



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108603952 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201780010020.9

(22)申请日 2017.02.16

(30)优先权数据

2016-032332 2016.02.23 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2018.08.06

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2017/005732 2017.02.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02017/145910 JA 2017.08.31

(71)申请人 东海光学株式会社

地址 日本爱知县

(72)发明人 铃木亮佑 高桥宏寿

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 庞东成 褚瑶杨

(51)Int.Cl.

G02B 5/00(2006.01)

B32B 7/02(2006.01)

B32B 9/00(2006.01)

G02B 1/115(2006.01)

G02B 1/14(2006.01)

G02C 7/10(2006.01)

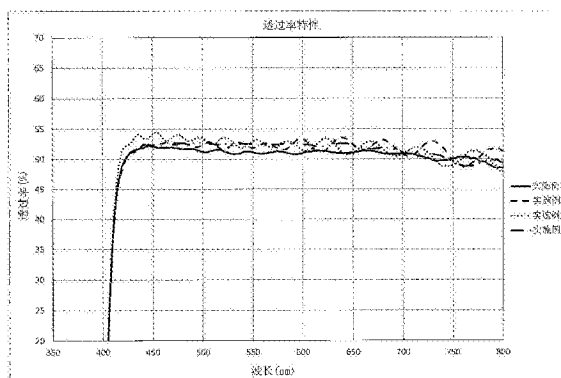
权利要求书1页 说明书15页 附图6页

(54)发明名称

塑料基材ND滤镜和眼镜用塑料基材ND滤镜

(57)摘要

本发明提供基材是塑料制造的、耐久性优异的ND滤镜和眼镜用ND滤镜。在ND滤镜中,基材为塑料,在基材的至少一面配置具有2层以上的层的光吸收膜。光吸收膜的从基材侧起为第1层的层(初始层)为SiO₂层或Al₂O₃层。并且,光吸收膜包含1层以上的由NiO_x(x为0以上1以下)构成的NiO_x层,至少1层所述NiO_x层被基材侧相邻层和相反侧相邻层夹在中间,所述基材侧相邻层是在基材侧相邻的所述层,所述相反侧相邻层是在基材侧的相反侧相邻的所述层且与所述基材侧相邻层的材质不同。



1. 一种塑料基材ND滤镜,其特征在于,
该ND滤镜具备:
由塑料构成的基材,以及
光吸收膜,其配置在所述基材的至少一面,具有2层以上的层,
所述光吸收膜中的从所述基材侧起为第1层的所述层为由 SiO_2 构成的 SiO_2 层或由 Al_2O_3 构成的 Al_2O_3 层,
所述光吸收膜包含1层以上的由 NiO_x 构成的 NiO_x 层和由 $\text{CoO}_{x'}$ 构成的 $\text{CoO}_{x'}$ 层中的至少任意一者, NiO_x 中, x 为0以上1以下, $\text{CoO}_{x'}$ 中, x' 为0以上1.5以下,
所述 NiO_x 层和所述 $\text{CoO}_{x'}$ 层中的至少任意一者中的至少任一层被基材侧相邻层和相反侧相邻层夹在中间,所述基材侧相邻层是在基材侧相邻的所述层,所述相反侧相邻层是在基材侧的相反侧相邻的所述层且与所述基材侧相邻层的材质不同。
2. 如权利要求1所述的塑料基材ND滤镜,其特征在于,所述 NiO_x 层和 $\text{CoO}_{x'}$ 层中的至少一者的物理膜厚均为6纳米以下。
3. 如权利要求1或2所述的塑料基材ND滤镜,其特征在于,所述基材侧相邻层或所述相反侧相邻层为由氧化硅化合物构成的氧化硅化合物层。
4. 如权利要求1至3中任一项所述的塑料基材ND滤镜,其特征在于,所述 SiO_2 层或所述 Al_2O_3 层具有由无离子辅助的蒸镀形成的程度的密度。
5. 如权利要求1至4中任一项所述的塑料基材ND滤镜,其特征在于,所述光吸收膜交替配置有低折射率层和高折射率层。
6. 如权利要求1至5中任一项所述的塑料基材ND滤镜,其特征在于,
所述基材中存在表面和背面,
所述光吸收膜配置在所述背面。
7. 如权利要求6所述的塑料基材ND滤镜,其特征在于,在所述表面配置有防反射膜。
8. 一种眼镜用塑料基材ND滤镜,其特征在于,其包含权利要求1至7中任一项所述的塑料基材ND滤镜。

塑料基材ND滤镜和眼镜用塑料基材ND滤镜

技术领域

[0001] 本发明涉及基材是塑料制造的ND(中性灰度,Neutral Density)滤镜以及使用了该ND滤镜的眼镜用ND滤镜。

背景技术

[0002] 作为ND滤镜,已知有下述专利文献1的ND滤镜。

[0003] 该ND滤镜是在透明基板的一面或两面上以层叠状进行2层以上的光吸收膜与2层以上的电介质膜的成膜而构成的,该光吸收膜包含单质锆或单质硅、以及镍及其氧化物的混合物(Ni+NiO_x)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本专利第5066644号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 在专利文献1的的ND滤镜中,关于基板,设想了增强玻璃制造的基板、塑料制造的基板,但从轻质性、不易破裂性、染色容易性的方面出发,优选塑料制造的基板,若用于眼镜,则更是如此。

[0009] 在基板为塑料制基板的情况下,需要考虑到塑料容易吸水并且容易缓慢地释放所吸收的水分。即,从基板中缓慢地释放的水分缓慢地作用于基板上的光吸收膜或电介质膜,这些膜的密合性逐渐降低,可能成为耐候性等缓慢地劣化的主要原因。在专利文献1中对于来自塑料制造的基板的水分并无特别记载,在专利文献1的基板(塑料基板)中,关于耐候性等寿命还有进一步提高的余地。

[0010] 因此,技术方案1、8的发明的目的在于提供耐久性优异的ND滤镜、眼镜用ND滤镜,所述ND滤镜的基材(基板)是塑料制造的。

[0011] 用于解决课题的手段

[0012] 为了达成上述目的,技术方案1的发明涉及一种ND滤镜,其特征在于,该ND滤镜具备由塑料构成的基材以及光吸收膜,所述光吸收膜配置在上述基材的至少一面,具有2层以上的层,上述光吸收膜中的从上述基材侧起为第1层的上述层为由SiO₂构成的SiO₂层或由Al₂O₃构成的Al₂O₃层,上述光吸收膜包含1层以上的由NiO_x(x为0以上1以下)构成的NiO_x层和由CoO_{x'}(x'为0以上1.5以下)构成的CoO_{x'}层中的至少任意一者,上述NiO_x层和上述CoO_{x'}层中的至少任意一者中的至少任一层被基材侧相邻层和相反侧相邻层夹在中间,所述基材侧相邻层是在基材侧相邻的上述层,所述相反侧相邻层是在基材侧的相反侧相邻的上述层且与上述基材侧相邻层的材质不同。

[0013] 技术方案2的发明如上述发明,其特征在于,上述NiO_x层和CoO_{x'}层中的至少一者的物理膜厚均为6纳米以下。

[0014] 技术方案3的发明如上述发明,其特征在于,上述基材侧相邻层或上述相反侧相邻层为由氧化硅化合物构成的氧化硅化合物层。

[0015] 技术方案4的发明如上述发明,其特征在于,上述SiO₂层或上述Al₂O₃层具有由无离子辅助的蒸镀形成的程度的密度。

[0016] 技术方案5的发明如上述发明,其特征在于,上述光吸收膜交替配置有低折射率层和高折射率层。

[0017] 技术方案6的发明如上述发明,其特征在于,在上述基材中存在表面和背面,上述光吸收膜配置在上述背面。

[0018] 技术方案7的发明如上述发明,其特征在于,在上述表面配置有防反射膜。

[0019] 技术方案8的发明涉及一种眼镜用塑料基材ND滤镜,其特征在于,其包含上述发明的塑料基材ND滤镜。

[0020] 发明效果

[0021] 根据本发明,发挥出能够提供基材是塑料制造的、耐久性优异的ND滤镜、眼镜用ND滤镜的效果。

附图说明

[0022] 图1是示出本发明的实施例1~4的在可见光区域中的分光透过率分布的曲线图。

[0023] 图2是示出本发明的实施例5~8的在可见光区域中的分光透过率分布的曲线图。

[0024] 图3是示出市售的染色眼镜镜片的分光透过率分布的曲线图。

[0025] 图4是示出实施例1~4的凹面(ND成膜面)侧的、在可见光区域中的分光反射率分布(单面)的曲线图。

[0026] 图5是示出实施例5~8的凹面(ND成膜面)侧的、在可见光区域中的分光反射率分布(单面)的曲线图。

[0027] 图6是示出实施例1~9的凸面侧的、在可见光区域中的分光反射率分布(单面、通用)的曲线图。

具体实施方式

[0028] 以下适当地使用附图对本发明的实施方式的示例进行说明。需要说明的是,本发明的方式并不限于以下方式。

[0029] 本发明的ND滤镜是均匀地吸收至少波长为可见光区域(例如400纳米(nm)以上800nm以下、400nm以上760nm以下、400nm以上700nm以下、410nm以上760nm以下、或420nm以上760nm以下)内的光(可见光)的滤镜。

[0030] ND滤镜的基材是透明(适当地包括半透明)的塑料制基材。作为基材的材质的示例,可以举出聚氨酯树脂、硫代聚氨酯树脂、环硫树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯酸系树脂、聚醚砜树脂、聚4-甲基戊烯-1树脂、二乙二醇双烯丙基碳酸酯树脂。

[0031] 另外,基材可以为凸透镜,可以为凹透镜,也可以为平面透镜,度数和累进也可以为任意值。

[0032] 对于本发明的ND滤镜,只要基材是塑料制造的ND滤镜,即可在任何用途中使用,适宜为用于包含在照相机镜头系统的一部分(包括其他透镜保护用或照相机主体内置用)中

的照相机用滤镜、以及同样地适宜为投影仪用、双目镜用、望远镜用滤镜,更适宜为眼镜用(作为眼镜镜片本身的用途或覆盖眼镜镜片的镜片用)滤镜。

[0033] 在基材的单面或双面形成有光学多层膜。

[0034] 光学多层膜主要具备均匀地吸收可见光的功能,进而具备适宜地防止可见光的反射的功能。以吸收可见光为目的的光学多层膜或其部分为光吸收膜,在光吸收膜为1层的情况下,有时也为光吸收层。另外,以防止可见光的反射为目的的光学多层膜或其部分为防反射膜。防反射膜有时包括光吸收膜。在基材的双面配置光学多层膜的情况下,两面的光学多层膜可以为相同的构成,也可以为相互不同的构成。

[0035] 光学多层膜可以仅由光吸收膜构成,可以在光吸收膜的表面侧(空气侧)附加防污膜、保护膜,可以在光吸收膜的基材侧附加单个或多个以硬涂膜为代表的中间层,也可以在光吸收膜内或光吸收膜外附加用于提高导电性等其他目的的单个或多个层或膜,还可以为它们的组合。需要说明的是,硬涂膜、导电层、防反射膜等也可以不包含在光学多层膜中,或者分别或通过它们的组合而制成另一个光学多层膜。

[0036] 硬涂膜例如由有机硅氧烷系化合物形成,或者由有机硅化合物或丙烯酸系化合物形成。

[0037] 作为硬涂膜的下层(基材侧的层),可以设置底涂层。底涂层由例如聚氨酯系树脂、丙烯酸系树脂、甲基丙烯酸系树脂、有机硅系树脂中的至少任一种形成。

[0038] 防反射膜由例如包含低折射率材料和高折射率材料的两种以上的电介质材料形成。作为低折射率材料,可示例出氧化硅(特别是 SiO_2)、氟化镁(特别是 MgF_2)中的至少一者,作为高折射率材料,可示例出氧化锆(特别是 ZrO_2)、氧化钛(特别是 TiO_2)、氧化钽(特别是 Ta_2O_5)、氧化铌(特别是 Nb_2O_5)中的至少任一种。防反射膜优选通过将低折射率材料和高折射率材料以任意一者为基材侧进行交替层积而形成。

[0039] 光吸收膜按照包含1层或2层以上的由镍(Ni)和钴(Co)中的至少一者构成的光吸收层的方式形成。

[0040] Ni可以为单质,但优选为不饱和金属氧化膜(NiO_x ; x 大于0且为1以下)。 x 的值可以如下调整:例如将Ni作为蒸镀材料,在蒸镀用真空装置内以规定流量供给氧气,在该状态下进行蒸镀,由此对 x 的值进行调整,若无氧气流过,则 $x=0$ (单质)。

[0041] Co可以为单质,但优选为不饱和金属氧化膜($\text{CoO}_{x'}$; x' 大于0且为1.5以下)。 x' 的值可以如下调整:例如将Co作为蒸镀材料,在蒸镀用真空装置内以规定流量供给氧气,在该状态下进行蒸镀,由此对 x' 的值进行调整;若无氧气流过,则 $x'=0$ (单质)。

[0042] 光吸收膜也可以形成为具有其他层的多层膜。作为这种情况下的其他层,可示例出例如 SiO_2 层、 ZrO_2 层、氧化铝(特别 Al_2O_3)层、氧化硅化合物层、或者它们的组合。此处,氧化硅化合物为硅的化合物或该化合物与其他化合物的混合物,优选为氧化硅与氧化铝的混合物,更优选为 SiO_2 与 Al_2O_3 的混合物。

[0043] 在至少1层光吸收层、即 NiO_x 层(x 为0以上1以下)和 $\text{CoO}_{x'}$ 层(x' 为0以上1.5以下)的至少任意一者中,基材侧的相邻层和其相反侧(空气侧)的相邻层为材质相互不同的层。例如,基材侧相邻层为 Al_2O_3 层、相反侧相邻层为氧化硅化合物层。

[0044] 在设置2层以上的 NiO_x 层的情况下,至少任意1层 NiO_x 层中的基材侧相邻层与相反侧相邻层为材质相互不同的层即可。另一方面,在设置2层以上的 $\text{CoO}_{x'}$ 层的情况下,至少任

意1层 CoO_x 层中的基材侧相邻层与相反侧相邻层为材质相互不同的层即可。另一方面, NiO_x 层和 CoO_x 层这两者各设置1层的情况下, NiO_x 层和 CoO_x 层中的任意一者中,基材侧相邻层与相反侧相邻层为材质相互不同的层即可。在设置 NiO_x 层和 CoO_x 层这两者、它们之中的至少一者设置2层以上的情况下,任意1层 NiO_x 层或 CoO_x 层中的基材侧相邻层与相反侧相邻层为材质相互不同的层即可。

[0045] 若基材侧相邻层或相反侧相邻层为氧化硅化合物层,则氧化硅化合物层具有不像 ZrO_2 层那样的透过水分的密度,并且也不是将水分完全密闭的程度的超高密度,而为最恰好的水分透过程度,因而是优选的。

[0046] 光吸收膜中的从基材侧起为第1层的层(初始层)为 SiO_2 层或 Al_2O_3 层。

[0047] 光吸收膜的初始层优选具有由无离子辅助的蒸镀形成的程度的密度。以初始层为代表的蒸镀膜对于本领域技术人员来说直接测定也是非常困难的。而且,利用在蒸镀时有无离子辅助来确定蒸镀膜的密度的程度,这对于本领域技术人员来说是容易理解的并且是有用的。

[0048] 对于光吸收膜来说,通过交替地配置低折射率层和高折射率层,可以使其除了具有光吸收功能以外还一并具有作为防反射膜的功能。此处, NiO_x 层、 CoO_x 层可以作为高折射率层处置。

[0049] 基材优选如眼镜用基材等那样存在表面和背面。眼镜用ND滤镜基材的表面为环境侧,背面为脸侧。

[0050] 光学多层膜优选在基材的表面侧配置防反射膜、在背面侧配置光吸收膜。目前,防反射膜的耐久性高于光吸收膜,通过将耐久性比较高的防反射膜配置在暴露于更严酷环境下的表面侧、将光吸收膜配置在比较受到保护的背面侧,可确保光吸收(ND)和防反射的功能、实现良好的特性,同时可谋求整体耐久性的提高。

[0051] 另外,这样的ND滤镜适于作为眼镜用滤镜使用。即,ND滤镜本身可以作为眼镜镜片,ND滤镜也可以作为覆盖其他眼镜镜片的镜片来准备。

[0052] 对于通常的眼镜(太阳镜)来说,在可见光区域中可见光的吸收率针对每一波长有很大变化,色调、对比度等看上去与裸眼观看不同,而在本发明的眼镜用ND滤镜中,通过可见光区域中的可见光的均匀吸收,能够提供与裸眼观看等同的可见性。

[0053] 实施例

[0054] 接下来举出几个示例对本发明的优选实施例以及不属于本发明的比较例进行说明(实施例1~8、比较例1~7)。需要说明的是,根据本发明的理解方法,有时实施例成为比较例、比较例成为实施例。

[0055] 作为实施例1~8、比较例1~7的塑料基材ND滤镜,制作眼镜用凸透镜,其为直径75毫米(mm)的圆形镜片。其度数均为S-4.00,凸面侧(表面侧)为非球面形状,中心的厚度为1.2mm。

[0056] 基材均由环硫树脂形成,折射率为1.76、阿贝值为30、相对密度为 $1.49\text{g}/\text{cm}^3$ (克每立方厘米)。

[0057] 在基材的表面和背面两面上形成硬涂膜(HC膜)。任一硬涂膜均通过同样地涂布相同的硬涂液来形成。

[0058] 硬涂液如下制作。首先,在容器中滴加甲醇206g(克)、甲醇分散二氧化钛溶胶(日

挥触媒化成株式会社制造, 固体成分30%) 300g、 γ -环氧丙氧基丙基甲基二乙氧基硅烷30g、四乙氧基硅烷60g, 在该混合液中滴加0.01N(当量浓度)的盐酸水溶液, 之后搅拌进行水解。接下来, 加入流动性调整剂0.5g和催化剂1.0g, 在室温搅拌3小时, 制成硬涂液。

[0059] 对于硬涂液, 通过旋涂法将硬涂液均匀地遍布在基材面上, 其后在120℃的环境放置1.5小时使其热固化, 将其制成硬涂膜。

[0060] 这样形成的硬涂膜的物理膜厚为2.5 μ m(微米)。

[0061] 进一步在基材的凸面(表面)侧形成防反射膜(AR膜)和防水层。

[0062] 即, 将带有硬涂膜的基材设置于固定的治具(圆顶), 从门投入到真空装置内。其后将门关闭, 对真空装置内进行真空排气。为了抽出基材的水分, 将真空装置内的温度保持在60℃。在真空装置内的真空度达到1.0E-03(1.0 $\times 10^{-3}$) Pa(帕斯卡)时, 开始进行下面的成膜。即, 首先, 为了提高中间层(硬涂膜)与从该中间层(硬涂膜)开始形成的光学多层膜的密合性, 通过对基材表面照射60秒氧离子而对基材表面进行活性化。接着将作为低折射材料的SiO₂和作为高折射材料的ZrO₂交替地按照各规定时间进行蒸镀, 在基材的凸面上形成各层分别具有所期望的膜厚的总共5层的防反射膜。

[0063] 接着, 在真空装置内使防水剂蒸镀到带防反射膜的基材的凸面侧, 在防反射膜上(最表层)形成防水层。

[0064] 实施例1~8、比较例1~7的凸面侧的光学多层膜的构成如下述表1所述。需要说明的是, 只要没有特殊记载, 膜厚为物理膜厚。

[0065] [表1]

| 基材·HC膜侧 | | 实施例1~8、比较例1~7 | |
|--------------------|-----|------------------|--------|
| | | 材质等 | 膜厚[nm] |
| [0066] AR膜构成 凸面 | 第1层 | SiO ₂ | 80 |
| | 第2层 | ZrO ₂ | 29 |
| | 第3层 | SiO ₂ | 31 |
| | 第4层 | ZrO ₂ | 58 |
| | 第5层 | SiO ₂ | 92 |
| | | 防水层 | - |

[0067] 另外, 在基材的凹面(背面)侧形成了光吸收膜和防水层。

[0068] 即, 光吸收膜的成膜与防反射膜的形成同样地调整成膜开始时的条件来进行。在成膜中, 同样地在照射氧离子后, 将下述材料在下述条件下进行成膜。在光吸收膜的蒸镀中, 除了最初的氧离子照射以外, 不进行离子照射, 光吸收膜的蒸镀在无离子辅助的状态(非离子辅助蒸镀(Ion Assist Deposition))的状态下进行。

[0069] 作为SiO₂使用Canon Optron株式会社制造的“SiO₂”, 以成膜速率10.0 $\text{\AA}/\text{s}$ (埃每秒)进行蒸镀。成膜后的SiO₂层的折射率(基准波长 $\lambda=500\text{nm}$)为1.465。

[0070] 作为ZrO₂使用Canon Optron株式会社制造的“ZrO₂”, 以成膜速率6.0 $\text{\AA}/\text{s}$ 进行蒸镀。成膜后的ZrO₂层的折射率($\lambda=500\text{nm}$)为2.037。

[0071] 作为属于氧化硅化合物之一的SiO₂+Al₂O₃混合材料使用Canon Optron株式会社制造的“S5F”, 以成膜速率10.0 $\text{\AA}/\text{s}$ 进行蒸镀。成膜后的SiO₂+Al₂O₃混合层的折射率($\lambda=500\text{nm}$)为1.491。通常, SiO₂+Al₂O₃混合材料中, SiO₂的重量高于Al₂O₃的重量, 例如相对于SiO₂的重

量比的 Al_2O_3 的重量比约为几个百分点。需要说明的是,在本发明中,对于 SiO_2 与 Al_2O_3 的重量比没有特别限定,氧化硅化合物的成分也并不限于 SiO_2 和 Al_2O_3 。

[0072] 作为 Al_2O_3 ,使用Canon Optron株式会社制造的“ Al_2O_3 ”,以成膜速率 $10.0\text{\AA}/\text{s}$ 进行蒸镀。成膜后的折射率($\lambda=500\text{nm}$)为1.629。

[0073] 作为 NiO_x 用的Ni、 CoO_x 用的Co,使用株式会社高纯度化学研究所制造的物质,均以成膜速率 $3.0\text{\AA}/\text{s}$ 进行蒸镀。该蒸镀时,氧气以流量 10sccm (标准立方厘米每分钟,standard cubic centimeter per minute)进行供给,形成 NiO_x 层、 CoO_x 层。成膜后的 NiO_x 层的折射率($\lambda=500\text{nm}$)为1.928、消光系数为2.134。需要说明的是,由于 NiO_x 层的折射率比较高,约为2.00左右,因而 NiO_x 层能够作为高折射率层使用。另外,成膜后的 CoO_x 层的折射率($\lambda=500\text{nm}$)与 NiO_x 层的折射率为非常接近的值。

[0074] 另外,在光吸收膜上(空气侧)与防反射膜上的防水层同样地形成防水层。

[0075] 实施例1~8、比较例1~7中,仅光吸收膜的构成相互不同。各自的构成如下述表2~5所述。

[0076] [表2]

[0077]

| | 实施例 1 | | 实施例 2 | | 实施例 3 | | 实施例 4 | |
|---|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|--------------------------------------|------------|
| | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 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_2O_3 | 30.0 |
| 2 | Al_2O_3 | 40.0 | Al_2O_3 | 30.0 | Al_2O_3 | 30.0 | NiO_x | 4.2 |
| 3 | NiO_x | 4.4 | NiO_x | 4.5 | NiO_x | 4.2 | $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ | 35.0 |
| 4 | $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ | 30.0 | Al_2O_3 | 30.0 | Al_2O_3 | 45.0 | NiO_x | 4.2 |
| 5 | NiO_x | 4.4 | NiO_x | 4.5 | NiO_x | 4.2 | $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ | 60.0 |
| 6 | $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ | 70.0 | $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ | 75.0 | $\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3$ | 80.0 | 防水层 | --- |
| 7 | 防水层 | --- | 防水层 | --- | 防水层 | --- | ----- | --- |

[0078] [表3]

[0079]

| | 比较例 1 | | 比较例 2 | | 比较例 3 | | 比较例 4 | |
|---|--|---------|--|---------|--|---------|--|---------|
| | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 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 | 防水层 | --- | 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 | ----- | --- | 防水层 | --- | 防水层 | --- |
| 9 | 防水层 | --- | ----- | --- | ----- | --- | ----- | --- |

[0080] [表4]

[0081]

| | 比较例 5 | | 比较例 6 | | 比较例 7 | | 实施例 5 | |
|---|--|---------|--|---------|--|---------|--|---------|
| | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 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 | 防水层 | --- | SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 85.0 | SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 85.0 | NiO _x | 4.7 |
| 8 | ----- | --- | 防水层 | --- | 防水层 | --- | SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 50.0 |
| 9 | ----- | --- | ----- | --- | ----- | --- | 防水层 | --- |

[0082] [表5]

[0083]

| | 实施例 6 | | 实施例 7 | | 实施例 8 | |
|---|--|------------|--|------------|--|------------|
| | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 膜厚 [nm] | 材质等 | 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 | 防水层 | --- | NiO _x | 5.2 | 防水层 | --- |
| 7 | --- | --- | SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 65.0 | --- | --- |
| 8 | --- | --- | 防水层 | --- | --- | --- |

[0084] 此处,将SiO₂膜和Al₂O₃膜的有无离子辅助以及蒸镀膜的密度(与此密切相关的水蒸汽透过性)相关的试验结果列于下表6。需要说明的是,表6的“№.”列记载的是从水蒸汽透过性较大的结果开始的顺序。

[0085] 该试验中,将PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)膜作为基材,对于仅为基材的情况下以及改变有无离子辅助而在基材上蒸镀SiO₂膜、Al₂O₃膜、SiO₂+Al₂O₃混合膜的情况下的水蒸汽透过性(每1天的克每立方米,g/m²·天)进行研究。

[0086] 在仅为基材的情况下,水蒸汽透过性为7.29。

[0087] 与之相对,在无离子辅助下以膜厚90.3nm、94.8nm、74.4nm蒸镀SiO₂膜、Al₂O₃膜、SiO₂+Al₂O₃混合膜(在表5的“材料”列中记载有蒸镀材料)的情况下,水蒸汽透过性为6.75、6.28、6.12,稍低于仅为基材的情况。这是由于, SiO₂膜、Al₂O₃膜、SiO₂+Al₂O₃混合膜妨碍水蒸汽的透过。

[0088] 进而,在有离子辅助(离子枪的加速电压900伏(V)、加速电流900毫安(mA)、偏置电流600mA、导入氧气(O₂)50sccm)下以膜厚69.1nm蒸镀SiO₂膜的情况下,水蒸汽透过性进一步降低至3.77。这是由于,通过有离子辅助的蒸镀形成的SiO₂膜的密度大于无离子辅助的情况下的密度,这样密度大的SiO₂膜进一步妨碍水蒸汽的透过。

[0089] 同样地,在有离子辅助(加速电压1000V、加速电流1000mA、偏置电流600mA、导入氧气50sccm)下以膜厚79.0nm蒸镀Al₂O₃膜的情况下,水蒸汽透过性大幅降低至0.89。这是由于,通过有离子辅助的蒸镀形成的Al₂O₃膜的密度大于无离子辅助的情况下的密度,这样密度大的Al₂O₃膜进一步妨碍水蒸汽的透过。

[0090] 进而,同样地在具有与SiO₂膜同样的离子辅助的状态下以膜厚75.0nm蒸镀SiO₂+Al₂O₃混合膜的情况下,水蒸汽透过性减小至1.61。这是由于,通过有离子辅助的蒸镀形成的SiO₂+Al₂O₃混合膜的密度大于无离子辅助的情况的密度,这样密度大的SiO₂+Al₂O₃混合膜进一步妨碍水蒸汽的透过。

[0091] [表6]

[0092]

| No. | 水蒸汽透过性 [g/m ² ·天] | 材料 | 离子辅助 处理 | 膜厚 [nm] | 离子枪状态 | | | |
|-----|---------------------------------|--|------------|------------|-------------|--------------|--------------|-------------------------------|
| | | | | | 加速电压 [V] | 加速电流 [mA] | 偏置 电流[mA] | 导入气体 O ₂ [sccm] |
| 1 | 7.29 | 仅 PET 膜 | --- | - | - | - | - | - |
| 2 | 6.75 | SiO ₂ | 无 | 90.3 | - | - | - | - |
| 3 | 6.28 | Al ₂ O ₃ | 无 | 94.8 | - | - | - | - |
| 4 | 6.12 | SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 无 | 74.4 | - | - | - | - |
| 5 | 3.77 | SiO ₂ | 有 | 69.1 | 900 | 900 | 600 | 50 |
| 7 | 0.89 | Al ₂ O ₃ | 有 | 79.0 | 1000 | 1000 | 600 | 50 |
| 6 | 1.61 | SiO ₂ +Al ₂ O ₃ | 有 | 75.0 | 900 | 900 | 600 | 50 |

[0093] 图1是示出实施例1~4的在可见光区域中的分光透过率分布的曲线图。

[0094] 分光透过率分布的测定利用分光光度计(株式会社Hitachi High-Technologies 制U-4100)进行。

[0095] 实施例1~4(NiO_x层)中,可见光区域的透过率均落在51±3%的带状区域,可见光以吸收率50%左右均匀地被吸收,尽管为灰色的外观,但成为在佩戴时所识别的色调与裸眼观看没有太大变化的眼镜用ND滤镜。均匀吸收时的吸收率可以进行各种变更。下述表7中示出了实施例1~8的Lab色空间(UCS空间)中的L,a,b各值。需要说明的是,这些值使用D65光源在2°视野进行测定。

[0096] 图2是示出实施例5~8的在可见光区域的分光透过率分布的曲线图。

[0097] 实施例5(NiO_x层)、实施例6(CoO_x层)与实施例1~4呈现同样的分光透过率分布,与实施例1~4具备同样的L,a,b各值。即,在实施例5~6中,可见光区域的透过率落在54±3%的带状区域,可见光以吸收率46%左右均匀地被吸收,尽管为灰色的外观,但成为在佩戴时所识别的色调与裸眼观看没有太大变化的眼镜用ND滤镜。另外,若比较实施例5、6,则可知NiO_x层与CoO_x层具有同样的特性,能够同样地使用。

[0098] 实施例7中,光吸收层(NiO_x层)的层数与实施例1~5的2层相比增加为3层,因而可见光的吸收率高于实施例1~5。在实施例7中,可见光区域中的透过率落在31±2%的带状区域,可见光以吸收率70%左右均匀地被吸收,尽管为灰色的外观,但成为在佩戴时所识别的色调与裸眼观看没有太大变化的眼镜用ND滤镜。实施例7具备与实施例1~6同样的a,b各值,L值相对于实施例1~6减少。

[0099] 实施例8中,作为光吸收层使用了NiO_x层和CoO_x层这两者。在实施例8中,可见区域中的透过率落在47±2%的带状区域,可见光以吸收率53%左右均匀地被吸收,尽管为灰色的外观,但成为在佩戴时所识别的色调与裸眼观看没有太大变化的眼镜用ND滤镜。实施例8具备与实施例1~6同样的a,b各值,L值相对于实施例1~6稍微减少。

[0100] 图3是示出作为灰色的太阳镜(50%浓度)市售的染色眼镜镜片的分光透过率分布的曲线图。尽管该染色眼镜镜片与实施例1~8同样地呈灰色,但为在可见光区域中的分光透过率分布为45%~94%的范围具有多个极值的状态,佩戴时的色调与裸眼观看的色调有很大差异。

[0101] [表7]

| | | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 |
|---------------|---|-------|-------|-------|-------|
| [0102] Lab 空间 | 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 |
| | | 实施例 5 | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 |
| Lab 空间 | 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 |

[0103] 图4是示出实施例1~4的凹面 (ND成膜面) 侧的、在可见光区域中的分光反射率分布(单面)的曲线图。

[0104] 分光反射率分布利用反射率测定仪(奥林巴斯株式会社制造USPM-RU)进行测定。

[0105] 在实施例1~4的凹面侧,在可见光区域反射率大致为5%以下,并且反射率分布的最小值(整体分布的极小值)落入到与可见性密切相关的绿色区域内(450nm以上580nm以下的程度),因而各光吸收膜还具备作为防反射膜的功能。

[0106] 图5是实施例5~8的凹面 (ND成膜面) 侧的、与图4同样的曲线图。

[0107] 在实施例5~8的凹面侧,在可见光区域反射率也大致为5%以下,并且反射率分布的最小值(整体分布的极小值)落入到与可见性密切相关的绿色区域内或其相邻区域(440nm以上580nm以下的程度),因而各光吸收膜还具备作为防反射膜的功能。

[0108] 图6是示出同样地测定的实施例1~8的凸面侧的、在可见光区域中的分光反射率分布(单面、通用)的曲线图。

[0109] 在实施例1~8的凸面侧,在可见光区域反射率也大致为5%以下,并且在属于可见光区域的大部分的430nm以上670nm以下的区域中反射率为2%以下,因而在凸面侧可充分防止可见光的反射。

[0110] 在实施例1~8中,作为ND滤镜的功能(均匀吸收)仅通过配置有光吸收膜的凹面侧即可充分实现,因而在凸面侧可以配置进一步追求防反射功能的防反射膜。

[0111] 在下面的表8~11中示出了对实施例1~8、比较例1~7进行与耐久性相关的各种试验、即恒温恒湿试验、凹面的耐候密合试验、盐水煮沸试验时的结果。

[0112] 在恒温恒湿试验中,使用恒温恒湿试验机(Espec株式会社制造LHU-113),在为60℃、95%的环境的试验机内投入各ND滤镜。在从投入开始起经过了1天、3天、7天后,分别将ND滤镜暂且取出,观察有无产生鼓胀、变色、裂纹等外观异常。

[0113] 在凹面(光吸收膜形成面)的耐候密合试验中,按照在各凹面形成共计100格的方式用切割器切出方格,在方格整体上粘贴赛璐玢带,急速剥离。将该操作重复共计5次,在共计5次完成后和其途中确认在内部未发生剥离的格数(初始,共计5次完成后的未剥离的格数/途中未剥离的格数)。进一步将ND滤镜投入到阳光耐候试验箱(SUGATESTINSTRUMENTS株式会社制造S80B)中,投入时间为60小时(hr)后取出,进行上述的方格形成、5次赛璐玢带剥离和格数确认。同样地,进一步在投入后在投入时间共计为120、180、240小时的情况下,也进行上述的方格形成、5次赛璐玢带剥离和格数确认。

[0114] 在盐水煮沸试验中,将氯化钠45g、纯水1000g混合制作盐水,将该盐水用加热器形成沸腾状态。之后将各ND滤镜浸渍在沸腾状态的盐水中,在浸渍时间合计为10、20、30、40分

钟后,将ND滤镜取出,与恒温恒湿试验同样地进行外观观察。

[0115] [表8]

| | | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 实施例 4 |
|------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| 恒温恒湿 | 1 天 | 无变化 | 无变化 | 无变化 | 无变化 |
| | 3 天 | 无变化 | 无变化 | 无变化 | 无变化 |
| | 7 天 | 无变化 | 无变化 | 无变化 | 无变化 |
| 耐候密合 (ND 处理面) | 初始 | 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 |
| 盐水煮沸 | 10min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 20min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 30min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 40min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |

[0117] [表9]

[0118]

| | | 比较例 1 | 比较例 2 | 比较例 3 | 比较例 4 |
|------------------|--------|----------|-----------|-----------|-------|
| 恒温恒湿 | 1 天 | 中心部变色 | 端部极淡污痕 | 线状变色 | 中心部裂纹 |
| | 3 天 | 裂纹 | 端部极淡污痕 | 线状变色 | 中心部裂纹 |
| | 7 天 | 裂纹 | 端部污痕+线状变色 | 中心部多条线状变色 | 中心部裂纹 |
| 耐候密合 (ND 处理面) | 初始 | 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 | --- |
| 盐水煮沸 | 10min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 20min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 30min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 40min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |

[0119] [表10]

[0120]

| | | 比较例 5 | 比较例 6 | 比较例 7 | 实施例 5 |
|------------------|--------|---------|---------|---------|----------|
| 恒温恒湿 | 1 天 | 无变化 | 新月状变色 | 新月状变色 | 无变化 |
| | 3 天 | 无变化 | 新月状变色 | 新月状变色 | 无变化 |
| | 7 天 | 无变化 | 新月状变色 | 新月状变色 | 周边部变色+裂纹 |
| 耐候密合 (ND 处理面) | 初始 | 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 |
| 盐水煮沸 | 10min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 20min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 30min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 40min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |

[0121] [表11]

| | | 实施例 6 | 实施例 7 | 实施例 8 |
|------------------|--------|---------|---------|---------|
| 恒温恒湿 | 1 天 | 无变化 | 无变化 | 无变化 |
| | 3 天 | 无变化 | 无变化 | 无变化 |
| | 7 天 | 无变化 | 无变化 | 无变化 |
| 耐候密合 (ND 处理面) | 初始 | 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 |
| 盐水煮沸 | 10min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 20min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 30min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |
| | 40min. | 未剥离 | 未剥离 | 未剥离 |

[0123] 在实施例1~8、比较例1~7中,在盐水煮沸试验中,均未观察到以剥离为代表的外观异常。

[0124] 进而,在实施例1~8中,在恒温恒湿试验中,即使在经过7天后也未观察到外观异常(无变化)。但是,在实施例5中,在经过3天的时刻未确认到外观异常,但在经过7天后确认到了周边部变色和裂纹的产生。

[0125] 另外,在实施例1~8中,在耐候密合试验中,在所有格中均未确认到剥离(100/100)。

[0126] 在比较例1中,在耐候密合试验中,在120小时和180小时在共计5次的剥离完成后,尽管确认到了1格内的部分剥离(99.5/100),但其它未确认到剥离,显示出了良好的耐候性。

[0127] 但是,在恒温恒湿试验中,在经过1天后确认到中心部的变色,在经过3天后确认到了裂纹的产生。

[0128] 在NiO_x层中确认到了变色,根据该状态,可认为是水分的作用所致的。在凹面产生

了裂纹,可认为是应对光吸收膜的应力平衡状态而产生的。

[0129] 在比较例1中,从基材侧起(以下相同)的第1层不是SiO₂层、Al₂O₃层而是ZrO₂层。据认为,与SiO₂层、Al₂O₃层相比,ZrO₂层的膜密度过小,水蒸汽容易通过,来自塑料基材的水分迅速到达第2层及其以下,特别影响NiO_x层,引起变色。

[0130] 从提高第1层的膜密度的方面出发,设想实施例1~8的第1层在有离子辅助下进行蒸镀以提高密度。但是,在有离子辅助的情况下,密度会过高,水蒸汽几乎不会通过(参见表6),基材的水分丧失凹面中的排出场所而发生蓄积,若该蓄积量超出限度,则水分以一点突破的方式从光吸收膜(第1层)的薄弱部分通过而呈现出点状的外观异常。与之相对,在无离子辅助的情况下,会成为不会引起这样的水分蓄积或点状的外观异常的最恰好的密度。从而,第1层优选为无离子辅助的状态的密度。

[0131] 另外,在比较例1中,2个NiO_x层的基材侧相邻层和其相反侧的相邻层均为SiO₂+Al₂O₃混合层。与SiO₂层或Al₂O₃层相比,SiO₂+Al₂O₃混合层的密度比较高、水分难以通过(形成致密的结构而具有较高的密封效果)。据认为,这是由于SiO₂与Al₂O₃发生交联所致的。

[0132] 但是,SiO₂+Al₂O₃混合层与NiO_x层的应力相互不同,NiO_x层的应力与SiO₂+Al₂O₃混合层的应力之差比较大。从而,在NiO_x层的两个相邻层均为SiO₂+Al₂O₃混合层时,光吸收膜的应力平衡相对不良。因此认为在恒温恒湿试验中产生了裂纹。

[0133] 与之相对,在像实施例1~5、7那样至少任一NiO_x层中的基材侧相邻层与相反侧相邻层为相互不同的材质时,应力从该不同的材质的层中散失、整体应力得到缓和,可防止裂纹的产生。例如,在实施例1中,由于第3层的NiO_x层的基材侧相邻层也即第2层的Al₂O₃层与相反侧相邻层也即第4层的SiO₂+Al₂O₃混合层为不同的材质,因而应力能够从该基材侧相邻层散失。第5层的NiO_x层的基材侧相邻层(第4层)与相反侧相邻层(第6层)均为SiO₂+Al₂O₃混合层,但能够通过第2层的Al₂O₃层缓和应力。另外,在实施例2中,第5层的NiO_x层的相反侧相邻层也即第6层的SiO₂+Al₂O₃混合层与基材侧相邻层也即第4层的Al₂O₃层为不同的材质,因而应力能够从该相反侧相邻层散失。

[0134] 另外,实施例6的CoO_x层、实施例8的NiO_x层和CoO_x层中的至少一者也与实施例1~5、7的NiO_x层同样地,在至少一个的光吸收层中的基材侧相邻层与相反侧相邻层的材质相互不同时,应力得到缓和,可防止裂纹的产生。

[0135] 需要说明的是,关于SiO₂+Al₂O₃混合层中的密封效果、应力差,在其他氧化硅化合物中也为同样的趋势。

[0136] 在比较例2中,在耐候密合试验中,在任何时间均未确认到剥离,显示出良好的耐候性。

[0137] 但是,在恒温恒湿试验中确认到下述状况:在经过1天后在周边部(端部)确认到极淡的污痕(变色),在经过7天后端部的污痕变浓同时发生了线状的变色。

[0138] 在比较例2中,第1层的ZrO₂层能够比SiO₂层或Al₂O₃层透过更多的水分,可认为由塑料制造的基材放出的水分到达其周边部的第2层的NiO_x层,使NiO_x层变性。

[0139] 与之相对,在实施例1~8中,由于光吸收膜的第1层为SiO₂层或Al₂O₃层,因而不像ZrO₂层那样会透过水分,可防止NiO_x层因水分而导致变性。需要说明的是,在实施例1~8中,第1层的SiO₂层或Al₂O₃层为以无离子辅助的蒸镀形成的程度的密度,产生点状变色的可能性进一步降低,是更为优选的。

[0140] 在比较例3中,在耐候密合试验中,在任何时间均未确认到剥离,显示出良好的耐候性。

[0141] 但是,在恒温恒湿试验中,在经过1天后整体产生线状的变色,在经过7天后进一步在中心部确认到变色部位增加。在比较例3的光吸收膜的构成中,在比较例2的第1层与第2层之间增加SiO₂层和ZrO₂层,第1层的ZrO₂层的膜厚相应地变薄,即比较例2的第1层被分割成3层,但试验的结果相比于比较例2未能改善,从而可认为,即使进行第1层的分割,若第1层为ZrO₂层,则不能防止水分透过对NiO_x层的影响。

[0142] 在比较例4中,在耐候密合试验中,从初始起产生了有剥离的格,在60小时完成共计5次的剥离时,未剥离的格只剩下10格,因而中止其后的试验。

[0143] 另外,在恒温恒湿试验中,在经过1天后在中心部确认到了裂纹。

[0144] 这样,比较例4缺乏耐候性、耐温性、耐湿性。据认为,这是由于,比较例4与比较例1同样地具备任一NiO_x层均被SiO₂+Al₂O₃混合层夹在中间的结构,保持应力平衡崩溃的状态。

[0145] 需要说明的是,在比较例4中未产生变色,可认为若SiO₂层为第1层,则能够防止水分到达NiO_x层。与之相对,在比较例3中,尽管在第2层中配置了SiO₂层,但由于第1层为ZrO₂层,因而无法防止水分到达NiO_x层。

[0146] 在比较例5中,在恒温恒湿试验中,即使经过7天后也未观察到外观异常。

[0147] 但是,在耐候密合试验中,在60小时确认到多处剥离。

[0148] 在比较例5中,第1层为ZrO₂层、水分透过更多,第3层和第5层的NiO_x层与比较例1同样地被SiO₂+Al₂O₃混合层夹在中间,可认为耐候性受到了影响。

[0149] 在比较例6中,在耐候密合试验中,在任何时间均未确认到剥离,显示出了良好的耐候性。

[0150] 但是,在恒温恒湿试验中,在经过1天后,在端部确认到了新月状的变色。

[0151] 在基材的凹面端部,在蒸镀时,NiO_x(蒸镀物质)的入射方向不垂直于基材的面的切线,而与该垂直线具有角度地倾斜。从而可认为,与入射方向相对于NiO_x的基材垂直的部分(中心部)相比,端部的NiO_x层中的NiO_x的密度比较小。这样,若NiO_x的密度小,则NiO_x层相应地多孔质化,若多孔质化的NiO_x层中的孔部的截面积达到阈值以上,则水分从孔部进入,NiO_x层发生变质。在比较例6中,为了吸收可见光,NiO_x层的膜厚为7.5nm,端部的多孔质化表现得比较显著,据认为主要通过来自大气侧的水分而使NiO_x层发生变性、发生变色。

[0152] 在实施例1~5、7、8中,NiO_x层的膜厚为4.2nm以上4.7nm以下,端部的多孔质(多孔)化的影响得到缓和。另外,若NiO_x层的膜厚变薄,则与相邻层的应力差相应地得到缓和。在实施例6,8的CoO_x层中,膜厚也同样地为4.5nm以下,端部的多孔质化的影响得到缓和。由实施例1~8、比较例1~7、以及模拟的结果可知,若NiO_x层、CoO_x层的膜厚为6nm以下,则很好地发挥出多孔质化或应力差的缓和效果。在由于NiO_x层或CoO_x层变薄而使可见光的吸收量变得不足的情况下,可以设置多层(6nm以下的)层(光吸收层的分割)。

[0153] 在比较例7中,与比较例6同样地,在经过1天后确认到新月状的变色。

[0154] 在比较例7中,NiO_x层(第6层)的膜厚比较大,并且NiO_x层的基材侧相邻层(第5层)与相反侧相邻层(第7层)均为SiO₂+Al₂O₃混合层,可认为特别是在端部受到应力差或多孔质化的影响。

[0155] 根据上述,如实施例1~8所述,若在至少一个光吸收层(NiO_x层和CoO_x层中的至少

一者;有多层的情况下为至少任意1层)中的基材侧相邻层与其相反侧的相邻层中,层的材质不同,则能够提供基材为塑料制造的、耐久性优异的ND滤镜。

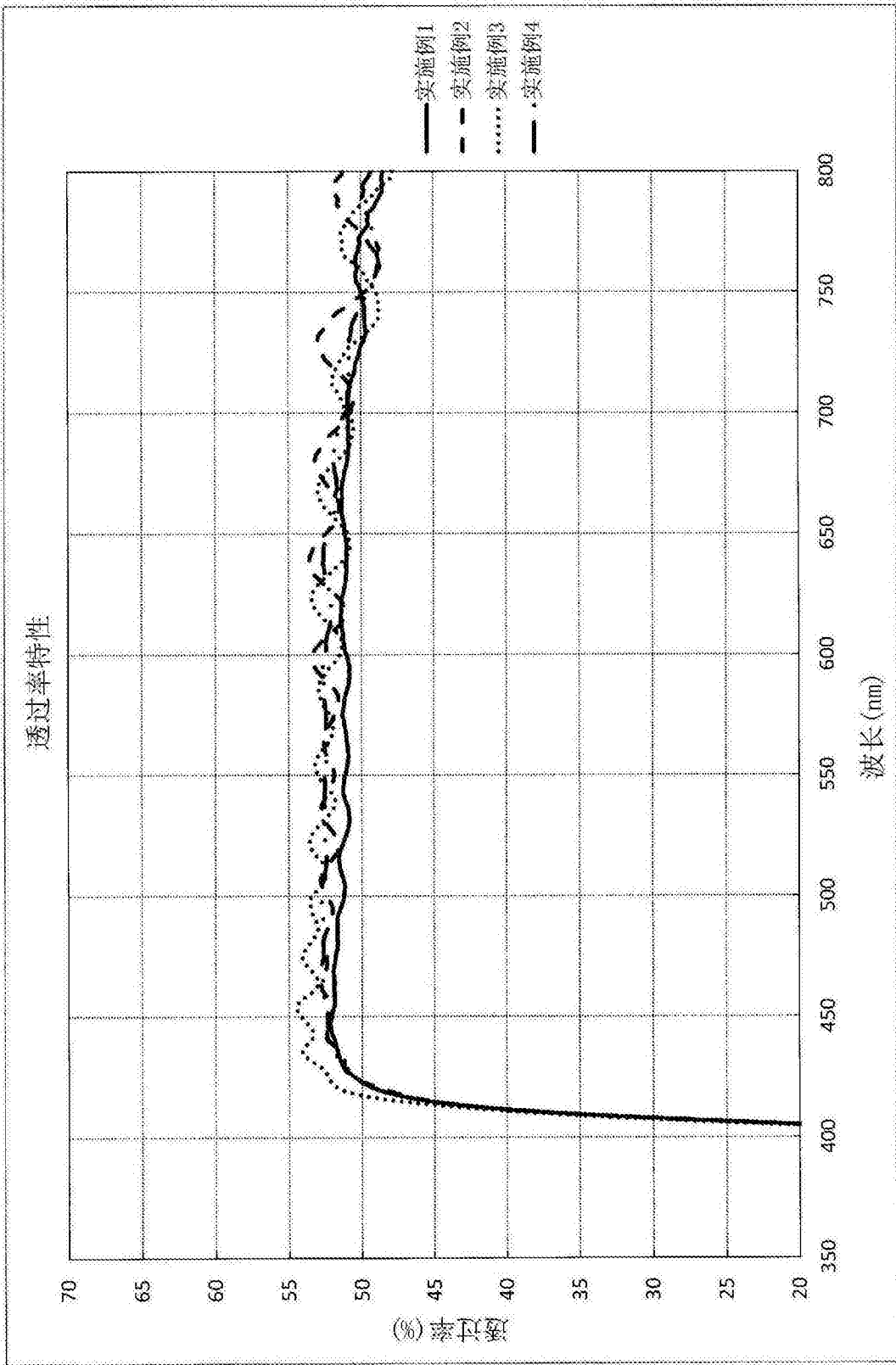


图1

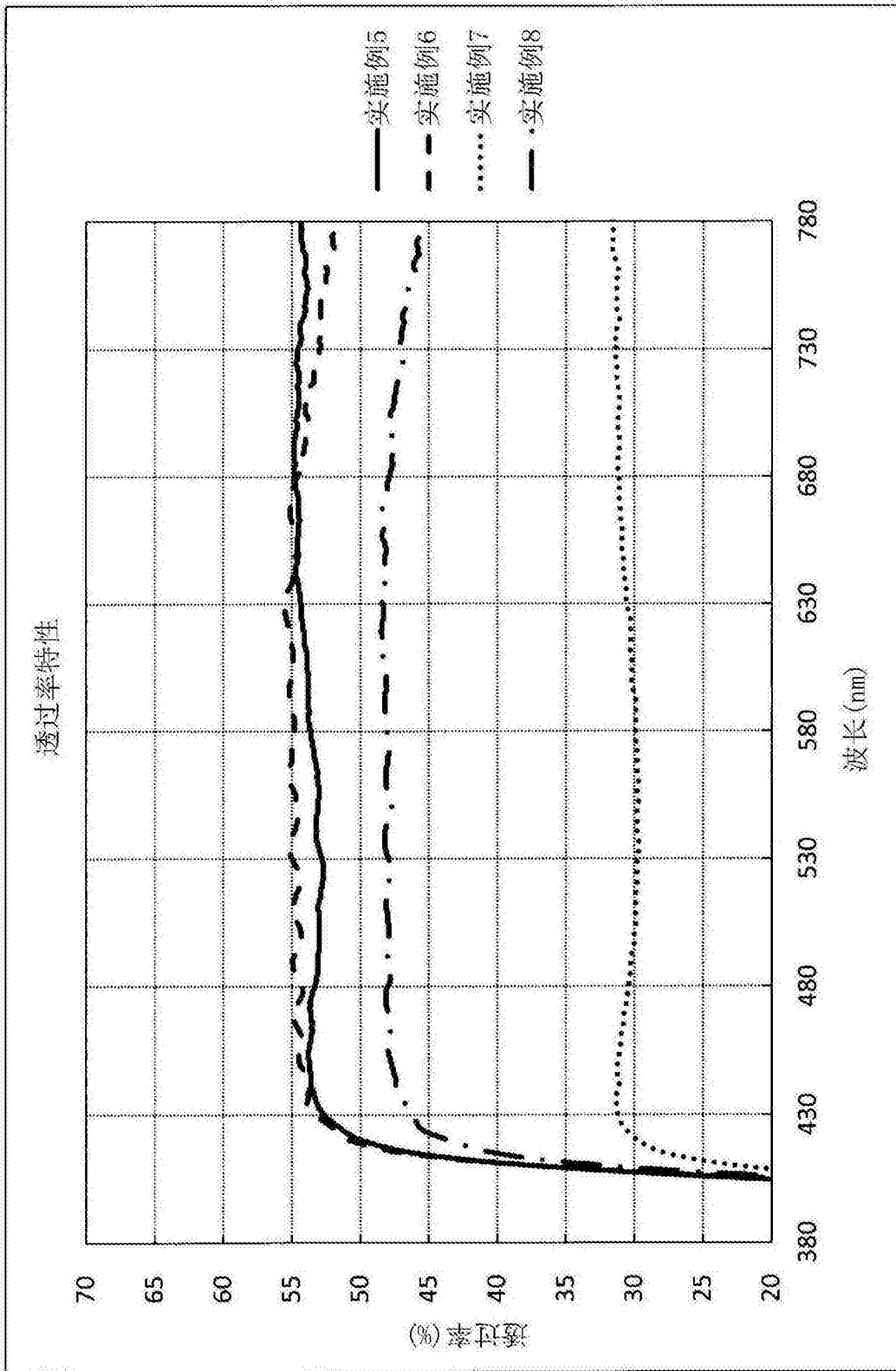


图2

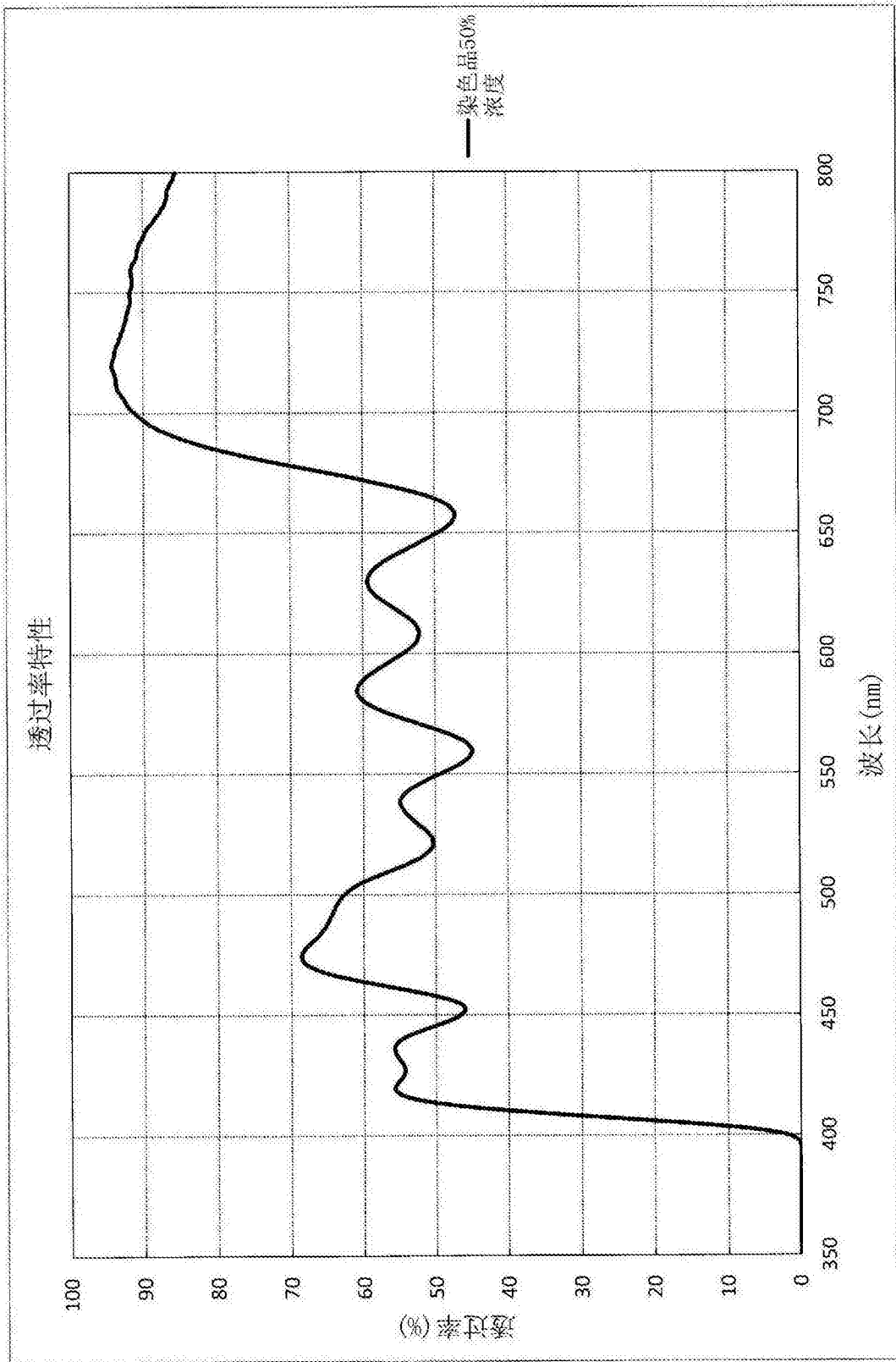


图3

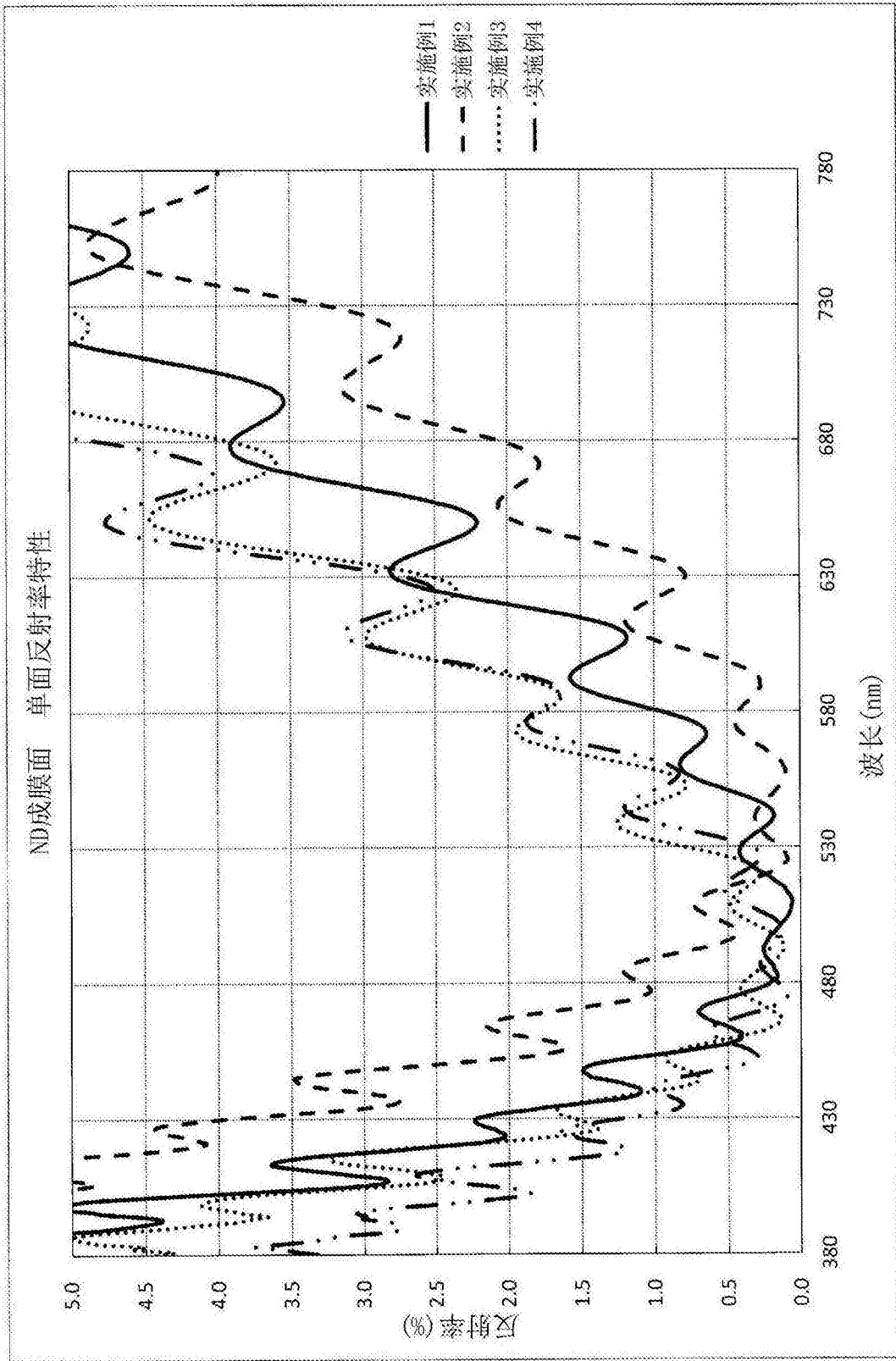


图4

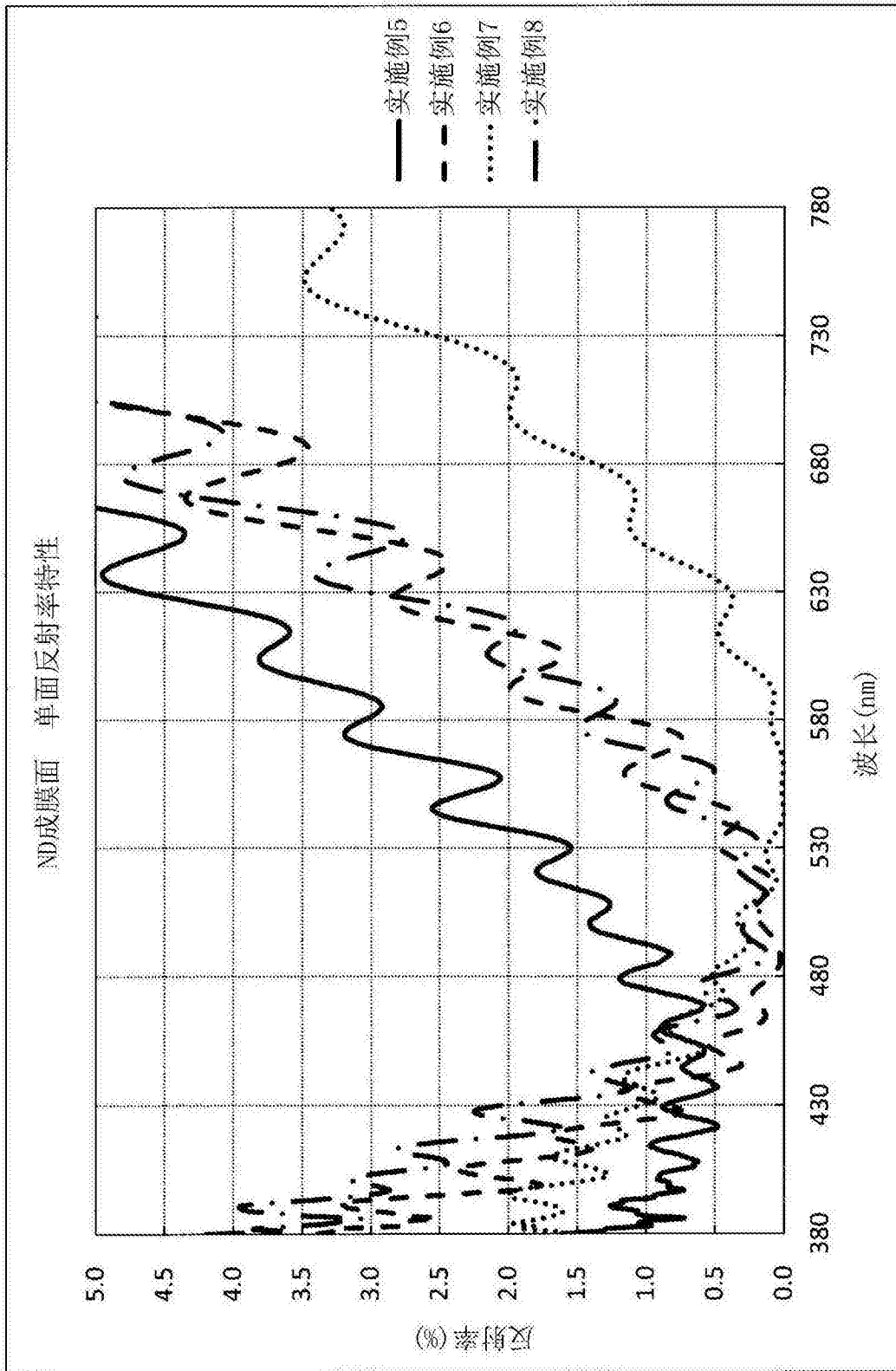


图5

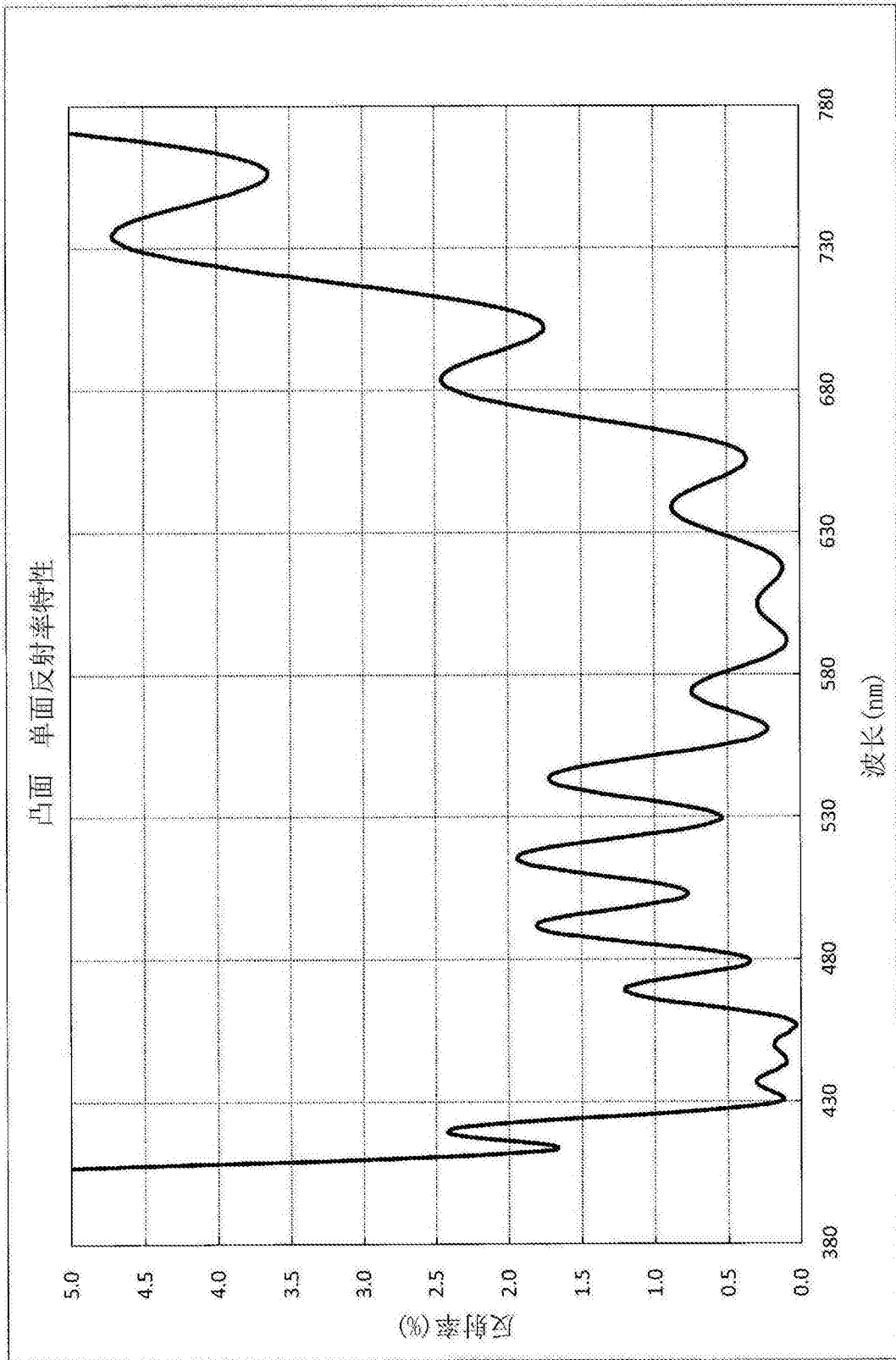


图6