

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102369462 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 07

(21) 申请号 201080015385. 9

代理人 李辉 黄纶伟

(22) 申请日 2010. 03. 15

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

G02B 1/11 (2006. 01)

2009-089456 2009. 04. 01 JP

G02B 1/10 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

G02C 7/00 (2006. 01)

2011. 09. 29

G02C 7/02 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2010/054297 2010. 03. 15

(87) PCT申请的公布数据

W02010/113622 JA 2010. 10. 07

(71) 申请人 东海光学株式会社

地址 日本爱知县

(72) 发明人 深川刚 高桥宏寿 梅村和义

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

公司 11127

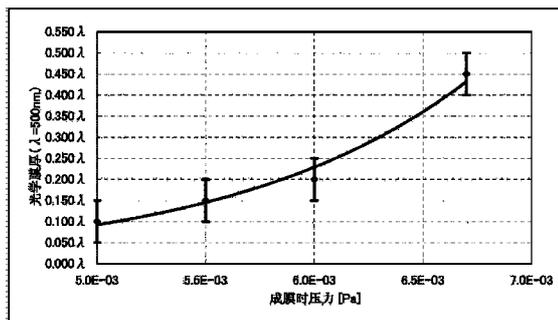
权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 11 页

(54) 发明名称

光学部件、眼镜用塑料镜片和它们的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供一种不损害防反射性、透射性优异、并且具有抗静电性能、可抑制污垢和灰尘的附着、不易损伤的光学部件或者能够形成该光学部件的制造方法。光学部件具有亚化学计量氧化钛膜，该亚化学计量氧化钛膜是通过在导入了用于调节真空度的氧气的真空室内蒸镀亚化学计量氧化钛而形成的，上述真空室内的成膜时压力 p(Pa) 与上述亚化学计量氧化钛膜的光学膜厚 (折射率为 2.50、设计中心波长为 500nm) 具有以下关系：(1) $p \geq 0.005$ ，(2) 光学膜厚 $\leq 0.500 \lambda$ ，(3) 光学膜厚 $\geq (0.001 \exp(905.73p) - 0.050) \lambda$ ，exp 是以自然对数的底数 e 为底数的指数函数。



1. 一种光学部件,其特征在于,其具有亚化学计量氧化钛膜,该亚化学计量氧化钛膜是通过在导入了用于调节真空度的氧气的真空室内蒸镀亚化学计量氧化钛而形成的,

上述真空室内的成膜时压力 p (Pa) 与上述亚化学计量氧化钛膜的光学膜厚 (折射率为 2.50、设计中心波长为 500nm) 具有以下所示的关系:

(1) $p \geq 0.005$,

(2) 光学膜厚 $\leq 0.500 \lambda$,

(3) 光学膜厚 $\geq (0.001 \exp(905.73p) - 0.050) \lambda$, \exp 是以自然对数的底数 e 为底数的指数函数。

2. 如权利要求 1 所述的光学部件,其特征在于,上述亚化学计量氧化钛膜是通过一边用氧离子和 / 或氩离子辅助一边蒸镀或者一边进行等离子体处理一边蒸镀而形成的。

3. 如权利要求 1 或权利要求 2 所述的光学部件,其特征在于,上述亚化学计量氧化钛膜是包含低折射率层和高折射率层的防反射膜的该高折射率层。

4. 一种眼镜用塑料镜片,其特征在于,其使用了权利要求 1 至权利要求 3 中的任一项所述的光学部件。

5. 一种光学部件的制造方法,其特征在于,该光学部件的制造方法通过在导入了用于调节真空度的氧气的真空室内蒸镀亚化学计量氧化钛,由此在基材上形成亚化学计量氧化钛膜,

上述真空室内的成膜时压力 p (Pa) 与上述亚化学计量氧化钛膜的光学膜厚 (折射率为 2.50、设计中心波长为 500nm) 具有以下所示的关系:

(1) $p \geq 0.005$,

(2) 光学膜厚 $\leq 0.500 \lambda$,

(3) 光学膜厚 $\geq (0.001 \exp(905.73p) - 0.050) \lambda$, \exp 是以自然对数的底数 e 为底数的指数函数。

6. 如权利要求 5 所述的光学部件的制造方法,其特征在于,上述蒸镀是一边用氧离子和 / 或氩离子辅助一边进行或者一边进行等离子体处理一边进行的。

7. 如权利要求 5 或权利要求 6 所述的光学部件的制造方法,其特征在于,上述亚化学计量氧化钛膜是作为包含低折射率层和高折射率层的防反射膜的该高折射率层而形成的。

8. 一种眼镜用塑料镜片的制造方法,其特征在于,使用权利要求 5 至权利要求 7 中的任一项所述的制造方法来制造眼镜用塑料镜片。

光学部件、眼镜用塑料镜片和它们的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及以用于眼镜等中的塑料镜片或玻璃镜片等光学镜片为代表的光学部件及其制造方法。

背景技术

[0002] 一直以来,作为光学部件的一个例子的眼镜用着色镜片,已知有下述专利文献 1 中记载的镜片。该镜片的防反射膜具有包含以 TiO_x ($x < 2$) 表示的亚化学计量氧化钛(不足当量酸化チタン)的至少两个可见光吸收层。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献 1:日本特表 2007-520738 号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 在该镜片中,由于含有亚化学计量氧化钛的可见光吸收层就必定被赋予灰色等颜色,因此在无着色(可见光吸收)的状态下则不会具有 TiO_x ($x < 2$)。另外,记载了通过该镜片而呈现出均匀的显色和抗紫外线性能,但没有言及抗静电。若光学部件带电,则容易附着灰尘,特别是对于眼镜镜片而言,擦拭等维护的频率变高。另外,在维护时擦拭污垢和灰尘会产生静电,反而会将污垢和灰尘吸引到表面上,若在该状态下进行擦拭等,则会卷入污垢和灰尘,其结果使镜片表面受到损伤。另外,对于其他光学部件,认为也会同样地因污垢和灰尘的附着而引起损伤等外观异常。因此,在光学部件中,期望防止带电。

[0008] 方案 1、5 所述的技术方案的目的在于提供一种不损害防反射性且透射性优异、并且具有抗静电性能、可抑制污垢和灰尘的附着、不易损伤的光学部件或者能够形成该光学部件的制造方法。

[0009] 用于解决课题的手段

[0010] 为了达到上述目的,方案 1 所述的技术方案涉及一种光学部件,其特征在于,其具有亚化学计量氧化钛膜,该亚化学计量氧化钛膜是通过在导入了用于调节真空度的氧气的真空室内蒸镀亚化学计量氧化钛而形成的,上述真空室内的成膜时压力 p (Pa) 与上述亚化学计量氧化钛膜的光学膜厚(折射率为 2.50、设计中心波长为 500nm) 具有以下所示的关系:(1) $p \geq 0.005$, (2) 光学膜厚 $\leq 0.500 \lambda$, (3) 光学膜厚 $\geq (0.001 \exp(905.73p) - 0.050) \lambda$, \exp 是以自然对数的底数 e 为底数的指数函数。

[0011] 除了上述目的之外,为了达到使品质更好的目的,方案 2 所述的技术方案的特征在于,在上述技术方案中,上述亚化学计量氧化钛膜是通过一边用氧离子和 / 或氩离子辅助一边蒸镀或者一边进行等离子体处理一边蒸镀而形成的。

[0012] 除了上述目的之外,进而为了达到实现与防反射性的良好匹配的目的,方案 3 所述的技术方案的特征在于,在上述技术方案中,上述亚化学计量氧化钛膜是包含低折射率

层和高折射率层的防反射膜的该高折射率层。

[0013] 除了上述目的之外,为了达到提供具备上述特征的眼镜用镜片的目的,方案4所述的技术方案的特征在于,为使用了上述光学部件的眼镜用塑料镜片。

[0014] 为了达到上述目的,方案5所述的技术方案为一种光学部件的制造方法,该光学部件的制造方法通过在导入了用于调节真空度的氧气的真空室内蒸镀亚化学计量氧化钛,从而在基材上形成亚化学计量氧化钛膜,该制造方法的特征在于,上述真空室内的成膜时压力 p (Pa) 与上述亚化学计量氧化钛膜的光学膜厚 (折射率为 2.50、设计中心波长为 500nm) 具有以下所示的关系:(1) $p \geq 0.005$, (2) 光学膜厚 $\leq 0.500 \lambda$, (3) 光学膜厚 $\geq (0.001 \exp(905.73p) - 0.050) \lambda$, \exp 是以自然对数的底数 e 为底数的指数函数。

[0015] 除了上述目的之外,为了达到使品质更好的目的,方案6所述的技术方案的特征在于,在上述技术方案中,上述蒸镀是一边用氧离子和 / 或氩离子辅助一边进行或者一边进行等离子体处理一边进行的。

[0016] 除了上述目的之外,进而为了达到实现与防反射性的良好匹配的目的,方案7所述的技术方案的特征在于,在上述技术方案中,上述亚化学计量氧化钛膜是作为包含低折射率层和高折射率层的防反射膜的该高折射率层而形成的。

[0017] 除了上述目的之外,为了达到提供具备上述特征的眼镜用镜片的制造方法的目的,方案8所述的技术方案的特征在于,使用上述的制造方法来制造眼镜用塑料镜片。

[0018] 发明效果

[0019] 根据本发明,可实现以下效果:通过在成膜时压力 $p \geq 0.005$ 以及 $(0.001 \exp(905.73p) - 0.050) \lambda \leq$ 光学膜厚 $\leq 0.500 \lambda$ 的条件下形成亚化学计量氧化钛,能够提供可以高水准兼顾透射性能和抗静电性能的光学部件的制造方法。

附图说明

[0020] 图1是关于本发明和比较例的特性的表。

[0021] 图2是关于图1的吸收率测定的曲线图,图2(a)是关于光学膜厚为 0.500λ 的 TiO_x 层的曲线图,图2(b)是关于光学膜厚为 0.050λ 的 TiO_x 层的曲线图。

[0022] 图3是关于图1的带电电位的曲线图,图3(a)是关于光学膜厚为 0.500λ 的 TiO_x 层的曲线图,图3(b)是关于光学膜厚为 0.050λ 的 TiO_x 层的曲线图。

[0023] 图4是关于本发明和比较例的特性的表。

[0024] 图5是关于图4的带电电位的表,图5(a)是关于成膜时压力为 6.7×10^{-3} Pa 的曲线图,图5(b)是关于成膜时压力为 6.0×10^{-3} Pa 的曲线图,图5(c)是关于成膜时压力为 5.0×10^{-3} Pa 的曲线图,图5(d)是关于成膜时压力为 5.5×10^{-3} Pa 的曲线图。

[0025] 图6是关于图4的带电电位的曲线图,图6(a)是关于成膜时压力为 6.7×10^{-3} Pa 的曲线图,图6(b)是关于成膜时压力为 6.0×10^{-3} Pa 的曲线图,图6(c)是关于成膜时压力为 5.0×10^{-3} Pa 的曲线图,图6(d)是关于成膜时压力为 5.5×10^{-3} Pa 的曲线图。

[0026] 图7是示出成膜时压力 p 与光学膜厚的下限之间的关系的曲线图。

[0027] 图8是示出涉及防反射膜的多层膜的构成和制造条件等的表,图8(a)是关于比较例1的表,图8(b)是关于本发明的多层膜1的表,图8(c)是关于本发明的多层膜2的表,图8(d)是关于比较例2的表。

[0028] 图 9 是关于具有图 8 的各多层膜的镜片的反射率测定的曲线图。

[0029] 图 10(a) 是示出具有图 8 的各多层膜的镜片的带电电位等的表, 图 10(b) 是关于图 10(a) 的曲线图。

[0030] 图 11 是关于具有图 8 的各多层膜的镜片的特性等的表。

[0031] 图 12(a) 是示出具有图 8 的各多层膜的镜片在紫外线照射后的带电电位等的表, 图 12(b) 是关于 (a) 的曲线图。

[0032] 图 13(a) 是示出具有图 8 的各多层膜的镜片在恒温恒湿环境放置后的带电电位等的表, 图 13(b) 是关于图 13(a) 的曲线图。

具体实施方式

[0033] 以下, 适当参照附图, 对本发明的实施方式的例子进行说明。需要说明的是, 本发明的方式并不限定于这些例子。

[0034] [单层膜]

[0035] 光学部件是具有玻璃或塑料制的基材的镜片, 作为塑料基材, 例如可以举出丙烯酸类树脂、聚碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、聚酯树脂、环硫化物树脂、聚醚砜树脂、聚 4- 甲基戊烯 -1 树脂、二甘醇双烯丙基碳酸酯树脂等。作为镜片, 折射率高而优选的物质例如可以举出将多异氰酸酯化合物与多硫醇和 / 或含硫多元醇加成聚合而得到的聚氨酯树脂。此外, 作为高折射率的塑料, 例如可以举出将环硫化物基与多硫醇和 / 或含硫多元醇加成聚合而得到的环硫化物树脂。

[0036] 塑料基材的表面形成有公知的硬膜 (hard coat) 层, 优选有机硅氧烷系硬膜层, 也可以由其他有机硅酸化合物或丙烯酸类化合物形成。另外, 在玻璃基材和具有硬膜层的塑料基材的表面形成有由 TiO_x ($x < 2$) 表示的亚化学计量氧化钛构成的单层的 TiO_x 层 (亚化学计量氧化钛膜)。需要说明的是, 虽然 x 小于 2, 但为接近 2 的值。另外, 即使通过省略硬膜层或附加其他层而改变膜的构成, TiO_x 层也呈现出同样的性能。

[0037] TiO_x 层如下形成。即, 向以玻璃基材和带硬膜层的塑料基材表面露出的状态放置的真空室内导入氧气, 以达到设定的成膜时压力, 在氧气气氛中根据以下所示的反应利用蒸镀法在玻璃基材和带硬膜层的塑料基材的表面形成 TiO_x 。作为蒸镀材料, 使用了五氧化三钛 (Canon Optron Inc. 制造的 OS-50), 但也可以使用所有氧化钛。

[0038] $Ti_3O_5 + \delta O_2 \rightarrow 3TiO_x$

[0039] 此处, TiO_x 的 x 值 (亚化学计量) 可以通过导入成膜时的真空室内 (真空气氛) 的氧气导入量而进行微调, 另外, 成膜时的压力根据氧气导入量而决定。即, 成膜时的压力越高, 则氧气导入量越多, 因此 x 接近 2; 而成膜时的压力越低, 则氧气导入量越少, 因此 x 小于 2。

[0040] 另外, 首先对于共计 13 个玻璃基材 (折射率为 1.52), 在图 1 所示的表的“成膜时压力 [Pa]”一栏中所示的压力下分别成膜 TiO_x 层, 使其具有“光学膜厚 ($\lambda = 500nm$)”一栏中的膜厚, 制作玻璃镜片。即, 成膜时压力设为 8 种, 对于其中的 5 种制作光学膜厚为 0.500λ 和 0.050λ 的膜, 另外 1 种制作光学膜厚为 0.500λ 的膜, 剩下 2 种制作光学膜厚为 0.050λ 的膜。

[0041] 另外, 同样地, 对于共计 13 个具有硬膜层的塑料基材 (折射率为 1.60), 分别成膜

TiO_x 层,制作塑料镜片。

[0042] 对于这 13 组镜片,分别通过外观(特别是通过观察边缘部(コバ部))确认着色的有无,其结果在图 1 的表的“外观着色”一栏中标记为“○”的项为未确认到着色,标记为“×”的项为明确确认到着色。

[0043] 另外,对于玻璃镜片,使用分光光度计(日立制作所株式会社制造的 U-4100)进行透射率测定和反射率测定,基于两者的结果,由以下所示的式子分别测定可见光区域中的光吸收率。

[0044] 吸收率 [%] = 100 - 透射率 [%] + 反射率 [%]

[0045] 图 1 的表的“吸收率 [%]@550nm”一栏中示出 550nm 下的吸收率(%),图 2 中示出测定结果的曲线图。根据该结果可知,在光学膜厚为 0.500λ 的情况下,低于 5.0×10⁻³Pa 程度时无法确保透明性,光学膜厚为 0.050λ 的情况下,透明性没有特别问题。

[0046] 另一方面,对于塑料镜片,将表面用无纺布(小津产业株式会社制造的 pure leaf)擦拭 10 秒,然后立即以及在初期、初期起 1 分钟后、2 分钟后、3 分钟后分别用静电测定器(SIMCO JAPAN 公司制造的 FMX-003)测定表面的带电电位。另外,作为附着试验,与上述同样地将表面用无纺布擦拭 10 秒后使其接近钢丝棉粉,观察镜片表面的钢丝棉粉的附着情况,确认带电的程度。

[0047] 图 1 的表的“初期”一栏中示出即将擦拭前的电位(kV·千伏·绝对值,以下相同),分别示出“刚擦拭 10 秒后”“1 分钟后”“2 分钟后”“3 分钟后”的电位。另外,关于这些电位的曲线图见图 3。此外,图 1 的表的“钢丝棉附着”一栏中示出了有无附着,无附着的情况标记为“○”,附着的情况标记为“×”。

[0048] 若由该电位及/或钢丝棉附着的状况(若带电则附着)判断镜片的抗静电性,则如图 1 的表的“抗静电性能”一栏中所记载的那样。即,标记为“○”的项的抗静电性良好,标记为“×”的项的抗静电性比较差。

[0049] 并且,从这些透射性能和抗静电性能的方面出发,在可能以高水准兼顾二者的成膜时压力范围内,与上述同样地进一步制作共计 32 组即 64 个具有各种膜厚的镜片。即,如图 4 的表的“成膜时压力 [Pa]”及“光学膜厚(λ = 500nm)”一栏所示那样,以成膜时压力 7.5×10⁻³Pa 制作光学膜厚为 0.500λ、0.050λ 的 2 组,以成膜时压力 6.7×10⁻³Pa 制作光学膜厚为 0.500λ ~ 0.050λ(每隔 0.050λ)的 10 组,以成膜时压力 6.0×10⁻³Pa 制作光学膜厚为 0.500λ ~ 0.100λ(每隔 0.050λ,其中 0.350λ、0.250λ 除外)的 7 组,以成膜时压力 5.5×10⁻³Pa 制作光学膜厚为 0.200λ、0.150λ 的 2 组,以成膜时压力 5.0×10⁻³Pa 制作光学膜厚为 0.500λ ~ 0.050λ(每隔 0.050λ,其中 0.450λ、0.350λ、0.250λ 除外)的 7 组,以成膜时压力 4.0×10⁻³Pa、3.0×10⁻³Pa 分别制作光学膜厚为 0.050λ 的 1 组,以成膜时压力 2.0×10⁻³Pa 制作光学膜厚为 0.500λ、0.050λ 的 2 组。另外,对于这些镜片,与上述同样地进行与透射性能和抗静电性能有关的测定。

[0050] 图 4 的表的“抗静电”一栏中,与上述同样地示出根据带电电位测定和钢丝棉粉附着状况所判断的抗静电性能的好坏,良好时标记为“○”,比较差时标记为“×”,在“着色”一栏中,与上述同样地示出根据外观观察和吸收率计算结果所判断的透明性的好坏,良好时标记为“○”,比较差时标记为“×”。

[0051] 关于透射性能和抗静电性能,在成膜时压力为 6.7×10⁻³Pa 的条件下光学膜厚为

0.500 λ 、0.450 λ 时可以兼顾这两个性能,在成膜时压力为 6.0×10^{-3} Pa 的条件下光学膜厚为 0.500 $\lambda \sim 0.200 \lambda$ 时可以兼顾这两个性能,在成膜时压力为 5.5×10^{-3} Pa 的条件下光学膜厚为 0.200 λ 、0.150 λ 时可以兼顾这两个性能,在成膜时压力为 5.0×10^{-3} Pa 的条件下光学膜厚为 0.500 $\lambda \sim 0.100 \lambda$ 时可以兼顾这两个性能。需要说明的是,在成膜时压力为 2.0×10^{-3} Pa 且光学膜厚为 0.050 λ 的条件下虽然也可以兼顾这些性能,但由于 TiO_x 层成膜时用光学式膜厚计确认到光吸收,从该方面考虑作为光学部件的性能差。

[0052] 图 5 中与图 1 同样地示出带电电位测定结果,图 6 中与图 3 同样地示出其曲线图。需要说明的是,“钢丝棉附着”一栏中的“ Δ ”表示存在略微的附着,“抗静电性能”一栏中的“ Δ ”表示虽然不具备即使进行摩擦也不使钢丝棉粉靠近的程度的高水准的抗静电性能,但具有虽不积极吸引钢丝棉但仍略微吸引程度的水准的抗静电性能。

[0053] 由以上内容可知,为了保持高水准的透射性能和抗静电性能,只要满足以下条件即可。

[0054] 即,首先,若光学膜厚超过 0.500 λ ,则会对 TiO_x 膜的光学特性产生影响,因此如下所示使光学膜厚为 0.500 λ 以下。

[0055] 光学膜厚 $\leq 0.500 \lambda$

[0056] 接下来,为了防止上述光学式膜厚计中的光吸收的产生,关于成膜时压力 p ,使其为在 TiO_x 膜中不产生光学式膜厚计的光吸收的 5.0×10^{-3} (0.005) Pa。

[0057] $p \geq 0.005$

[0058] 接下来,考虑在各成膜时压力 p 下能够兼顾抗静电性和透明性(无着色)的光学膜厚的下限。由图 1~6(特别是图 4)可知,成膜时压力为 6.7×10^{-3} Pa 的条件下,下限为 0.450 λ ,成膜时压力为 6.0×10^{-3} Pa 的条件下,下限为 0.200 λ ,成膜时压力为 5.5×10^{-3} Pa 的条件下,下限为 0.150 λ ,成膜时压力为 5.0×10^{-3} Pa 的条件下,下限为 0.100 λ 。

[0059] 图 7 是关于这样的成膜时压力 p 与光学膜厚的下限之间的关系的曲线图。关于光学膜厚,由于真空度的误差所引起的折射率变化等,可以考虑 $\pm 0.050 \lambda$ 左右的误差,因此误差范围为 $\pm 0.050 \lambda$ 。

[0060] 在该曲线图中,以考虑了误差范围的状态,对上述 4 种成膜时压力 p 与光学膜厚之间的关系进行作图。并且,对于这 4 点的绘制,在绘制以自然对数的底数 e 为底数的指数函数 { 光学膜厚 = $(a \cdot \exp(b \cdot p)) \lambda$ } 时误差最小的状态(利用最小二乘法)进行拟合时, $a = 0.001$, $b = 905.73$ 。

[0061] 此外,若考虑与光学膜厚有关的误差的下限(对于光学膜厚为 -0.050λ),则为下述第一个关系式。需要说明的是,也可以为不考虑该误差的第二个关系式(图 7 示出了第二个关系式),为了对该误差留有余量从而进一步照顾到性能,也可以是考虑该误差的上限(对于光学膜厚为 $+0.050 \lambda$)的第三个关系式。

[0062] 光学膜厚 = $(0.001 \exp(905.73p) - 0.050) \lambda$

[0063] 光学膜厚 = $(0.001 \exp(905.73p)) \lambda$

[0064] 光学膜厚 = $(0.001 \exp(905.73p) + 0.050) \lambda$

[0065] 另外,由于这些关系式涉及能够兼顾抗静电性和透明性的光学膜厚之间的下限,因此兼顾抗静电性和透明性的光学膜厚的范围除光学膜厚 $\leq 0.500 \lambda$ 之外,为下述第一个关系式所示的范围。需要说明的是,也可以是第二个或第三个的范围。

[0066] 光学膜厚 $\geq (0.001\exp(905.73p) - 0.050) \lambda$

[0067] 光学膜厚 $\geq (0.001\exp(905.73p)) \lambda$

[0068] 光学膜厚 $\geq (0.001\exp(905.73p) + 0.050) \lambda$

[0069] 如上所述,将能够以高水准兼顾抗静电性和透明性的成膜时压力 p 与光学膜厚的关系总结如下。其中, \exp 是以自然对数的底数 e 为底数的指数函数。

[0070] (1) $p \geq 0.005$

[0071] (2) 光学膜厚 $\leq 0.500 \lambda$

[0072] (3) 光学膜厚 $\geq (0.001\exp(905.73p) - 0.050) \lambda$

[0073] [多层膜]

[0074] 根据上述单层膜的形态,成膜以下说明的多层膜作为防反射膜。在此,利用 SiO_2 (二氧化硅、折射率为 1.47) 形成低折射率层,利用 TiO_x (折射率为 2.50) 层或 TiO_2 (二氧化钛、折射率为 2.43) 形成高折射率层。参照单层膜的抗静电性, TiO_x 层仅为 1 层足矣。需要说明的是,作为低折射率层或高折射率层的膜材料,可以使用 Al_2O_3 (三氧化二铝)、 Y_2O_3 (三氧化二钇)、 ZrO_2 (二氧化锆)、 Ta_2O_5 (五氧化二钽)、 HfO_2 (二氧化铪)、 Nb_2O_5 (五氧化二铌) 等公知的材料。

[0075] 为了提高镜片表面的防水防油性和防止水迹,上述防反射膜上形成有由氟化合物构成的防污覆膜层。防污覆膜层可以利用浸渍法、旋涂法、喷雾法、蒸镀法等公知的方法形成。

[0076] 图 8(a) 是示出不使用 TiO_x 层而使用 TiO_2 的比较例 1 的表,图 8(b)、图 8(c) 是示出本发明的多层膜的各形态(依次为多层膜 1、2)的表,图 8(d) 是示出虽然使用了 TiO_x 层,但该 TiO_x 层是形成在相对于本发明的成膜时压力的光学膜厚的范围外的比较例 2 的表。

[0077] 比较例 1 中,利用公知的方法,从带硬膜的基材侧依次以第 1 层(SiO_2 层)、第 2 层(TiO_2 层)的方式交替形成低折射率层和高折射率层,直至第 7 层(SiO_2 层)。各层的光学膜厚(设计中心波长 $\lambda = 500\text{nm}$)如表中所示,在这样的各层的成膜时,为了提高膜质,以表中所示的加速电压(V·伏)或加速电流(mA·毫安)适当实施离子辅助,并且适当实施氧气导入,以达到“成膜时压力 [Pa]”中所示的值。需要说明的是,在此利用氧离子进行离子辅助,但也可以利用以氩离子为首的其他离子。另外,也可以代替离子辅助或与离子辅助一起实施等离子体处理。

[0078] 另一方面,在多层膜 1 中,与比较例同样地成膜至第 3 层后,利用与上述单层膜的成膜相同的方法形成作为 TiO_x 层的第 4 层,进而与比较例同样地形成第 5 层之后,直至第 7 层。其中,关于 TiO_x 层,与比较例同样地,在提供氧气的同时利用由 750V、250mA 的电流带电的氧离子实施离子辅助,由此成膜。并且,通过 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的成膜时压力、该离子辅助、和调整后的蒸镀时间, TiO_x 层被成膜为光学膜厚 0.185λ 。

[0079] 另外,在多层膜 2 中,与比较例同样地成膜至第 5 层后,利用与上述单层膜的成膜相同的方法形成作为 TiO_x 层的第 6 层,进而与比较例同样地形成第 7 层。通过 $5.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的成膜时压力、750V·250mA 条件下的离子辅助、和调整后的蒸镀时间, TiO_x 层被成膜为光学膜厚 0.173λ 。

[0080] 另一方面,在比较例 2 中,除 TiO_x 层的成膜时压力以外与多层膜 1 同样地形成,通过 $6.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ 的成膜时压力、750V·250mA 条件下的离子辅助、和调整后的蒸镀时间,该

TiO_x 层被成膜为光学膜厚 0.185 λ。比较例 2 中,具有本发明的 6.0×10^{-3} Pa 的成膜时压力下的光学膜厚范围(约 0.500 λ ~ 0.200 λ)之外的 0.185 λ 的光学膜厚。

[0081] 这些比较例 1、2 和多层膜 1、2(各 1 个)的测定可见光区域下的镜片表面的反射率的结果见图 9。由图 9 可知,多层膜 1、2 的反射率特性与比较例 1、2 的反射率特性相比同等、并不逊色。即,可知作为防反射膜的性能相同。

[0082] 另外,为了评价抗静电性,进行了与单层膜时同样的带电电位测定和钢丝棉附着试验,结果的表见图 10(a),关于带电电位测定的曲线图见图 10(b)。由此可知,多层膜 1、2 与比较例 1、2 相比具有高水准的抗静电性。

[0083] 此外,关于用于评价其他性能的各种试验的结果的表见图 11。

[0084] 首先,利用与单层膜同样的外观观察判断镜片的着色,结果示于“着色”一栏。即,比较例 1、2 和多层膜 1、2 中没有确认到着色。

[0085] 接下来,用照射紫外线的氙气灯照射 120 小时后判断外观劣化,示于“氙气照射 120 小时后”一栏。该情况下,在比较例 1、2 和多层膜 1、2 中也没有确认到着色。

[0086] 接着,将在碱性人工汗液中浸渍 24 小时后的变化的结果示于“碱性人工汗”一栏。此处,碱性人工汗液是通过在烧杯中加入氯化钠 10 克(g)、十二水合磷酸氢钠 2.5g、碳酸铵 4.0g,并溶解于纯水 1 升中而制作的。将镜片浸渍于该碱性人工汗液中,在保持为 20 度的环境下静置 24 小时,24 小时静置后取出镜片,水洗后进行外观检查。即,在比较例 1、2 和多层膜 1、2 中,即使长时间浸渍于碱性人工汗液中,也没有观察到外观的变化。

[0087] 另外,在烧杯中使对浸渍镜片而言足够量的自来水沸腾,使镜片在沸腾的自来水中浸渍、煮沸 10 分钟后,将关于外观变化的结果示于“自来水煮沸试验”一栏。即,在比较例 1、2 和多层膜 1、2 中,即使浸渍、煮沸 10 分钟,所形成的防反射膜也不剥离,结果良好。

[0088] 此外,关于在 60 度、95%的环境下放置 7 天时的变化的恒温恒湿试验的结果示于“恒温恒湿试验(7 天)”一栏。即,在比较例 1、2 和多层膜 1、2 中没有确认到恒温恒湿试验所产生的变化。

[0089] 除此之外,对上述氙气灯照射试验后的镜片进行了与单层膜同样的带电试验,关于其结果的表见图 12(a),曲线图见图 12(b)。由此可知,比较例 1、2 中抗静电性差,而多层膜 1、2 即使长时间暴露于强烈的紫外线后也能够维持抗静电性能,确认到抗静电性能的耐紫外线性。

[0090] 此外,对上述恒温恒湿试验的镜片进行了同样的带电试验,关于其结果的表见图 13(a),曲线图见图 13(b)。由此可知,比较例 1、2 中没有确认到抗静电性,而多层膜 1、2 即使长时间暴露于类似低温桑拿浴的高温高湿度环境后也能够维持抗静电性能,确认到抗静电性能的耐久性。

[0091] 由以上内容可知,即使对于多层膜而言,若将 TiO_x 层在成膜时压力为 5.0×10^{-3} Pa 的条件下形成光学膜厚 0.173 λ,则无论在哪个位置配置 TiO_x 层,均能够以高水准兼顾透射性和抗静电性。另外,同样地对其他成膜时压力进行了试验等,结果可知,只要设置一层满足与上述单层膜时同样条件的 TiO_x 层,则能够以高水准兼顾透射性和抗静电性。此外,关于抗静电性能,可知具有对于紫外线、高温高湿环境的优异的耐久性。需要说明的是,虽然只要设置一层 TiO_x 层即能够不损害透射性而带有抗静电性,但也可以设置 2 层以上的满足上述条件的 TiO_x 层。另外,还可以在以 5 层结构为首的其他多层结构的 1 层或多层上设

置满足上述条件的 TiO_x 层。

样品	1-1		1-2		2-1		2-2		3-1		3-2		4-1		4-2		5-1		5-2		6-1		7-2		8-2	
	9.3E-03	0.500λ	0.500λ	0.050λ	7.5E-03	0.500λ	0.050λ	0.500λ	5.0E-03	0.500λ	0.050λ	5.0E-03	0.500λ	2.0E-03	0.500λ	0.050λ	1.0E-03	0.500λ	0.050λ	6.0E-03	0.500λ	4.0E-03	0.050λ	3.0E-03	0.050λ	
成膜时压力 [Pa]																										
光学厚度 (λ=500nm)	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	0.60	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
外观着色	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
吸收率 [%] @ 550nm	0.4	0.2	0.4	0.2	0.4	0.2	0.2	0.2	5.3	5.3	-0.1	-0.1	26.9	26.9	1.2	1.2	27.9	27.9	1.4	1.4	3.0	3.0	0.3	0.3	0.8	
带电位	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
测定 [kV]	3.20	7.80	2.50	7.20	2.50	7.20	7.20	7.20	0.00	0.00	5.50	5.50	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.08	0.08	0.10	0.10	7.00	7.00	5.00	
	2.40	6.10	1.40	6.80	1.40	6.80	6.80	6.80	0.00	0.00	5.40	5.40	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.08	0.08	6.80	6.80	3.30	
	2.00	5.80	1.10	6.40	1.10	6.40	6.40	6.40	0.00	0.00	5.20	5.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.07	0.07	6.40	6.40	2.30	
	1.70	5.50	0.95	6.40	0.95	6.40	6.40	6.40	0.00	0.00	5.20	5.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.05	0.07	0.07	6.00	6.00	2.00	
钢丝部附着	x	x	x	x	x	x	x	x	○	○	x	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x
抗静电性能	x	x	x	x	x	x	x	x	○	○	x	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x	x	x	x

图 1

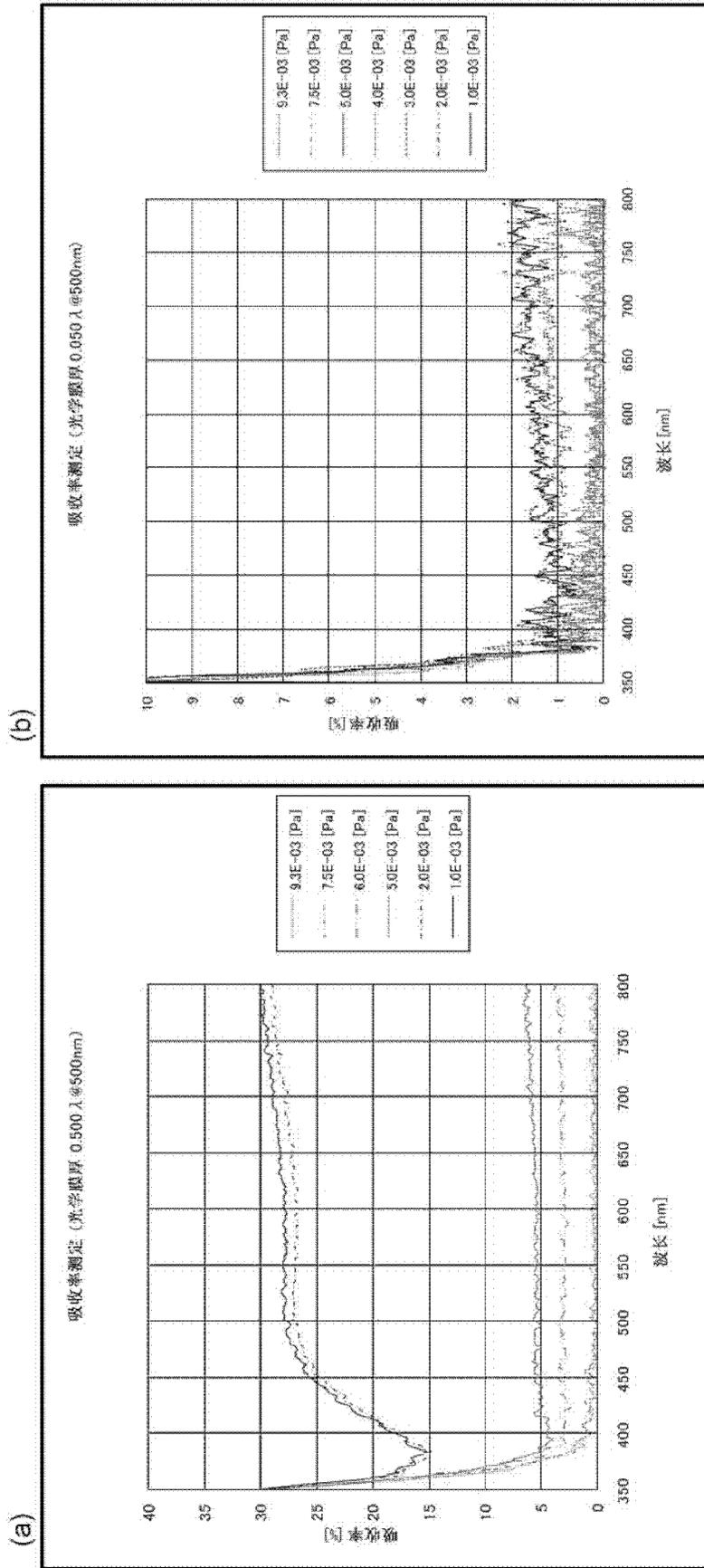


图 2

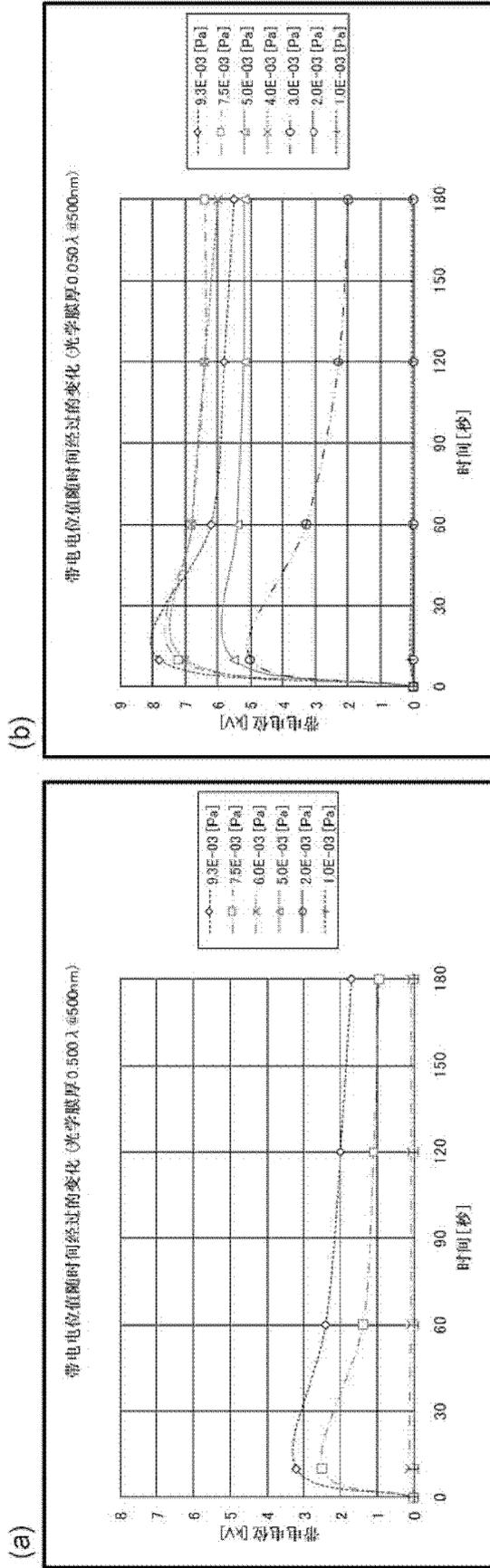


图 3

成膜时压力 [Pa]	7.5E-03		6.7E-03		6.0E-03		5.5E-03		5.0E-03		4.0E-03		3.0E-03		2.0E-03		
	抗静电	着色															
0.500 μm	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	x
0.450 μm	-	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
0.400 μm	-	-	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
0.350 μm	-	-	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
0.300 μm	-	-	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
0.250 μm	-	-	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
0.200 μm	-	-	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
0.150 μm	-	-	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
0.100 μm	-	-	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-
0.050 μm	-	-	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

图 4

(a) 6.7E-03												
成膜时压力 [Pa]		0.500 λ	0.450 λ	0.400 λ	0.350 λ	0.300 λ	0.250 λ	0.200 λ	0.150 λ	0.100 λ	0.050 λ	
光学膜厚 (λ=500nm)		0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	
初期		0.30	0.29	0.57	0.60	0.80	1.13	0.98	3.80	5.80	7.10	
刚擦拭10秒后		0.17	0.14	0.24	0.28	0.58	0.76	0.74	3.80	5.00	5.80	
1分钟后		0.13	0.11	0.16	0.24	0.48	0.60	0.66	3.80	4.80	5.80	
2分钟后		0.08	0.10	0.05	0.20	0.42	0.38	0.48	3.80	4.50	5.20	
3分钟后		○	○	○或△	△	△	△	△	×	×	×	
钢丝棉附着		○	○	○或△	△	△	△	△	×	×	×	
抗静电性能		○	○	○或△	△	△	△	△	×	×	×	

(b) 6.0E-03												
成膜时压力 [Pa]		0.500 λ	0.450 λ	0.400 λ	0.350 λ	0.300 λ	0.250 λ	0.200 λ	0.150 λ	0.100 λ	0.050 λ	
光学膜厚 (λ=500nm)		0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	-	
初期		0.10	0.00	0.00	-	0.04	-	0.02	4.20	6.50	-	
刚擦拭10秒后		0.08	0.00	0.00	-	0.01	-	0.00	2.20	5.70	-	
1分钟后		0.07	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	1.80	4.90	-	
2分钟后		0.07	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.70	4.80	-	
3分钟后		○	○	○	-	○	-	○	×	×	-	
钢丝棉附着		○	○	○	-	○	-	○	×	×	-	
抗静电性能		○	○	○	-	○	-	○	×	×	-	

(c) 5.0E-03												
成膜时压力 [Pa]		0.500 λ	0.450 λ	0.400 λ	0.350 λ	0.300 λ	0.250 λ	0.200 λ	0.150 λ	0.100 λ	0.050 λ	
光学膜厚 (λ=500nm)		0.00	0.00	0.00	-	0.00	-	0.00	0.00	0.00	0.00	
初期		0.00	0.00	0.00	-	0.04	-	0.01	0.02	0.44	5.50	
刚擦拭10秒后		0.00	0.00	0.00	-	0.04	-	0.00	0.02	0.39	5.40	
1分钟后		0.00	0.00	0.00	-	0.04	-	0.00	0.02	0.36	5.20	
2分钟后		0.00	0.00	0.00	-	0.04	-	0.00	0.02	0.33	5.20	
3分钟后		○	○	○	-	○	-	○	○	○	×	
钢丝棉附着		○	○	○	-	○	-	○	○	○	×	
抗静电性能		○	○	○	-	○	-	○	○	○	×	

(d) 5.5E-03												
成膜时压力 [Pa]		0.500 λ	0.450 λ	0.400 λ	0.350 λ	0.300 λ	0.250 λ	0.200 λ	0.150 λ	0.100 λ	0.050 λ	
光学膜厚 (λ=500nm)		-	-	-	-	-	-	0.00	0.00	-	-	
初期		-	-	-	-	-	-	0.03	0.12	-	-	
刚擦拭10秒后		-	-	-	-	-	-	0.03	0.09	-	-	
1分钟后		-	-	-	-	-	-	0.03	0.08	-	-	
2分钟后		-	-	-	-	-	-	0.03	0.08	-	-	
3分钟后		-	-	-	-	-	-	0.03	0.08	-	-	
钢丝棉附着		-	-	-	-	-	-	○	○	-	-	
抗静电性能		-	-	-	-	-	-	○	○	-	-	

图 5

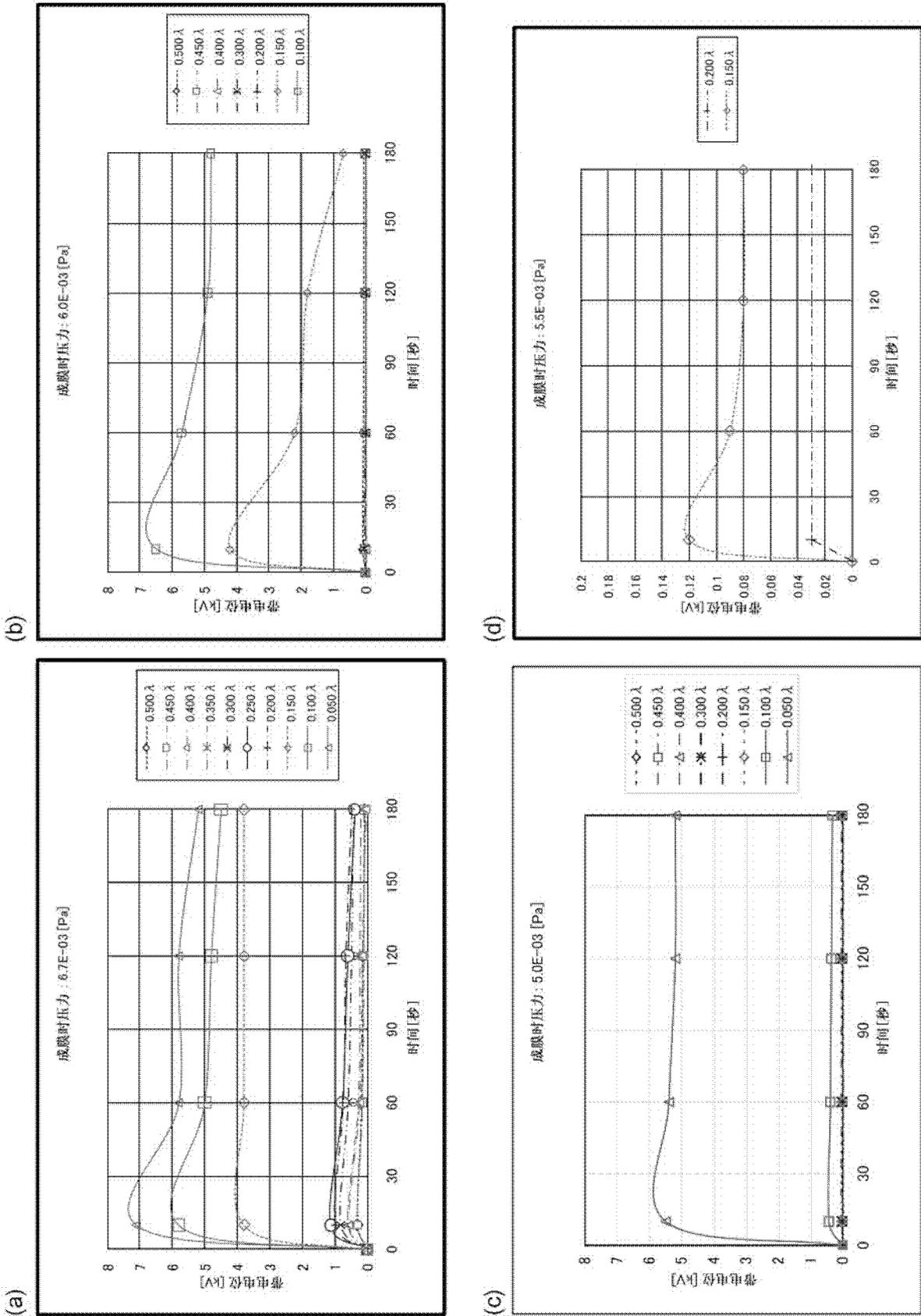


图 6

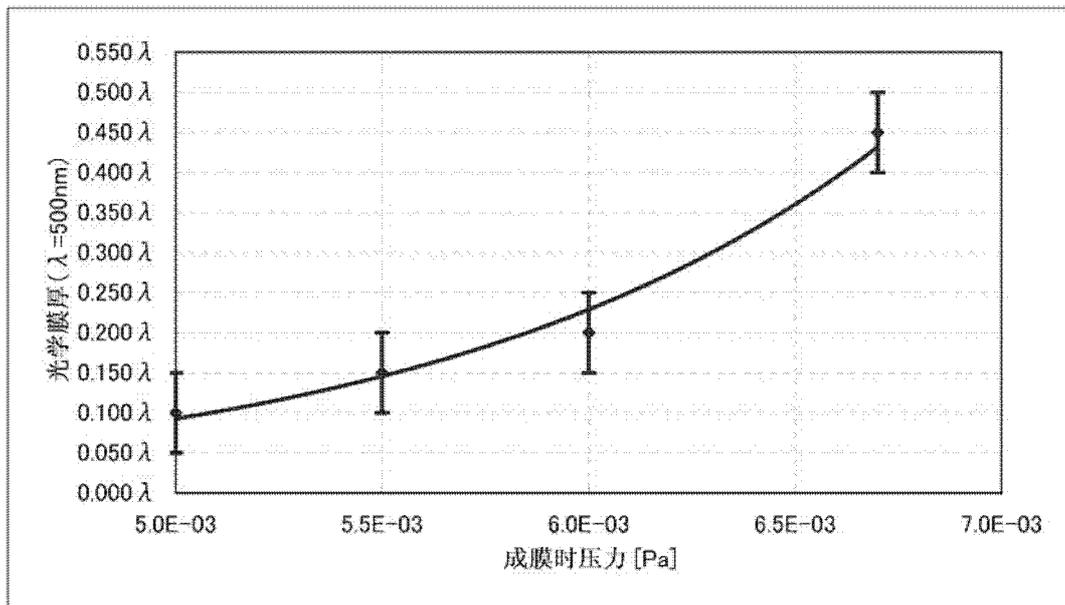


图 7

(a)

层	蒸镀材料	光学膜厚	离子辅助	成膜时压力 [Pa]
1	SiO ₂	0.074 λ	-	-
2	TiO ₂	0.061 λ	500V-250mA	1.0E-02
3	SiO ₂	0.113 λ	-	-
4	TiO ₂	0.180 λ	750V-250mA	1.0E-02
5	SiO ₂	0.061 λ	750V-250mA	-
6	TiO ₂	0.168 λ	750V-250mA	1.0E-02
7	SiO ₂	0.273 λ	750V-250mA	-

设计中心波长 $\lambda=500\text{nm}$

(b)

层	蒸镀材料	光学膜厚	离子辅助	成膜时压力 [Pa]
1	SiO ₂	0.074 λ	-	-
2	TiO ₂	0.061 λ	500V-250mA	1.0E-02
3	SiO ₂	0.113 λ	-	-
4	TiO _x	0.185 λ	750V-250mA	5.0E-03
5	SiO ₂	0.061 λ	750V-250mA	-
6	TiO ₂	0.168 λ	750V-250mA	1.0E-02
7	SiO ₂	0.273 λ	750V-250mA	-

设计中心波长 $\lambda=500\text{nm}$

(c)

层	蒸镀材料	光学膜厚	离子辅助	成膜时压力 [Pa]
1	SiO ₂	0.074 λ	-	-
2	TiO ₂	0.061 λ	500V-250mA	1.0E-02
3	SiO ₂	0.113 λ	-	-
4	TiO ₂	0.180 λ	750V-250mA	1.0E-02
5	SiO ₂	0.061 λ	750V-250mA	-
6	TiO _x	0.173 λ	750V-250mA	5.0E-03
7	SiO ₂	0.273 λ	750V-250mA	-

设计中心波长 $\lambda=500\text{nm}$

(d)

层	蒸镀材料	光学膜厚	离子辅助	成膜时压力 [Pa]
1	SiO ₂	0.074 λ	-	-
2	TiO ₂	0.061 λ	500V-250mA	1.0E-02
3	SiO ₂	0.113 λ	-	-
4	TiO _x	0.185 λ	750V-250mA	6.0E-03
5	SiO ₂	0.061 λ	750V-250mA	-
6	TiO ₂	0.168 λ	750V-250mA	1.0E-02
7	SiO ₂	0.273 λ	750V-250mA	-

设计中心波长 $\lambda=500\text{nm}$

图 8

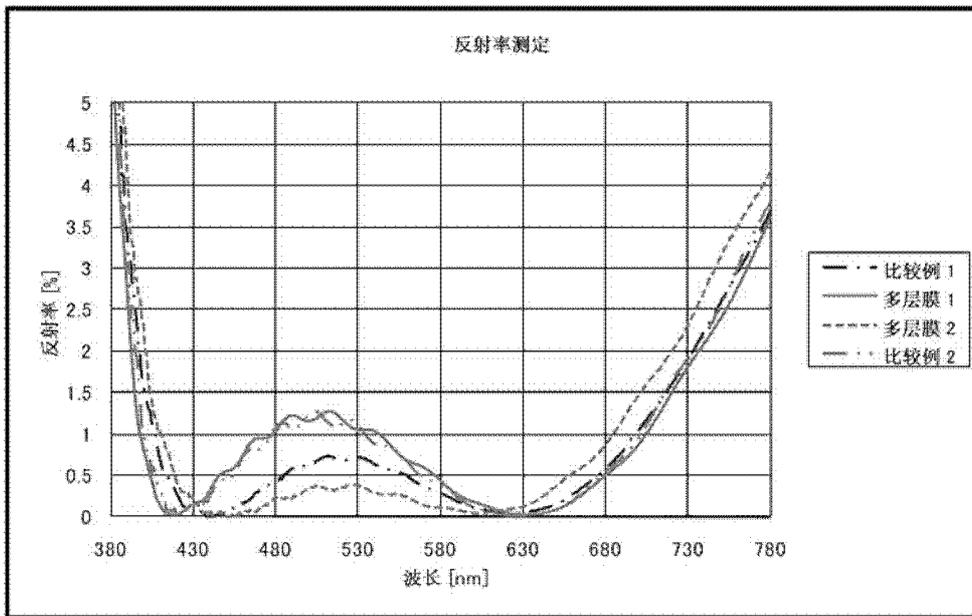


图 9

(a)

		比较例 1	多层膜 1	多层膜 2	比较例 2
带电电位 [kV]	初期	0.00	0.00	0.00	0.00
	刚擦拭10秒后	5.40	0.03	0.88	7.40
	1分钟后	3.20	0.03	0.68	3.80
	2分钟后	2.60	0.02	0.37	3.20
	3分钟后	2.60	0.02	0.36	2.70
钢丝绒附着		×	○	○	×
抗静电性		×	○	○	×

(b)

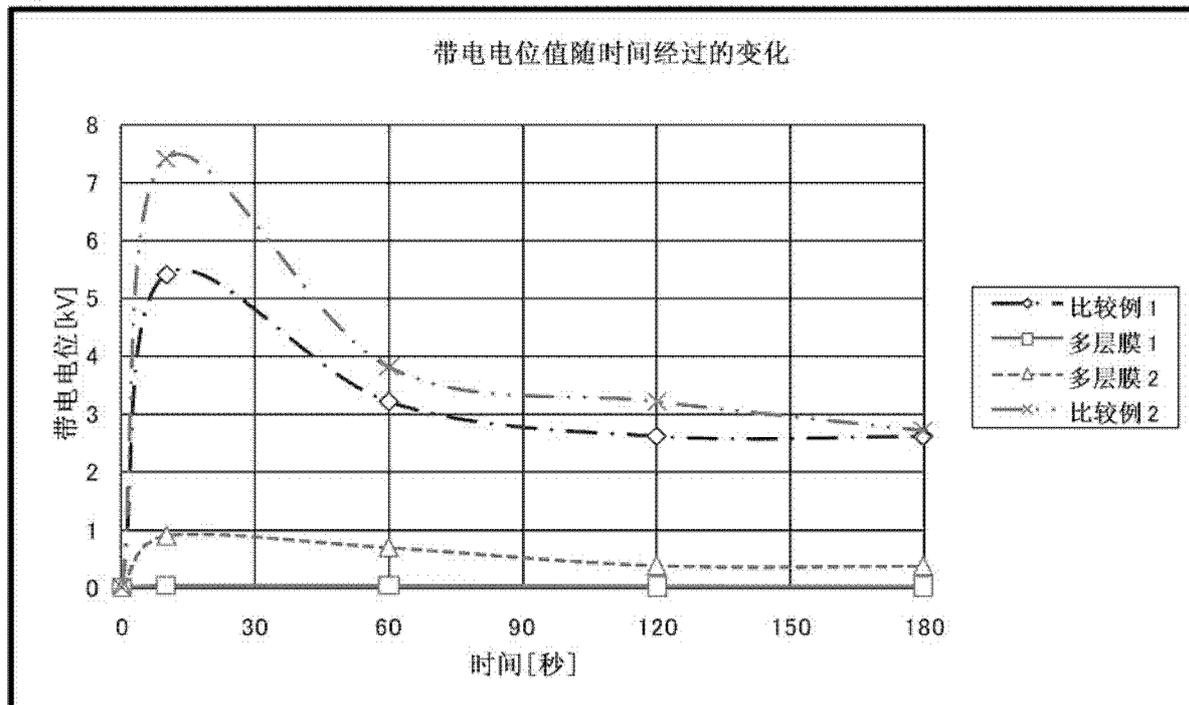


图 10

	比较例 1	多层膜 1	多层膜 2	比较例 2
着色	○	○	○	○
氙照射 120小时后	○	○	○	○
碱性人工汗	○	○	○	○
自来水煮沸试验	○	○	○	○
恒温恒湿试验 (7天)	○	○	○	○

图 11

(a)

		比较例 1	多层膜 1	多层膜 2	比较例 2
带电电位 [kV]	初期	0.00	0.00	0.00	0.00
	刚擦拭10秒后	4.80	0.00	0.30	4.50
	1分钟后	2.00	0.00	0.14	2.30
	2分钟后	1.90	0.00	0.10	1.80
	3分钟后	1.60	0.00	0.08	1.50
钢丝棉附着		×	○	○	×
抗静电性		×	○	○	×

(b)

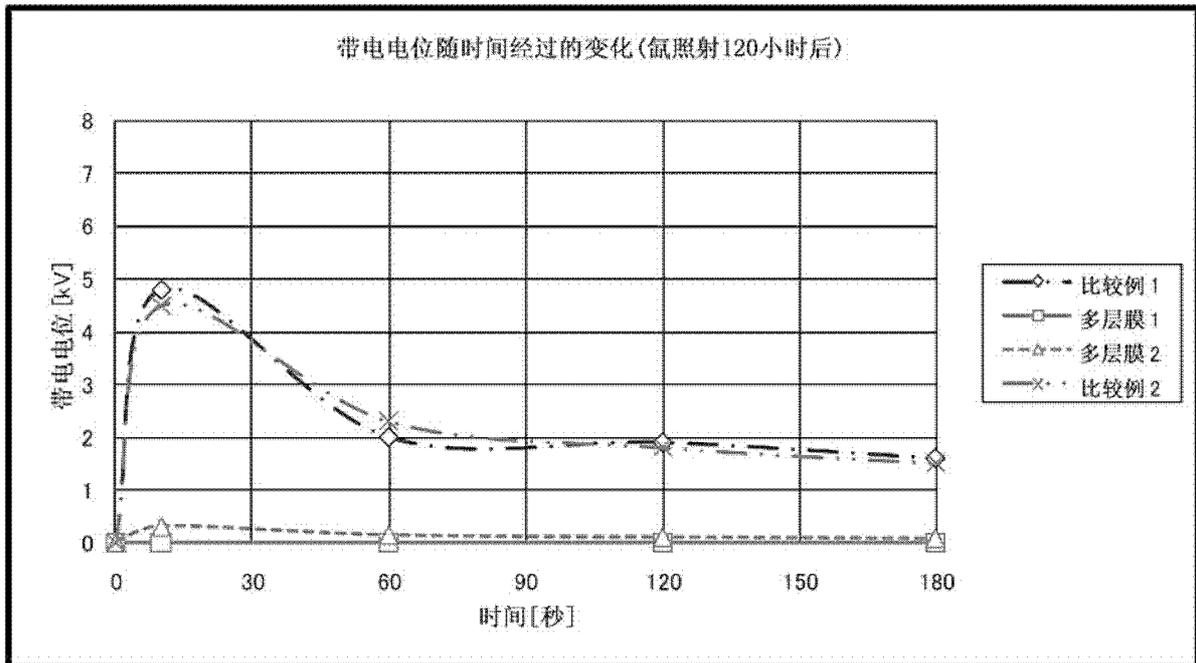


图 12

(a)

		比较例 1	多层膜 1	多层膜 2	比较例 2
带电电位 [kV]	初期	0.00	0.00	0.00	0.00
	刚擦拭10秒后	5.40	0.05	0.38	3.50
	1分钟后	1.30	0.01	0.10	0.59
	2分钟后	1.06	0.00	0.03	0.24
	3分钟后	0.88	0.00	0.00	0.08
钢丝棉附着		×	○	○	×
防静电性		×	○	○	×

(b)

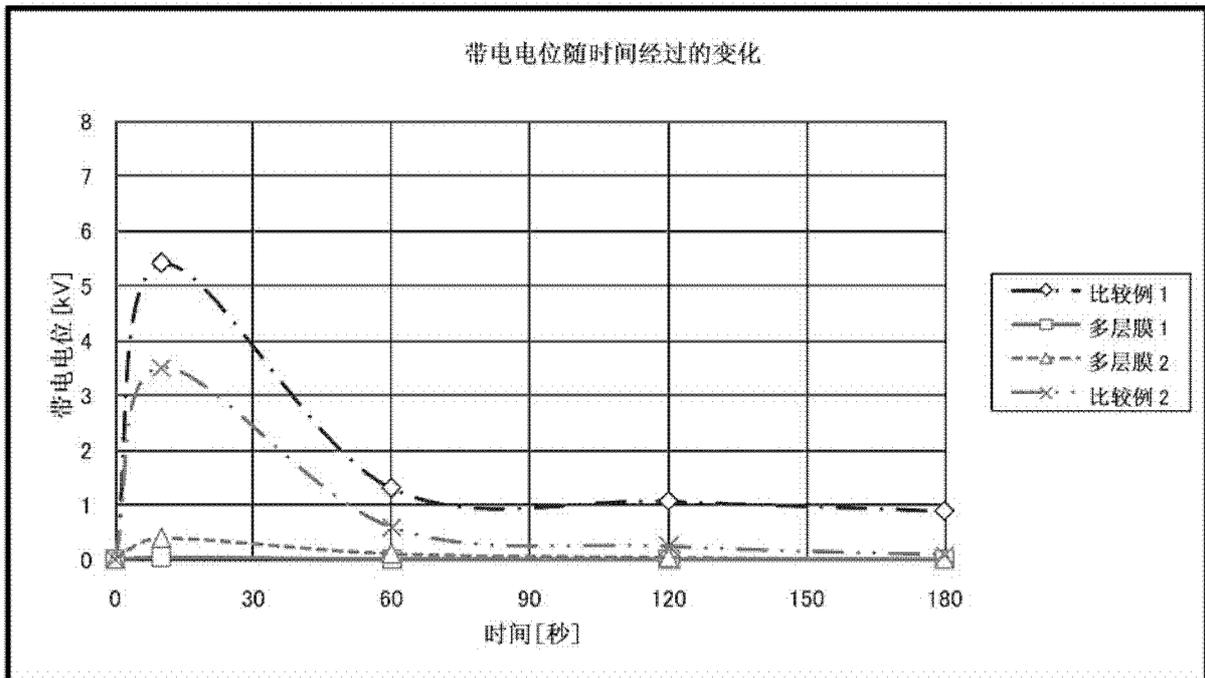


图 13