

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5489604号  
(P5489604)

(45) 発行日 平成26年5月14日(2014.5.14)

(24) 登録日 平成26年3月7日(2014.3.7)

(51) Int.Cl.

F I

G O 2 B 1/11 (2006.01)

G O 2 B 1/10

A

G O 2 B 1/04 (2006.01)

G O 2 B 1/04

G O 2 C 7/00 (2006.01)

G O 2 C 7/00

請求項の数 2 (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願2009-197787 (P2009-197787)  
 (22) 出願日 平成21年8月28日(2009.8.28)  
 (65) 公開番号 特開2010-186160 (P2010-186160A)  
 (43) 公開日 平成22年8月26日(2010.8.26)  
 審査請求日 平成24年7月24日(2012.7.24)  
 (31) 優先権主張番号 特願2009-5421 (P2009-5421)  
 (32) 優先日 平成21年1月14日(2009.1.14)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 313001099  
 ホーヤ レンズ マニファクチャリング  
 フィリピン インク  
 フィリピンズ カピテ ジェネラル テュ  
 リアス ハバレラ ゲートウェイ ビジネ  
 ス パーク スペシャル エクスポート  
 プロセッシング ゾーン  
 (74) 代理人 110000109  
 特許業務法人特許事務所サイクス  
 (72) 発明者 西本 圭司  
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
 ーエプソン株式会社内  
 (72) 発明者 野口 崇  
 長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ  
 ーエプソン株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学物品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

光学基材に直にまたは他の層を介して透光性の第1の層を形成することと、  
 前記第1の層の表面に、シリサイドを含む透光性薄膜を形成することと、  
 を有し、

前記第1の層は金属酸化物を含み、

前記シリサイドを含む透光性薄膜を形成することは、前記第1の層の表面にシリコンを  
 打ち込むことを含む、

光学物品の製造方法。

【請求項 2】

前記シリコンを打ち込むことは、金属シリコン原子をイオンアシスト蒸着により添加す  
 ることである請求項1に記載の光学物品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、眼鏡レンズなどのレンズ、その他の光学材料あるいは製品に用いられる光学  
 物品およびその製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

眼鏡レンズなどの光学物品は、種々の機能を果たすための基材（光学基材）の表面に、

その基材の機能をさらに強化したり、保護したりするために種々の機能を備えた層（膜）が形成されている。たとえば、レンズ基材の耐久性を確保するためのハードコート層、ゴーストおよびちらつきを防止するための反射防止層などが公知である。反射防止層の典型的なものは、ハードコート層が積層されたレンズ基材の表面に異なる屈折率を持つ酸化膜を交互に積層してなるいわゆる多層反射防止層である。

【0003】

引用文献1には、新規な、低耐熱性基材に好適な帯電防止性能を有する光学要素を提供することが記載されている。プラスチック製の光学基材上に複層構成の反射防止膜を備えた眼鏡レンズなどの光学要素において、反射防止膜が透明導電層を含み、該透明導電層をイオンアシスト真空蒸着により形成し、他の反射防止膜の構成層は、電子ビーム真空蒸着等により形成することが記載されている。導電層としては、インジウム、スズ、亜鉛等のいずれか、又は2種以上の複数を成分とする無機酸化物が挙げられており、特に、ITO（Indium Tin Oxide：酸化インジウムと酸化錫との混合物）が望ましいことが記載されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2004-341052号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

20

【0005】

基材の表面に形成される膜あるいは層に、帯電防止、電磁遮蔽などを目的として導電性を付与するために、酸化インジウムスズ（ITO）層を挿入することが公知である。しかしながら、ITO層は、透明性と帯電防止性に優れているものの、酸やアルカリなどの薬品により侵されやすい。このため、眼鏡レンズの表面に採用すると、人の汗は塩分を含んだ酸なので、ITO層を含む反射防止層の耐久性が問題になる可能性がある。

【0006】

一方、銀などの金属の層を薄く形成することで導電性を得ることが可能である。しかしながら、反射防止層、ハードコート層、防汚層などの光学物品の基材の表面に形成される層はシリコンを中心とする化合物あるいは酸化物が主成分であることが多く、それらとの相性が問題になる。例えば金は一般的に密着性が低く膜の剥れが発生する恐れがある。銀は酸化により導電性が低下することがある。

30

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明の一態様は、光学物品（光学素子）の製造方法であり、光学基材の上に、直にまたは他の層を介して透光性の第1の層を形成することと、第1の層の表面に、シリサイドを含む透光性薄膜を形成することとを有する。シリサイドは、遷移金属ケイ素化合物であり、低抵抗であるとともにシリコンを中心とする化合物および/または酸化物、たとえば、酸化シリコン、有機ケイ素化合物との相性がよく、さらに、フッ酸以外の酸に対してはほぼ安定している。したがって、シート抵抗が低く、耐久性の高い光学物品を製造できる。このため、帯電防止機能および/または電磁波遮蔽機能などを備えた光学物品をいっそう容易に製造および提供できる。ここで、低抵抗とは電気的な抵抗がより低いことを示す。

40

【0008】

さらに、シリサイドは低抵抗である。たとえば、チタンシリサイドの1つの $TiSi_2$ の抵抗率は $2 \times 10^{-5} \cdot cm$ であり、ITOの抵抗率が $10^{-3} \sim 10^{-4} \cdot cm$ なので、シリサイドの抵抗率はITOより小さい。したがって、シリサイド層を導電層として採用することにより薄膜であっても、基材の上に形成された層を十分に低抵抗にすることができる。このため、シリサイド膜の透光性を確保できるとともに、既存の反射防止層の層構造を変えずに、または、ほとんど変えずに、シリサイドの薄膜を挿入できる。

【0009】

50

シリサイド（遷移金属ケイ素化物）を含む透光性薄膜は、第１の層の表面にシリコンおよび金属を蒸着することにより形成できる。第１の層の表面に遷移金属ケイ素化物を蒸着してもよい。第１の層が金属酸化物を含む層の場合は、第１の層の表面にシリコンをイオンアシスト蒸着、スパッタなどにより打ち込んで第１の層の上にシリサイド層を形成してもよい。

【００１０】

第１の層の典型的なものは、光学基材の上にハードコート層、またはプライマー層およびハードコート層を介して積層された無機系または有機系の反射防止層に含まれる層である。この第１の層を形成することは、多層構造の反射防止層のいずれかの第１の層または複数の第１の層を形成することを含む。多層構造の反射防止層のシート抵抗を低減できる。第１の層は、無機系または有機系の反射防止層であってもよい。第１の層の上に、直にまたは他の層を介して防汚層を形成することをさらに有してもよい。

10

【００１１】

本発明の他の態様の１つは、光学基材と、光学基材の上に、直にまたは他の層を介して形成された透光性の第１の層と、第１の層の表面に形成された、シリサイドを含む透光性薄膜とを有する、光学物品である。第１の層の表面にシリサイドを含む透光性薄膜を形成することにより、その層およびその層を含み、光学基材の上に形成された膜あるいは層のシステムのシート抵抗を低減できる。したがって、基材の表面に形成された膜あるいは層に導電性を付与でき、帯電防止、電磁遮蔽などの機能を付与あるいはその機能を向上できる。さらに、シリサイドは、ITOと比較して、酸やアルカリなどの薬品に対して安定している。このため、耐久性の低下を抑制でき、帯電防止などが要望される身の回りの物品（素子、製品）、たとえば、眼鏡のレンズ、カメラのレンズ、情報端末の表示装置、DVDなどの多種多様な光学物品に適用できる。

20

【００１２】

第１の層の典型的なものは、無機系の反射防止層に含まれる層である。すなわち、光学物品が多層構造の反射防止層を有している場合は、第１の層は多層構造の反射防止層に含まれる１つの層であってよい。第１の層が反射防止層を構成する多層の複数の層であってもよい。第１の層は、有機系の反射防止層であってもよい。さらに、光学物品は、第１の層の上に、直にまたは他の層を介して形成された防汚層を有していてもよい。典型的な光学基材は、プラスチックレンズ基材であり、たとえば、眼鏡レンズである。

30

【００１３】

本発明のさらに異なる他の態様の１つは、眼鏡レンズと、眼鏡レンズが装着されたフレームとを有する眼鏡である。

【００１４】

本発明のさらに異なる他の態様の１つは、上記の光学物品であって、一方の面が外界に面した光学物品を有し、光学物品を通して画像を透視するためのシステムである。このシステムの典型的なものは、時計、表示装置および表示装置を有する端末などの情報処理装置であり、表示装置の表面の帯電性を抑制でき、また、電磁波遮蔽能力を向上できる。

【００１５】

本発明のさらに異なる他の態様の１つは、上記の光学物品と、光学物品を通して画像を投影させるための画像形成装置とを有するシステムである。このシステムの典型的なものはプロジェクターである。光学物品の典型的なものは、投射用のレンズ、ダイクロイックプリズム、カバーガラスなどである。本発明を、画像形成装置の１つであるLCD（液晶デバイス）などのライトバルブあるいはそれらに含まれる素子に適用してもよい。

40

【００１６】

本発明のさらに異なる他の態様の１つは、上記の光学物品と、光学物品を通して画像を取得するための撮像装置とを有するシステムである。このシステムの典型的なものはカメラである。光学物品の典型的なものは、結像用のレンズ、カバーガラスなどである。本発明を、撮像装置の１つであるCCDなどに適用してもよい。

【００１７】

50

本発明のさらに異なる他の態様の１つは、上記の光学物品と、光学物品を通してアクセスする媒体とを有するシステムである。このシステムの典型的なものは、記録媒体を内蔵し、表面の帯電性が低いことが要望されるＤＶＤなどの情報記録装置、美的表現を発揮する媒体を内蔵した装飾品などである。

【図面の簡単な説明】

【００１８】

【図１】Ａグループの層構造の反射防止層を含むレンズの構造を示す断面図。

【図２】反射防止層の製造に用いる蒸着装置を模式的に示す図。

【図３】図３（Ａ）は、 $ZrO_2$ 層上に $TiO_x$ が蒸着された様子を示す図、図３（Ｂ）は、 $Si$ （金属シリコン）をイオンアシスト蒸着により $TiO_x$ 層へ打ち込む（添加する）様子を示す図、図３（Ｃ）は、添加された $Si$ （金属シリコン）によりシリサイド層が形成された様子を示す図。

10

【図４】Ａグループに関連する反射防止層の層構造およびシート抵抗を示す表。

【図５】図５（Ａ）は、シート抵抗を測定する様子を示す断面図、図５（Ｂ）は平面図。

【図６】図６（Ａ）は、 $ZrO_2$ 層上に、 $Si$ （金属シリコン）をイオンアシスト蒸着により打ち込む（添加する）様子を示す図、図６（Ｂ）は、添加された $Si$ （金属シリコン）によりシリサイド層が形成された様子を示す図。

【図７】Ａグループに関連する反射防止層の層構造を示す表。

【図８】Ａグループに関連するサンプルの評価結果を示す表。

【図９】図９（Ａ）は、耐薬品性試験の擦傷工程に使用される試験装置の外観を示す図、図９（Ｂ）は試験装置の内部構造を示す図。

20

【図１０】耐薬品性試験の擦傷工程に使用される試験装置を回転することを示す図。

【図１１】耐湿性試験におけるむくみを判定する装置の概略を示す図。

【図１２】図１２（Ａ）は、レンズ表面にむくみのない状態を模式的に示す図、図１２（Ｂ）はレンズ表面にむくみのある状態を模式的に示す図。

【図１３】Ｂグループの層構造の反射防止層を含むレンズの構造を示す断面図。

【図１４】Ｂグループに関連する反射防止層の層構造を示す表。

【図１５】Ｂグループに関連するサンプルの評価結果を示す表。

【図１６】Ｃグループの層構造の反射防止層を含むレンズの構造を示す断面図。

【図１７】シート抵抗と、シート抵抗を低減するための蒸着時間との関係を示す図。

30

【図１８】シート抵抗の測定値と、光吸収損失との関係を示す図。

【図１９】眼鏡の概要を示す図。

【図２０】プロジェクターの概要を示す図。

【図２１】デジタルカメラの概要を示す図。

【図２２】記録媒体の概要を示す図。

【発明を実施するための形態】

【００１９】

本発明の幾つかの実施形態を説明する。以下では、光学物品として眼鏡用のレンズを例示して説明するが、本発明を適用可能な光学物品はこれに限定されるものではない。

【００２０】

40

図１に、典型的なレンズの構成を、基材を中心とした一方の面の側の断面図により示している。レンズ１０は、レンズ基材１と、レンズ基材１の表面に形成されたハードコート層２と、ハードコート層２の上に形成された透光性の反射防止層３と、反射防止層３の上に形成された防汚層４とを含む。

【００２１】

１． レンズの概要

１．１ レンズ基材

レンズ基材１は、特に限定されないが、（メタ）アクリル樹脂をはじめとしてスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、アリル樹脂、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート樹脂（ＣＲ－３９）等のアリルカーボネート樹脂、ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポ

50

リエーテル樹脂、イソシアネート化合物とジエチレングリコールなどのヒドロキシ化合物との反応で得られたウレタン樹脂、イソシアネート化合物とポリチオール化合物とを反応させたチオウレタン樹脂、分子内に1つ以上のジスルフィド結合を有する(チオ)エポキシ化合物を含有する重合性組成物を硬化して得られる透明樹脂等を例示することができる。レンズ基材1の屈折率は、たとえば、1.64~1.75程度である。この実施形態においては、屈折率は上記の範囲でも、上記の範囲から上下に離れていてもよい。

#### 【0022】

##### 1.2 ハードコート層(プライマー層)

ハードコート層2は、耐擦傷性を向上するものである。ハードコート層2に使用される材料として、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、アミノ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、スチレン系樹脂、シリコン系樹脂およびこれらの混合物もしくは共重合体等を挙げることができる。ハードコート層2の一例は、シリコン系樹脂であり、金属酸化物微粒子、シラン化合物からなるコーティング組成物を塗布し硬化させてハードコート層を形成できる。このコーティング組成物にはコロイダルシリカ、および多官能性エポキシ化合物等の成分が含まれていてもよい。

10

#### 【0023】

金属酸化物微粒子の具体例は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等の金属酸化物からなる微粒子または2種以上の金属の金属酸化物からなる複合微粒子である。これらの微粒子を、分散媒たとえば水、アルコール系もしくはその他の有機溶媒にコロイド状に分散させたものをコーティング組成物に混合できる。

20

#### 【0024】

レンズ基材1とハードコート層2との密着性を確保するために、レンズ基材1とハードコート層2との間にプライマー層を設けてもよい。プライマー層は、高屈折率レンズ基材の欠点である耐衝撃性を改善するためにも有効である。プライマー層を形成するための樹脂としては、アクリル系樹脂、メラミン系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、ポリビニルアセタール系樹脂、アミノ系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ビニルアルコール系樹脂、スチレン系樹脂、シリコン系樹脂およびこれらの混合物もしくは共重合体等が挙げられる。密着性を持たせるためのプライマー層としてはウレタン系樹脂およびポリエステル系樹脂がよい。

30

#### 【0025】

ハードコート層2およびプライマー層の製造方法の典型的なものは、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、フロー法によりコーティング組成物を塗布し、その後、40~200°Cの温度で数時間加熱乾燥する方法である。

#### 【0026】

##### 1.3 反射防止層

ハードコート層2の上に形成される反射防止層3の典型的なものは無機系の反射防止層と有機系の反射防止層である。無機系の反射防止層は多層膜で構成され、例えば、屈折率が1.3~1.6である低屈折率層と、屈折率が1.8~2.6である高屈折率層とを交互に積層して形成することができる。層数としては、5層あるいは7層程度が好ましい。反射防止層を構成する各層に使用される無機物の例としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{TiO}$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ti}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TaO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{NdO}_2$ 、 $\text{NbO}$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NbO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{HfO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ などが挙げられる。これらの無機物は単独で用いるかもしくは2種以上を混合して用いる。

40

#### 【0027】

反射防止層3を形成する方法としては、乾式法、例えば、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などが挙げられる。真空蒸着法においては、蒸着中にイオンビームを同時に照射するイオンビームアシスト法を用いてもよい。

50

## 【 0 0 2 8 】

有機系の反射防止層 3 の製造方法の 1 つは湿式法である。例えば、内部空洞を有するシリカ系微粒子（以下、「中空シリカ系微粒子」ともいう）と、有機ケイ素化合物とを含んだ反射防止層形成用のコーティング組成物を、ハードコート層、プライマー層と同様の方法でコーティングして形成することもできる。中空シリカ系微粒子を用いるのは、内部空洞内にシリカよりも屈折率が低い気体または溶媒が包含されることによって、空洞のないシリカ系微粒子に比べてより屈折率が低減し、結果的に、優れた反射防止効果を付与できるからである。中空シリカ系微粒子は、特開 2 0 0 1 - 2 3 3 6 1 1 号公報に記載されている方法などで製造することができるが、平均粒子径が 1 ~ 1 5 0 n m の範囲にあり、かつ屈折率が 1 . 1 6 ~ 1 . 3 9 の範囲にあるものを使用することが望ましい。この有機系の反射防止層の層厚は、5 0 ~ 1 5 0 n m の範囲が好ましい。この範囲より厚すぎたり薄すぎたりすると、十分な反射防止効果が得られないおそれがある。

10

## 【 0 0 2 9 】

## 1 . 4 防汚層

反射防止層 3 の上に撥水膜、または親水性の防曇膜（防汚層）4 を形成することが多い。防汚層 4 は、光学物品（レンズ）1 0 の表面の撥水撥油性能を向上させる目的で、反射防止層 3 の上に、フッ素を含有する有機ケイ素化合物からなる層を形成したものである。フッ素を含有する有機ケイ素化合物としては、例えば、特開 2 0 0 5 - 3 0 1 2 0 8 号公報や特開 2 0 0 6 - 1 2 6 7 8 2 号公報に記載されている含フッ素シラン化合物を好適に使用することができる。

20

## 【 0 0 3 0 】

含フッ素シラン化合物は、有機溶剤に溶解し、所定濃度に調整した撥水处理液（防汚層形成用のコーティング組成物）として用いることが好ましい。防汚層は、この撥水处理液（防汚層形成用のコーティング組成物）を反射防止層上に塗布することにより形成することができる。塗布方法としては、ディッピング法、スピンコート法などを用いることができる。なお、撥水处理液（防汚層形成用のコーティング組成物）を金属ペレットに充填した後、真空蒸着法などの乾式法を用いて、防汚層を形成することも可能である。

## 【 0 0 3 1 】

防汚層の層厚は、特に限定されないが、0 . 0 0 1 ~ 0 . 5  $\mu$  m が好ましい。より好ましくは 0 . 0 0 1 ~ 0 . 0 3  $\mu$  m である。防汚層の層厚が薄すぎると撥水撥油効果が乏しくなり、厚すぎると表面がべたつくので好ましくない。また、防汚層の厚さが 0 . 0 3  $\mu$  m より厚くなると反射防止効果が低下する可能性がある。

30

## 【 0 0 3 2 】

## 2 . サンプルの製造（A グループ）

## 2 . 1 実施例 1（サンプル S 1）

## 2 . 1 . 1 レンズ基材の選択およびハードコート層の成膜

ハードコート層 2 を形成するための塗布液（コーティング液）を次のように調製した。エポキシ樹脂 - シリカハイブリッド（商品名：コンボセラン E 1 0 2（荒川化学工業（株）製））2 0 重量部に、酸無水物系硬化剤（商品名：硬化剤液（C 2）（荒川化学工業（株）製））4 . 4 6 重量部を混合、攪拌して塗布液（コーティング液）を得た。このコーティング液を所定の厚さになるようにスピンコーターを用いて基材 1 の上に塗布してハードコート層 2 を成膜した。

40

## 【 0 0 3 3 】

基材 1 としては、屈折率 1 . 6 7 の眼鏡用のプラスチックレンズ基材（セイコーエプソン（株）製、商品名：セイコースーパーソブリン（S S V））を用いた。塗布後のレンズ基材を 1 2 5 ° C で 2 時間焼成した。

## 【 0 0 3 4 】

## 2 . 1 . 2 反射防止層の成膜

## 2 . 1 . 2 . 1 蒸着装置

次に、図 2 に示す蒸着装置 1 0 0 により無機系の反射防止層 3 を製造（成膜）した。例

50

示した蒸着装置 100 は電子ビーム蒸着装置であり、真空容器 110、排気装置 120 およびガス供給装置 130 を備えている。真空容器 110 は、ハードコート層 2 までが形成されたレンズサンプル 10 が載置されるサンプル支持台 115 と、サンプル支持台 115 にセットされたレンズサンプル 10 を加熱するための基材加熱用ヒーター 116 と、熱電子を発生するフィラメント 117 とを備えており、電子銃（不図示）により熱電子を加速して蒸発源（るつぼ）112 および 113 にセットされた蒸着材料に熱電子を照射し蒸発させ、レンズサンプル 10 に材料を蒸着する。

#### 【0035】

さらに、この蒸着装置 100 は、イオンアシスト蒸着を可能とするために、容器 110 の内部に導入したガスをイオン化して加速し、レンズサンプル 10 に照射するためのイオン銃 118 を備えている。また、真空容器 110 には、残留した水分を除去するためのコールドトラップや、層厚を管理するための装置等をさらに設けることができる。層厚を管理する装置としては、例えば、反射型の光学膜厚計や水晶振動子膜厚計などがある。

#### 【0036】

真空容器 110 の内部は、排気装置 120 に含まれるターボ分子ポンプまたはクライオポンプ 121 および圧力調整バルブ 122 により高真空、たとえば  $1 \times 10^{-4}$  Pa に保持できる。一方、真空容器 110 の内部は、ガス供給装置 130 により所定のガス雰囲気することも可能である。たとえば、ガス容器 131 には、アルゴン (Ar)、窒素 ( $N_2$ )、酸素 ( $O_2$ ) などが用意される。ガスの流量は流量制御装置 132 により制御でき、真空容器 110 の内圧は圧力計 135 により制御できる。

#### 【0037】

基材加熱用ヒーター 116 は、例えば赤外線ランプであり、レンズサンプル 10 を加熱することによりガス出しあるいは水分とばしを行い、レンズサンプル 10 の表面に形成される層の密着性を確保する。

#### 【0038】

したがって、この蒸着装置 100 における主な蒸着条件は、蒸着材料、電子銃の加速電圧および電流値、イオンアシストの有無である。イオンアシストを利用する場合の条件は、イオンの種類（真空容器 110 の雰囲気）と、イオン銃 118 の電圧値および電流値とにより与えられる。以下において、特に記載しないかぎり、電子銃の加速電圧は 5 ~ 10 kV の範囲、電流値は 50 ~ 500 mA の範囲の中で成膜レートなどをもとに選択される。また、イオンアシストを利用する場合は、イオン銃 118 が電圧値 200 V ~ 1 kV の範囲、電流値が 100 ~ 500 mA の範囲で成膜レートなどをもとに選択される。

#### 【0039】

##### 2.1.2.2 低屈折率層、高屈折率層およびシリサイド層の成膜

ハードコート層 2 が形成されたレンズサンプル 10 をアセトンにて洗浄し、真空容器 110 の内部にて約 70 °C の加熱処理を行い、レンズサンプル 10 に付着した水分を蒸発させる。次に、レンズサンプル 10 の表面にイオンクリーニングを実施した。具体的には、イオン銃 118 を用いて酸素イオンビームを数百 eV のエネルギーでレンズサンプル 10 の表面に照射し、レンズサンプル 10 の表面に付着した有機物の除去を行った。この方法により、レンズサンプル 10 の表面に形成する膜の付着力を強固なものとすることができる。なお、酸素イオンの代わりに不活性ガス、例えば Ar、キセノン (Xe)、 $N_2$  を用いて同様の処理を行ってもよいし、酸素ラジカルや酸素プラズマを照射してもよい。

#### 【0040】

真空容器 110 の内部を十分に真空排気した後、電子ビーム真空蒸着法により、低屈折率層 31 および高屈折率層 32 を交互に積層して反射防止層 3 を製造した。

#### 【0041】

実施例 1 のレンズサンプル S1（以降では、各々の実施例のサンプルはサンプル S1 と呼び、共通するサンプルについてはサンプル 10 と呼ぶ）には、二酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) 層を低屈折率層 31 として形成し、酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) 層を高屈折率層 32 として形成した。

## 【0042】

(低屈折率層)

図1に示すように、第1層および第3層が低屈折率層31であり、イオンアシストは行わず、真空蒸着によりSiO<sub>2</sub>層を成膜した。成膜レートは2.0nm/secとした。

## 【0043】

(高屈折率層)

第2層および第4層が高屈折率層32であり、タブレット状のZrO<sub>2</sub>焼結体材料を電子ビームで加熱蒸発させZrO<sub>2</sub>層として成膜した。成膜レートは0.8nm/secとした。

## 【0044】

(シリサイド層)

レンズサンプル10上に第1層31、第2層32、第3層31および第4層32を成膜した後、図3に示すように、蒸着装置100を用い、シリサイド層(導電層、シリサイド層:TiSi)33を第5層として成膜した。シリサイド層33は、TiO<sub>x</sub>焼結体材料を電子ビームで加熱蒸発し、TiO<sub>x</sub>を、イオンアシストを行わず真空蒸着により成膜した(図3(A))。そして、そのTiO<sub>x</sub>の層に上からSi(金属シリコン)を、アルゴンイオンを用いたイオンアシスト蒸着により打ち込んだ(図3(B))。Si(金属シリコン)原子は、アルゴンイオンを用いたイオンアシスト蒸着により、あらかじめ、蒸着されたTiO<sub>x</sub>層中でミキシングされて化学反応し、シリサイド層(TiSi)33が形成される(図3(C))。なお、この実施例1において、シリサイド層(TiSi)の厚さは3nmになるよう設定された。なお上記ではTiO<sub>x</sub>を用いた例で説明したが、TiO<sub>x</sub>の代わりにTiO<sub>2</sub>を用いてもよい。

## 【0045】

Si(金属シリコン)を成膜する時のイオンアシスト蒸着の条件は、イオン種がアルゴン、イオンアシスト電圧は1000eV、電流は200mAであり、蒸着時間は10秒である。

## 【0046】

(低屈折率層)

シリサイド層33の上に、第1および第3層と同様の条件で、SiO<sub>2</sub>層を成膜した。成膜レートは2.0nm/secとし、電子銃の加速電圧は7kV、電流は100mAとした。

## 【0047】

これらの工程において、第1～第6層の膜厚は、それぞれ、150nm、30nm、21nm、55nm、3nm、85nmに管理した。これら6層からなる層構造、すなわち、第1層、第3層および第6層がSiO<sub>2</sub>層の低屈折率層31、第2層および第4層がZrO<sub>2</sub>層の高屈折率層32、そして、第5層がシリサイド層33の層構造をタイプA1の層構造と呼ぶことにする。

## 【0048】

2.1.3 防汚層の成膜

反射防止層3を形成した後、酸素プラズマ処理を施し、真空容器110内で、分子量の大きなフッ素含有有機ケイ素化合物を含む「KY-130」(商品名、信越化学工業(株)製)を含有させたペレット材料を蒸着源として、約500°Cで加熱し、KY-130を蒸発させて、防汚層4を成膜した。蒸着時間は、3分間程度とした。酸素プラズマ処理を施すことにより最終のSiO<sub>2</sub>層の表面にシラノール基を生成できるので、反射防止層3と防汚層4との化学的密着性(化学結合)を向上できる。蒸着終了後、真空蒸着装置100からレンズサンプル10を取り出し、反転して再び投入し、上記の2.1.2～2.1.3の工程を同じ手順で繰り返し、反射防止層の成膜、シリサイド層および防汚層の成膜を行った。その後、レンズサンプル10を真空蒸着装置100から取り出した。これにより、レンズ基材1の両面にハードコート層2、シリサイド層を層内に含むタイプA1の反射防止層3、および防汚層4を備えた実施例1のレンズサンプルS1が得られた。



## 【0049】

## 2.2 参考例2(サンプルS2)

サンプルS2として、上記と同じレンズ基材1を用い、同じ条件でハードコート層2を形成し、その表面にタイプA1の反射防止層3が形成されたサンプルS2を製造した。低屈折率層31および高屈折率層32の成膜方法は、実施例1と同じ条件(2.1.2.2)である。ただし、シリサイド層(第5層)33には、蒸着源としてTiSi化合物を採用し、イオンアシストを用いない真空蒸着によりシリサイド層33を成膜した。ここで、サンプルS2のシリサイド層33の膜厚は1nmに設定された。そして、反射防止層3を形成した後、実施例1と同様に防汚層4を成膜した(2.1.3参照)。

## 【0050】

## 2.3 比較例1(サンプルR1)

サンプルR1として、実施例1と同じレンズ基材1を用い、同じ条件でハードコート層2が成膜され、さらに、その表面に反射防止層3が形成されたサンプルR1を製造した。低屈折率層31および高屈折率層32は、上記の2.1.2と同じ条件で成膜した。

## 【0051】

さらに、第5層(導電層)として、Si(金属シリコン)のみを、イオンアシストを用いずに3nmだけ蒸着した。すなわち、第4層( $ZrO_2$ 層)を成膜後、Si(金属シリコン)を真空蒸着により成膜し、アモルファスシリコンの層を形成した。したがって、反射防止層3は、アモルファスシリコン層を含む6層構造になる。この6層構造で、アモルファスシリコン層を含むタイプの層構造をタイプA3と呼ぶことにする。

## 【0052】

反射防止層3を形成した後、実施例1と同様に防汚層4を成膜した(2.1.3参照)。したがって、比較例1により製造されたレンズサンプルR1は、プラスチックレンズ基材1と、ハードコート層2と、第5層(導電層)33にアモルファスシリコン層を含むタイプA3の反射防止層3と、防汚層4とを含む。

## 【0053】

## 2.4 比較例2(サンプルR2)

サンプルR2として、実施例1と同じレンズ基材1を用い、同じ条件でハードコート層2が成膜され、さらに、その表面に反射防止層3が形成されたサンプルR2を製造した。低屈折率層31および高屈折率層32は、上記の2.1.2と同じ条件で成膜した。

## 【0054】

さらに、第5層(導電層)として、酸化インジウムスズ(ITO)をイオンアシスト真空蒸着により成膜した。すなわち、第4層( $ZrO_2$ 層)32を成膜後、ITOをイオンアシスト真空蒸着により3nm成膜し、第5層(導電層)33としてITO層を形成した。ITO層の成膜の際は、電子銃の加速電圧を7kV、電流値を50mAとし、ITO膜の酸化を促進させるために真空容器内に毎分15ミリリットルの酸素ガスを導入し、酸素雰囲気とした。また、イオン銃へは毎分35ミリリットルの酸素ガスを導入し、電圧値を500V、電流値を250mAとして酸素イオンビームを照射した。そして、その上に第6層として、 $SiO_2$ 層を形成した。したがって、ITO層を含む反射防止層3は6層構造になる。

## 【0055】

この6層構造で、ITO層を含むタイプの層構造をタイプA4と呼ぶことにする。また、反射防止層3を形成した後、実施例1と同様に防汚層4を成膜した(2.1.3参照)。したがって、比較例2により製造されたレンズサンプルR2は、プラスチックレンズ基材1と、ハードコート層2と、ITO層を含むタイプA4の反射防止層3と、防汚層4とを含む。

## 【0056】

これら実施例1、参考例2、比較例1および2の層構造を図4に纏めて示している。なお、二酸化ケイ素( $SiO_2$ )からなる低屈折率層の波長550nmにおける屈折率nは1.462である。また、酸化ジルコニウム( $ZrO_2$ )からなる高屈折率層の波長55

10

20

30

40

50

0 nmにおける屈折率  $n$  は 2.05 である。ITO 層の波長 550 nm における屈折率  $n$  は 2.1 である。またアモルファスシリコンは純粋な Si だけで構成されていなくてもよく、多少は酸化されていてもよい。

#### 【0057】

##### 2.5 サンプルの評価

上記により製造されたサンプル S1、S2、R1 および R2 のシート抵抗を測定した。測定結果を図 4 に纏めて示している。

#### 【0058】

##### 2.5.1 シート抵抗

図 5 (A) および (B) に、各サンプルのシート抵抗を測定する様子を示している。この例では、測定対象、たとえば、レンズサンプル 10 の表面 10A にリングプローブ 61 を接触し、レンズサンプル 10 の表面 10A のシート抵抗を測定した。測定装置 60 は、三菱化学 (株) 製高抵抗抵抗率計ハイレスタ UP MCP-HT450 型を使用した。使用したリングプローブ 61 は、URS タイプであり、2 つの電極を有し、外側のリング電極 61A は外径 18 mm、内径 10 mm であり、内側の円形電極 61B は直径 7 mm である。それらの電極間に 10 ~ 1 kV の電圧を印加し、各サンプルのシート抵抗を計測した。

#### 【0059】

##### 2.6 考察

図 4 に測定結果を示している。反射防止層 3 にシリサイド層を含めたレンズサンプル S1 および S2 のシート抵抗は  $7 \times 10^9$  [  $\Omega$  / ] および  $1 \times 10^{10}$  [  $\Omega$  / ] であった。反射防止層 3 に Si (金属シリコン) 層を含めたレンズサンプル R1 および反射防止層 3 に ITO 層を含めたレンズサンプル R2 のシート抵抗は  $9 \times 10^{12}$  [  $\Omega$  / ] および  $2 \times 10^{12}$  [  $\Omega$  / ] であった。レンズサンプル S1 および S2 のシート抵抗は、レンズサンプル R1 および R2 のシート抵抗と比較して、2 桁 ~ 3 桁 (102 ~ 103) 程度小さくなる。すなわち、シート抵抗が  $1 / 10^2 \sim 1 / 10^3$  になる。したがって、シリサイド層 33 を含むことにより反射防止層 3 のシート抵抗を大幅に低減でき、3 nm 程度以下、さらには、1 nm 程度の厚みのシリサイド層 33 が反射防止層 3 を含めた光学基材の表面の導電性を向上することに有効であることが分かった。

#### 【0060】

光学物品のシート抵抗を低減することにより幾つかの効果が得られる。典型的な効果は、帯電防止、および電磁遮蔽である。眼鏡用のレンズにおいて帯電防止性の有無の目安は、シート抵抗が  $1 \times 10^{12}$  [  $\Omega$  / ] 以下であると考えられている。使用上の安全性などを考慮すると、上記の測定方法で測定されたシート抵抗が  $1 \times 10^{11}$  [  $\Omega$  / ] 以下であることがいっそう好ましい。サンプル S1 および S2 は、上記の測定方法で測定されたシート抵抗が  $1 \times 10^{11}$  [  $\Omega$  / ] 以下、さらに、 $1 \times 10^{10}$  [  $\Omega$  / ] 以下であり、非常に優れた帯電防止性を備えていることが分かる。

#### 【0061】

図 3 (B) に示すように、 $TiO_x$  層の表面に Si (金属シリコン) を適当なエネルギーのイオンアシスト蒸着することにより、図 3 (A) に示すように、 $TiO_x$  層の表面だけではなく、 $TiO_x$  層の表面から若干、たとえば、1 nm 前後程度あるいはそれ以上の部分に Si (金属シリコン) 原子が注入 (添加) され  $TiO_x$  とミキシングされる。すなわち、 $TiO_x$  層に Si (金属シリコン) 原子が叩き込まれ (打ち込まれ)、下地の材料である  $TiO_x$  と化学反応を起こし、表面の近傍が改質される。その結果、 $TiO_x$  層の Ti 原子と Si (金属シリコン) 原子とが反応し金属間化合物である  $TiSi$ 、 $TiSi_2$  などのチタンシリサイドが形成されると考えられる。チタンシリサイド (たとえば、 $TiSi_2$ ) の抵抗率は  $15 \sim 20 \mu \Omega \cdot cm$  (シート抵抗 (20 nm) は  $12 \sim 18 \Omega$  / ) と低く、HF 以外には溶けにくいという耐薬品性も高い。さらに、酸化膜 ( $SiO_2$ ) との反応性があり、 $ZrO_2$  層に積層される他の酸化膜との密着性も確保できる。

#### 【0062】

したがって、 $ZrO_2$ 層の表面全体に、あるいは部分的にチタンシリサイドが存在すればよく、また、チタンシリサイドの酸化物という状態でシリサイドが存在してもよい。シリサイド層33が存在することにより反射防止層3のシート抵抗を低減でき、導電性を向上できると考えられる。このため、シリサイド層33は、6層構造の5層目に限定されることはなく、いずれかの層でよく、さらに、複数の層上にシリサイド層を形成してもよい。

#### 【0063】

チタンシリサイドに限らず、遷移金属ケイ素化合物は一般に低抵抗であり、シリコンあるいは含有シリコン化合物が多く用いられる反射防止層との親和性もよい。したがって、 $ZrO_2$ 層および $TiO_2$ 層に限らずに、他の金属酸化物の層にSi（金属シリコン）原子をイオンアシスト蒸着あるいは他の方法、たとえば、通常の真空蒸着、イオンプレーティング、スパッタリング等を用いて導入・混合し、シリサイド層を形成することは有効である。また、Si層または $SiO_2$ 層を形成し、さらには低屈折率の $SiO_2$ 層の表面にTi原子などの遷移金属原子をイオンアシスト蒸着などの方法により導入・混合してシリサイド層33を形成してもよい。さらに、上記に示した参考例2と同様に、 $TiSi_2$ などのシリサイド自身を蒸着などの方法により層の表面に導入・混合してシリサイド層を形成することも可能である。

#### 【0064】

シリサイドの他の例としては、 $ZrSi$ 、 $CoSi$ 、 $WSi$ 、 $MoSi$ 、 $NiSi$ 、 $TaSi$ 、 $NdSi$ 、 $Ti_3Si$ 、 $Ti_5Si_3$ 、 $Ti_5Si_4$ 、 $TiSi$ 、 $TiSi_2$ 、 $Zr_3Si$ 、 $Zr_2Si$ 、 $Zr_5Si_3$ 、 $Zr_3Si_2$ 、 $Zr_5Si_4$ 、 $Zr_6Si_5$ 、 $ZrSi_2$ 、 $Hf_2Si$ 、 $Hf_5Si_3$ 、 $Hf_3Si_2$ 、 $Hf_4Si_3$ 、 $Hf_5Si_4$ 、 $HfSi$ 、 $HfSi_2$ 、 $V_3Si$ 、 $V_5Si_3$ 、 $V_5Si_4$ 、 $VSi_2$ 、 $Nb_4Si$ 、 $Nb_3Si$ 、 $Nb_5Si_3$ 、 $NbSi_2$ 、 $Ta_{4.5}Si$ 、 $Ta_4Si$ 、 $Ta_3Si$ 、 $Ta_2Si$ 、 $Ta_5Si_3$ 、 $TaSi_2$ 、 $Cr_3Si$ 、 $Cr_2Si$ 、 $Cr_5Si_3$ 、 $Cr_3Si_2$ 、 $CrSi$ 、 $CrSi_2$ 、 $Mo_3Si$ 、 $Mo_5Si_3$ 、 $Mo_3Si_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $W_3Si$ 、 $W_5Si_3$ 、 $W_3Si_2$ 、 $WSi_2$ 、 $Mn_6Si$ 、 $Mn_3Si$ 、 $Mn_5Si_2$ 、 $Mn_5Si_3$ 、 $MnSi$ 、 $Mn_{11}Si_{19}$ 、 $Mn_4Si_7$ 、 $MnSi_2$ 、 $Tc_4Si$ 、 $Tc_3Si$ 、 $Tc_5Si_3$ 、 $TcSi$ 、 $TcSi_2$ 、 $Re_3Si$ 、 $Re_5Si_3$ 、 $ReSi$ 、 $ReSi_2$ 、 $Fe_3Si$ 、 $Fe_5Si_3$ 、 $FeSi$ 、 $FeSi_2$ 、 $Ru_2Si$ 、 $RuSi$ 、 $Ru_2Si_3$ 、 $OsSi$ 、 $Os_2Si_3$ 、 $OsSi_2$ 、 $OsSi_{1.8}$ 、 $OsSi_3$ 、 $Co_3Si$ 、 $Co_2Si$ 、 $CoSi_2$ 、 $Rh_2Si$ 、 $Rh_5Si_3$ 、 $Rh_3Si_2$ 、 $RhSi$ 、 $Rh_4Si_5$ 、 $Rh_3Si_4$ 、 $RhSi_2$ 、 $Ir_3Si$ 、 $Ir_2Si$ 、 $Ir_3Si_2$ 、 $IrSi$ 、 $Ir_2Si_3$ 、 $IrSi_{1.75}$ 、 $IrSi_2$ 、 $IrSi_3$ 、 $Ni_3Si$ 、 $Ni_5Si_2$ 、 $Ni_2Si$ 、 $Ni_3Si_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $Pd_5Si$ 、 $Pd_9Si_2$ 、 $Pd_4Si$ 、 $Pd_3Si$ 、 $Pd_9Si_4$ 、 $Pd_2Si$ 、 $PdSi$ 、 $Pt_4Si$ 、 $Pt_3Si$ 、 $Pt_5Si_2$ 、 $Pt_{12}Si_5$ 、 $Pt_7Si_3$ 、 $Pt_2Si$ 、 $Pt_6Si_5$ 、 $PtSi$ を挙げることができる。

#### 【0065】

これらの中で、チタンシリサイドに加え、反射防止層の高屈折率層として使用されることが多い、ジルコニウム（Zr）系のシリサイド、タンタル（Ta）系のシリサイド、ネオジム（Nd）系のシリサイド、ニオブ（Nb）系のシリサイドなどは有用である。また、チタンシリサイドと同様に非常に抵抗率の低いシリサイド、たとえば、コバルト系、ニッケル系のシリサイドも有用である。

#### 【0066】

シリサイド層を導入することにより表面抵抗率を低減できることが上記の実験でわかった。以下では、さらに、幾つかのサンプルを製造し、耐久性などの確認を行った。

#### 【0067】

### 3. 他のサンプル（Aグループ）

#### 3.1 参考例3（サンプルS3）

参考例3として、光学基材1としてカバーガラスを用い、その表面に反射防止層3が形成されたサンプルS3を製造した。このカバーガラスのサンプル（ガラスサンプル）S3

は、光学基材 1 として透明な白板ガラス (B 2 7 0) を採用し、この光学基材 1 の上に、ハードコート層を成膜せず、直に反射防止層 3 を成膜した。反射防止層は、6 層構造のタイプ A 1 である。すなわち、第 1 層、第 3 層および第 6 層が  $\text{SiO}_2$  層の低屈折率層 3 1、第 2 層および第 4 層が  $\text{ZrO}_2$  層の高屈折率層 3 2、そして、第 5 層がシリサイド層 3 3 である。 $\text{SiO}_2$  層の低屈折率層 3 1 および  $\text{ZrO}_2$  層の高屈折率層 3 2 は、実施例 1 と同じ条件 (2.1.2.2) で成膜した。一方、シリサイド層 3 3 は、参考例 2 と同じ条件 (2.2) で成膜した。したがって、このガラスサンプル S 3 は、タイプ A 1 の反射防止層 3 を備えている。また、反射防止層 3 の上に防汚層 4 を形成した。

【0068】

### 3.2 実施例 4 ~ 9 (サンプル S 4 ~ S 9)

10

レンズ基材を用いたレンズサンプルと、カバーガラスを用いたガラスサンプルとについて、実施例 1 (2.1.2.2) のシリサイド層の成膜条件を変えた幾つかのサンプル S 4 ~ S 9 を製造した。これらのサンプルは、第 5 層としてシリサイド層 3 3 を備えており、シリサイド層 3 3 の成膜条件を除き、レンズサンプルは実施例 1 と同様に、ガラスサンプルは 参考例 3 と同様に製造した。

【0069】

#### 3.2.1 実施例 4 および 5 (レンズサンプル S 4 およびガラスサンプル S 5)

シリサイド層 3 3 を成膜するために、第 4 層 ( $\text{ZrO}_2$  層) を成膜後、Si (金属シリコン) を、アルゴンイオンを用いてイオンアシスト蒸着して第 4 層 ( $\text{ZrO}_2$  層) の表層をシリサイド化し、シリサイド層 (この例では、 $\text{ZrSi}$ ) 3 3 を形成した。イオンアシスト蒸着の条件は、イオン種がアルゴン、イオンアシスト電圧は 1000 eV、電流は 150 mA であり、イオンアシスト蒸着の時間は 10 秒である。

20

【0070】

図 6 (A) に示すように、第 4 層 ( $\text{ZrO}_2$ ) 3 2 上に、アルゴンイオンを用いたイオンアシスト蒸着により、Si (金属シリコン) を蒸着することにより、図 6 (B) に示すように Si (金属シリコン) 原子は、ミキシング効果により、 $\text{ZrO}_2$  層のある領域において Zr と化学反応しシリサイド ( $\text{ZrSi}$ ) 層 3 3 が形成される。下地層の Zr と Si (金属シリコン) とが化学反応したジルコニアシリサイドとしては  $\text{ZrSi}$ 、 $\text{Zr}_3\text{Si}$ 、 $\text{Zr}_2\text{Si}$ 、 $\text{Zr}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Zr}_3\text{Si}_2$ 、 $\text{Zr}_5\text{Si}_4$ 、 $\text{Zr}_6\text{Si}_5$ 、 $\text{ZrSi}_2$  のいずれか、または複数が形成されていると考えられる。

30

【0071】

#### 3.2.2 実施例 6 および 7 (レンズサンプル S 6 およびガラスサンプル S 7)

シリサイド層 3 3 を成膜するために、通常の高真空蒸着工程により、第 4 層 ( $\text{ZrO}_2$  層) の表面に厚さ 1 nm 程度に達する  $\text{TiO}_x$  層を作成して下地処理した。その後、Si (金属シリコン) をイオンアシスト蒸着して添加してシリサイド化した。イオンアシスト蒸着の条件は、イオン種がアルゴン、イオンアシスト電圧は 500 eV、電流は 150 mA、蒸着時間 (イオンアシスト蒸着の時間) を 10 秒とした。

【0072】

#### 3.2.3 実施例 8 および 9 (レンズサンプル S 8 およびガラスサンプル S 9)

シリサイド層 3 3 を成膜するために、通常の高真空蒸着工程により、第 4 層 ( $\text{ZrO}_2$  層) の表面に厚さ 1 nm 程度に達する  $\text{TiO}_x$  層を作成して下地処理した。その後、Si (金属シリコン) をイオンアシスト蒸着して添加してシリサイド化した。イオンアシスト蒸着の条件をイオン種がアルゴンと酸素の 1 対 1、イオンアシスト電圧は 250 eV、電流は 150 mA、蒸着時間を 10 秒とした。

40

【0073】

### 3.3 比較例 3 (サンプル R 3)

上述した比較例 1 および 2 (レンズサンプル R 1 および R 2) に加え、上記の実施例により得られたガラスサンプルと比較するために、シリサイド層を有しないガラスサンプル R 3 を製造した。それ以外は、参考例 3 と同様にガラスサンプル R 3 を製造した。すなわち、比較例 3 により製造されたガラスサンプル R 3 は、ガラス基材 1 と、シリサイド層を

50

含まない5層(SiO<sub>2</sub>層、ZrO<sub>2</sub>層、SiO<sub>2</sub>層、ZrO<sub>2</sub>層およびSiO<sub>2</sub>層、以降ではタイプA2)の反射防止層3とを含む。また、反射防止層3の上に防汚層4を形成している。

#### 【0074】

これらの層構造を、サンプルS1、サンプルS2、サンプルR1およびサンプルR2とともに図7に纏めて示している。

#### 【0075】

##### 3.4 サンプルの評価

上記により製造されたサンプルS1～S9およびR1～R3について、シート抵抗、ごみの付着試験、吸収損失、耐薬品性(剥がれの発生の有無)、耐湿性(むくみの発生の有無)について評価した。それらの評価結果を図8に纏めて示している。

#### 【0076】

##### 3.4.1 シート抵抗

上記の2.5.1に示した測定方法により、各サンプルのシート抵抗を測定した。シート抵抗については、サンプルR3の測定結果が示すように、従来のガラスサンプルではシート抵抗は $5 \times 10^{14} [\Omega / \square]$ である。これに対し、反射防止層3の1つの層としてシリサイド層を形成したサンプルS1～S9においては、シート抵抗が $2 \times 10^9 [\Omega / \square] \sim 8 \times 10^{11} [\Omega / \square]$ となり、シート抵抗が従来のサンプルに比較し、3桁～5桁( $10^3 \sim 10^5$ )程度小さくなる。すなわち、シート抵抗が $1 / 10^3 \sim 1 / 10^5$ になり、導電率が向上している。したがって、シリサイド層を形成することにより大幅にシート抵抗が低下し、導電率が向上することが確認された。また、これらのサンプルS1～S9は上述した測定方法で測定されたシート抵抗が $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 以下であり、良好な帯電防止性を備えている。

#### 【0077】

一方、反射防止層3にアモルファスシリコン層あるいはITO層を含めたレンズサンプルR1およびR2では、図8に示すようにシート抵抗は、それぞれ $9 \times 10^{12}$ 、 $2 \times 10^{12}$ であり、良好な帯電防止性能が得られるというほど低下していない。

#### 【0078】

##### 3.4.2 ごみの付着試験

プラスチックレンズの表面上で、眼鏡レンズ用拭き布を1kgの垂直荷重にて10往復こすりつけ、このときに発生した静電気によるごみの付着の有無を調べた。ここで、ごみとしては、発泡スチロールを粒子径2～3mmの大きさに砕いたものを使用した。判断基準は以下の通りである。

○：ゴミの付着が認められなかった。

△：ゴミが数個付着していることが認められた。

×：数多くのゴミが付着していることが認められた。

#### 【0079】

ごみの付着がない場合は帯電防止効果に優れ、ごみの付着がある場合は帯電防止効果が劣っている。図8に示すように、シリサイド層を形成したサンプルS1～S9の評価はすべて○であり、帯電防止効果に優れていることがわかった。また、アモルファスシリコン層を備えたサンプルR1および導電層を形成しないサンプルR3は×であり帯電防止効果が劣っていることがわかった。また、ITO層を備えたサンプルR2は、△であった。

#### 【0080】

##### 3.4.3 吸収損失

光の吸収損失を測定した。光の吸収損失は、表面が湾曲していたりすると測定が難しい。このため、上記のサンプルS1～S9およびR1～R3のうち、ガラスサンプルS3、S5、S7およびS9について吸収損失を測定し、ガラスサンプルR3の吸収損失と比較した。

#### 【0081】

光の吸収損失は、測定には、日立製分光光度計U-4100を使用した。分光光度計を

10

20

30

40

50

用いて反射率と透過率を測定し、(A)式にて吸収率を算出した。

吸収率(吸収損失) = 100% - 透過率 - 反射率 . . . . (A)

以下、吸収率は波長550nm付近の吸収率を記している。

#### 【0082】

光の吸収損失については、シリサイド層を形成することにより若干吸収損失が上昇する傾向がみられる。しかしながら、最大でも1.2%程度であり、眼鏡用のレンズとしての許容範囲である透光性を備えている。また、帯電防止を考慮するのであれば、吸収損失が0.4%のサンプルS9または0.5%のサンプルS3により、シート抵抗が $3 \times 10^{10}$  [ / ]以下までシート抵抗を小さくできる。したがって、シリサイド層を形成することにより、従来とほぼ同等の吸収損失で、透光性および帯電防止性能の優れた光学物品を提供できることが分かる。

10

#### 【0083】

##### 3.4.4 耐薬品性

各サンプルの表面に傷をつけ、その後、薬液浸漬を行い、反射防止層の剥がれの有無を観察して耐薬品性を評価した。

#### 【0084】

##### (1) 擦傷工程

図9(A)に示す容器(ドラム)71の内壁に図9(B)に示すように評価用のサンプル10を4つ貼り付け、擦傷用として不織布73とオガクズ74を入れる。そして、蓋をした後、図10に示すようにドラム71を30rpmで30分間回転させる。

20

#### 【0085】

##### (2) 薬液浸漬工程

人の汗を模した薬液(純水に乳酸を50g/L、塩を100g/L溶解した溶液)を用意した。(1)の擦傷工程を経たサンプル10を、50°Cに保持した薬液に100時間浸漬した。

#### 【0086】

##### (3) 評価

上記の工程を経た各サンプルを従来のサンプルであるサンプルR3を基準に目視により評価した。判断基準は以下の通りである。

：基準のサンプルと比較し、傷がほとんど見えず、同等の透明性がある。

30

：基準のサンプルに対して傷が見え、透明性が劣る。

×：基準のサンプルに対して層の剥離および多数の傷が見え、透明性が著しく低下した。

#### 【0087】

耐薬品性については、シリサイド層を含むサンプルS1～S9の評価はすべてであり、日常的に用いられる環境において、優れた耐薬品性を示した。一方、ITO層を成膜したサンプルR2の評価は×であった。

#### 【0088】

##### 3.4.5 むくみの発生(耐湿性)の評価

##### (1) 恒温恒湿度環境試験

各サンプルを恒温恒湿度環境(60°C、98%RH)で8日間放置した。

40

#### 【0089】

##### (2) むくみの判定方法

上記の恒温恒湿度環境試験を経た各サンプルの表面または裏面の表面反射光を観察し、むくみの有無を判断した。具体的には、図11に示すように、サンプル10の凸面10Aにおける蛍光灯75の反射光を観察した。図12(A)に示すように、蛍光灯75の反射光76の像の輪郭がくっきりと明瞭に観察できる場合は「むくみ無し」と判定した。一方、図12(B)に示すように、蛍光灯75の反射光77の像の輪郭がぼやけている、またはかすれて観察できるときは「むくみ有り」と判定した。

#### 【0090】

50

シリサイド層を含むサンプル S 1 ~ S 9 も含め、すべてのサンプルについてむくみの発生は観測されず、すぐれた耐湿性を示した。

【 0 0 9 1 】

### 3 . 5 考 察

以上の各評価より、反射防止層 3 にシリサイド層を含むサンプル S 1 ~ S 9 については、シート抵抗が大幅に低下し、その一方で、耐薬品性および耐湿性の劣化はなく、帯電防止などの特性を持ち、さらに、耐久性の良い光学物品であることがわかった。したがって優れた帯電防止性能および電磁波遮断性能を備えた光学物品を提供できることが分かった。

【 0 0 9 2 】

10

上記では、 $TiO_x$ 層を酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) 層上に蒸着し、その後、Si (金属シリコン) をイオンアシスト蒸着による方法、直に  $TiSi$  化合物を酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) 層上に蒸着する方法、酸化ジルコニウム ( $ZrO_2$ ) 層に Si (金属シリコン) をイオンアシスト蒸着により打ち込む方法によりシリサイド層を形成しているが、シリサイド層の成膜方法はこれらに限定されることはない。また、反射防止層の構造も  $ZrO_2$  層を含むものにかぎらない。

【 0 0 9 3 】

次では、他のシリサイドの例として、低屈折率層に  $SiO_2$  層、高屈折率層に  $TiO_2$  層を用いた反射防止層 3 内に形成したチタンシリサイド ( $TiSi$ ) 層を備えたサンプルについて説明する。

20

【 0 0 9 4 】

### 4 . $SiO_2$ - $TiO_2$ 系の反射防止層を備えたサンプル ( B グループ )

#### 4 . 1 実施例 1 0 ( サンプル S 1 0 )

##### 4 . 1 . 1 サンプル S 1 0 の製造

上記の実施例 1 と同様にレンズ基材 1 を選択し、ハードコート層 2 を成膜した ( 2 . 1 . 1 参照 ) 。さらに、実施例 1 と同様の蒸着装置 1 0 0 を用いて以下の反射防止層 3 を成膜した。実施例 1 0 のレンズサンプル S 1 0 には、二酸化ケイ素 ( $SiO_2$ ) 層を低屈折率層 3 1 として形成し、酸化チタン ( $TiO_2$ ) 層を高屈折率層 3 2 として形成した。

【 0 0 9 5 】

#### ( 低屈折率層 )

30

図 1 3 に示すように、第 1 層、第 3 層および第 5 層が低屈折率層 3 1 であり、 $SiO_2$  をイオンアシストは行わず、真空蒸着により  $SiO_2$  層を成膜した。成膜レートは  $2 . 0 \text{ nm / sec}$  とし、電子銃の加速電圧は  $7 \text{ kV}$  、電流は  $1 0 0 \text{ mA}$  とした。

【 0 0 9 6 】

#### ( 高屈折率層 )

第 2 層、第 4 層および第 6 層が高屈折率層 3 2 であり、 $TiO_2$  を酸素ガスを導入しながらイオンアシスト蒸着を行い、 $TiO_2$  層を成膜した。成膜レートは  $0 . 4 \text{ nm / sec}$  とし、電子銃の加速電圧は  $7 \text{ kV}$  、電流は  $3 6 0 \text{ mA}$  とした。

【 0 0 9 7 】

#### ( シリサイド層 )

40

第 6 層 ( $TiO_2$  層) を成膜後、Si (金属シリコン) を、アルゴンイオンを用いてイオンアシスト蒸着してシリサイド層 3 3 を第 7 層として形成した。イオンアシスト蒸着の条件は、イオン種がアルゴン、イオンアシスト電圧は  $1 0 0 0 \text{ eV}$  、電流は  $1 5 0 \text{ mA}$  であり、イオンアシスト蒸着の時間は 1 0 秒である。電子銃の加速電圧は  $7 \text{ kV}$  、電流は  $4 0 0 \text{ mA}$  とした。

【 0 0 9 8 】

#### ( 低屈折率層 )

シリサイド層 3 3 の上に、第 1 層、第 3 層および第 5 層と同じ条件で  $SiO_2$  を真空蒸着し低屈折率層 3 1 を成膜した。

【 0 0 9 9 】

50

第1～第6層および第8層の膜厚は、44 nm、10 nm、57 nm、36 nm、25 nm、36 nm、101 nmに管理した。シリサイド層33の膜厚は、蒸着時間により管理した。シリサイド層33の膜厚は、1～5 nm程度であると予想される。

#### 【0100】

この8層からなる層構造、すなわち、第1層、第3層、第5層および第8層がSiO<sub>2</sub>層、第2層、第4層および第6層がTiO<sub>2</sub>層、そして第7層がシリサイド層(TiSi)の層構造をタイプB1の層構造と呼ぶことにする。反射防止層3を形成した後、実施例1と同様に防汚層4を成膜した(2.1.3参照)。

#### 【0101】

##### 4.2 実施例11(サンプルS11)

レンズ以外の光学物品の実施例として、光学基材1としてカバーガラスを用い、その表面に反射防止層3が形成されたガラスサンプルS11を製造した。このガラスサンプルS11では、光学基材1は、透明な白板ガラス(B270)である。この光学基材1の上に、ハードコート層を成膜せず、直に反射防止層3を成膜した。成膜方法は、上記の4.1.1と同じである。さらに、第7層として上記の4.1.1と同様にシリサイド層を形成した。したがって、このサンプルS11は、タイプB1の反射防止層3を備えている。また、反射防止層3の上に、防汚層4を形成した。

#### 【0102】

##### 4.3 実施例12～17(サンプルS12～S17)

レンズサンプルS10と、カバーガラスのサンプル(ガラスサンプル)S11とについて、上記4.1.1のシリサイド層形成のための処理条件を変えた幾つかのサンプルS12～S17を製造した。レンズサンプルS12およびガラスサンプルS13は、シリサイド層形成時のイオンアシスト蒸着の条件をイオン種がアルゴン、イオンアシスト電圧は1000 eV、電流は150 mA、イオンアシスト蒸着による蒸着時間を5秒とした。レンズサンプルS14およびガラスサンプルS15は、シリサイド層形成時のイオンアシスト蒸着の条件をイオン種がアルゴン、イオンアシスト電圧は500 eV、電流は150 mA、蒸着時間を10秒とした。レンズサンプルS16およびガラスサンプルS17は、シリサイド層形成時のイオンアシスト蒸着の条件をイオン種がアルゴンと酸素の1対1、イオンアシスト電圧は250 eV、電流は150 mA、蒸着時間を5秒とした。

#### 【0103】

##### 4.4 比較例4、5(サンプルR4、R5)

上記の実施例により得られたレンズサンプルおよびガラスサンプルと比較するために、実施例10および実施例11と同様にレンズサンプルR4およびガラスサンプルR5を製造した。ただし、シリサイド層の形成(4.1.1)は行わなかった。すなわち、比較例4により製造されたレンズサンプルR4は、レンズ基材1と、ハードコート層2と、シリサイド層を含まないタイプB2の反射防止層3と、防汚層4とを含む。比較例5により製造されたガラスサンプルR5は、ガラス基材1と、シリサイド層を含まないタイプB2の反射防止層3とを含む。また、反射防止層3の上に防汚層4を形成している。

#### 【0104】

##### 4.5 比較例6～11(サンプルR6～R11)

上記の実施例により得られたレンズサンプルと比較するために、透明な導電層としてITO(酸化インジウムスズ)層を備えたレンズサンプルR6～R11を製造した。これらのレンズサンプルR6～R11は、上記の実施例10と同様にレンズ基材1を選択し、ハードコート層2を成膜した(2.1.1参照)。第1～第6層および第8層までは、実施例10と同様に、低屈折率層31にSiO<sub>2</sub>層、高屈折率層32にTiO<sub>2</sub>層を用いた。ただし、第1～第6層および第8層の膜厚は、図14に示す。たとえば、比較例6は、28.4、6.7、204.3、23.2、35.7、26.7、99.5 nmである。

#### 【0105】

そして、第6層(TiO<sub>2</sub>層)を成膜後、酸化インジウムスズ(ITO)をイオンアシスト真空蒸着により成膜した。ITO層の成膜の際は、電子銃の加速電圧を7 kV、電流

10

20

30

40

50



値を50mAとし、ITO膜の酸化を促進させるために真空容器内に毎分15ミリリットルの酸素ガスを導入し、酸素雰囲気とした。また、イオン銃へは毎分35ミリリットルの酸素ガスを導入し、電圧値を500V、電流値を250mAとして酸素イオンビームを照射した。また、ITO層の成膜レートは0.1nm/secとした。ITO層の膜厚は、図14に示すように、サンプルR6～R11で2.5、3.5、5、7、10および15nmと変えた。したがって、ITO層を含む反射防止層3は8層構造になる。この8層構造で、ITO層を含むタイプの層構造をタイプB3と呼ぶことにする。

#### 【0106】

さらに、この比較例6～11においては、膜厚の異なるITO層を挟むことにより、反射防止層3の膜設計が変わり、SiO<sub>2</sub>層およびTiO<sub>2</sub>層の膜厚が異なり、タイプB3 - 1～B3 - 6としている。サンプルR6～R11の反射防止層3の層構造を、上述したサンプルS10～S17、R4およびR5とともに図14に示している。

#### 【0107】

##### 4.6 サンプル評価

上記3.4と同様に、サンプルS10～S17およびR4～R11について、シート抵抗、ごみの付着試験、吸収損失、耐薬品性（剥がれの発生の有無）、耐湿性（むくみの発生の有無）について評価した。それらの評価結果を図15に纏めて示している。

#### 【0108】

サンプルR4およびR5の測定結果が示すように、従来のレンズサンプルおよびガラスサンプルではシート抵抗は $5 \times 10^{13} [\Omega/\square]$ である。シート抵抗を低減するために反射防止層3にITO層を含めたレンズサンプルR6～R11では、ITO層の厚みに依存するが、シート抵抗は $1.5 \times 10^{11} [\Omega/\square] \sim 2 \times 10^{13} [\Omega/\square]$ に低下する。

#### 【0109】

これに対し、反射防止層3の1つの層としてシリサイド層を形成したサンプルS10～S17においては、シート抵抗が $5 \times 10^7 [\Omega/\square] \sim 1 \times 10^{10} [\Omega/\square]$ となり、シート抵抗が従来のサンプルと比較し、3桁～6桁（ $10^3 \sim 10^6$ ）程度小さくなる。すなわち、シート抵抗が $1/10^3 \sim 1/10^6$ になる。したがって、シリサイド層を形成することにより大幅にシート抵抗が低下することが分かる。

#### 【0110】

また、反射防止層3を8層構造にしてITO層を含めたサンプルR6～R11と比較しても、シート抵抗は1桁～6桁（ $10^1 \sim 10^6$ ）程度小さくなり、シート抵抗が $1/10 \sim 1/10^6$ になる。したがって、ITO層を含めたサンプルよりも、シリサイド層を形成することによりシート抵抗が大幅に低下することが分かる。

#### 【0111】

上記に示した様に、レンズ、カバーガラスなどの光学物品のシート抵抗を低減することにより幾つかの効果が得られる。典型的な効果は、帯電防止、および電磁遮蔽である。眼鏡用のレンズにおいて帯電防止性の有無の目安は、シート抵抗が $1 \times 10^{12} [\Omega/\square]$ 以下であると考えられている。上記と同時に確認されたごみの付着試験では、図15に示すように、シリサイド層を形成したサンプルS10～サンプルS17の評価はすべてであり、帯電防止効果に優れていることがわかった。また、ITO層を形成した幾つかのサンプルR8～R11はであり、ある程度の帯電防止効果を示している。しかしながら、ITO層を形成したサンプルR7はであり、ITO層を形成したサンプルR6（シート抵抗が $2 \times 10^{13} [\Omega/\square]$ ）および何も導電的な膜を形成していないサンプルR4およびR5（シート抵抗が $5 \times 10^{13} [\Omega/\square]$ ）はいずれも×であり、帯電防止効果が劣っていることがわかった。

#### 【0112】

さらに、使用上の安全性などを考慮すると、上記の測定方法で測定されたシート抵抗が $1 \times 10^{11} [\Omega/\square]$ 以下であることがいっそう好ましい。サンプルS10～S17は、上記の測定方法で測定されたシート抵抗が $1 \times 10^{11} [\Omega/\square]$ 以下、さらに、 $1 \times 10^{10} [\Omega/\square]$ 以下であり、非常に優れた帯電防止性を備えていることが分かる。

10

20

30

40

50

## 【 0 1 1 3 】

また、シリサイド層を形成することにより若干吸収損失が上昇する傾向がみられる。しかしながら、最大でも 3 % 程度であり、十分に透光性は高く、反射防止層 3 の透光性に大きな影響を与えるほど光吸収損失は増加していない。したがって、シリサイド層を含む層構造 B 1 の反射防止層 3 は眼鏡用のレンズとして十分に使用できる。また、帯電防止を考慮するのであれば、吸収損失が 0 . 5 % のサンプル S 1 7 程度で十分にシート抵抗が小さい。したがって、シリサイド層を形成することにより、従来とほぼ同等の吸収損失で、透光性であり（透明であり）、帯電防止性能の優れた光学物品を提供できることが分かる。

## 【 0 1 1 4 】

耐薬品性においては、図 1 5 に示すようにシリサイド層を含むサンプル S 1 0 ~ S 1 7 の評価はすべて であり、日常的に用いられる環境において、優れた耐薬品性を示した。一方、ITO 層を成膜したサンプル R 6 ~ R 1 1 の評価はすべて x であり、ITO 層を成膜することによりサンプルの耐薬品性が低下していることが分かる。

## 【 0 1 1 5 】

むくみの発生（耐湿性）の評価においては、図 1 5 に示すようにシリサイド層を含むサンプル S 1 0 ~ S 1 7 についてはむくみの発生は観測されず、すぐれた耐湿性を示した。一方、ITO 層を成膜したサンプル R 6 ~ R 1 1 については、ITO 層の膜厚が厚くなるとむくみの発生がみられ、ITO 層を成膜することによりサンプルの耐湿性が低下する可能性があることを示している。

## 【 0 1 1 6 】

## 4 . 7 考 察

以上の各評価より、反射防止層 3 の 1 つの層として、シリサイド層を形成したサンプル S 1 0 ~ S 1 7 については、シート抵抗が大幅に低下し、その一方で、耐薬品性および耐湿性の劣化はなく、帯電防止などの特性を持ち、さらに、耐久性の良い光学物品であることがわかった。シリサイド層を形成することにより、若干の吸収損失の増加が観測される。しかしながら、帯電防止および電磁波遮断などの他の目的に応じた適切な導電性が得られる程度にシリサイド層を形成することにより、吸収損失の影響は光学物品としてほとんど無視できる程度のものを提供できる。このため、反射防止層 3 の 1 つの層として、シリサイド層を形成することにより、良好な透光性と、さらに、優れた帯電防止性能および電磁波遮断性能とを備えた光学物品を提供できる。

## 【 0 1 1 7 】

## 5 . 有機系の反射防止層を備えたサンプル（C グループ）

## 5 . 1 実施例 1 8 （サンプル S 1 8 ）

## 5 . 1 . 1 サンプル S 1 8 の製造

図 1 6 に示すように有機系反射防止層 3 5 を備えたレンズサンプル S 1 8 を製造した。まず、上記の実施例 1 と同様にレンズ基材 1 を選択し、ハードコート層 2 を成膜した（2 . 1 . 1 参照）。このハードコート層 2 の表面に有機系の層 3 5 により反射防止層 3 を形成した。

## 【 0 1 1 8 】

## （反射防止層）

化学式  $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{C}_6\text{F}_{12} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{Si}(\text{OCH}_3)_3$  で表されるフッ素含有シラン化合物 4 7 . 8 重量部（0 . 0 8 モル）に、有機溶剤としてメタノール 3 1 2 . 4 重量部、フッ素を含有しないシラン化合物である - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 4 . 7 重量部（0 . 0 2 モル）を加え、さらに 0 . 1 規定の塩酸水溶液 3 6 重量部を加えて混合した。その後、設定温度が 2 5 ° C の恒温槽内で 2 時間攪拌して、固形分比率が 1 0 重量 % のシリコーンレジンを得た。

## 【 0 1 1 9 】

このシリコーンレジンに、内部に空洞を有するシリカ微粒子として、中空シリカ - イソプロパノール分散ゾル（触媒化成工業（株）製、固形分比率：2 0 重量 %、平均粒子径：3 5 nm、外殻厚み：8 nm）を、シリコーンレジンと中空シリカの固形分比率が 7 0 :

10

20

30

40

50

30となるように配合した。さらに、分散媒として、プロピレングリコールモノメチルエーテル935重量部を加えて希釈し、固形分が3重量%の組成物を得た。

#### 【0120】

そして、この組成物に、アルミニウム(Al(III))を中心金属とする金属錯塩として、アルミニウムのアセチルアセトン(Al(acac)<sub>3</sub>)を、最終組成物(有機系反射防止層を形成するコーティング組成物)に対する固形分比率が3重量%となるように加えた後、4時間攪拌した。これにより、有機系反射防止層を形成するコーティング組成物としての反射防止処理液を得た。

#### 【0121】

ハードコート層2が形成されたレンズサンプル10を、大気プラズマによりプラズマ処理した。その後、上記で得られた反射防止処理液を、ハードコート層2の表面に、乾燥膜厚が100nmとなるように、スピナー法を用いて塗布した。そして、温度125°Cに保たれた恒温槽内に2時間投入して、塗布された反射防止処理液の硬化を行った。これにより、ハードコート層2の上に有機系反射防止層35を形成した。

10

#### 【0122】

(シリサイド層)

有機系反射防止層35を成膜後、有機系反射防止層35上に、イオンアシスト蒸着ではなく、通常の真空蒸着工程により、有機系反射防止層35上に厚さ2nm程度のTiO<sub>2</sub>層を作る下地処理を行い、Si(金属シリコン)原子をイオンアシスト蒸着により添加した。この処理により有機系の反射防止層35上にシリサイド層36を形成した。イオンアシスト蒸着の条件はイオン種がアルゴンおよび酸素、イオンアシスト電圧は250eV、電流は150mAであり、イオンアシスト蒸着時間は5秒である。

20

#### 【0123】

(防汚層)

シリサイド層36を形成した後、実施例1と同様に防汚層4を成膜した(2.1.3参照)。このようにして、プラスチック基材1、ハードコート層2、有機系の反射防止層35、シリサイド層36、防汚層4を含むレンズサンプルS18を得た(図16)。

#### 【0124】

##### 5.2 サンプルの評価

上記3.4と同様に、サンプルS18について、シート抵抗、吸収損失、耐薬品性(剥がれの発生の有無)、耐湿性(むくみの発生の有無)について評価した。シート抵抗は、 $2 \times 10^{10} [\Omega / \square]$ であり、優れた帯電防止性能が得られた。光の吸収損失は、0.6%程度であり、眼鏡レンズとして問題のない値であり、十分な透光性を備えている。また、耐薬品性は であり、日常的に用いられる環境において、優れた耐薬品性を示した。むくみの発生は観測されず、すぐれた耐湿性を示した。

30

#### 【0125】

##### 5.3 考察

以上の各評価より、有機系の反射防止層35においても、シリサイド層36を形成することによりシート抵抗を低下できる。その一方で、耐薬品性および耐湿性の劣化はなく、帯電防止などの特性を持ち、さらに、耐久性の良い光学物品であることがわかった。したがって、無機系の層に限らず、有機系の層においても、表面にシリサイド層を形成することにより、優れた帯電防止性能および電磁波遮断性能を備えた光学物品を提供できることがわかった。

40

#### 【0126】

##### 6. まとめ

図17に、上記のサンプルS1~S17およびR6~R11において測定されたシート抵抗を、シリサイド層を形成する際のシリコンの蒸着時間と、ITO層を成膜するための蒸着時間の関数で示している。

#### 【0127】

この図からわかるように、反射防止層3を形成する酸化物層上にシリサイド層を形成す

50

ることにより簡単にシート抵抗を下げるができる。したがって、帯電防止性能を得るなどの目的で、耐薬品性および耐湿性の劣化の要因になるITO層を形成する必要はない。また、シリサイド層は、シリサイドを蒸着したり、金属酸化膜(層)を蒸着し、その表面にSi(金属シリコン)を蒸着することなどにより形成できる。したがって、従来の反射防止層の構成、材料および蒸着プロセスをほとんど変えずに、シート抵抗が低く、導電性の高いレンズなどの光学物品を提供できる。

#### 【0128】

さらに、シリサイド層を形成するのに要する材料は、従来の反射防止層を成膜するための材料とほぼ同じであり、低コストで製造できる。また、従来の反射防止層と同系列の材料でシリサイド層を成膜できるので、無機系および有機系の反射防止層、ハードコート層、防汚層との相性(マッチング)もよく、上述したように薬品、湿度などに対する耐久性も優れている。

#### 【0129】

なお、シリサイド層を形成する方法は、Si(金属シリコン)のイオンアシスト蒸着に限らず、スパッタなどの他のある程度のエネルギーを供給できる方法、シリサイド自体を蒸着する方法などであってもよいことは上述した通りである。

#### 【0130】

図18に、上記のガラスサンプルS3、S5、S7、S9、S11、S13、S15およびS17、R3およびR5の光吸収損失とシート抵抗とを示している。この図からわかるように、シリサイド層を形成することによって、シート抵抗が下がると、光吸収損失は微小ながら増大する傾向がある。特に、上記の測定方法により測定されたシート抵抗が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{10} [\Omega/\square]$ 近傍より低下すると、光吸収損失の増加傾向が増す。また、ごみの付着現象はシート抵抗が $5 \times 10^{12} [\Omega/\square]$ 以下になると改善することが分かっている。したがって、光吸収損失が大きく性能に影響を及ぼす光学物品においては、シリサイド層の形成によりシート抵抗が $1 \times 10^9 \sim 5 \times 10^{12} [\Omega/\square]$ である光学物品が好ましい。さらに、シリサイド層の形成によりシート抵抗が $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12} [\Omega/\square]$ である光学物品がいっそう好ましい。

#### 【0131】

なお、上記の実施例で示した反射防止層の層構造は幾つかの例にすぎず、本発明がそれらの層構造に限定されることはない。たとえば、3層以下、あるいは9層以上の反射防止層に適用することも可能であり、シリサイド層は1つに限定されない。また、高屈折率層と低屈折率層の組み合わせは、 $ZrO_2/SiO_2$ 、 $TiO_2/SiO_2$ に限定されることなく、 $Ta_2O_5/SiO_2$ 、 $NdO_2/SiO_2$ 、 $HfO_2/SiO_2$ 、 $Al_2O_3/SiO_2$ などの系のいずれかの層の表面にシリサイド層を形成することが可能である。

#### 【0132】

図19に、上記のシリサイド層を含む眼鏡レンズ10と、眼鏡レンズ10が装着されたフレーム201とを含む眼鏡200を示している。また、図20に、上記のシリサイド層を含むレンズ211と、シリサイド層を含むカバーガラス212と、投射レンズ211およびカバーガラス212とを通して投影する光を生成する画像形成装置、たとえばLCD213とを備えたプロジェクター210を示している。また、図21に、上記のシリサイド層を含む撮像レンズ221と、シリサイド層を含むカバーガラス222と、撮像レンズ221およびカバーガラス222を通して画像を取得するための撮像装置、たとえばCCD223とを備えたデジタルカメラ220を示している。また、図22に、上記のシリサイド層として形成された透過層231と、光学的な方法により記録を読み書きできる記録層232とを備えた記録媒体、たとえばDVD230を示している。

#### 【0133】

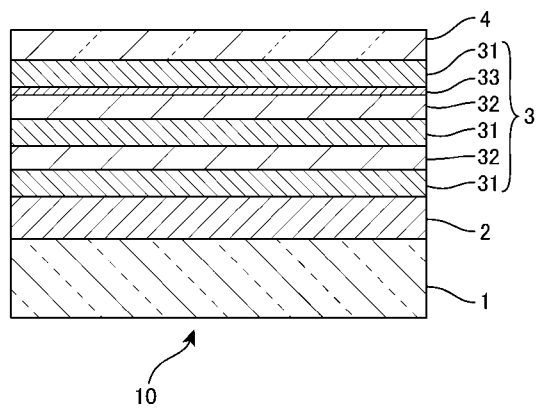
本発明の光学物品は、これらのシステムの光学物品、たとえば、レンズ、ガラス、プリズム、カバー層などとして多種多様な用途を備えている。また、上記に示したシステムは例示にすぎず、当業者が本発明を利用しうる光学物品およびシステムは、本発明に含まれるものである。

## 【符号の説明】

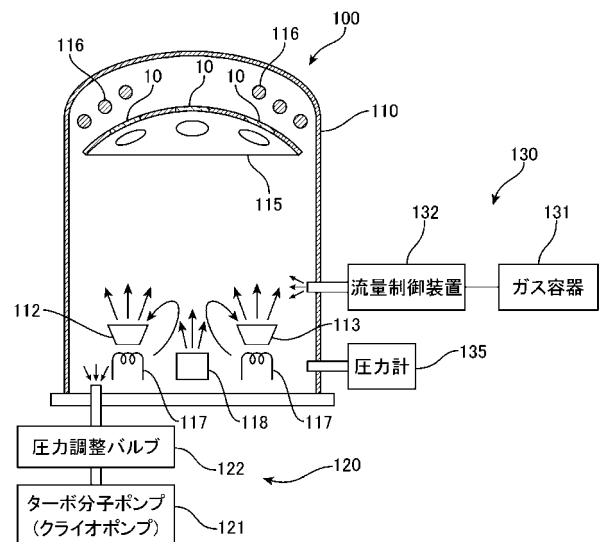
【 0 1 3 4 】

1 レンズ基材、 2 ハードコート層、 3 反射防止層、 4 防汚層、 10 レンズサンプル。

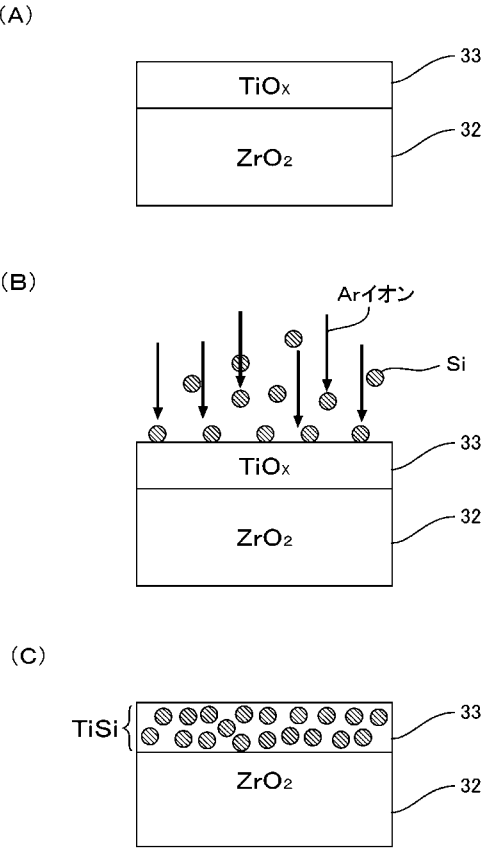
【図 1】



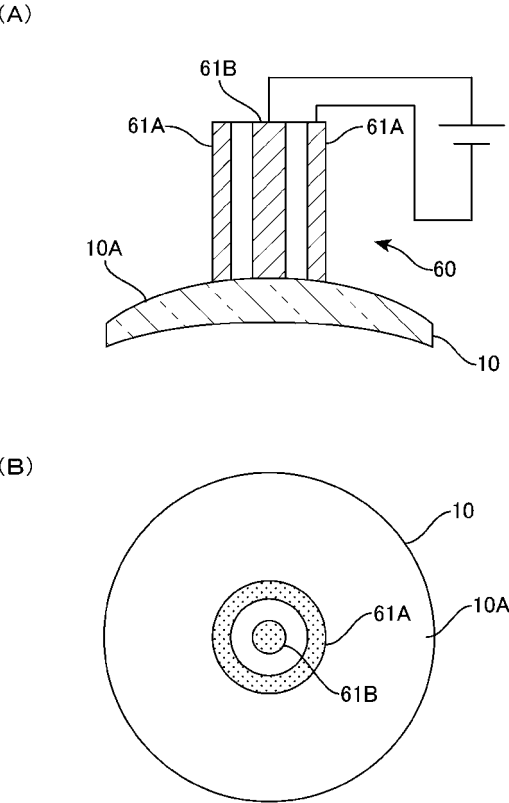
【図 2】



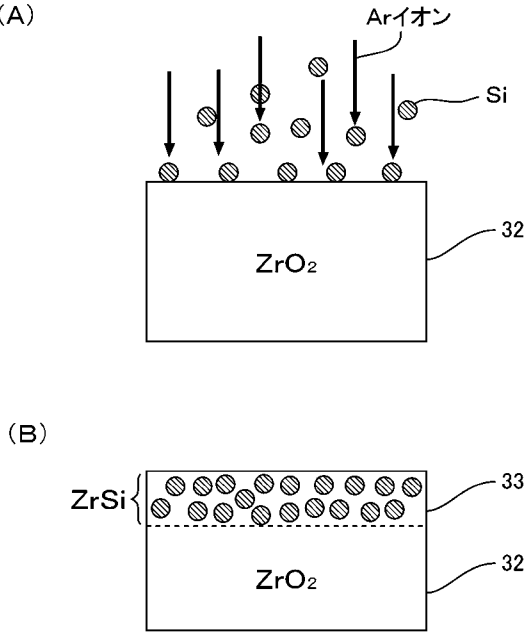
【図 3】



【図 5】



【図 6】



【図 8】

サンプル	反射防止層の 層構成タイプ	基材	HC	反射防止層 (膜厚 (nm))			防汚層	評価結果	
				第4層 ZrO <sub>2</sub>	第5層 導電層	第6層 SiO <sub>2</sub>		シート抵抗 (Ω/□)	むき出し 吸収 付着損失 試験 (%)
S1	A1	プラスチックレンズ	有	55	シリサイド TiSi(3)	85	有	7×10 <sup>9</sup>	NA
S2	A1	プラスチックレンズ	有	55	シリサイド TiSi(1)	85	有	1×10 <sup>10</sup>	NA
S3	A1	白板ガラス	無	55	シリサイド TiSi(1)	85	有	1×10 <sup>10</sup>	0.5
S4	A1	プラスチックレンズ	有	55	シリサイド ZrSi(1~5)	85	有	8×10 <sup>11</sup>	NA
S5	A1	白板ガラス	無	55	シリサイド ZrSi(1~5)	85	有	8×10 <sup>11</sup>	0.3
S6	A1	プラスチックレンズ	有	55	シリサイド TiSi(1~5)	85	有	2×10 <sup>9</sup>	NA
S7	A1	白板ガラス	無	55	シリサイド TiSi(1~5)	85	有	2×10 <sup>9</sup>	1.2
S8	A1	プラスチックレンズ	有	55	シリサイド TiSi(1~5)	85	有	3×10 <sup>10</sup>	NA
S9	A1	白板ガラス	無	55	シリサイド TiSi(1~5)	85	有	3×10 <sup>10</sup>	0.4
R1	A3	プラスチックレンズ	有	55	金属Si(3)	85	有	8×10 <sup>12</sup>	NA
R2	A4	プラスチックレンズ	有	55	ITO(3)	85	有	2×10 <sup>12</sup>	NA
R3	A2	白板ガラス	無	55	無	85	有	15×10 <sup>11</sup>	0.1

プラスチックレンズ: セイコーエプソン(株)製、白板ガラス: B270、HC: ハードコート層、NA: 不適用

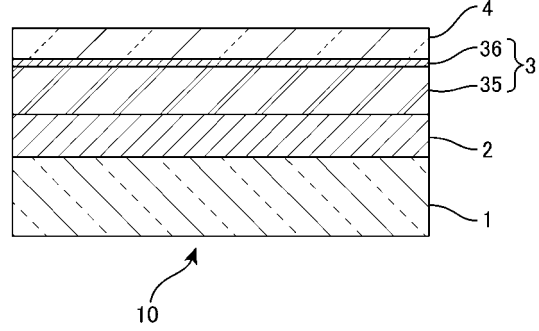


【図 15】

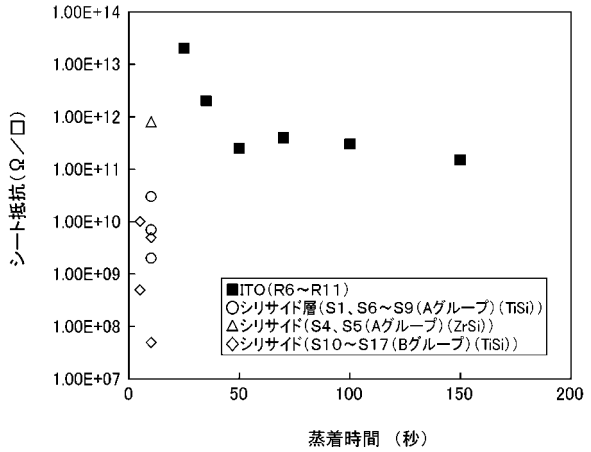
サンプル	反射防止層の構成タイプ	基材	HC	反射防止層(膜厚(nm))			シリサイド層形成条件	評価結果		
				第6層 TiO <sub>2</sub>	第7層 導電層	第8層 SiO <sub>2</sub>		シート抵抗 ( $\Omega/\square$ )	吸収 付着 損失 (%)	耐薬品 性
S10	B1	プラスチックレンズ	有	36	シリサイド TSi1(~5)	101	イオンアシスト装置 SI(蒸着時間10秒、 イオン種 Ar, 電圧 100eV、電流 150mA)	$5 \times 10^7$	NA	○
S11	B1	白板ガラス	無	36	シリサイド TSi1(~5)	101	イオンアシスト装置 SI(蒸着時間10秒、 イオン種 Ar, 電圧 100eV、電流 150mA)	$5 \times 10^7$	3	○
S12	B1	プラスチックレンズ	有	36	シリサイド TSi1(~5)	101	イオンアシスト装置 SI(蒸着時間5秒、 イオン種 Ar, 電圧 100eV、電流 150mA)	$5 \times 10^8$	NA	○
S13	B1	白板ガラス	無	36	シリサイド TSi1(~5)	101	イオンアシスト装置 SI(蒸着時間5秒、 イオン種 Ar, 電圧 100eV、電流 150mA)	$5 \times 10^8$	1.8	○
S14	B1	プラスチックレンズ	有	36	シリサイド TSi1(~5)	101	イオンアシスト装置 SI(蒸着時間10秒、 イオン種 Ar, 電圧 300eV、電流 150mA)	$5 \times 10^9$	NA	○
S15	B1	白板ガラス	無	36	シリサイド TSi1(~5)	101	イオンアシスト装置 SI(蒸着時間10秒、 イオン種 Ar, 電圧 300eV、電流 150mA)	$5 \times 10^9$	1.3	○
S16	B1	プラスチックレンズ	有	36	シリサイド TSi1(~5)	101	イオンアシスト装置 SI(蒸着時間5秒、 イオン種 Ar+O <sub>2</sub> の混合(割合比1:1)、 電圧 250eV、電流 150mA)	$1 \times 10^9$	NA	○
S17	B1	白板ガラス	無	36	シリサイド TSi1(~5)	101	イオンアシスト装置 SI(蒸着時間5秒、 イオン種 Ar+O <sub>2</sub> の混合(割合比1:1)、 電圧 250eV、電流 150mA)	$1 \times 10^{10}$	0.5	○
R4	B2	プラスチックレンズ	有	36	無	無	NA	$5 \times 10^{13}$	NA	NA
R5	B2	白板ガラス	無	36	無	無	NA	$5 \times 10^{13}$	0.1	NA
R6	B3-1	プラスチックレンズ	有	28.7	ITO(25)	99.5	NA	$2 \times 10^{13}$	—	○
R7	B3-2	プラスチックレンズ	有	28.7	ITO(35)	99.5	NA	$2 \times 10^{12}$	—	○
R8	B3-3	プラスチックレンズ	有	28.7	ITO(35)	98.8	NA	$2 \times 10^{10}$	—	○
R9	B3-4	プラスチックレンズ	有	25	ITO(7)	97.8	NA	$4 \times 10^{11}$	—	○
R10	B3-5	プラスチックレンズ	有	23	ITO(10)	98.2	NA	$3 \times 10^{11}$	—	○
R11	B3-6	プラスチックレンズ	有	20	ITO(15)	98.7	NA	$1.5 \times 10^{11}$	—	○

プラスチックレンズ、セルコースーパープリン(セリコーエフプリン(株)製)、白板ガラス、B270、HC、ハードコート層、NA 不適用

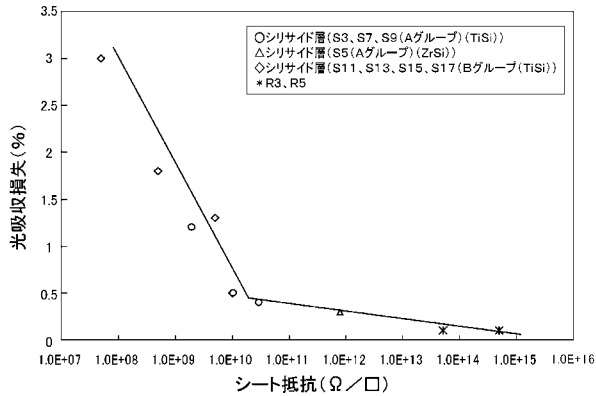
【図 16】



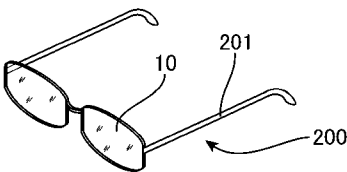
【図 17】



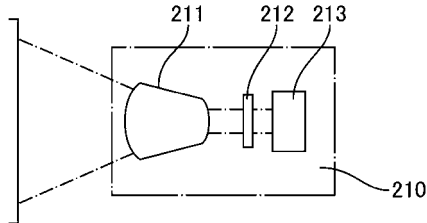
【図 18】



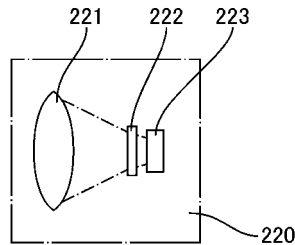
【図 19】



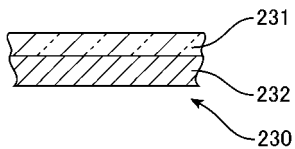
【図 20】



【図 21】



【図 22】





【図 4】

	反射防止層の 層構成タイプ	サンプル	HC	反射防止層(膜厚(nm))						防汚層	シリサイド層成膜の条件	シート抵抗 ( $\Omega/\square$ )
				第1層 SiO <sub>2</sub>	第2層 ZrO <sub>2</sub>	第3層 SiO <sub>2</sub>	第4層 ZrO <sub>2</sub>	第5層 導電層	第6層 SiO <sub>2</sub>			
実施例1	A1	S1	有	150	30	21	55	シリサイド TiSi(3)	85	有	イオンアシスト蒸着、Si(蒸着時間10秒) イオン種:Ar、電圧:1000eV、電流200mA	$7 \times 10^9$
参査例2	A1	S2	有	150	30	21	55	シリサイド TiSi(1)	85	有	TiSi化合物蒸着	$1 \times 10^{10}$
比較例1	A3	R1	有	150	30	21	55	金属Si(3)	85	有	NA	$9 \times 10^{12}$
比較例2	A4	R2	有	150	30	21	55	ITO(3)	85	有	NA	$2 \times 10^{12}$

【図 7】

	反射防止層の 層構成タイプ	サンプル	反射防止層(膜厚(nm))					
			第1層	第2層	第3層	第4層	第5層	第6層
			SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	導電層	SiO <sub>2</sub>
実施例、 参考例	A1	S1～S9	150	30	21	55	シリサイド TiSi或いはZrSi	85
比較例1	A3	R1	150	30	21	55	金属Si(3)	85
比較例2	A4	R2	150	30	21	55	ITO(3)	85
比較例3	A2	R3	150	30	21	55	無	85

---

フロントページの続き

(72)発明者 関 浩幸

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

審査官 井海田 隆

(56)参考文献 特開2002-71902(JP,A)

特開平11-354278(JP,A)

特開2004-341052(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02B 1/11

G02B 1/04

G02C 7/00