

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-192005
(P2004-192005A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
G02B 1/11	G02B 1/10	2K009
B32B 7/02	B32B 7/02	4F100
B32B 9/00	B32B 9/00	4K029
G02B 1/10	G02B 1/10	Z
// C23C 14/48	C23C 14/48	D

審査請求 有 請求項の数 6 O L (全 18 頁)

(21) 出願番号	特願2004-27584 (P2004-27584)	(71) 出願人	000113263 HOYA株式会社
(22) 出願日	平成16年2月4日(2004.2.4)		東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(62) 分割の表示	特願2001-130754 (P2001-130754) の分割	(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
原出願日	平成13年4月27日(2001.4.27)	(72) 発明者	三石 剛史 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
		(72) 発明者	新出 謙一 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内
		(72) 発明者	嘉村 斉 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射防止膜を有する光学部材

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性が良好なプラスチック基板に反射防止膜を有する光学部材を提供する。

【解決手段】 プラスチック基板と、該プラスチック基板上に、基板側から 1/4 - 1/2 - 1/4型 (λ = 500 nm) の反射防止膜と、該プラスチック基板と該反射防止膜との間に設けられた金属酸化物コロイド粒子と有機ケイ素化合物よりなるコーティング組成物を硬化させてなる硬化被膜と、該硬化被膜上に直接施される下地層とを有する光学部材であって、該 1/2の層は、屈折率が1.80~2.40である3層または5層の等価膜であり、該等価膜の偶数層が二酸化ケイ素層である反射防止膜を有する光学部材である。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

プラスチック基板と、該プラスチック基板上に、基板側から $1/4 - 1/2 - 1/4$ 型 ($\lambda = 500\text{nm}$) の反射防止膜と、該プラスチック基板と該反射防止膜との間に設けられた金属酸化物コロイド粒子と有機ケイ素化合物よりなるコ - ティング組成物を硬化させてなる硬化被膜と、該硬化被膜上に直接施される下地層とを有する光学部材であって、該 $1/2$ の層は、屈折率が $1.80 \sim 2.40$ である 3層または 5層の等価膜であり、該等価膜の偶数層が二酸化ケイ素層である反射防止膜を有する光学部材。

【請求項 2】

前記 $1/2$ の層の下に形成される $1/4$ 層が、2層以上の等価膜である請求項 1 記載の反射防止膜を有する光学部材。 10

【請求項 3】

前記 $1/4$ の層は、前記 $1/2$ の層の奇数層及び偶数層で用いる金属酸化物層より構成される請求項 2 記載の反射防止膜を有する光学部材。

【請求項 4】

前記下地層が、二酸化ケイ素からなる請求項 1 記載の反射防止膜を有する光学部材。

【請求項 5】

プラスチック基板上に、金属酸化物コロイド粒子と有機ケイ素化合物よりなるコ - ティング組成物を硬化させてなる硬化被膜と、該硬化被膜上に直接施される下地層と、 $1/4 - 1/2 - 1/4$ 型の反射防止膜とが設けられ、下地層 (第 1 層) 及び $1/4$ (第 2 ~ 3 層) - $1/2$ (第 4 ~ 6 層) - $1/4$ (第 7 層) の第 1 ~ 7 層からなる構成で、 20

第 1 層が、屈折率 $1.43 \sim 1.47$ の二酸化ケイ素層、

第 2 層が、屈折率 $2.04 \sim 2.37$ の高屈折率層、

第 3 層が、屈折率 $1.43 \sim 1.47$ の二酸化ケイ素層、

第 4 層が、屈折率 $2.04 \sim 2.37$ の高屈折率層、

第 5 層が、屈折率 $1.43 \sim 1.47$ の二酸化ケイ素層、

第 6 層が、屈折率 $2.04 \sim 2.37$ の高屈折率層、

第 7 層が、屈折率 $1.43 \sim 1.47$ の二酸化ケイ素層であり、

$1/4$ (第 2 ~ 3 層) の合成屈折率が $1.65 \sim 1.80$ 、

$1/2$ (第 4 ~ 6 層) の合成屈折率が $1.85 \sim 2.25$ であり、 30

前記高屈折率層が、酸化チタン、酸化ニオブ及び酸化タンタルの中から選ばれた少なくとも 1 種類の金属酸化物より構成される反射防止膜を有する光学部材。

【請求項 6】

プラスチック基板上に、金属酸化物コロイド粒子と有機ケイ素化合物よりなるコ - ティング組成物を硬化させてなる硬化被膜と、該硬化被膜上に接して施される下地層と、 $1/4 - 1/2 - 1/4$ 型の反射防止膜とが設けられ、下地層 (第 1 層) 及び $1/4$ (第 2 ~ 3 層) - $1/2$ (第 4 ~ 8 層) - $1/4$ (第 9 層) の第 1 ~ 9 層からなる構成で、

第 1 層が、屈折率 $1.43 \sim 1.47$ の二酸化ケイ素層、

第 2 層が、屈折率 $2.04 \sim 2.37$ の高屈折率層、

第 3 層が、屈折率 $1.43 \sim 1.47$ の二酸化ケイ素層、 40

第 4 層が、屈折率 $2.04 \sim 2.37$ の高屈折率層、

第 5 層が、屈折率 $1.43 \sim 1.47$ の二酸化ケイ素層、

第 6 層が、屈折率 $2.04 \sim 2.37$ の高屈折率層、

第 7 層が、屈折率 $1.43 \sim 1.47$ の二酸化ケイ素層、

第 8 層が、屈折率 $2.04 \sim 2.37$ の高屈折率層、

第 9 層が、屈折率 $1.43 \sim 1.47$ の二酸化ケイ素層であり、

$1/4$ (第 2 ~ 3 層) の合成屈折率が $1.65 \sim 1.80$ 、

$1/2$ (第 4 ~ 8 層) の合成屈折率が $1.85 \sim 2.25$ であり、

前記高屈折率層が、酸化チタン、酸化ニオブ及び酸化タンタルの中から選ばれた少なくとも 1 種類の金属酸化物より構成される反射防止膜を有する光学部材。 50

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、プラスチック基板に反射防止膜を有する光学部材に関し、特に、良好な耐熱性を有する、プラスチック基板に反射防止膜を有する光学部材に関する。

【背景技術】

【0002】

従来から、プラスチック基板に、反射防止膜を形成した光学部材は良く知られている。その例として、特許文献1には、二酸化チタンを主成分とする $1/2$ の高屈折率層を有する反射防止膜を形成した光学部材が開示されている。 10

しかしながら、一般的に、プラスチック基板に反射防止膜を設けた光学部材は、蒸着時に加熱することができない等の理由で、ガラス基板に反射防止膜を設けた光学部材と比較して耐熱性が良好でない。そこで、更なる耐熱性を向上させたプラスチック基板に反射防止膜を形成した光学部材が求められていた。

【特許文献1】特開平2-291501号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

本発明は前記の課題を解決するためになされたもので、耐熱性が良好なプラスチック基板に反射防止膜を有する光学部材を提供することにある。 20

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者は、前記の課題を解決すべく鋭意努力した結果、高屈折率層に、低屈折率物質である二酸化ケイ素からなる層を利用して3層以上の等価膜にするという斬新的な手段により、光学部材の耐熱性が顕著に向上することを見出した。

従来、 $1/2$ の高屈折率層は、反射防止特性及び生産効率性を考慮して、二酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタルなどの高屈折率蒸着物質を用いて一層構成とし、 $1/2$ の高屈折率層に、低屈折率物質である二酸化ケイ素からなる層を設けることは、高屈折率層の屈折率を低下させ、反射防止膜の反射防止特性を低下させる可能性が高いことから、このような構成は提案されていなかった。 30

【0005】

すなわち、本発明は、プラスチック基板と、該プラスチック基板上に、基板側から $1/4$ - $1/2$ - $1/4$ 型($d = 500\text{ nm}$)の反射防止膜と、該プラスチック基板と該反射防止膜との間に設けられた金属酸化物コロイド粒子と有機ケイ素化合物よりなるコ-ティング組成物を硬化させてなる硬化被膜と、該硬化被膜上に直接施される下地層とを有する光学部材であって、該 $1/2$ の層は、屈折率が $1.80 \sim 2.40$ である3層または5層の等価膜であり、該等価膜の偶数層が二酸化ケイ素層である反射防止膜を有する光学部材を提供するものである。 40

【発明の効果】

【0006】

本発明の反射防止膜を有する光学部材は、良好な視感反射率、視感透過率、密着性、耐摩耗性、耐アルカリ性及び耐衝撃性を維持しつつ、さらに耐熱性が向上している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明において、 $1/2$ の高屈折率層を3層または5層の等価膜にすれば、良好な耐熱性及び反射防止特性を有する光学部材が得られる。さらに、良好な耐熱性及び反射防止特性を得る場合には、5層の等価膜にすればよい。

また、前記 $1/2$ の等価膜における奇数層は、良好な耐熱性、反射率特性を得る観点から、高屈折率蒸着物質として知られている酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル及 50

び酸化ニオブ等の蒸着物質を含有する層が好ましく、特に、 TiO_2 、 Ta_2O_5 及び Nb_2O_5 の中から選ばれた少なくとも1種類の蒸着物質からなる層が好ましく、最も好ましくは Nb_2O_5 の蒸着物質からなる層である。生産効率性の観点で、奇数層は、全て同一膜組成にすることが好ましい。

前記 1/2の高屈折率層の合成屈折率は、1.80~2.40の範囲であり、良好な物性を得るために、1.85~2.25の範囲が特に好ましく、この屈折率の範囲を満たすよう 1/2の高屈折率層の膜構成がなされる。

【0008】

本発明において、1/2の高屈折率層上に形成される 1/4層は、二酸化ケイ素層が形成される。1/2の高屈折率層の下に形成される 1/4層は、良好な反射防止特性及び耐熱性を得るために2層以上の等価膜にすることが好ましい。その膜構成は、二酸化ケイ素層と、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化タンタル及び酸化ニオブ等の高屈折率蒸着物質よりなる層からなる2層等価膜、二酸化ケイ素層と、酸化ニオブよりなる層との2層等価膜が好ましい。

10

また、生産効率の点から、前記 1/4の等価膜を作製する蒸着原料と、前記 1/2の等価膜を作製する蒸着原料とは同じ蒸着原料を用いると好ましい。

【0009】

この酸化ニオブ層を形成するには、100%の酸化ニオブを蒸着物質として使用してイオンアシスト法により形成する方法又は酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウムの粉末、又は更に酸化アルミニウムを加えた粉末を焼結し、得られた焼結体から混合酸化物の蒸気を発生させ、発生した蒸発物を基板上に析出させる方法で行うと好ましい。

20

また、蒸発物を基板上に析出させる方法では、焼結体の混合割合は、良好な膜物性を得るために、蒸着組成物全量を基準にして、酸化ニオブが60~90重量%、酸化ジルコニウムが5~20重量%、酸化イットリウムが5~35重量%であることが好ましい。さらに、酸化アルミニウムを加える場合には、酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウム合計に対して0.3~7.5重量%を添加することが好ましい。

【0010】

本発明の光学部材は、プラスチック基板と反射防止膜との間に下地層が設けられており、下地層の材質としては、二酸化ケイ素または金属ニオブが好ましく、金属ニオブが特に好ましい。また、膜厚としては、二酸化ケイ素の場合は、膜強度等の点から0.1 ~ 5

30

で、金属ニオブの場合は、膜の透明性確保等の点から0.005 ~ 0.015 が好ましい。下地層の材質を金属ニオブとすると、プラスチック基板と反射防止膜の密着性、耐熱性、耐衝撃性及び耐摩耗性に優れ、金属特有の吸収率が少ない等の利点を有している。この金属ニオブ(Nb層)の形成は、イオンアシスト法で行なうことが好ましい。

前記イオンアシスト法を実施する際によるイオン化ガスは、成膜中の酸化防止の点からアルゴン(Ar)を用いるのが好ましい。これにより膜質の安定と、光学式膜厚計での制御が可能となる。

【0011】

さらに、プラスチック基板と下地層との密着性確保及び蒸着物質の初期膜形成状態の均一化を図るために、下地層を形成する前にイオン銃前処理を行なってもよい。イオン銃前処理におけるイオン化ガスは酸素、アルゴンなどを用いることができ、出力で好ましい範囲は、加速電圧が50V~200V、加速電流が50mA~150mAである。

40

【0012】

本発明の光学部材において、反射防止膜の形成方法は、通常の真空蒸着法、イオンアシスト法等を用いることができる。

本発明の光学部材に用いるプラスチック基板としては、特に限定されず、例えば、メチルメタクリレート単独重合体、メチルメタクリレートと1種以上の他のモノマーとの共重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート単独重合体、ジエチレングリコールビスアリルカーボネートと1種以上の他のモノマーとの共重合体、イオウ含有共重合体、ハロゲン含有共重合体、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、不飽和ポリ

50

エステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタン等が挙げられる。

【0013】

本発明の光学部材は、前記プラスチック基板と前記下地層との間に、硬化被膜を有している。

硬化被膜としては、通常、金属酸化物コロイド粒子と有機ケイ素化合物よりなるコ-ティング組成物を硬化したものが用いられる。

前記金属酸化物コロイド粒子としては、例えば、酸化タングステン ($W O_3$)、酸化亜鉛 ($Z n O$)、酸化ケイ素 ($S i O_2$)、酸化アルミニウム ($A l_2 O_3$)、酸化チタニウム ($T i O_2$)、酸化ジルコニウム ($Z r O_2$)、酸化スズ ($S n O_2$)、酸化ベリリウム ($B e O$) 又は酸化アンチモン ($S b_2 O_5$) 等が挙げられ、単独又は2種以上を併用することができる。

10

【0014】

本発明の光学部材において、好ましい態様としては、例えば以下に示す構成 (a) ~ (c) が挙げられる。

【表1】

構成 (a)

プラスチック基板		屈折率範囲		
第1層 (SiO ₂ 層)	下地層	1.43~1.47		
第2層 (高屈折率層)	$\lambda/4$	2.04~2.37	合成屈折率	
第3層 (SiO ₂ 層)		1.43~1.47		1.65~1.80
第4層 (高屈折率層)	$\lambda/2$	2.04~2.37	合成屈折率	
第5層 (SiO ₂ 層)		1.43~1.47		1.85~2.25
第6層 (高屈折率層)		2.04~2.37		
第7層 (SiO ₂ 層)	$\lambda/4$	1.40~1.47		

20

【0015】

【表2】

構成 (b)

プラスチック基板		屈折率範囲		
第1層 (SiO ₂ 層)	下地層	1.43~1.47		
第2層 (高屈折率層)	$\lambda/4$	2.04~2.37	合成屈折率	
第3層 (SiO ₂ 層)		1.43~1.47		1.65~1.80
第4層 (高屈折率層)	$\lambda/2$	2.04~2.37	合成屈折率	
第5層 (SiO ₂ 層)		1.43~1.47		1.85~2.25
第6層 (高屈折率層)		2.04~2.37		
第7層 (SiO ₂ 層)		1.43~1.47		
第8層 (高屈折率層)		2.04~2.37		
第9層 (SiO ₂ 層)	$\lambda/4$	1.43~1.47		

40

【0016】

【表 3】

構成 (c)

プラスチック基板		屈折率範囲	
第1層 (金属ニオブ層)	下地層 膜厚 : $0.005\lambda \sim 0.015\lambda$	1.40~1.47	
第2層 (SiO ₂ 層)	$\lambda/4$	1.43~1.47	合成屈折率 1.65~1.80
第3層 (高屈折率層)		2.04~2.37	
第4層 (SiO ₂ 層)		1.43~1.47	
第5層 (高屈折率層)	$\lambda/2$	2.04~2.37	合成屈折率 1.85~2.25
第6層 (SiO ₂ 層)		1.43~1.47	
第7層 (高屈折率層)		2.04~2.37	
第8層 (SiO ₂ 層)	$\lambda/4$	1.43~1.47	

10

【実施例】

【0017】

20

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、実施例1~6における光学部材は、以下に示す試験方法により、諸物性を測定した。

(1) 視感透過率

プラスチックレンズの視感透過率Yは、両面に反射防止膜を有するプラスチックレンズをサンプルとして、日立分光光度計U-3410を用い測定した。

(2) 視感反射率

プラスチックレンズの視感反射率Zは、両面に反射防止膜を有するプラスチックレンズをサンプルとして、日立分光光度計U-3410を用い測定した。

30

(3) 密着性

プラスチックレンズの表面に剃刀にて1mm×1mmの升目を100個作成し、升目上にセロハンテープを貼り、一気にテープをはがし、残った升目の数で評価した。表中、残った升目の数/100で記載した。

(4) 耐摩耗性

プラスチックレンズの表面にスチールウールにて1kgf/cm²の荷重をかけ、20ストローク擦り、表面状態により以下の基準で評価した。

UA : 殆ど傷なし

A : 細かい傷数本あり

B : 細かい傷多数、太い傷数本あり

C : 細かい傷多数、太い傷多数あり

D : 殆ど膜はげ状態

40

【0018】

(5) 耐熱性

プラスチックレンズをドライオーブンで1時間加熱し、クラックの発生温度を測定した。加熱温度は、50より始め、5づつ上げて、クラックを発生する温度を調べた。

(6) 耐アルカリ性

プラスチックレンズをNaOH水溶液10%に1時間浸漬し、表面状態により以下の基準で評価した。

UA : 殆ど変化なし

50

- A : 点状の膜はげ数個あり
- B : 点状の膜はげが全面にあり
- C : 点状のはげが全面、面状のはげ数個あり
- D : 殆ど全面膜はげ

(7) 耐衝撃性

中心厚 2.0 mm で、レンズ度数 0.00 のレンズを作製して F D A で定められているドロップボールテストを行い、○ : 合格、× : 不合格とした。

【0019】

実施例 1 ~ 6

基板 A 及びハ - ドコ - ト層 A 層の作製

ガラス製容器に、コロイダルシリカ (スノ - テックス - 40、日産化学) 90 重量部、有機ケイ素化合物のメチルトリメトキシシラン 81.6 重量部、γ - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 176 重量部、0.5 N 塩酸 2.0 重量部、酢酸 20 重量部、水 90 重量部を加えた液を、室温にて 8 時間攪拌後、室温にて 16 時間放置して加水分解溶液を得た。この溶液に、イソプロピルアルコール 120 重量部、n - ブチルアルコール 120 重量部、アルミニウムアセチルアセトン 16 重量部、シリコン系界面活性剤 0.2 重量部、紫外線吸収剤 0.1 重量部を加え、室温にて 8 時間攪拌後、室温にて 24 時間熟成させコーティング液を得た。

アルカリ水溶液で前処理したプラスチックレンズ基板 (素材 : ジエチレングリコ - ルビスアリルカ - ポネ - ト、屈折率 1.50、中心厚 2.0 mm、レンズ度数 0.00、これを以下、「基板 A」という場合がある。) を、前記コーティング液の中に浸漬させ、浸漬終了後、引き上げ速度 20 cm / 分で引き上げたプラスチックレンズを 120℃ で 2 時間加熱して硬化膜を形成した。その後、表 1 ~ 6 に記載したイオン加速電圧、照射時間の条件で Ar ガスを用いて、イオン銃処理を行いイオンアシスト法にて硬化被膜としてハードコート層 (以下、「A 層」と記載する場合がある) を形成した。

【0020】

下地層及び反射防止膜の作製

次に、ハードコート A 層の上に、表 1 ~ 3 に示した条件のイオンアシスト法にて、表 1 ~ 3 に示した第 1 層 ~ 第 8 層からなる機能膜を形成し、プラスチックレンズを得た。

得られたプラスチックレンズについて上記 (1) ~ (7) を評価し、それらの結果を表 1 ~ 6 に示した。尚、表中、λ は照射光の波長で、λ = 500 nm を示す。なお、実施例 1 ~ 6 における n/4 及び n/2 の合成屈折率は、表 8 に記載した。

【0021】

10

20

30

【表 4】

表 1

		実施例 1		実施例 2	
プラスチックレンズ基板		ジエチレングリコールビスアリルカーボネート (基板A)		ジエチレングリコールビスアリルカーボネート (基板A)	
ハードコート層		A層		A層	
前処理イオン加速電圧		150V		150V	
電流値		100mA		100mA	
照射時間		60sec		60sec	
使用ガス		Ar		Ar	
		膜種類 膜厚	イオン銃設定値	膜種類 膜厚	イオン銃設定値
第1層	下地層	Nb 0.008λ	150V 100mA	Nb 0.008λ	150V 100mA
第2層	λ/4	SiO ₂ 0.0157λ	450V 160mA	SiO ₂ 0.044λ	450V 160mA
第3層		TiO ₂ 0.0567λ	360V 105mA	TiO ₂ 0.058λ	360V 105mA
第4層		SiO ₂ 0.098λ	450V 160mA	SiO ₂ 0.097λ	450V 160mA
第5層	λ/2	TiO ₂ 0.2329λ	360V 105mA	TiO ₂ 0.196λ	360V 105mA
第6層		SiO ₂ 0.0218λ	450V 160mA	SiO ₂ 0.047λ	450V 160mA
第7層		TiO ₂ 0.2215λ	360V 105mA	TiO ₂ 0.176λ	360V 105mA
第8層	λ/4	SiO ₂ 0.2509λ	450V 160mA	SiO ₂ 0.260λ	450V 160mA
イオンアシスト使用ガス		Nb、SiO ₂ = Ar ガス TiO ₂ = O ₂ 1 : 1 Ar		Nb、SiO ₂ = Ar ガス TiO ₂ = O ₂ 1 : 1 Ar	
プラスチックレンズ性能評価					
視感反射率Y%		0.68%		0.82%	
視感透過率Z%		99.3%		99.0%	
密着性		100/100		100/100	
耐摩耗性		UA~A		UA~A	
耐熱性		100℃		100℃	
耐アルカリ性		UA~A		UA~A	
耐衝撃性		○		○	

10

20

30

40

【表 5】

表 2

		実施例 3				実施例 4			
プラスチックレンズ基板		ジエチレングリコールビスアリルカーボネート (基板A)				ジエチレングリコールビスアリルカーボネート (基板A)			
ハードコート層		A層				A層			
前処理イオン加速電圧		150V				150V			
電流値		100mA				100mA			
照射時間		60sec				60sec			
使用ガス		Ar				Ar			
		膜種類	膜厚	イオン銃設定値		膜種類	膜厚	イオン銃設定値	
第1層	下地層	Nb	0.008λ	150V	100mA	Nb	0.008λ	150V	100mA
第2層	λ/4	SiO ₂	0.0292λ	450V	160mA	SiO ₂	0.0209λ	450V	160mA
第3層		Ta ₂ O ₅	0.0189λ	420V	120mA	Ta ₂ O ₅	0.052λ	420V	120mA
第4層		SiO ₂	0.5840λ	450V	160mA	SiO ₂	0.1084λ	450V	160mA
第5層	λ/2	Ta ₂ O ₅	0.1336λ	420V	120mA	Ta ₂ O ₅	0.1880λ	420V	120mA
第6層		SiO ₂	0.0593λ	450V	160mA	SiO ₂	0.0484λ	450V	160mA
第7層		Ta ₂ O ₅	0.2498λ	420V	120mA	Ta ₂ O ₅	0.1820λ	420V	120mA
第8層	λ/4	SiO ₂	0.2623λ	450V	160mA	SiO ₂	0.2681λ	450V	160mA
イオンアシスト		Nb、SiO ₂ = Arガス				Nb、SiO ₂ = Arガス			
使用ガス		Ta ₂ O ₅ = O ₂ 9 : 1 Ar				Ta ₂ O ₅ = O ₂ 9 : 1 Ar			
プラスチックレンズ性能評価									
視感反射率Y%		0.80%				0.80%			
視感透過率Z%		99.1%				99.1%			
密着性		100/100				100/100			
耐摩耗性		UA				UA			
耐熱性		95℃				95℃			
耐アルカリ性		UA				UA			
耐衝撃性		○				○			

10

20

30

40

【表 6】

表 3

		実施例 5			実施例 6				
プラスチックレンズ基板		ジエチレングリコールビスアリルカーボネート (基板A)			ジエチレングリコールビスアリルカーボネート (基板A)				
ハードコート層		A層			A層				
前処理イオン加速電圧		150V			150V				
電流値		100mA			100mA				
照射時間		60sec			40sec				
使用ガス		Ar			Ar				
		膜種類	膜厚	イオン銃設定値		膜種類	膜厚	イオン銃設定値	
第1層	下地層	Nb	0.008λ	150V	100mA	Nb	0.008λ	150V	100Ma
第2層	λ/4	SiO ₂	0.0209λ	450V	160mA	SiO ₂	0.0209λ	450V	160mA
第3層		Nb ₂ O ₅	0.0527λ	360V	105mA	Nb ₂ O ₅	0.0527λ	360V	105mA
第4層		SiO ₂	0.1084λ	450V	160mA	SiO ₂	0.1084λ	450V	160mA
第5層	λ/2	Nb ₂ O ₅	0.1880λ	360V	105mA	Nb ₂ O ₅	0.1880λ	360V	105mA
第6層		SiO ₂	0.0484λ	450V	160mA	SiO ₂	0.0484λ	450V	160mA
第7層		Nb ₂ O ₅	0.1820λ	360V	105mA	Nb ₂ O ₅	0.1820λ	360V	105mA
第8層	λ/4	SiO ₂	0.2681λ	450V	160mA	SiO ₂	0.2681λ	450V	160mA
イオンアシスト		Nb、SiO ₂ = Ar ガス			Nb、SiO ₂ = Ar ガス				
使用ガス		Nb ₂ O ₅ = O ₂ 9 : 1 Ar			Nb ₂ O ₅ = O ₂ 9 : 1 Ar				
プラスチックレンズ性能評価									
視感反射率Y%		0.68%			0.68%				
視感透過率Z%		99.3%			99.3%				
密着性		100/100			100/100				
耐摩耗性		UA~A			UA~A				
耐熱性		100℃			100℃				
耐アルカリ性		UA~A			UA~A				
耐衝撃性		○			○				

10

20

30

40

【0024】

実施例 7 ~ 24 及び比較例 1 ~ 6

実施例 7 ~ 24 及び比較例 1 ~ 6 に関しては、以下の評価方法で物性を評価した。

(1) 蒸着組成物の溶融状態

蒸着時の溶融状態を次の基準で判定した。

50

- U A : スプラッシュの発生が無い
- A : スプラッシュの発生が少ない
- B : スプラッシュが頻繁に発生する
- C : スプラッシュが常時発生する

(2) 微細粒子の付着状態

スプラッシュ等によるレンズ面の微細粒子の付着状態を次の基準で判定した。

- U A : 全く認められず
- A : 1 ~ 5 箇所以内
- B : 6 ~ 10 箇所
- C : 11 箇所以上

10

(3) 耐アルカリ性試験

NaOH 10 重量% 水溶液にレンズを入れ、30分後、60分後にその表面の膜ハゲやレンズ面の荒れの発生を以下の基準にて判定した。

- U A : 点状ハゲがほとんどない
- A : 全体的に小さな0.1mm以下の点状ハゲ又は直径0.3mm程度の点状ハゲが少しある。
- B : A よりもハゲの密度が高く、大き目のハゲの割合が高い
- C : 全体的に0.3mm程度のハゲが占めるか、小さいハゲの密度が高い
- D : 一目見て全体が白と感じる程度にハゲが密に出ている。これ以下は全てDとする。

(4) 耐擦傷性試験

0000のステールウールにより表面を往復回数で10回こすって耐擦傷性を次の基準で判定した。

- U A : 殆ど傷なし
- A : わずかに傷がつく
- B : 多く傷がつく
- C : 膜の脹れが生じる

20

【0025】

(5) 密着性試験

JIS Z 1522に従い、ゴバン目を10×10個作りセロファン粘着テープにより剥離試験を3回行い、残ったゴバン目を数えた。

30

(6) 視感反射率

日立製作所製U-3410型自記分光光度計を用い、視感反射率Yを求めた。

(7) 視感透過率

日立製作所製U-3410型自記分光光度計を用い、視感透過率Zを求めた。

(8) 吸収率

100%より視感透過率と視感反射率を引いた値を吸収率として求めた。

(9) 耐熱性試験

蒸着膜形成直後の反射防止膜を有する光学部材をオーブンで1時間加熱し、クラックの発生の有無を調べた。加熱温度は、50より始め、5ずつ上げて、クラックが発生する温度を調べた。

40

また、経時的な耐熱性試験を、蒸着膜形成直後の反射防止膜を有する光学部材を2ヶ月間屋外暴露し、その後、前記した耐熱性試験と同じ方法により評価を行った。

【0026】

基板A及びハ-ドコ-トA層の作製

実施例1~6と同様の方法で基板A及びハ-ドコ-ト層Aを作製した。

基板B及びハ-ドコ-トB層の作製

ガラス製容器に、有機ケイ素化合物の -グリシドキシプロピルメトキシシラン142重量部を加え、攪拌しながら、0.01N塩酸1.4重量部、水32重量部を滴下した。滴下終了後、24時間攪拌を行い -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解溶液を得た。この溶液に、酸化第二スズ-酸化ジルコニウム複合体ゾル(メタノール分散

50

、全金属酸化物 31.5 重量%、平均粒子径 10 ~ 15 ミリマイクロン) 460 重量部、エチルセロソルブ 300 重量部、さらに滑剤としてシリコン系界面活性剤 0.7 重量部、硬化剤としてアルミニウムアセチルアセトネート 8 重量部を加え、十分に攪拌した後、濾過を行ってコーティング液を得た。

さらに、アルカリ水溶液で前処理したプラスチックレンズ基板〔HOYA (株) 製、眼鏡用プラスチックレンズ(商品名: EYAS)、屈折率 1.60 以下、この基板を「基板 B」と言う場合がある。〕を、前記コーティング液の中に浸漬させ、浸漬終了後、引き上げ速度 20 cm/分で引き上げたプラスチックレンズを 120 で 2 時間加熱してハードコート層(以下この層を「B 層」と言う場合がある)を形成した。

【0027】

基板 C 及びハードコート層の作製

ガラス製容器に有機ケイ素化合物の -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 100 重量部を加え、攪拌しながら 0.01 規定塩酸 1.4 重量部、水 23 重量部を添加した。その後、24 時間攪拌を行い -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物を得た。次に微粒子状無機物として、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化ケイ素を主体とする複合体微粒子ゾル(メタノール分散、全固形分 20 重量%、平均粒子径 5 ~ 15 ミリマイクロン、核微粒子の原子比 Ti/Si = 10、被覆部分の核部分に対する重量比 0.25)を用い、その 200 重量部をエチルセロソルブ 100 重量部、滑剤としてのシリコン系界面活性剤 0.5 重量部、硬化剤としてのアルミニウムアセチルアセトネート 3.0 重量部と混合した後、前述した -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物に加え、十分に攪拌した後、濾過を行ってコーティング液を作製した。

さらに、アルカリ水溶液で前処理したプラスチックレンズ基板〔HOYA (株) 製、眼鏡用プラスチックレンズ(商品名: テスラリッド)、屈折率 1.71、以下この基板を「基板 C」と言う場合がある〕を、前述の方法で作製したコーティング液の中に浸漬させ、浸漬終了後、引き上げ速度 20 cm/分で引き上げたプラスチックレンズを 120 で 2 時間加熱してハードコート層(以下、このハードコート層を「C 層」と言う場合がある)を形成した。

【0028】

下地層及び反射防止膜の作製

次に、ハードコート A 層、B 層又は C 層の上に、表 4 ~ 表 7 に示した条件で、表 4 ~ 表 7 に示した多層膜からなる機能膜を形成し、プラスチックレンズを得た。

得られたプラスチックレンズについて上記(1) ~ (7)を評価し、それらの結果を同表に示した。なお、表中、 λ は照射光の波長で、 $\lambda = 500 \text{ nm}$ を示す。

実施例 7 ~ 12 に関しては、表中の組成物 A に関し、イオンアシスト法を用いずに膜を形成した。また、実施例 13 ~ 18 における蒸着組成物 A より形成された膜及び実施例 19 ~ 24 における酸化ニオブ層に関しては、膜形成の際、酸素: アルゴンが 9:1 の割合で、320 A 及び 140 mA の条件でイオンアシストを使用した。また、実施例 25 ~ 27 に関しては、高屈折率として酸化チタンを用い、イオンアシスト法を用いずに膜を形成した。

【0029】

表 4 及び 5 における実施例 7 ~ 18 に記載されている組成物 A とは、 Nb_2O_5 粉末、 ZrO_2 粉末、 Y_2O_3 粉末を混合し、 300 kg/cm^2 でプレス加圧し、焼結温度 1300 で焼結して得られた 3 成分系蒸着組成物 A (重量%、 Nb_2O_5 : ZrO_2 : Y_2O_3 = 76% ~ 90% : 16.6% ~ 5% : 7.4% ~ 5%)を用いてなる膜を意味する。

実施例 1 ~ 27 に関する等価膜の $n/4$ 、 $n/2$ の合成屈折率は、表 8 に記載した通りである。

【0030】

比較例 1 及び 2 は、高屈折率蒸着物質として酸化タンタルを用い、二酸化ケイ素からなる下地層、酸化タンタル層及び二酸化ケイ素層よりなる $n/4$ の二層等価膜、 $n/2$ の酸化タンタル層、 $n/4$ の二酸化ケイ素層を形成した。

10

20

30

40

50

比較例 3 は、基板 C、ハードコート層 C を、さらに、高屈折率蒸着物質として酸化タンタルを用い、二酸化ケイ素からなる第 3 層、酸化タンタル層及び二酸化ケイ素層よりなる $1/4$ の二層等価膜、 $1/2$ の酸化タンタル層、 $1/4$ の二酸化ケイ素層を形成した。

【 0 0 3 1 】

比較例 4 及び 5 は、高屈折率蒸着物質として酸化チタンを用い、二酸化ケイ素からなる下地層、酸化チタン層及び二酸化ケイ素層よりなる $1/4$ の二層等価膜、 $1/2$ の酸化チタン層、 $1/4$ の二酸化ケイ素層を形成した。

比較例 6 は、基板 C、ハードコート層 C を、さらに、高屈折率蒸着物質として酸化チタンを用い、二酸化ケイ素からなる第 3 層、酸化チタン層及び二酸化ケイ素層よりなる $1/4$ の二層等価膜、 $1/2$ の酸化チタン層、 $1/4$ の二酸化ケイ素層を形成した。これら比較例 1 ~ 6 に関しては、イオンアシスト法は用いずに膜を形成した。 10

その結果、比較例 1 は、実施例 2 2 と比べ、比較例 2 は実施例 2 3 と比べ、比較例 3 は実施例 2 4 と比べ耐熱性に劣るものだった。

【 0 0 3 2 】

【表 7】

表 4

		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
プラスチック基板		基板A	基板B	基板C	基板A	基板B	基板C
ハードコート層		A層	B層	C層	A層	B層	C層
第1層	下地層	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)		0.459	0.4568	0.0698	0.801	0.6121	0.1123
第2層	λ/4	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A
膜厚(λ)		0.0458	0.0549	0.0407	0.032	0.0465	0.0287
第3層	λ/2	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)		0.0809	0.0671	0.5275	0.102	0.1004	0.5762
第4層	λ/2	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A
膜厚(λ)		0.14	0.1194	0.1179	0.143	0.16	0.1035
第5層	λ/2	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)		0.0597	0.0543	0.0873	0.0584	0.0519	0.1017
第6層	λ/4	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A
膜厚(λ)		0.172	0.1658	0.1731	0.1603	0.1685	0.1484
第7層	λ/4	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)		0.2795	0.2673	0.2839	0.287	0.2911	0.309
蒸着組成物の溶融状態		UA	UA	UA	UA	UA	UA
蒸着微粒子の附着		UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐アルカリ性		UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐擦傷性		UA	UA	UA	UA	UA	UA
密着性		100	100	100	100	100	100
視感反射率 Y(%)		0.84	0.84	0.92	0.8	1.02	1.05
視感透過率 Z(%)		99.01	99	98.9	99	98.74	98.7
吸収率 100-Y-Z(%)		0.15	0.16	0.18	0.2	0.24	0.25
耐熱性(°C)		100	110	100	100	110	100
耐熱性(°C)屋外2ヶ月		85	95	85	85	95	85

【 0 0 3 3 】

20

30

40

【表 8】

表 5

		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
プラスチック基板		基板A	基板B	基板C	基板A	基板B	基板C
ハードコート層		A層	B層	C層	A層	B層	C層
第1層	下地層	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)		0.3101	0.4156	0.0886	0.7431	0.5869	0.087
第2層	λ/4	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A
膜厚(λ)		0.0374	0.0118	0.0446	0.0355	0.0317	0.0424
第3層	λ/4	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	0.5797
膜厚(λ)		0.113	0.091	0.5784	0.1308	0.0898	0.5762
第4層	λ/2	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A
膜厚(λ)		0.1616	0.0932	0.1112	0.1568	0.1288	0.1013
第5層	λ/2	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)		0.0586	0.1036	0.0961	0.069	0.0816	0.1058
第6層	λ/4	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A	組成物A
膜厚(λ)		0.1815	0.1362	0.1615	0.176	0.1487	0.1438
第7層	λ/4	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)		0.2668	0.2906	0.282	0.2763	0.2888	0.2824
蒸着組成物の溶融状態		UA	UA	UA	UA	UA	UA
蒸着微粒子の附着		UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐アルカリ性		UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐擦傷性		UA	UA	UA	UA	UA	UA
密着性		100	100	100	100	100	100
視感反射率 Y(%)		0.8	0.84	0.81	0.8	1.02	1.08
視感透過率 Z(%)		99.05	99.01	99	99.01	98.75	98.68
吸収率 100-Y-Z(%)		0.15	0.17	0.19	0.19	0.23	0.24
耐熱性(°C)		105	120	105	105	120	105
耐熱性(°C)屋外2ヶ月		90	105	90	90	105	90

10

20

【 0 0 3 4 】

【表 9】

表 6

		実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
プラスチックレンズ基板		基板A	基板B	基板C	基板A	基板B	基板C
ハードコート層		A層	B層	C層	A層	B層	C層
第1層 膜厚(λ)	下地層	SiO ₂ 0.3101	SiO ₂ 0.4156	SiO ₂ 0.0886	SiO ₂ 0.0478	SiO ₂ 0.4729	SiO ₂ 0.074
第2層 膜厚(λ)	λ/4	Nb ₂ O ₅ 0.0374	Nb ₂ O ₅ 0.0118	Nb ₂ O ₅ 0.0446	Ta ₂ O ₅ 0.0829	Ta ₂ O ₅ 0.0849	Ta ₂ O ₅ 0.0504
第3層 膜厚(λ)		SiO ₂ 0.113	SiO ₂ 0.091	SiO ₂ 0.5784	SiO ₂ 0.067	SiO ₂ 0.0648	SiO ₂ 0.5334
第4層 膜厚(λ)	λ/2	Nb ₂ O ₅ 0.1616	Nb ₂ O ₅ 0.0932	Nb ₂ O ₅ 0.1112	Ta ₂ O ₅ 0.1533	Ta ₂ O ₅ 0.1259	Ta ₂ O ₅ 0.1038
第5層 膜厚(λ)		SiO ₂ 0.0586	SiO ₂ 0.1036	SiO ₂ 0.0961	SiO ₂ 0.025	SiO ₂ 0.0266	SiO ₂ 0.0869
第6層 膜厚(λ)	λ/4	Nb ₂ O ₅ 0.1815	Nb ₂ O ₅ 0.1362	Nb ₂ O ₅ 0.1615	Ta ₂ O ₅ 0.1533	Ta ₂ O ₅ 0.1259	Ta ₂ O ₅ 0.1693
第7層 膜厚(λ)		SiO ₂ 0.2668	SiO ₂ 0.2906	SiO ₂ 0.282	SiO ₂ 0.254	SiO ₂ 0.2588	SiO ₂ 0.2773
蒸着組成物の熔融状態		B	B	B	UA	UA	UA
蒸着微粒子の附着		UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐アルカリ性		UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐擦傷性		UA	UA	UA	UA	UA	UA
密着性		100	100	100	100	100	100
視感反射率 Y(%)		0.8	0.84	0.81	0.99	1.02	1.05
視感透過率 Z(%)		99.05	99.01	99	98.85	98.74	98.7
吸収率 100-Y-Z(%)		0.15	0.17	0.19	0.16	0.24	0.25
耐熱性(°C)		105	120	105	100	110	100
耐熱性(°C)屋外2ヶ月		90	105	90	85	95	85

10

20

【 0 0 3 5 】

【表 10】

表 7

		実施例25	実施例26	実施例27
プラスチックレンズ基板		基板A	基板B	基板C
ハードコート層		A層	B層	C層
第1層 膜厚(λ)	下地層	SiO ₂ 0.51	SiO ₂ 0.421	SiO ₂ 0.079
第2層 膜厚(λ)	λ/4	TiO ₂ 0.0435	TiO ₂ 0.0224	TiO ₂ 0.275
第3層 膜厚(λ)		SiO ₂ 0.1089	SiO ₂ 0.0972	SiO ₂ 0.5761
第4層 膜厚(λ)	λ/2	TiO ₂ 0.1468	TiO ₂ 0.1327	TiO ₂ 0.135
第5層 膜厚(λ)		SiO ₂ 0.0689	SiO ₂ 0.0768	SiO ₂ 0.102
第6層 膜厚(λ)		TiO ₂ 0.1474	TiO ₂ 0.1665	TiO ₂ 0.143
第7層 膜厚(λ)	λ/4	SiO ₂ 0.2716	SiO ₂ 0.291	SiO ₂ 0.2954
蒸着組成物の溶融状態		UA	UA	UA
蒸着微粒子の附着		UA	UA	UA
耐アルカリ性		UA~A	UA~A	UA~A
耐擦傷性		A	A	A
密着性		100	100	100
視感反射率 Y(%)		0.84	0.081	0.81
視感透過率 Z(%)		99	99.02	99
吸収率 100-Y-Z(%)		0.16	0.17	0.19
耐熱性(°C)		90	110	95
耐熱性(°C)屋外2ヶ月		70	90	75

10

20

【0036】

30

【表 1 1】

表 8

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
1/4λ	1.75~1.80	1.70~1.75	1.65~1.70	1.65~1.70	1.70~1.75	1.70~1.75
1/2λ	2.20~2.25	2.05~2.10	2.0~2.05	2.0~2.05	2.05~2.10	2.05~2.10

	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
1/4λ	1.70~1.75	1.70~1.75	1.65~1.70	1.67~1.72	1.70~1.75	1.65~1.70
1/2λ	2.05~2.10	2.05~2.10	2.0~2.05	2.05~2.10	2.05~2.10	2.0~2.05

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
1/4λ	1.70~1.75	1.65~1.70	1.65~1.70	1.72~1.77	1.72~1.77	1.65~1.70
1/2λ	2.05~2.10	2.0~2.05	2.05~2.10	2.05~2.10	2.0~2.05	2.05~2.10

	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24
1/4λ	1.70~1.75	1.65~1.70	1.65~1.70	1.65~1.70	1.70~1.75	1.65~1.70
1/2λ	2.05~2.10	2.0~2.05	2.05~2.10	1.95~1.20	1.90~1.95	1.85~1.90

	実施例25	実施例26	実施例27
1/4λ	1.70~1.75	1.70~1.75	1.65~1.70
1/2λ	2.0~2.05	2.0~2.05	1.95~2.00

10

20

【0037】

【表 1 2】

表 9

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
プラスチック基板	基板A	基板B	基板C	基板A	基板B	基板C
ハートコート層	A層	B層	C層	A層	B層	C層
第1層	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)	0.515	0.481	0.561	0.49	0.462	0.0727
第2層	Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
膜厚(λ)	0.0781	0.0636	0.0335	0.0632	0.0598	0.026
第3層	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)	0.0429	0.0588	0.522	0.086	0.0803	0.525
第4層	Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	TiO ₂	TiO ₂
膜厚(λ)	0.4204	0.4205	0.054	0.488	0.5044	0.061
第5層	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂	SiO ₂
膜厚(λ)	0.247	0.2531	0.054	0.249	0.0781	0.049
第6層			Ta ₂ O ₅			TiO ₂
膜厚(λ)			0.421			0.486
第7層			SiO ₂			SiO ₂
膜厚(λ)			0.253			0.248
蒸着組成物の溶融状態	A	A	A	UA	UA	UA
蒸着微粒子の附着	UA	UA	UA	UA	UA	UA
耐アルカリ性	UA	UA~A	UA	B	B	B
耐擦傷性	UA	UA~A	UA	B	B	B
密着性	100	100	100	100	100	100
視感反射率 Y(%)	1.05	1.1	1.05	0.98	0.93	0.97
視感透過率 Z(%)	98.71	98.65	98.6	98.8	98.78	98.67
吸収率 100-Y-Z(%)	0.24	0.25	0.35	0.22	0.29	0.36
耐熱性(°C)	85	110	85	70	95	80
耐熱性(°C)屋外2ヶ月	55	85	60	45	70	50

30

40

50

フロントページの続き

F ターム(参考) 2K009 AA02 AA09 AA15 CC03 CC09 CC42 DD02 DD03
4F100 AA17C AA17E AA20D AA20E AA21E AK01A AK06C AK45 AK52C AT00A
BA05 BA07 BA10A BA10B BA13 CC00C DE01C EH46 GB90 JJ03
JK06 JK09 JL11 JM02B JN01 JN06 JN06B JN18E YY00E
4K029 AA11 AA24 BC07 CA07 FA07