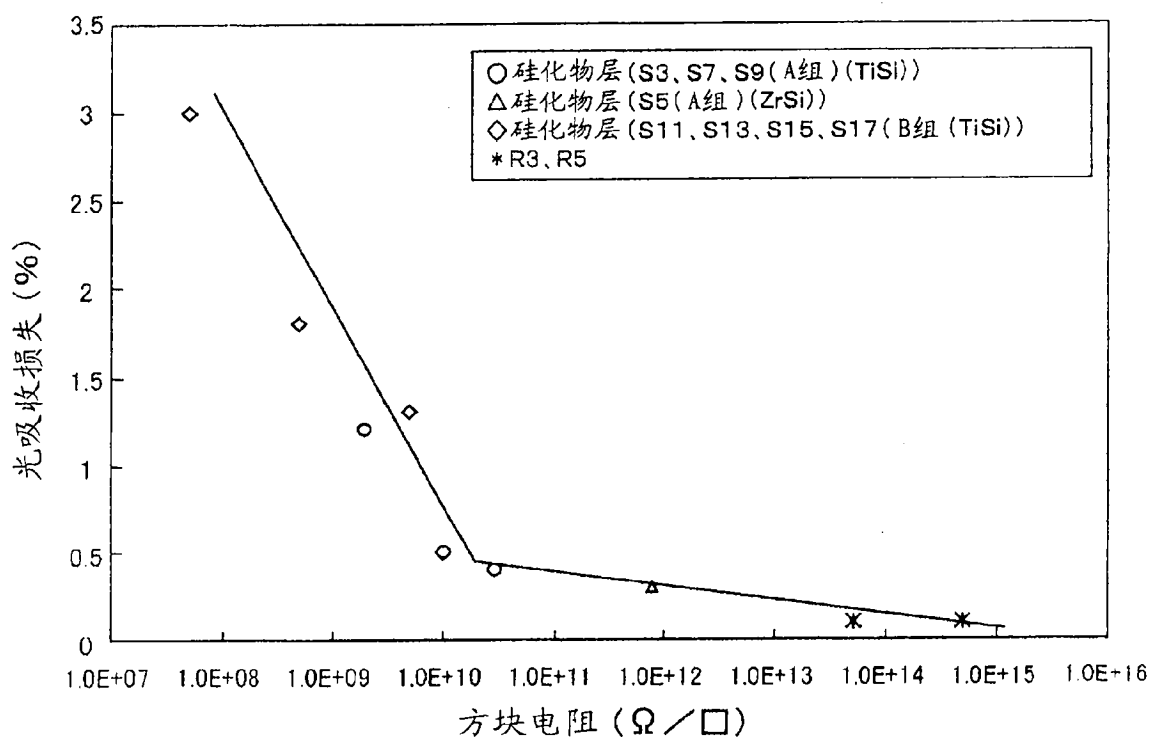


图 18

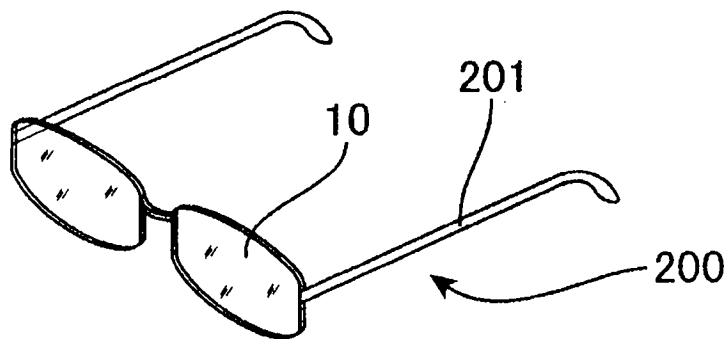


图 19

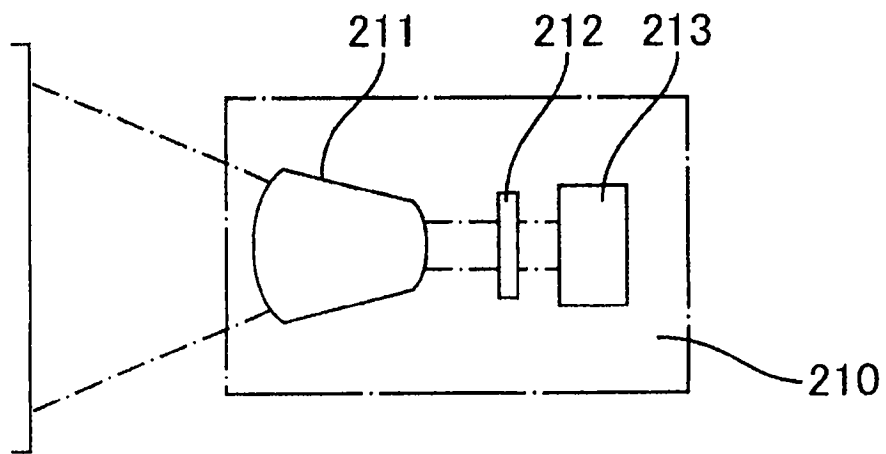


图 20

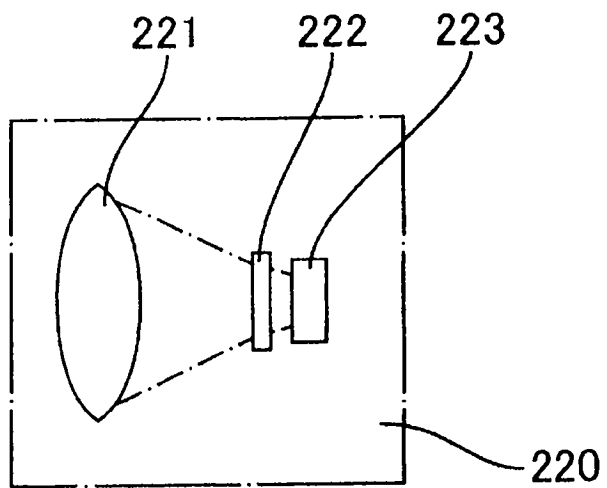


图 21

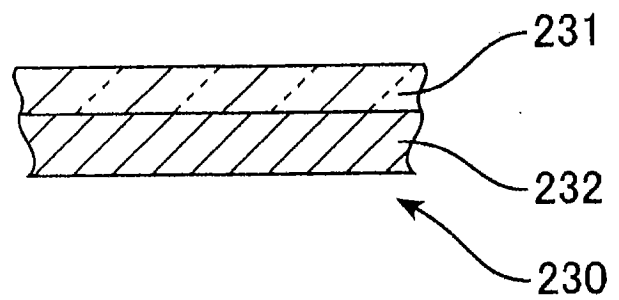


图 22