

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2017年8月31日(31.08.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/145910 A1

- (51) 国際特許分類:
G02B 5/00 (2006.01) **G02B 1/115** (2015.01)
B32B 7/02 (2006.01) **G02B 1/14** (2015.01)
B32B 9/00 (2006.01) **G02C 7/10** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/005732
- (22) 国際出願日: 2017年2月16日(16.02.2017)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2016-032332 2016年2月23日(23.02.2016) JP
- (71) 出願人: 東海光学株式会社(TOKAI OPTICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒4442192 愛知県岡崎市恵田町字下田5番地26 Aichi (JP).
- (72) 発明者: 鈴木 亮佑(SUZUKI Ryosuke); 〒4442192 愛知県岡崎市恵田町字下田5番地26 東海光学株式会社内 Aichi (JP). 高橋 宏寿(TAKAHASHI Hirotoshi); 〒4442192 愛知県岡崎市恵田町字下田5番地26 東海光学株式会社内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 石田 喜樹(ISHIDA Yoshiki); 〒4610005 愛知県名古屋市中区東桜一丁目10番30号 Aichi (JP).

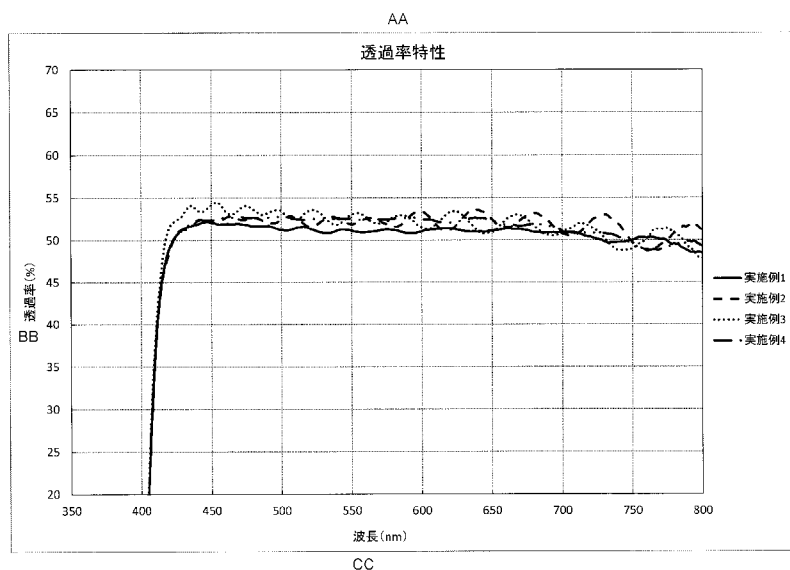
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ND FILTER WITH PLASTIC BASE MATERIAL, AND ND FILTER WITH PLASTIC BASE MATERIAL FOR EYE-GLASSES

(54) 発明の名称: プラスチック基材NDフィルタ及び眼鏡用プラスチック基材NDフィルタ



AA Transmittance characteristics
BB Transmittance (%)
CC Wavelength (nm)
DD Example

(57) Abstract: [Problem] To provide an ND filter which has a plastic base material and exhibits excellent durability; and an ND filter for eyeglasses. [Solution] An ND filter comprising a plastic base material is plastic and a light-absorbing film having a plurality of layers disposed on at least one surface of the base material. The first layer (initial layer) from the base material side of the light-absorbing film is a SiO₂ layer or an Al₂O₃ layer. In addition, the light-absorbing film contains at least one NiO_x layer comprising NiO_x (x is 0-1), and at least one of the NiO_x layers is sandwiched between a base material-side adjacent layer, which is the layer adjacent to the NiO_x layer on the base material side, and an opposite-side adjacent layer, which is the layer adjacent to the NiO_x layer on the opposite side from the base material side and is formed from a material that is different from that of the base material-side adjacent layer.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2017/145910 A1



【課題】基材がプラスチック製であり、耐久性に優れたNDフィルタ，眼鏡用NDフィルタを提供する。 【解決手段】NDフィルタにおいて、基材がプラスチックであり、基材の少なくとも一面には、複数の層を有する光吸収膜が配置される。光吸収膜の基材側から1層目の層（初期層）は、 SiO_2 層又は Al_2O_3 層とされている。又、光吸収膜は、 NiO_x （ x は0以上1以下）からなる NiO_x 層を1つ以上含んでおり、少なくとも1つの前記 NiO_x 層は、基材側で隣接する前記層である基材側隣接層と、その反対側で隣接する前記層であって前記基材側隣接層と材質の異なる反対側隣接層とで挟まれている。

明 細 書

発明の名称：

プラスチック基材NDフィルタ及び眼鏡用プラスチック基材NDフィルタ

技術分野

[0001] 本発明は、基材がプラスチック製であるND (Neutral Density) フィルタ、及び当該NDフィルタを用いた眼鏡用NDフィルタに関する。

背景技術

[0002] NDフィルタとして、下記特許文献1のものが知られている。

このNDフィルタは、透明な基板の一方の面あるいは両面に複数の光吸収膜と複数の誘電体膜を積層状に成膜させて構成されており、その光吸収膜は、単体ゲルマニウム又は単体シリコンと、ニッケル及びその酸化物の混合体 ($Ni + NiO_x$) を含んでいる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特許第5066644号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1のものにおいて、基板は強化ガラス製のものやプラスチック製のものが想定されるところ、軽さや割れ難さ、染色容易性の観点からはプラスチック製のものが好ましく、眼鏡用であれば尚更である。

基板がプラスチック製である場合、プラスチックは吸水し易く又吸水した水分を徐放し易いことに配慮する必要がある。即ち、基板から徐放された水分は、基板上の光吸収膜や誘電体膜に徐々に作用して、これらの膜の密着性が漸減し、耐候性等が徐々に劣化する要因となり得る。特許文献1では、プラスチック製の基板からの水分について特段の記載はなく、特許文献1のもの（プラスチック基板）では、耐候性等の寿命に関し、更なる向上の余地が

ある。

そこで、請求項 1，8 に記載の発明は、基材（基板）がプラスチック製であり、耐久性に優れた ND フィルタ、眼鏡用 ND フィルタを提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

[0005] 上記目的を達成するために、請求項 1 に記載の発明は、ND フィルタであって、プラスチックからなる基材と、前記基材の少なくとも一面に配置された、複数の層を有する光吸収膜を備えており、前記光吸収膜における前記基材側から 1 層目の前記層は、 SiO_2 からなる SiO_2 層又は Al_2O_3 からなる Al_2O_3 層であり、前記光吸収膜は、 NiO_x （ x は 0 以上 1 以下）からなる NiO_x 層及び $\text{CoO}_{x'}$ （ x' は 0 以上 1.5 以下）からなる $\text{CoO}_{x'}$ 層のうちの少なくとも何れか一方を 1 つ以上含んでおり、前記 NiO_x 層及び前記 $\text{CoO}_{x'}$ 層のうちの少なくとも何れか一方における少なくとも何れか 1 つは、基材側で隣接する前記層である基材側隣接層と、その反対側で隣接する前記層であって前記基材側隣接層と材質の異なる反対側隣接層とで挟まれていることを特徴とするものである。

請求項 2 に記載の発明は、上記発明にあって、前記 NiO_x 層及び $\text{CoO}_{x'}$ 層のうちの少なくとも一方は、何れも物理膜厚が 6 ナノメートル以下であるものとされていることを特徴とするものである。

請求項 3 に記載の発明は、上記発明において、前記基材側隣接層又は前記反対側隣接層は、シリカ化合物からなるシリカ化合物層であることを特徴とするものである。

請求項 4 に記載の発明は、上記発明において、前記 SiO_2 層又は前記 Al_2O_3 層は、イオンアシストのない蒸着によって形成される程度の密度を有することを特徴とするものである。

請求項 5 に記載の発明は、上記発明において、前記光吸収膜は、低屈折率層と高屈折率層が交互に配置されたものであることを特徴とするものである。

請求項 6 に記載の発明は、上記発明において、前記基材には、表面と裏面が存在しており、前記光吸収膜は、前記裏面に配置されていることを特徴とするものである。

請求項 7 に記載の発明は、上記発明において、前記表面には、反射防止膜が配置されていることを特徴とするものである。

請求項 8 に記載の発明は、眼鏡用プラスチック基材 ND フィルタであって、上記発明のプラスチック基材 ND フィルタを含んでいることを特徴とするものである。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、基材がプラスチック製であり、耐久性に優れた ND フィルタ、眼鏡用 ND フィルタを提供することが可能となる、という効果を奏する。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明に係る実施例 1 ～ 4 の可視域における分光透過率分布が示されるグラフである。

[図2]本発明に係る実施例 5 ～ 8 の可視域における分光透過率分布が示されるグラフである。

[図3]市販の染色眼鏡レンズの分光透過率分布が示されるグラフである。

[図4]実施例 1 ～ 4 の凹面（ND 成膜面）側に係る、可視域における分光反射率分布（片面）が示されるグラフである。

[図5]実施例 5 ～ 8 の凹面（ND 成膜面）側に係る、可視域における分光反射率分布（片面）が示されるグラフである。

[図6]実施例 1 ～ 9 の凸面側に係る、可視域における分光反射率分布（片面、共通）が示されるグラフである。

発明を実施するための形態

[0008] 以下、本発明に係る実施の形態の例につき、適宜図面を用いて説明する。
尚、本発明の形態は、以下のものに限定されない。

[0009] 本発明に係る ND フィルタは、少なくとも波長が可視域（例えば 400 ナ

ノメートル（nm）以上800nm以下、400nm以上760nm以下、400nm以上700nm以下、410nm以上760nm以下、又は420nm以上760nm以下）内である光（可視光）を均一に吸収するフィルタである。

[0010] NDフィルタの基材は、透明（半透明を適宜含む）なプラスチック製である。基材の材質の例としては、ポリウレタン樹脂、チオウレタン樹脂、エピスルフィド樹脂、ポリカーボネート樹脂、アクリル樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリ4-メチルペンテン-1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が挙げられる。

又、基材は、凸レンズであっても良いし、凹レンズであっても良いし、フラットレンズであっても良く、度数や累進もどのようなものであっても良い。

本発明のNDフィルタは、基材がプラスチック製のものであれば、どのような用途で用いられても良く、好適にはカメラレンズ系の一部（他のレンズの保護用やカメラ本体内蔵用を含む）に含ませるためのカメラ用、又同様にプロジェクタ用、双眼鏡用、望遠鏡用であり、更に好適には眼鏡用（眼鏡レンズ自体とする用途や眼鏡レンズに被さるレンズ用）である。

[0011] 基材の片面あるいは両面には、光学多層膜が形成されている。

光学多層膜は、主に可視光を均一に吸収する機能を具備しており、更に適宜可視光の反射を防止する機能を具備する。可視光の吸収を目的とした光学多層膜あるいはその部分は光吸収膜であり、光吸収膜が1つの層である場合には光吸収層とすることもある。又、可視光の反射防止を目的とした光学多層膜あるいはその部分は、反射防止膜である。反射防止膜は、光吸収膜を含むことがある。基材の両面に光学多層膜が配置される場合、双方の光学多層膜が同一の構成とされても良いし、互いに異なる構成とされても良い。

光学多層膜は、光吸収膜のみから構成されても良いし、光吸収膜の表面側（空気側）に防汚膜や保護膜が付加されたものであっても良いし、光吸収膜の基材側にハードコート膜を始めとする中間層が単数又は複数付加されたも

のであっても良いし、光吸収膜内あるいは光吸収膜外に導電性向上等の他の目的のための単数又は複数の層や膜が付加されたものであっても良いし、これらの組合せであっても良い。尚、ハードコート膜や導電層、反射防止膜等は、光学多層膜に含まれないものとされたり、それぞれあるいはこれらの組合せで別個の光学多層膜であるものとされたりしても良い。

[0012] ハードコート膜は、例えば、オルガノシロキサン系化合物から形成され、あるいは有機ケイ素化合物、又はアクリル化合物から形成される。

ハードコート膜の下層（基材側の層）として、プライマー層が設けられても良い。プライマー層は、例えば、ポリウレタン系樹脂、アクリル系樹脂、メタクリル系樹脂、有機ケイ素系樹脂の少なくとも何れかから形成される。

[0013] 反射防止膜は、例えば、低屈折率材料及び高屈折率材料を含む複数種類の誘電体材料から形成される。低屈折率材料としては、酸化ケイ素（特に SiO_2 ）やフッ化マグネシウム（特に MgF_2 ）の少なくとも一方が例示され、高屈折率材料としては、酸化ジルコニウム（特に ZrO_2 ）、酸化チタン（特に TiO_2 ）、酸化タンタル（特に Ta_2O_5 ）、酸化ニオブ（特に Nb_2O_5 ）の少なくとも何れかが例示される。反射防止膜は、好ましくは、低屈折率材料と高屈折率材料が、何れか一方を基材側として交互に積層されることで形成される。

[0014] 光吸収膜は、ニッケル（ Ni ）及びコバルト（ Co ）の少なくとも一方からなる光吸収層を1層あるいは2層以上含むように形成される。

Ni は、単体でも良いが、好ましくは不飽和金属酸化膜（ NiO_x ； x は0を超えて1以下）である。 x の値は、例えば Ni が蒸着材料とされ、蒸着用真空装置内に酸素ガスを所定流量で供給した状態で蒸着されることで調整可能であり、酸素ガスを流さなければ $x=0$ （単体）となる。

Co は、単体でも良いが、好ましくは不飽和金属酸化膜（ $\text{CoO}_{x'}$ ； x' は0を超えて1.5以下）である。 x の値は、例えば Co が蒸着材料とされ、蒸着用真空装置内に酸素ガスを所定流量で供給した状態で蒸着されることで調整可能であり、酸素ガスを流さなければ $x'=0$ （単体）となる。

光吸収膜は、他の層を有する多層膜として形成されても良い。この場合の他の層として、例えば、 SiO_2 層、 ZrO_2 層、酸化アルミニウム（特に Al_2O_3 ）層、シリカ化合物層、あるいはこれらの組合せが例示される。ここで、シリカ化合物は、ケイ素の化合物あるいはその化合物と他の化合物の混合体であるが、好ましくは酸化ケイ素と酸化アルミニウムの混合体であり、より好ましくは SiO_2 と Al_2O_3 の混合体である。

少なくとも1つの光吸収層、即ち NiO_x 層（ x は0以上1以下）及び $\text{CoO}_{x'}$ 層（ x' は0以上1.5以下）の少なくとも何れか一方における、基材側の隣接層と、その反対側（空気側）の隣接層は、互いに異なる材質の層とされる。例えば、基材側隣接層が Al_2O_3 層で、反対側隣接層がシリカ化合物層とされる。

NiO_x 層が複数設けられる場合、少なくとも何れか1つの NiO_x 層における、基材側隣接層と反対側隣接層が、互いに異なる材質の層とされれば良い。一方、 $\text{CoO}_{x'}$ 層が複数設けられる場合、少なくとも何れか1つの $\text{CoO}_{x'}$ 層における、基材側隣接層と反対側隣接層が、互いに異なる材質の層とされれば良い。他方、 NiO_x 層と $\text{CoO}_{x'}$ 層の双方が1層ずつ設けられる場合、 NiO_x 層及び $\text{CoO}_{x'}$ 層のうちの何れか一方において、基材側隣接層と反対側隣接層が互いに異なる材質の層とされれば良い。 NiO_x 層と $\text{CoO}_{x'}$ 層の双方が設けられ、これらのうちの少なくとも一方が複数設けられる場合においても、何れか1つの NiO_x 層あるいは $\text{CoO}_{x'}$ 層において、基材側隣接層と反対側隣接層が互いに異なる材質の層とされれば良い。

基材側隣接層又は反対側隣接層がシリカ化合物層とされれば、シリカ化合物層が ZrO_2 層ほど水分を通過させない密度であり、又水分を完全密閉してしまうほどの超高密度でもなく、丁度良い水分透過度合となるから好ましい。

光吸収膜の基材側から1層目の層（初期層）は、 SiO_2 層又は Al_2O_3 層とされる。

光吸収膜の初期層は、イオンアシストのない蒸着によって形成される程度

の密度を有することが好ましい。初期層を始めとする蒸着膜の密度は、当業者にとっても直接の測定が極めて困難である。又、蒸着時のイオンアシストの有無で蒸着膜の密度の程度を特定することは、当業者にとって分かり易く有用である。

光吸収膜は、低屈折率層と高屈折率層が交互に配置されることで、光吸収機能に加えて反射防止膜としての機能も併有するようにされても良い。ここで、 NiO_x 層や CoO_x 層は、高屈折率層として扱われて良い。

[0015] 基材は、眼鏡用等のように、表裏の存在するものが好ましい。眼鏡用NDフィルタ基材の表は環境側であり、裏は顔側である。

光学多層膜は、好ましくは、基材の表側に反射防止膜が配置され、裏側に光吸収膜が配置される。現状、光吸収膜に比べて反射防止膜の耐久性が高く、より厳しい環境に晒される表側に比較的耐久性の高い反射防止膜が配置され、比較的保護される裏側に光吸収膜が配置されることで、光吸収（ND）と反射防止の機能を確保して良好な特性を実現しながら、全体的な耐久性の向上が図れる。

又、かようなNDフィルタは、眼鏡用として好適に用いられる。即ち、NDフィルタ自体が眼鏡レンズとされても良いし、NDフィルタが他の眼鏡レンズに被せるものとして用意されていても良い。

一般の眼鏡（サングラス）は、可視域で可視光の吸収率が波長毎に大きく変化するものであり、裸眼視と色みやコントラスト等が異なってみえるものであるところ、本発明の眼鏡用NDフィルタでは、可視域における可視光の均一な吸収により、裸眼視と同等な視認性を提供することができる。

実施例

[0016] 次いで、本発明の好適な実施例、及び本発明に属さない比較例につき、数例説明する（実施例1～8、比較例1～7）。尚、本発明の捉え方により、実施例が比較例となったり、比較例が実施例となったりすることがある。

[0017] 実施例1～8、比較例1～7に係るプラスチック基材NDフィルタとして、直径75ミリメートル（mm）の丸玉である眼鏡用凸レンズが作成された

。その度数は何れもS-4.00であり、凸面側（表面側）が非球面形状であって、中心の厚みは1.2mmである。

基材は、何れもエピスルフィド樹脂により形成されており、屈折率は1.76、アッベ数は30、比重は1.49g/cm³（グラム毎立方センチメートル）である。

基材の表裏両面の上には、ハードコート膜（HC膜）が形成された。何れのハードコート膜も、同じハードコート液を同様に塗布することにより形成された。

ハードコート液は、次のように作成された。まず、容器中に、メタノール206g（グラム）、メタノール分散チタニアゾル（日揮触媒化成株式会社製、固形分30%）300g、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン30g、テトラエトキシシラン60gが滴下され、その混合液中に0.01N（規定度）の塩酸水溶液が滴下されたうえで攪拌されて加水分解が行われた。次いで、フロー調整剤0.5g及び触媒1.0gが加えられ、室温で3時間攪拌されて、ハードコート液とされた。

ハードコート液は、スピンコート法によりハードコート液を基材の面に均一に行き渡らせ、その後120℃の環境に1.5時間置くことで加熱硬化させて、ハードコート膜となった。

かように形成されたハードコート膜の物理膜厚は、2.5 μ m（マイクロメートル）となった。

[0018] 更に、基材の凸面（表面）側に反射防止膜（AR膜）及び撥水層が形成された。

即ち、ハードコート膜付きの基材が固定する治具（ドーム）にセットされて、真空装置内に扉から投入される。その後、扉が閉められ、真空装置内が真空排気される。基材の水分を抜くため、真空装置内の温度は60℃に保持される。真空装置内の真空度が1.0E-03（ 1.0×10^{-3} ）Pa（パスカル）となると、次のような成膜が開始される。即ち、まず中間層（ハードコート膜）とこれから形成される光学多層膜の密着性を向上するために、

基材表面に酸素イオンを60秒間照射することで、基材表面を活性化させる。次に、低屈折材料である SiO_2 と高屈折材料である ZrO_2 が交互に各所定時間だけ蒸着されて、各層がそれぞれ所望の膜厚を有する全5層の反射防止膜が基材の凸面上に成膜された。

続いて、真空装置内で反射防止膜付きの基材の凸面側に撥水剤が蒸着され、反射防止膜の上（最表層）に撥水層が形成された。

実施例1～8、比較例1～7に係る凸面側の光学多層膜の構成は、次の表1に記載の通りである。尚、特に記載されない限り、膜厚は物理膜厚である。

[0019] [表1]

基材・HC膜側		実施例1～8、比較例1～7	
		材質等	膜厚[nm]
AR膜構成 凸面	1層目	SiO_2	80
	2層目	ZrO_2	29
	3層目	SiO_2	31
	4層目	ZrO_2	58
	5層目	SiO_2	92
		撥水層	---

[0020] 又、基材の凹面（裏面）側に光吸収膜及び撥水層が形成された。

即ち、光吸収膜の成膜は、反射防止膜の形成と同様に成膜開始時の条件を整えて行われる。成膜においては、同様に酸素イオンを照射した後、次の材料を次の条件で成膜した。光吸収膜の蒸着においては、最初の酸素イオンの照射を除き、イオンは照射されず、光吸収膜の蒸着はイオンのアシストのない状態（Ion Assist Depositionではない状態）で行われた。

SiO_2 として、キャノンオプトロン株式会社製「 SiO_2 」が用いられ、成膜レート $10.0 \text{ \AA/s}$ （オングストローム毎秒）で蒸着された。成膜後の SiO_2 層の屈折率（基準波長 $\lambda = 500 \text{ nm}$ ）は1.465であった。

ZrO_2 として、キャノンオプトロン株式会社製「 ZrO_2 」が用いられ、成膜レート $6.0 \text{ \AA/s}$ で蒸着された。成膜後の ZrO_2 層の屈折率（ $\lambda = 500 \text{ nm}$ ）は2.037であった。

シリカ化合物の一つである $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合材料として、キャノンオプトロン株式会社製「S5F」が用いられ、成膜レート $10.0 \text{ \AA/s}$ で蒸着された。成膜後の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層の屈折率 ($\lambda = 500 \text{ nm}$) は 1.491 であった。一般に、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合材料は、 SiO_2 の重量が Al_2O_3 の重量に比べて高く、例えば SiO_2 の重量比に対する Al_2O_3 の重量比は数%程度である。尚、本発明において、 SiO_2 と Al_2O_3 の重量比は特に限定されず、シリカ化合物の成分も SiO_2 と Al_2O_3 に限定されない。

Al_2O_3 として、キャノンオプトロン株式会社製「 Al_2O_3 」が用いられ、成膜レート $10.0 \text{ \AA/s}$ で蒸着された。成膜後の屈折率 ($\lambda = 500 \text{ nm}$) は 1.629 であった。

NiO_x 用の Ni や CoO_x 用の Co として、株式会社高純度化学研究所製のものが用いられ、何れも成膜レート $3.0 \text{ \AA/s}$ で蒸着された。この蒸着時、酸素ガスが流量 10 sccm (standard cubic centimeter per minute) で供給されて、 NiO_x 層や CoO_x 層が形成された。成膜後の NiO_x 層の屈折率 ($\lambda = 500 \text{ nm}$) は 1.928 であり、消衰係数は 2.134 であった。尚、 NiO_x 層の屈折率が約 2.00 程度と比較的に高いので、 NiO_x 層は高屈折率層として用いることができる。更に、成膜後の CoO_x 層の屈折率 ($\lambda = 500 \text{ nm}$) は、 NiO_x 層の屈折率と非常に近い値であった。

又、撥水層が、光吸収膜の上（空気側）に、反射防止膜の上のものと同様に形成された。

実施例 1～8，比較例 1～7 は、光吸収膜の構成のみが互いに異なる。それぞれの構成は、次の表 2～5 に記載の通りである。

[0021]

[表2]

実施例1			実施例2		実施例3		実施例4	
	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]
-	基材	---	基材	---	基材	---	基材	---
-	HC膜	---	HC膜	---	HC膜	---	HC膜	---
1	SiO ₂	40.0	SiO ₂	40.0	SiO ₂	70.0	Al ₂ O ₃	30.0
2	Al ₂ O ₃	40.0	Al ₂ O ₃	30.0	Al ₂ O ₃	30.0	NiO _x	4.2
3	NiO _x	4.4	NiO _x	4.5	NiO _x	4.2	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	35.0
4	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	30.0	Al ₂ O ₃	30.0	Al ₂ O ₃	45.0	NiO _x	4.2
5	NiO _x	4.4	NiO _x	4.5	NiO _x	4.2	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	60.0
6	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	70.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	75.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	80.0	撥水層	---
7	撥水層	---	撥水層	---	撥水層	---	-----	---

[表3]

比較例1			比較例2		比較例3		比較例4	
	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]
-	基材	---	基材	---	基材	---	基材	---
-	HC膜	---	HC膜	---	HC膜	---	HC膜	---
1	ZrO ₂	50.0	ZrO ₂	128.0	ZrO ₂	50.0	SiO ₂	30.0
2	SiO ₂	18.0	NiO _x	4.0	SiO ₂	15.0	ZrO ₂	15.0
3	ZrO ₂	50.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	61.0	ZrO ₂	56.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	25.0
4	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	30.0	NiO _x	4.0	NiO _x	4.2	NiO _x	4.6
5	NiO _x	4.6	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	57.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	58.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	30.0
6	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	35.0	撥水層	---	NiO _x	4.6	NiO _x	4.6
7	NiO _x	4.6	-----	---	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	53.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	65.0
8	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	55.0	-----	---	撥水層	---	撥水層	---
9	撥水層	---	-----	---	-----	---	-----	---

[表4]

比較例5			比較例6		比較例7		実施例5	
	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]
-	基材	---	基材	---	基材	---	基材	---
-	HC膜	---	HC膜	---	HC膜	---	HC膜	---
1	ZrO ₂	120.0	SiO ₂	30.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	30.0	SiO ₂	30.0
2	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	25.0	ZrO ₂	28.0	ZrO ₂	28.0	ZrO ₂	50.0
3	NiO _x	4.2	SiO ₂	32.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	32.0	SiO ₂	20.0
4	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	35.0	ZrO ₂	66.0	ZrO ₂	66.0	ZrO ₂	50.0
5	NiO _x	4.2	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	94.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	94.0	NiO _x	4.7
6	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	65.0	NiO _x	7.5	NiO _x	7.5	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	50.0
7	撥水層	---	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	85.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	85.0	NiO _x	4.7
8	-----	---	撥水層	---	撥水層	---	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	50.0
9	-----	---	-----	---	-----	---	撥水層	---

[表5]

	実施例6		実施例7		実施例8	
	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]	材質等	膜厚[nm]
-	基材	---	基材	---	基材	---
-	HC膜	---	HC膜	---	HC膜	---
1	Al ₂ O ₃	30.0	Al ₂ O ₃	40.0	Al ₂ O ₃	30.0
2	CoO _x	4.5	NiO _x	4.2	CoO _x	4.5
3	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	35.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	50.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	35.0
4	CoO _x	4.5	NiO _x	5.2	NiO _x	4.2
5	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	60.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	40.0	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	60.0
6	撥水層	---	NiO _x	5.2	撥水層	---
7	---	---	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	65.0	---	---
8	---	---	撥水層	---	---	---

[0022] ここで、SiO₂膜とAl₂O₃膜に係るイオンアシストの有無と蒸着膜の密度（これと密接に関連した水蒸気透過性）に関する試験の結果が、次の表6に示される。尚、表6の「No.」列は、水蒸気透過性が大きいものからの順位が記載されている。

この試験は、PET（ポリエチレンテレフタレート）フィルムを基材とし、基材のみの場合と、基材にSiO₂膜やAl₂O₃膜、SiO₂+Al₂O₃混合膜がイオンアシストの有無を変化させて蒸着された場合における、水蒸気透過性（1日当たりのグラム毎立方メートル、g/m²・day）を調べたものである。

基材のみの場合、水蒸気透過性は、7.29である。

これに対し、SiO₂膜、Al₂O₃膜、SiO₂+Al₂O₃混合膜（表5の「材料」列に蒸着材料を記載している）がイオンアシストなしで膜厚90.3, 94.8, 74.4nmで蒸着された場合、水蒸気透過性が6.75, 6.28, 6.12と、基材のみの場合より僅かに下がる。これは、SiO₂膜、Al₂O₃膜、SiO₂+Al₂O₃混合膜が水蒸気の透過を妨げるからである。

更に、SiO₂膜がイオンアシストあり（イオン銃における加速電圧900ボルト（V）、加速電流900ミリアンペア（mA）、バイアス電流600mA、導入酸素（O₂）ガス50sccm）で膜厚69.1nmで蒸着された場合、水蒸気透過性が3.77と更に大きく下がる。これは、イオンアシス

トのある蒸着によって形成された SiO_2 膜の密度がイオンアシストなしの場合の密度より大きく、かように密度の大きい SiO_2 膜が水蒸気の透過を更に妨げるからである。

同様に、 Al_2O_3 膜がイオンアシストあり（加速電圧1000V，加速電流1000mA，バイアス電流600mA，導入酸素ガス50sccm）で膜厚79.0nmで蒸着された場合、水蒸気透過性が0.89と大きく下がる。これは、イオンアシストのある蒸着によって形成された Al_2O_3 膜の密度がイオンアシストなしの場合の密度より大きく、かように密度の大きい Al_2O_3 膜が水蒸気の透過を更に妨げるからである。

更に同様に、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合膜が SiO_2 膜と同様のイオンアシストのある状態で膜厚75.0nmで蒸着された場合、水蒸気透過性が1.61と小さくなる。これは、イオンアシストのある蒸着によって形成された $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合膜の密度がイオンアシストなしの場合の密度より大きく、かように密度の大きい $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合膜が水蒸気の透過を更に妨げるからである。

[0023]

[表6]

No.	水蒸気透過性 [g/m ² ・day]	材料	イオン アシスト 処理	膜厚 [nm]	イオン銃状態			
					加速電圧 [V]	加速電流 [mA]	バイアス 電流 [mA]	導入ガス O ₂ [sccm]
1	7.29	PETフィルムのみ	なし	—	—	—	—	—
2	6.75	SiO ₂	なし	90.3	—	—	—	—
3	6.28	Al ₂ O ₃	なし	94.8	—	—	—	—
4	6.12	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	なし	74.4	—	—	—	—
5	3.77	SiO ₂	あり	69.1	900	900	600	50
7	0.89	Al ₂ O ₃	あり	79.0	1000	1000	600	50
6	1.61	SiO ₂ +Al ₂ O ₃	あり	75.0	900	900	600	50

[0024] 図1は、実施例1～4の可視域における分光透過率分布が示されるグラフである。

分光透過率分布の測定は、分光光度計（株式会社日立ハイテクノロジーズ製U-4100）によって行われた。

実施例1～4（NiO_x層）の何れも、可視域における透過率が51±3%の帯状領域に収まっており、可視光が吸収率50%程度で均一に吸収されていて、グレーの外観でありながら、装用時に認識される色みが裸眼視とさほど変わらない眼鏡用NDフィルタとなっている。均一に吸収する際の吸収率は、様々に変更することができる。次の表7には、実施例1～8に係る、L a b色空間（UCS空間）におけるL, a, bの各値が示されている。尚、

これらの値は、D 6 5 光源を用いて 2° 視野において測定されている。

図 2 は、実施例 5 ～ 8 の可視域における分光透過率分布が示されるグラフである。

実施例 5 (NiO_x 層)，実施例 6 (CoO_x 層) は、実施例 1 ～ 4 と同様の分光透過率分布を呈し、実施例 1 ～ 4 と同様の L ， a ， b の各値を備えている。即ち、実施例 5 ～ 6 では、可視域における透過率が $54 \pm 3\%$ の帯状領域に収まっており、可視光が吸収率 46% 程度で均一に吸収されていて、グレーの外観でありながら、装用時に認識される色みが裸眼視とさほど変わらない眼鏡用 ND フィルタとなっている。又、実施例 5，6 を対比すれば、 NiO_x 層と CoO_x 層は、同様の特性を有しており、同様に用いることが可能であることが分かる。

実施例 7 は、光吸収層 (NiO_x 層) の数が、実施例 1 ～ 5 の 2 層に対して 3 層と増加しているため、可視光の吸収率が実施例 1 ～ 5 より高くなっている。実施例 7 では、可視域における透過率が $31 \pm 2\%$ の帯状領域に収まっており、可視光が吸収率 70% 程度で均一に吸収されていて、グレーの外観でありながら、装用時に認識される色みが裸眼視とさほど変わらない眼鏡用 ND フィルタとなっている。実施例 7 は、実施例 1 ～ 6 と同様の a ， b の各値を備え、 L 値が実施例 1 ～ 6 に対して減少している。

実施例 8 は、光吸収層として NiO_x 層と CoO_x 層の双方が用いられたものである。実施例 8 では、可視域における透過率が $47 \pm 2\%$ の帯状領域に収まっており、可視光が吸収率 53% 程度で均一に吸収されていて、グレーの外観でありながら、装用時に認識される色みが裸眼視とさほど変わらない眼鏡用 ND フィルタとなっている。実施例 8 は、実施例 1 ～ 6 と同様の a ， b の各値を備え、 L 値が実施例 1 ～ 6 に対して僅かに減少している。

図 3 は、グレーのサングラス (50% 濃度) として市販されている染色眼鏡レンズの分光透過率分布が示されるグラフである。この染色眼鏡レンズは、実施例 1 ～ 8 と同様にグレー色を呈しながら、可視域における分光透過率分布が 45% ～ 94% の範囲で多数の極値を有する状態となっており、装用

時の色みが裸眼視の色みと大きく相違してしまう。

[0025] [表7]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
Lab空間	L	73.56	72.31	72.52	72.45
	a	-4.34	-4.24	-4.29	-4.49
	b	2.76	4.61	3.62	4.67
		実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
Lab空間	L	73.04	71.97	54.73	69.31
	a	-3.48	-4.21	-2.18	-4.17
	b	4.57	5.58	2.28	4.87

[0026] 図4は、実施例1～4の凹面（ND成膜面）側に係る、可視域における分光反射率分布（片面）が示されるグラフである。

分光反射率分布は、反射率測定器（オリンパス株式会社製USPM-RU）によって測定された。

実施例1～4の凹面側において、可視域で概ね反射率が5%以下となっており、又視認性に大きく関与する緑色域内（450nm以上580nm以下程度）に反射率分布の最小値（全体的な分布の極小値）が入っているので、各光吸収膜は、反射防止膜としての機能も備えている。

図5は、実施例5～8の凹面（ND成膜面）側に係る、図4同様のグラフである。

実施例5～8の凹面側においても、可視域で概ね反射率が5%以下となっており、又視認性に大きく関与する緑色域内ないしその隣接領域（440nm以上580nm以下程度）に反射率分布の最小値（全体的な分布の極小値）が入っているので、各光吸収膜は、反射防止膜としての機能も備えている。

図6は、同様に測定された、実施例1～8の凸面側に係る、可視域における分光反射率分布（片面、共通）が示されるグラフである。

実施例1～8の凸面側においても、可視域で概ね反射率が5%以下となっており、又可視域の大部分である430nm以上670nm以下の域において反射率2%以下となっているので、凸面側では十分に可視光の反射が防止されている。

実施例 1 ～ 8 では、ND フィルタとしての機能（均一な吸収）は、光吸収膜が配置された凹面側のみで十分に果たしているため、凸面側では、反射防止機能を更に追求した反射防止膜を配置することができる。

[0027] 次の表 8 ～ 11 には、実施例 1 ～ 8、比較例 1 ～ 7 について、耐久性に関する各種の試験、即ち恒温恒湿試験、凹面の耐候密着試験、塩水煮沸試験を行った際の結果が示される。

恒温恒湿試験では、恒温恒湿試験機（エスベック株式会社製 L H U - 113）が用いられ、60℃、95%の環境となった試験機内に、それぞれの ND フィルタが投入された。投入開始から 1 日、3 日、7 日が経過した後に、ND フィルタがそれぞれ一旦取り出され、むくみや変色、クラック等の外観異常の発生の有無が観察された。

凹面（光吸収膜形成面）の耐候密着試験では、各凹面において計 100 マスが形成されるようにカッターでマス目が入れられ、マス目全体にセロハンテープが貼り付けられて、勢いよく剥がされた。これを計 5 回繰り返し、計 5 回完了後とその途中とにおいて内部で剥がれを生じなかったマスの数が確認された（初期、計 5 回完了後における剥がれなしのマスの数／途中における剥がれなしのマスの数）。更に、ND フィルタがサンシャインウェザーメータ（スガ試験機株式会社製 S 80 B）に投入され、投入時間が 60 時間（h r）となったら取り出されて、上記のマス目形成、5 回のセロハンテープ剥がし及びマス数確認が行われた。同様にして、更に投入のうえで投入時間が計 120、180、240 時間となった場合にも、上記のマス目形成、5 回のセロハンテープ剥がし及びマス数確認が行われた。

塩水煮沸試験では、塩化ナトリウム 45 g、純水 1000 g が混ぜられて塩水が作製され、その塩水がヒータにより沸騰状態とされた。そして沸騰状態の塩水中に各 ND フィルタが浸漬され、浸漬時間の合計が 10、20、30、40 分間となった後、ND フィルタが取り出されて、恒温恒湿試験と同様に外観が観察された。

[0028]

[表8]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
恒温恒湿	1日	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	3日	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
	7日	変化なし	変化なし	変化なし	変化なし
耐侯密着 (ND処理面)	初期	100/100	100/100	100/100	100/100
	60hr	100/100	100/100	100/100	100/100
	120hr	100/100	100/100	100/100	100/100
	180hr	100/100	100/100	100/100	100/100
	240hr	100/100	100/100	100/100	100/100
塩水煮沸	10min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	20min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	30min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	40min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし

[表9]

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
恒温恒湿	1日	中心部変色	端部極薄シミ	線状変色	中心部クラック
	3日	クラック	端部極薄シミ	線状変色	中心部クラック
	7日	クラック	端部シミ+線状変色	中心部線状変色多数	中心部クラック
耐侯密着 (ND処理面)	初期	100/100	100/100	100/100	98/99
	60hr	100/100	100/100	100/100	10/80
	120hr	99.5/100	100/100	100/100	---
	180hr	99.5/100	100/100	100/100	---
	240hr	100/100	100/100	100/100	---
塩水煮沸	10min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	20min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	30min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	40min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし

[表10]

		比較例5	比較例6	比較例7	実施例5
恒温恒湿	1日	変化なし	三日月状変色	三日月状変色	変化なし
	3日	変化なし	三日月状変色	三日月状変色	変化なし
	7日	変化なし	三日月状変色	三日月状変色	周辺部変色+クラック
耐侯密着 (ND処理面)	初期	100/100	100/100	100/100	100/100
	60hr	10/70	100/100	100/100	100/100
	120hr	---	100/100	100/100	100/100
	180hr	---	100/100	100/100	100/100
	240hr	---	100/100	100/100	100/100
塩水煮沸	10min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	20min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	30min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	40min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし

[表11]

		実施例6	実施例7	実施例8
恒温恒湿	1日	変化なし	変化なし	変化なし
	3日	変化なし	変化なし	変化なし
	7日	変化なし	変化なし	変化なし
耐候密着 (ND処理面)	初期	100/100	100/100	100/100
	60hr	100/100	100/100	100/100
	120hr	100/100	100/100	100/100
	180hr	100/100	100/100	100/100
	240hr	100/100	100/100	100/100
塩水煮沸	10min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	20min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	30min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし
	40min.	剥がれなし	剥がれなし	剥がれなし

[0029] 実施例1～8, 比較例1～7の何れも、塩水煮沸試験において、剥がれを始めとする外観異常は観察されなかった。

更に、実施例1～8では、恒温恒湿試験において、7日経過後も外観異常は観察されなかった（変化なし）。但し、実施例5では、3日経過の時点では外観異常は認められなかったが、7日経過後で周辺部変色とクラックの発生が認められた。

又、実施例1～8では、耐候密着試験において、全てのマスで剥がれが認められなかった（100/100）。

[0030] 比較例1では、耐候密着試験において、120時間と180時間で計5回の剥がし完了後に1マス内の部分的な剥がれが認められたものの（99.5/100）、他に剥がれが認められず、良好な耐候性が示された。

しかし、恒温恒湿試験において、1日経過後において中心部の変色が認められ、3日経過後からはクラックの発生が認められた。

変色は、 NiO_x 層において認められ、その様子から水分の作用によるものと考えられる。クラックは、凹面において発生しており、光吸収膜の応力バランスの状態に応じて発生するものと考えられる。

比較例1では、基材側から（以下同様）1層目が SiO_2 層や Al_2O_3 層ではなく ZrO_2 層である。 ZrO_2 層は、 SiO_2 層や Al_2O_3 層に比べ、膜密度が小さすぎて水蒸気を通し易く、プラスチック基材からの水分がすぐに2層目以降に達して、特に NiO_x 層に影響し、変色を起こすものと考えられる。

。

1層目の膜密度向上の観点からは、実施例1～8の1層目がイオンアシストありで蒸着されるようにして密度が高められるようにすることが想定される。しかし、イオンアシストありの場合、密度が高すぎて水蒸気がほとんど通過しないこととなり（表6参照）、基材の水分は凹面において逃げ場を失って蓄積され、その蓄積量が限度を超えると水分が光吸収膜（1層目）の弱い部分から一点突破的に通過して、点状の外観異常を呈することとなる。これに対し、イオンアシストなしの場合、かような水分の蓄積ないし点状の外観異常が起こらない丁度良い密度となる。よって、1層目は、イオンアシストなしの状態に係る密度とされることが好ましい。

又、比較例1では、2つの NiO_x 層の基材側隣接層とその反対側の隣接層は、何れも $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層である。 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層は、 SiO_2 層や Al_2O_3 層に比べ、密度が比較的に高くなって水分を通し難い（緻密な構造となって高いパッキング効果を有する）。これは、 SiO_2 を Al_2O_3 が架橋することによるものと考えられる。

しかし、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層は、 NiO_x 層と応力が互いに異なり、 NiO_x 層の応力と $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層の応力の差は比較的に大きい。よって、 NiO_x 層の双方の隣接層とも $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層とすると、光吸収膜の応力バランスが比較的に良好ではなくなる。従って、恒温恒湿試験においてクラックが発生したものと考えられる。

これに対し、実施例1～5, 7のように、少なくとも何れかの NiO_x 層において、基材側隣接層と反対側隣接層が互いに異なる材質とされれば、その異なる材質の層から応力が逃げて全体の応力が緩和されることとなり、クラックの発生が防止される。例えば、実施例1では、3層目の NiO_x 層の基材側隣接層である2層目の Al_2O_3 層が、反対側隣接層である4層目の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層と異なる材質であるため、その基材側隣接層から応力を逃がすことができる。5層目の NiO_x 層の基材側隣接層（4層目）と反対側隣接層（6層目）は、何れも $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層となるが、2層目の Al_2O_3

SiO_2 層によって応力を緩和することができる。又、実施例2では、5層目の NiO_x 層の反対側隣接層である6層目の $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層が、基材側隣接層である4層目の Al_2O_3 層と異なる材質であるため、その反対側隣接層から応力を逃がすことができる。

又、実施例6の CoO_x 層や、実施例8の NiO_x 層及び CoO_x 層の少なくとも一方においても、実施例1～5, 7の NiO_x 層と同様に、少なくとも一つの光吸収層において基材側隣接層と反対側隣接層の材質を互いに相違させれば、応力が緩和され、クラックの発生が防止される。

尚、 $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層におけるパッキング効果や応力差については、他のシリカ化合物においても同様な傾向となる。

[0031] 比較例2では、耐候密着試験において、何れの時間であっても剥がれが認められず、良好な耐候性が示された。

しかし、恒温恒湿試験において、1日経過後において周辺部（端部）に極薄いシミ（変色）が認められ、7日経過後では端部のシミが濃くなっていると共に線状の変色が発生している状況が確認された。

比較例2における1層目の ZrO_2 層は SiO_2 層や Al_2O_3 層に比べ水分をより多く透過可能であるところ、プラスチック製の基材から放出される水分がその周辺部において2層目の NiO_x 層に達し、 NiO_x 層を変性させたものと考えられる。

これに対し、実施例1～8では、光吸収膜の1層目が SiO_2 層又は Al_2O_3 層であるため、 ZrO_2 層ほど水分を通さず、 NiO_x 層の水分による変性が防止される。尚、実施例1～8では、1層目の SiO_2 層又は Al_2O_3 層がイオンアシストのない蒸着で形成される程度の密度であり、点状の変色の発生可能性がより低減され、より好ましい。

[0032] 比較例3では、耐候密着試験において、何れの時間であっても剥がれが認められず、良好な耐候性が示された。

しかし、恒温恒湿試験において、1日経過後から全体的に線状の変色が発生し、7日経過後では更に中心部における変色箇所の増加が認められた。比

較例3の光吸収膜の構成は、比較例2の1層目と2層目の間に SiO_2 層と ZrO_2 層を加え、その分1層目の ZrO_2 層の膜厚を薄くしたもの、即ち比較例2の1層目を3層に分割したものとなっているが、試験の結果を比較例2に比べて改善することはできず、よって1層目の分割を行っても、1層目が ZrO_2 層であれば、 NiO_x 層への水分透過の影響は防止することができないと考えられる。

[0033] 比較例4では、耐候密着試験において、初期から剥がれの有るマスが生じ、60時間において計5回の剥がし完了時に剥がれなしのマスが10マスしか残らなかったことから、その後の試験が中止された。

又、恒温恒湿試験において、1日経過後から中心部におけるクラックが認められた。

かように、比較例4は、耐候性や耐温性、耐湿性に乏しい。これは、比較例4が、比較例1と同様、何れの NiO_x 層も $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層で挟まれる構造を備えており、応力バランスが崩れた状態を保持していることによるものと考えられる。

尚、比較例4では変色の発生はなく、 SiO_2 層が1層目であれば、 NiO_x 層への水分の到達を防止できるものと考えられる。これに対し、比較例3では2層目に SiO_2 層が配置されるものの、1層目が ZrO_2 層であるため、 NiO_x 層への水分の到達を防止できない。

[0034] 比較例5では、恒温恒湿試験では、7日経過後も外観異常は観察されなかった。

しかし、耐候密着試験では、60時間で多くの剥がれが認められた。

比較例5では、1層目が ZrO_2 層であって水分をより透過し、又3層目と5層目の NiO_x 層が比較例1と同様に $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層で挟まれており、耐候性に影響がでたものと考えられる。

[0035] 比較例6では、耐候密着試験において、何れの時間であっても剥がれが認められず、良好な耐候性が示された。

しかし、恒温恒湿試験において、1日経過後から、端部において三日月状

の変色が認められた。

基材の凹面端部においては、蒸着時、 NiO_x （蒸着物質）の入射方向が基材の面の接線に対して垂直になっておらず、その垂直線から角度を持って傾いている。よって、 NiO_x の基材に対する入射方向が垂直である部分（中心部）に比べ、端部では NiO_x 層における NiO_x の密度が比較的に小さいものと考えられる。かように NiO_x の密度が小さいと、その分だけ NiO_x 層が多孔質化し、多孔質化した NiO_x 層における孔部の断面積が閾値以上となると、孔部から水分が進入して、 NiO_x 層が変質するようになる。比較例6では、可視光の吸収のために NiO_x 層の膜厚が7.5 nmとなっており、端部における多孔質化が比較的に顕著に現れて、主に大気側からの水分により NiO_x 層が変性され、変色されるものと考えられる。

実施例1～5, 7, 8では、 NiO_x 層の膜厚が4.2 nm以上4.7 nm以下となっており、端部における多孔質（ポラス）化の影響が緩和されている。又、 NiO_x 層の膜厚が薄ければ、隣接する層に対する応力の差がその分緩和される。実施例6, 8の CoO_x 層でも、同様に膜厚が4.5 nm以下となっており、端部における多孔質化の影響が緩和されている。実施例1～8, 比較例1～7、そしてシミュレーションの結果から、 NiO_x 層や CoO_x 層の膜厚が6 nm以下であれば、多孔質化や応力差の緩和効果が良く発揮されることが分かった。 NiO_x 層や CoO_x 層を薄くすることにより可視光の吸収量が十分でなくなる場合には、（6 nm以下の）層が複数設けられて良い（光吸収層の分割）。

[0036] 比較例7では、比較例6と同様に、1日経過後から三日月状の変色が認められた。

比較例7では、 NiO_x 層（6層目）の膜厚が比較的に大きく、更に NiO_x 層の基材側隣接層（5層目）と反対側隣接層（7層目）が何れも $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ 混合層であり、特に端部に応力差や多孔質化の影響が及んだものと考えられる。

[0037] 以上の通り、実施例1～8のように、少なくとも一つの光吸収層（ NiO_x

層及び C-O_x 層の少なくとも一方で、複数層ある場合には少なくとも何れか1つの層)における基材側隣接層と、その反対側の隣接層とで、層の材質を相違させれば、基材がプラスチック製であり、耐久性に優れたNDフィルタを提供することができるのである。

請求の範囲

- [請求項1] プラスチックからなる基材と、
前記基材の少なくとも一面に配置された、複数の層を有する光吸収膜
を備えており、
前記光吸収膜における前記基材側から1層目の前記層は、 SiO_2 からなる SiO_2 層又は Al_2O_3 からなる Al_2O_3 層であり、
前記光吸収膜は、 NiO_x (x は0以上1以下) からなる NiO_x 層及び $\text{CoO}_{x'}$ (x' は0以上1.5以下) からなる $\text{CoO}_{x'}$ 層のうちの少なくとも何れか一方を1つ以上含んでおり、
前記 NiO_x 層及び前記 $\text{CoO}_{x'}$ 層のうちの少なくとも何れか一方における少なくとも何れか1つは、基材側で隣接する前記層である基材側隣接層と、その反対側で隣接する前記層であって前記基材側隣接層と材質の異なる反対側隣接層とで挟まれていることを特徴とするプラスチック基材NDフィルタ。
- [請求項2] 前記 NiO_x 層及び $\text{CoO}_{x'}$ 層のうちの少なくとも一方は、何れも物理膜厚が6ナノメートル以下であるものとされていることを特徴とする請求項1に記載のプラスチック基材NDフィルタ。
- [請求項3] 前記基材側隣接層又は前記反対側隣接層は、シリカ化合物からなるシリカ化合物層であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載のプラスチック基材NDフィルタ。
- [請求項4] 前記 SiO_2 層又は前記 Al_2O_3 層は、イオンアシストのない蒸着によって形成される程度の密度を有することを特徴とする請求項1ないしは請求項3の何れかに記載のプラスチック基材NDフィルタ。
- [請求項5] 前記光吸収膜は、低屈折率層と高屈折率層が交互に配置されたものである

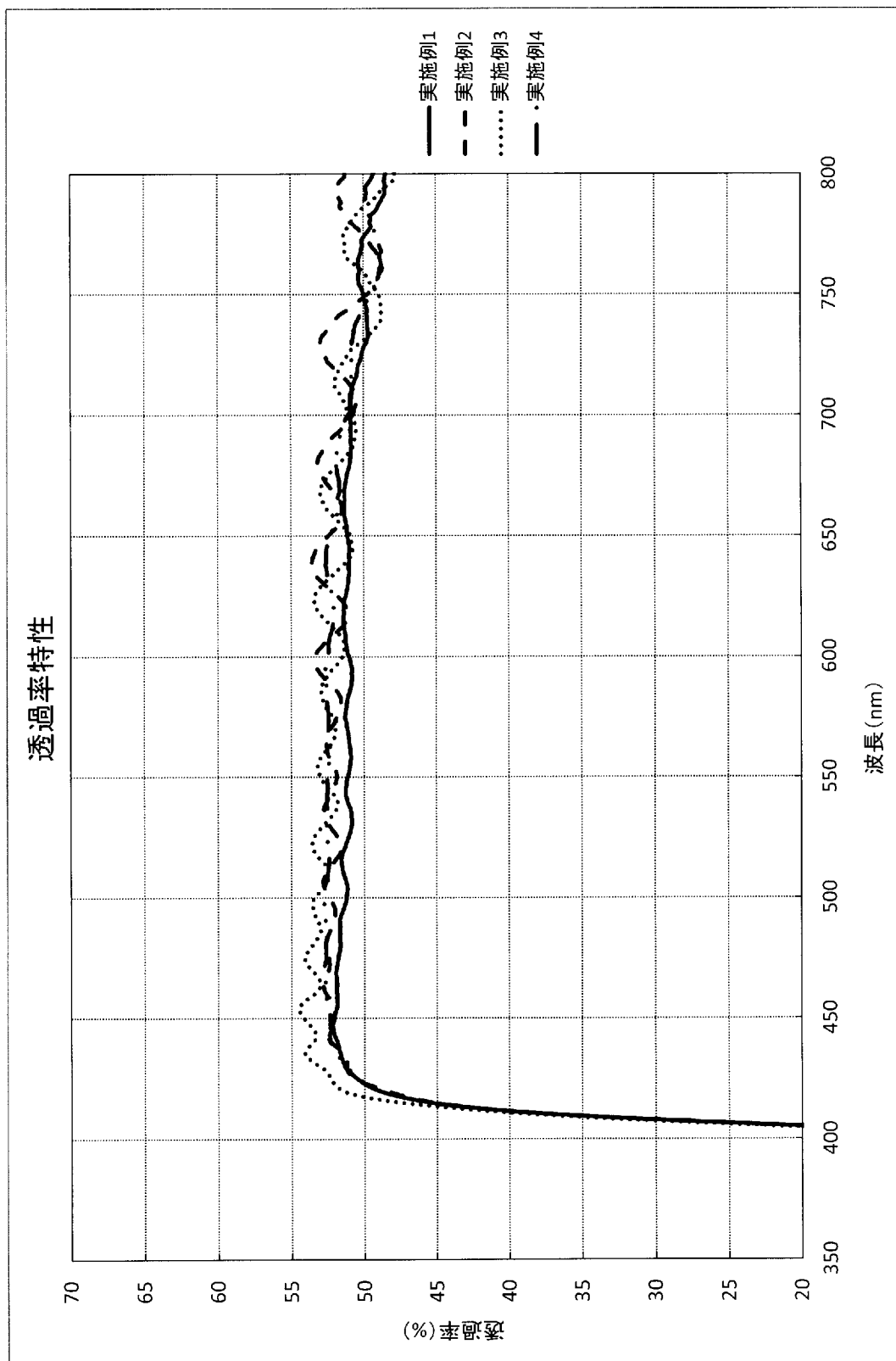
ことを特徴とする請求項 1 ないしは請求項 4 の何れかに記載のプラスチック基材NDフィルタ。

[請求項6] 前記基材には、表面と裏面が存在しており、
 前記光吸収膜は、前記裏面に配置されている
ことを特徴とする請求項 1 ないしは請求項 5 の何れかに記載のプラスチック基材NDフィルタ。

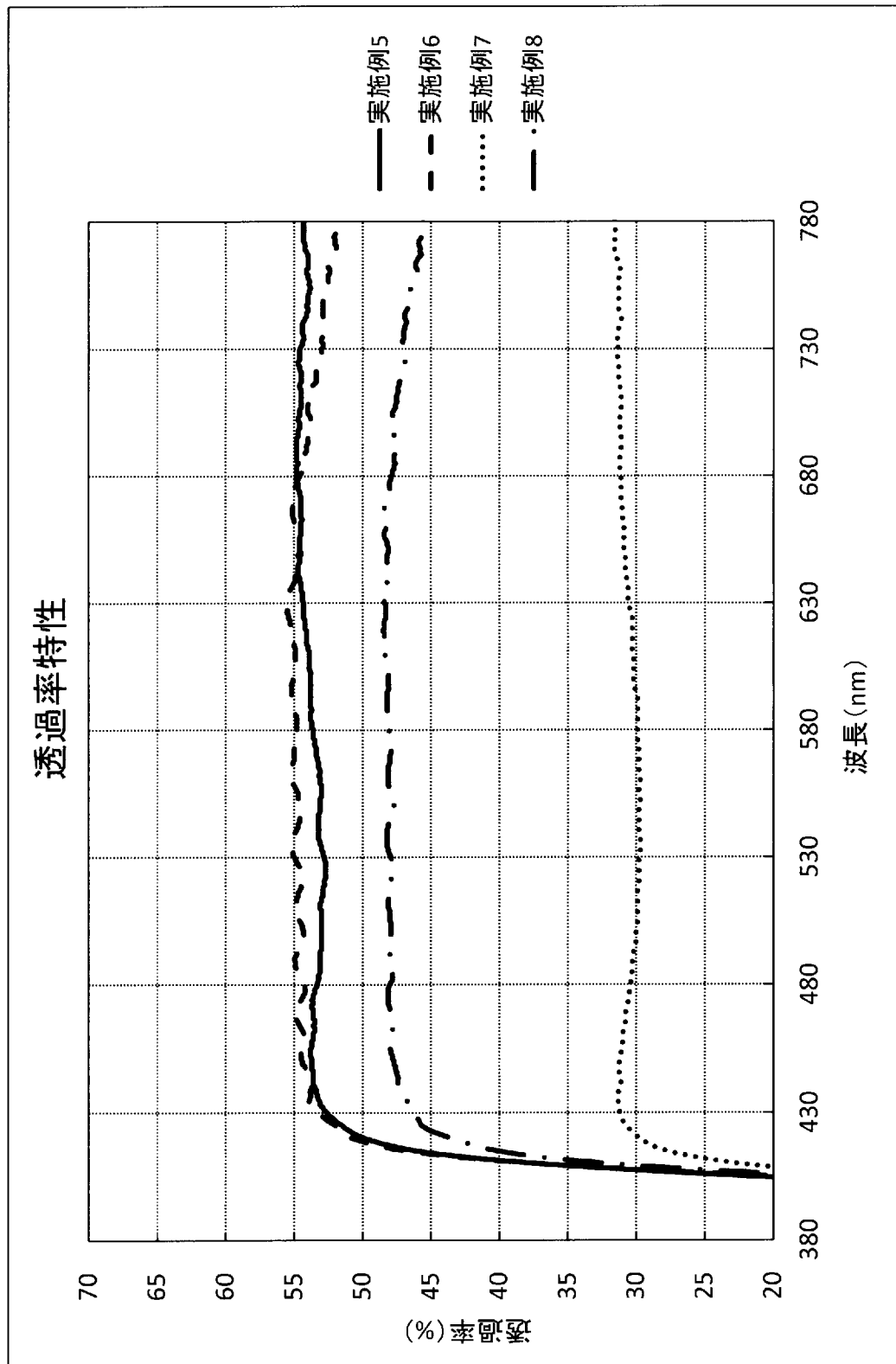
[請求項7] 前記表面には、反射防止膜が配置されている
ことを特徴とする請求項 6 に記載のプラスチック基材NDフィルタ。

[請求項8] 請求項 1 ないしは請求項 7 の何れかに記載されたプラスチック基材
NDフィルタを含んでいる
ことを特徴とする眼鏡用プラスチック基材NDフィルタ。

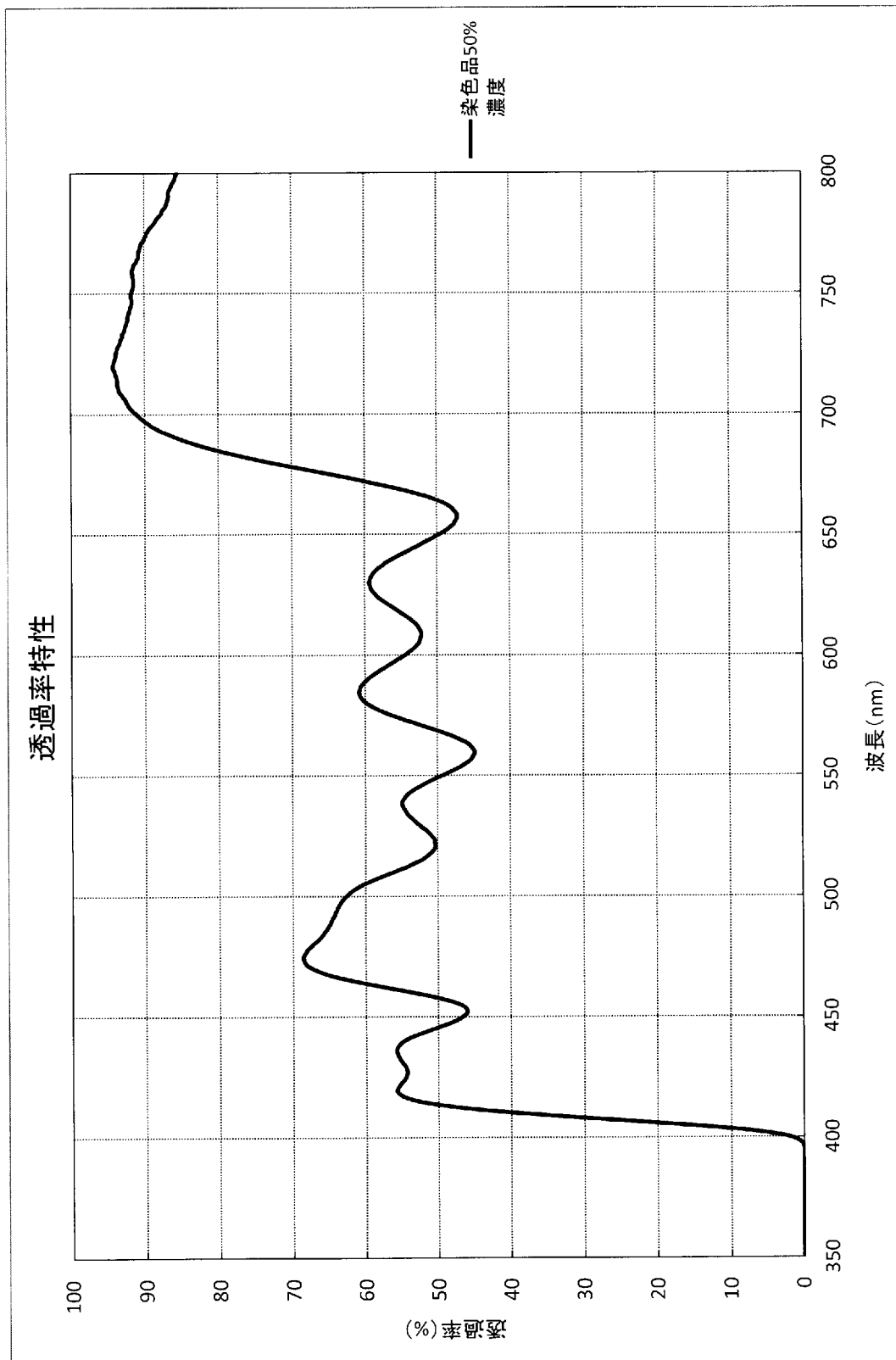
[図1]



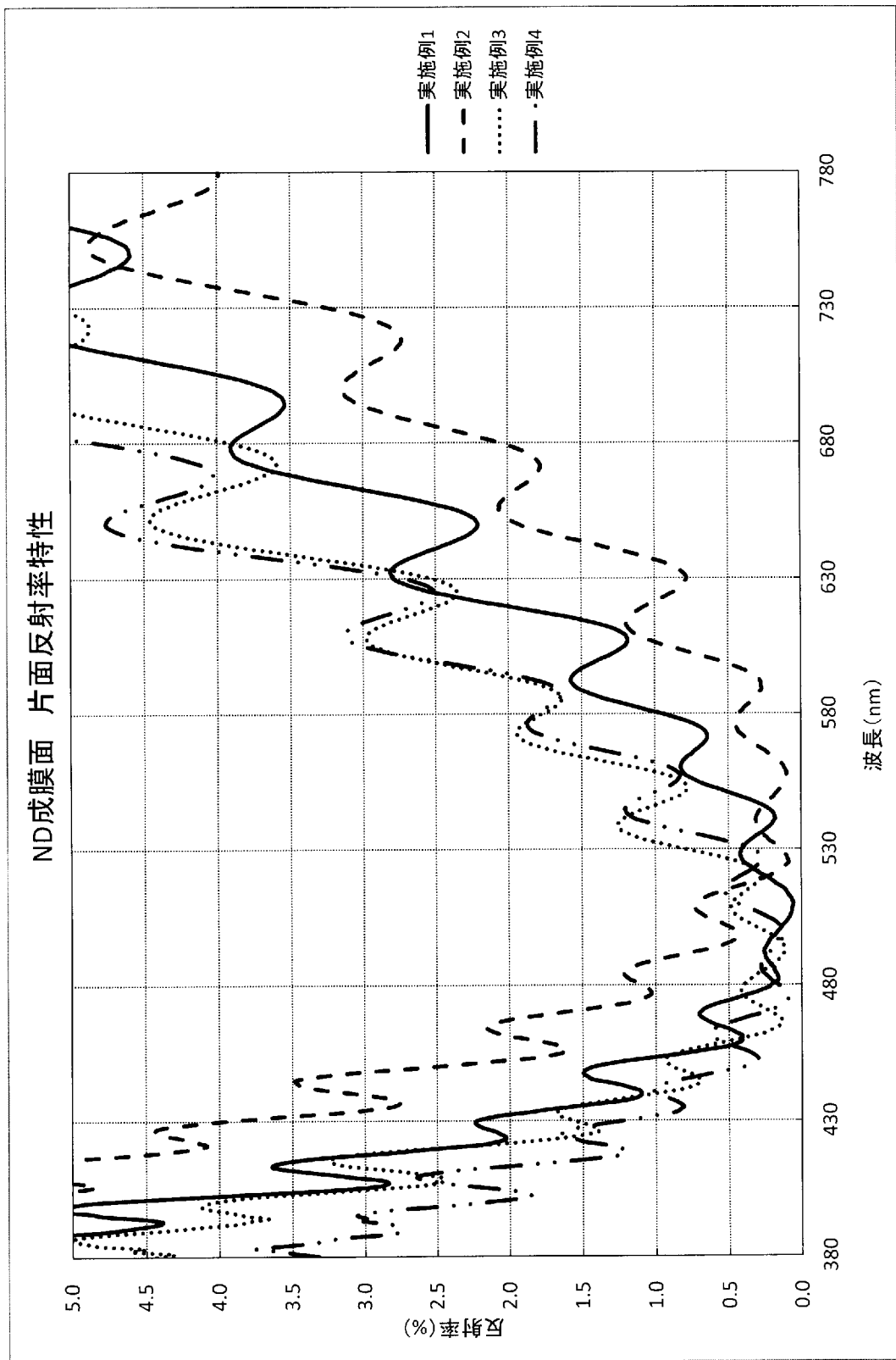
[図2]



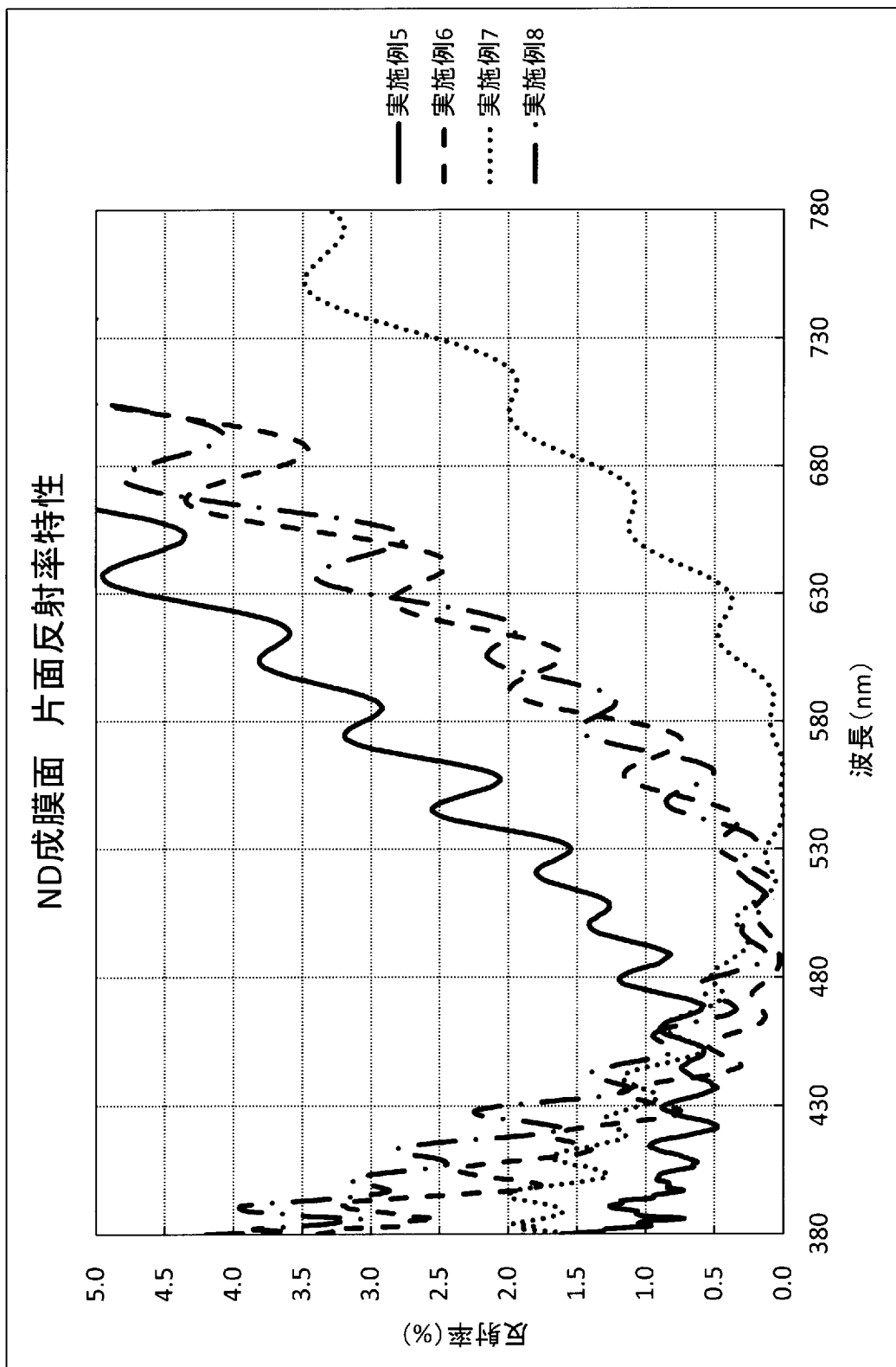
[図3]



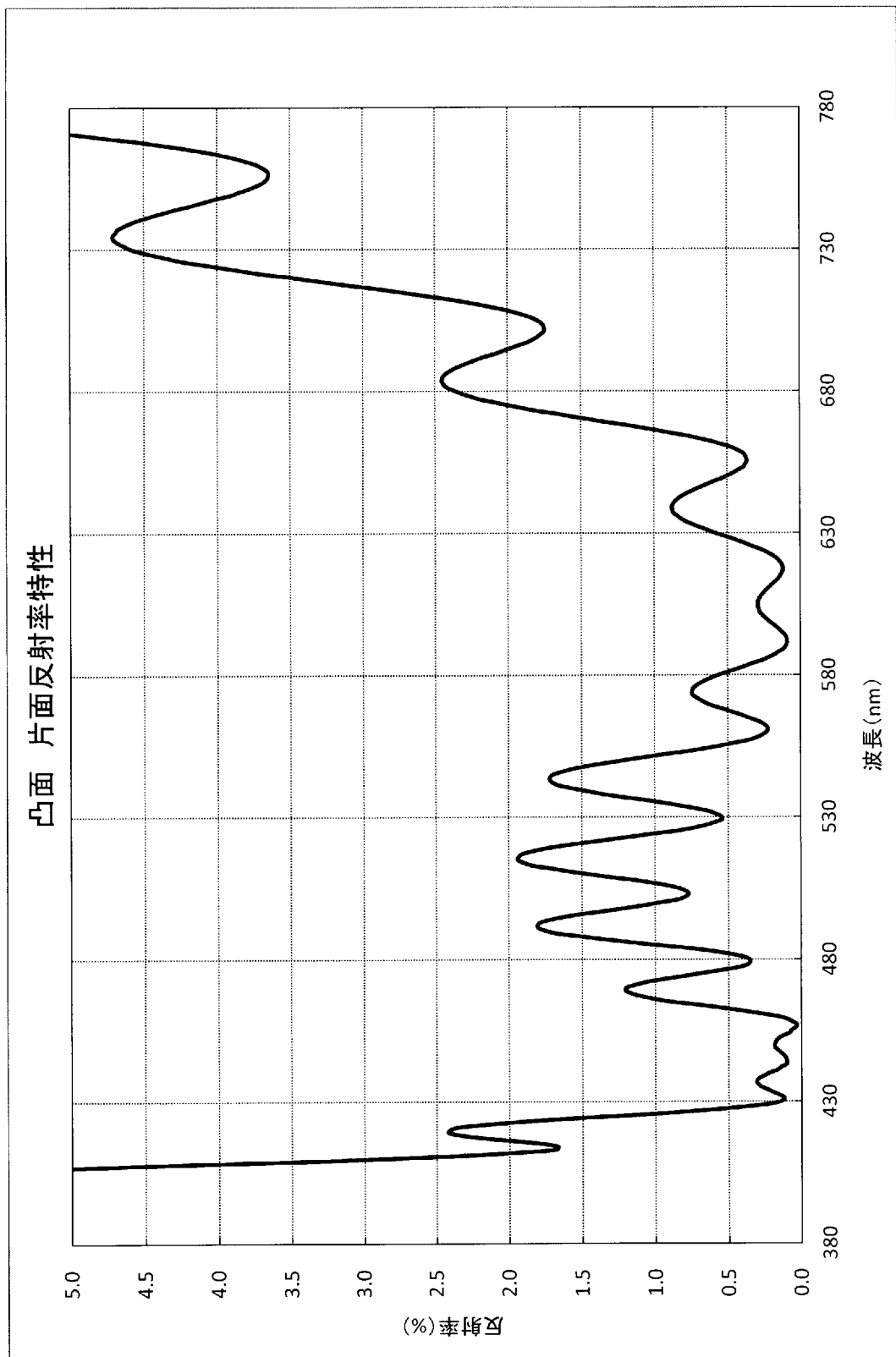
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005732

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, G02B1/115
(2015.01)i, G02B1/14(2015.01)i, G02C7/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G02B5/00, B32B7/02, B32B9/00, G02B1/115, G02B1/14, G02C7/10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-43211 A (Nidec Copal Corp.), 13 February 2003 (13.02.2003), claims 1 to 3; paragraphs [0001], [0005] to [0018]; fig. 1 to 3 & US 2003/0026014 A1 claims 1 to 3; paragraphs [0002], [0007] to [0030]; fig. 1 to 3	1-8
Y	JP 2009-162852 A (Canon Electronics Inc.), 23 July 2009 (23.07.2009), paragraphs [0026] to [0060]; fig. 1 to 6 (Family: none)	1-8
Y	JP 2009-157211 A (Shincron Co., Ltd.), 16 July 2009 (16.07.2009), paragraphs [0021] to [0032] & WO 2009/084319 A1 & TW 200928460 A	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12 April 2017 (12.04.17)

Date of mailing of the international search report
16 May 2017 (16.05.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/005732

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014-2270 A (Tokai Optical Co., Ltd.), 09 January 2014 (09.01.2014), paragraphs [0015] to [0017] (Family: none)	2
Y	JP 2011-2515 A (Tokai Optical Co., Ltd.), 06 January 2011 (06.01.2011), paragraphs [0001], [0017], [0024] & US 2012/0069295 A1 paragraphs [0003], [0019], [0026] & WO 2010/147048 A1 & EP 2431772 A1 & CN 102460224 A & KR 10-2012-0034655 A & ES 2446360 T	6-8
Y	WO 2005/047940 A1 (Nidec Copal Corp.), 26 May 2005 (26.05.2005), fig. 9 & US 2006/0279866 A1 fig. 9 & DE 112004000723 T & KR 10-2006-0115324 A & CN 1795401 A	7
A	US 2014/0154769 A1 (WAVE TECH, LLC), 05 June 2014 (05.06.2014), paragraphs [0027] to [0071]; table 1 & WO 2014/089041 A2	1-8

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/00(2006.01)i, B32B7/02(2006.01)i, B32B9/00(2006.01)i, G02B1/115(2015.01)i, G02B1/14(2015.01)i, G02C7/10(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. G02B5/00, B32B7/02, B32B9/00, G02B1/115, G02B1/14, G02C7/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2003-43211 A（日本電産コパル株式会社）2003.02.13, 請求項1-3, 段落[0001], [0005]-[0018], 図1-図3 & US 2003/0026014 A1, 請求項1-3, 段落[0002], [0007]-[0030], 図1-図3	1-8
Y	JP 2009-162852 A（キヤノン電子株式会社）2009.07.23, 段落[0026]-[0060], 図1-図6（ファミリーなし）	1-8

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12.04.2017

国際調査報告の発送日

16.05.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

池田 博一

20

3491

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-157211 A (株式会社シンクロン) 2009.07.16, 段落[0021] - [0032] & WO 2009/084319 A1 & TW 200928460 A	1 - 8
Y	JP 2014-2270 A (東海光学株式会社) 2014.01.09, 段落[0015] - [0017] (ファミリーなし)	2
Y	JP 2011-2515 A (東海光学株式会社) 2011.01.06, 段落[0001], [0017], [0024] & US 2012/0069295 A1, 段落[0003], [0019], [0026] & WO 2010/147048 A1 & EP 2431772 A1 & CN 102460224 A & KR 10-2012-0034655 A & ES 2446360 T	6 - 8
Y	WO 2005/047940 A1 (日本電産コパル株式会社) 2005.05.26, 図9 & US 2006/0279866 A1, 図9 & DE 112004000723 T & KR 10-2006-0115324 A & CN 1795401 A	7
A	US 2014/0154769 A1 (WAVE TECH, LLC) 2014.06.05, 段落[0027] - [0071], TABLE 1 & WO 2014/089041 A2	1 - 8