

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3708429号
(P3708429)

(45) 発行日 平成17年10月19日(2005.10.19)

(24) 登録日 平成17年8月12日(2005.8.12)

(51) Int. Cl.⁷

F I

| | | | | |
|-------------|--------------|-------------|--------------|----------|
| G02B | 1/11 | G02B | 1/10 | A |
| B32B | 9/00 | B32B | 9/00 | A |
| B32B | 31/00 | B32B | 31/00 | |
| C23C | 14/08 | C23C | 14/08 | K |
| C23C | 14/24 | C23C | 14/24 | E |

請求項の数 11 (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願2000-364928 (P2000-364928)
 (22) 出願日 平成12年11月30日(2000.11.30)
 (65) 公開番号 特開2002-169002 (P2002-169002A)
 (43) 公開日 平成14年6月14日(2002.6.14)
 審査請求日 平成13年10月5日(2001.10.5)
 審判番号 不服2004-9032 (P2004-9032/J1)
 審判請求日 平成16年4月30日(2004.4.30)

(73) 特許権者 000113263
 HOYA株式会社
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
 (74) 代理人 100078732
 弁理士 大谷 保
 (72) 発明者 三石 剛史
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
 ヤ株式会社内
 (72) 発明者 武井 博基
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
 ヤ株式会社内
 (72) 発明者 新出 謙一
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホー
 ヤ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蒸着組成物の製造方法、蒸着組成物及び反射防止膜を有する光学部品の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

二酸化チタン30～75重量%及び五酸化ニオブ70～25重量%を含有する蒸着原料の合計量100重量部に対して、酸化ジルコニウム及び/又は酸化イットリウム3～46重量部を混合して得られた蒸着原料混合物を焼結することを特徴とする蒸着組成物の製造方法。

【請求項2】

二酸化チタン30～75重量%及び五酸化ニオブ70～25重量%を含有する蒸着原料の合計量100重量部に対して、酸化ジルコニウム及び/又は酸化イットリウム3～46重量部を混合して得られた蒸着原料混合物を焼結してなることを特徴とする蒸着組成物。

10

【請求項3】

二酸化チタン30～75重量%及び五酸化ニオブ70～25重量%を含有する蒸着原料を混合して得られた蒸着原料混合物を焼結してなる蒸着組成物を蒸発させ、発生した蒸発物を合成樹脂基板上に析出させて反射防止膜の高屈折率層を形成することを特徴とする反射防止膜の製造方法。

【請求項4】

前記蒸着原料混合物が、酸化ジルコニウム及び/又は酸化イットリウムを含有することを特徴とする請求項3に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項5】

前記合成樹脂基板上にハードコート層を成膜し、該ハードコート層上に前記反射防止膜

20

を設けることを特徴とする請求項 3 又は 4 に記載の反射防止膜の製造方法。

【請求項 6】

二酸化チタン 30 ~ 75 重量% 及び五酸化ニオブ 70 ~ 25 重量% を含有する蒸着原料を混合して得られた蒸着原料混合物を焼結してなる蒸着組成物を蒸発させ、発生した蒸発物を合成樹脂基板上に析出させて反射防止膜の高屈折率層を形成することを特徴とする反射防止膜を有する光学部品の製造方法。

【請求項 7】

前記蒸着原料混合物が、酸化ジルコニウム及び / 又は酸化イットリウムを含有することを特徴とする請求項 6 に記載の反射防止膜を有する光学部品の製造方法。

【請求項 8】

前記蒸着原料混合物が、五酸化タンタル又は酸化アルミニウムを含有することを特徴とする請求項 6 又は 7 に記載の反射防止膜を有する光学部品の製造方法。

10

【請求項 9】

前記合成樹脂基板上にハードコート層を成膜し、該ハードコート層上に前記反射防止膜が設けられた請求項 6 ~ 8 のいずれかに記載の反射防止膜を有する光学部品の製造方法。

【請求項 10】

前記蒸着組成物析出時の前記合成樹脂板の加熱温度が 65 ~ 100 である請求項 6 ~ 9 のいずれかに記載の反射防止膜を有する光学部品の製造方法。

【請求項 11】

前記反射防止膜の低屈折率層は、二酸化珪素を原料にして形成されたものである請求項 6 ~ 10 いずれかに記載の反射防止膜を有する光学部品の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、反射防止膜用に供する蒸着組成物の製造方法、蒸着組成物及び反射防止膜を有する光学部品の製造方法に関し、特に、低温条件下で蒸着しても、高屈折率層を形成でき、耐擦傷性、耐薬品性及び耐熱性が良好で、かつ経時的な耐熱性の低下が小さい反射防止膜を得ることができる蒸着組成物の製造方法、蒸着組成物及び反射防止膜を有する光学部品の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

合成樹脂からなる光学部品の表面反射特性を改善するために、合成樹脂の表面上に反射防止膜を設けることは良く知られている。この反射防止性能の効果を増すために、一般的に低屈折率物質と高屈折率物質の交互積層膜が用いられる。特に、合成樹脂の傷つきやすいという欠点を補うために、低屈折率物質用の蒸着組成物として膜硬度の高い二酸化珪素膜がよく用いられ、高屈折率物質用の蒸着組成物の成分として二酸化ジルコニウム、五酸化タンタル及び二酸化チタンなどが用いられる。中でも、より低反射率の反射防止膜を形成するには、高屈折率物質の膜屈折率の高いものが選ばれ、二酸化チタンが一般的である。しかしながら、二酸化チタン粉末を焼結して得られた蒸着原料は、基板に蒸着する際、電子ビームにより加熱すると、加熱により分解し酸素ガスを放出し、 $TiO_{(2-x)}$ となる。蒸着原料の周囲雰囲気中存在する分解酸素ガスは $TiO_{(2-x)}$ 蒸気成分が基板に到達する前に、この蒸気成分を酸化し、吸収の少ない膜を得ることが出来る反面、蒸気成分の基板到達量を阻害して成膜速度を遅くする要因にもなっている。また、二酸化チタン粉末を焼結して得られた蒸着原料を電子ビームにより加熱すると、熔融した組成物が流れ出るために、ライナーを用いるのが一般的に行われている。このとき $TiO_{(2-x)}$ 組成物は導電性が増すため、ライナー側に電子ビームの電子を逃がしてしまい、電子ビームの損失が生じ、その損失分だけ高いパワーを必要とする。また、二酸化チタンのみからなるペレット成形品を用いた場合、成膜速度が遅く、電子ビーム照射をした場合に、ペレットの割れが生じやすいなどの問題があった。

30

40

合成樹脂からなる光学部品においては、蒸着時の加熱温度は高くできないという制約があ

50

り、二酸化チタンの膜密度が十分に得られないため、膜屈折率が十分に高くなく、耐擦傷性や耐医薬品性能が不十分である。それを補うためにイオンアシスト蒸着が一般的に用いられているが、イオン銃設備は高価であり、製品コストを高くしてしまう。

また、合成樹脂からなる光学部品において、特に眼鏡レンズでは、プラスチックレンズを基板とし、耐擦傷性を向上させるために有機ハード膜が設けられ、さらに無機反射防止膜が設けられるのが一般的である。眼鏡レンズにおいては、反射防止性能に優れ、その耐摩擦強度が高く、耐熱性が良く、かつ経時的な耐熱性の低下の程度ができるだけ小さい反射防止膜を有する新たな光学部品が求められていた。

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、本発明の第1の目的は、合成樹脂のように低温で蒸着しなければならない材料を基板とし、イオン銃装置やプラズマ装置などを用いずに、かつ短い時間で高屈折率層を形成することができ、高屈折率層が本来有する物性を損なうことなく、屈折率の高い高屈折率層を形成し、耐擦傷性、耐薬品性及び耐熱性が良好で、かつ経時的な耐熱性の低下が小さい反射防止膜を得ることができる蒸着組成物の製造方法及び蒸着組成物を提供することにある。

本発明の第2の目的は、耐擦傷性、耐薬品性及び耐熱性が良好で、かつ経時的な耐熱性の低下が小さい反射防止膜を有する合成樹脂からなる光学部品を提供することにある。

【 0 0 0 4 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、前記の好ましい性質を有する眼鏡用プラスチックレンズを開発すべく鋭意研究を重ねた結果、蒸着原料として二酸化チタン及び五酸化ニオブの混合物を焼結した蒸着組成物を使用して反射防止膜を形成することにより、前記目的を達成することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、二酸化チタン 30 ~ 75 重量% 及び五酸化ニオブ 70 ~ 25 重量%を含有する蒸着原料の合計量 100 重量部に対して、酸化ジルコニウム及び/又は酸化イットリウム 3 ~ 4 6 重量部を混合して得られた蒸着原料混合物を焼結することを特徴とする蒸着組成物の製造方法、並びにその蒸着組成物を提供するものである。

また、本発明は、二酸化チタン 30 ~ 75 重量% 及び五酸化ニオブ 70 ~ 25 重量%を含有する蒸着原料を混合して得られた蒸着原料混合物を焼結してなる蒸着組成物を蒸発させ、発生した蒸発物を基板上に析出させて反射防止膜の高屈折率層を形成することを特徴とする反射防止膜の製造方法、並びにその反射防止膜を有する光学部品の製造方法を提供するものである。

【 0 0 0 5 】

【 発明の実施の形態 】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の蒸着組成物の製造方法は、二酸化チタン及び五酸化ニオブを含有する蒸着原料を混合して得られた蒸着原料混合物を焼結する。

本発明の蒸着組成物は、二酸化チタン及び五酸化ニオブを含有する。

本発明の光学部品の製造方法は、該蒸着組成物を蒸発させ、発生した蒸発物を基板上に析出させて反射防止膜の高屈折率層を形成する。

【 0 0 0 6 】

本発明において、二酸化チタン粉末と五酸化ニオブ粉末を混合し、焼結して得られる蒸着組成物を用いると、五酸化ニオブの融点が高いため先に溶融し、その後二酸化チタンの溶融が生じ、溶融した二酸化チタンの蒸気圧が五酸化ニオブの蒸気圧より高いため、二酸化チタンの蒸気成分が高い組成比で基板に到達する。また、二酸化チタンからの分解酸素ガス分圧も低くなるため、電子ビームの低いパワーで、より速い成膜速度を得ることが可能となる。このときの二酸化チタンと五酸化ニオブの組成比は、二酸化チタン 30 ~ 75 重量%、五酸化ニオブ 70 ~ 25 重量% が好ましい。

五酸化ニオブの組成比が 70 重量% を超えると、酸素欠損状態で基板に達する五酸化ニオ

10

20

30

40

50

ブが増加し、二酸化チタンの分解酸素ガスも減少するため、得られた反射防止膜に吸収が生じやすくなる。

【0007】

本発明の蒸着組成物を得るための蒸着原料混合物のプレス成形の加圧は、通常の方法で行われ 200 kg/cm^2 以上であり、かつ成形製品内部にエアークラップが生じない速度で加圧する。また、焼結温度は、各酸化物成分の組成比で異なるが、 $1000 \sim 1400$ とすることが適当である。焼結時間は焼結温度等により適宜選定され、通常 $1 \sim 48$ 時間である。

【0008】

二酸化チタン及び五酸化ニオブからなる蒸着組成物は、電子ビームにより加熱され、溶融した状態となり突沸によるスプラッシュが生じやすい。反射防止膜の作成時にスプラッシュが生じると、製品となる基板に到達し、ピンホール、膜はげ、異物不良などの原因となり、また得られた反射防止膜の耐薬品性や耐熱性などの性能低下の要因となることが考えられる。突沸を抑制しスプラッシュを押さえるため、二酸化チタン粉末及び五酸化ニオブ粉末の混合物に、酸化ジルコニウム及び/又は酸化イットリウムを添加し、焼結した蒸着組成物を用いることが好ましい。酸化ジルコニウム及び/又は酸化イットリウムの量は、二酸化チタン及び五酸化ニオブの合計量 100 重量部に対して、 $3 \sim 46$ 重量部が好ましい。

10

【0009】

本発明における反射防止膜の膜構成は、 $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ ($\text{TiO}_2 = 500 \text{ nm}$) の2層膜、 $\text{TiO}_2/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2$ 又は $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2/\text{TiO}_2$ の3層膜などが挙げられ、4層以上の多層膜であってもよい。なお、基板側から数えて第1層の低屈折率層は、従来から知られている2層等価膜、3層等価膜又はコンポジット層を用いることもできる。

20

【0010】

本発明の光学部品に用いる基板は合成樹脂からなることが好ましく、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、不飽和ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリウレタンなどが挙げられる。

30

【0011】

合成樹脂基板の上に反射防止膜を設ける場合には、合成樹脂基板表面に有機ケイ素重合体を含むハードコート層を、ディッピング法、スピンコート法等の塗布法により成膜して、このハードコート層上に反射防止膜を設けることが好ましい。また、合成樹脂基板と反射防止膜との密着性、耐擦傷性等を向上させるため、合成樹脂基板と反射防止膜との間、あるいは合成樹脂基板表面に成膜したハードコート層と反射防止膜との間に下地層を介在させることが好ましい。このような下地層としては、例えばケイ素酸化物等の蒸着膜を使用することができる。

【0012】

反射防止膜は、例えば以下のようにして形成する。
 反射防止膜の低屈折率層には耐擦傷性、耐熱性を向上させるのに有用である二酸化珪素を用いることが好ましく、高屈折率層は、二酸化チタン (TiO_2) 粉末及び五酸化ニオブ (Nb_2O_5) 粉末、必要に応じて酸化ジルコニウム (ZrO_2) 粉末及び/又は酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末を混合、加圧プレスし、焼結してペレット状にしたものを用いて、例えば電子ビームにより加熱して蒸発物を基板上に析出させることにより形成させる。焼結体を用いると蒸着時間をより短縮することができるので好ましい。
 尚、本発明の蒸着組成物には、上述した効果を損わない範囲で Ta_2O_5 、 Al_2O_3 などの金属酸化物を添加することもできる。

40

【0013】

本発明の蒸着組成物の蒸着方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレー

50

ティング法等により、通常の条件により高屈折率層を形成することができる。すなわち、蒸着組成物から混合酸化物の蒸気を発生させ、発生した蒸着物を基板上に析出させる。本発明の蒸着組成物を高屈折率層に用いれば、合成樹脂基板のように蒸着時の基板加熱温度を65～100と低い温度で成膜しなければならない場合でも、耐擦傷性、耐薬品性、耐熱性が良好で、経時的に耐熱性が低下しにくい反射防止膜を得ることができる。

【0014】

本発明の蒸着組成物は、眼鏡レンズの反射防止膜のほか、カメラ用レンズ、モニター及び自動車の窓ガラスの反射防止膜や、光学フィルターなどにも使用することが可能である。

【0015】

【実施例】

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。

実施例1～3及び比較例1（蒸着組成物の製造）

二酸化チタン、五酸化ニオブ、酸化ジルコニウム及び酸化イットリウムを表1に示す組成比で混合し、加工プレス後に1250で1時間焼結し蒸着組成物であるペレットを作製した。

これらのペレットを使用し、真空蒸着により基板であるガラス平板上に高屈折率層の単層膜を1/2（ $=500\text{nm}$ ）の膜厚で形成し、以下に示す試験方法により、（1）蒸着組成物の溶融状態、（2）微細粒子の付着状態、（3）吸収率、（4）屈折率及び（5）成膜速度を調べた。それらの結果を表1に示す。

【0016】

（1）蒸着組成物の溶融状態

蒸着時の蒸着組成物の溶融状態（スプラッシュの発生程度）を観察し、以下の基準で評価した。

UA：スプラッシュの発生が無い

A：スプラッシュの発生がすくない

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ガラス平板上の微細粒子の付着状態を観察し、以下の基準で評価した。

UA：全く認められず

A：1～5箇所

B：6～10箇所

C：11箇所以上

（3）吸収率

1/2 単層膜を形成した基板の分光透過率及び分光反射率を、分光光度計を使用して測定した。その測定データより視感透過率及び視感反射率を計算して、吸収率を $100\% - (\text{視感透過率} + \text{視感反射率})$ の計算式で算出した。

（4）屈折率

ガラス平板上に形成した1/2 単層膜の分光反射率を、分光光度計を使用して測定し、最適化プログラムに基板の屈折率、分散データと共に測定データを入力して算出した。

（5）成膜速度

1/2 単層膜を形成する過程で、電子ビーム出力を以下の条件で照射して、ガラス基板上に形成された膜の厚みを分光光度計の測定結果より算出し、成膜に要した実測時間で割り成膜速度（/秒）を求めた。

電子ビーム照射条件

使用電子銃：J E O L 製 J S T - 3 C

加速電圧：6 k V

フィラメント電流値：190 m A

10

20

30

40

50

開始真空度： 2.0×10^{-5} Torr

【0017】

【表1】

表 1

| | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 |
|---------------|-------|-------|-------|-------|
| 二酸化チタン(重量部) | 59.5 | 42.5 | 30.0 | 100.0 |
| 五酸化ニオブ(重量部) | 25.5 | 42.5 | 55.0 | 0.0 |
| 酸化ジルコニウム(重量部) | 10.0 | 10.0 | 10.0 | 0.0 |
| 酸化イットリウム(重量部) | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 0.0 |
| 熔融状態 | U A | U A | U A | B |
| 微細粒子の付着状態 | U A | U A | U A | A |
| 吸収率 (%) | 0.5 | 0.34 | 0.43 | 0.44 |
| 屈折率 (500 nm) | 2.178 | 2.197 | 2.232 | 2.119 |
| 成膜速度 (Å/秒) | 3.66 | 5.19 | 6.23 | 2.57 |

【0018】

表 1 に示したように、熔融状態、微細粒子の付着状態、屈折率及び成膜速度は、実施例 1 ~ 3 の方が比較例 1 より優れている。また、屈折率及び成膜速度において、実施例 2 及び実施例 3 が特に優れている。

【0019】

実施例 4 (反射防止膜を有する光学部品の製造)

反射防止膜を設ける合成樹脂として、ジエチレングリコールビスアリルカーボネート 99.7 重量%を主成分とし、紫外線吸収剤として 2 - ヒドロキシ - 4 - n - オクトキシベンゾフェノン 0.03 重量%を含有する、屈折率が 1.499 のプラスチックレンズ (CR - 39 : 基板 A) を用いた。

このプラスチックレンズを、80 モル%のコロイダルシリカと 20 モル%の - グリシドキシプロピルトリメトキシシランを含有するコーティング液に浸漬硬化してハードコート層 (屈折率 1.50) を設けた。

このハードコート層を有するプラスチックレンズを 65 に加熱し、ハードコート層の上に真空蒸着法 (真空度 2×10^{-5} Torr) により基板側から第 1 層として、SiO₂ からなる低屈折率層 (屈折率 1.46、膜厚 0.5 (= 500 nm)) を形成した。次に第 2 層として実施例 1 で作製したペレットを電子銃出力電流 180 ~ 190 mA にて加熱、蒸着して高屈折率層 (膜厚 0.0502) を形成し、その上に第 3 層として、SiO₂ からなる低屈折率層 (屈折率 1.46、膜厚 0.0764) を形成した。その上に第 4 層として実施例 1 で作製したペレットを電子銃出力電流 180 ~ 190 mA にて加熱、蒸着して高屈折率層 (膜厚 0.4952) を形成し、その上に第 5 層として、SiO₂ からなる低屈折率層 (屈折率 1.46、膜厚 0.2372) を形成して反射防止膜を形成した。さらにこの反射防止膜を形成したプラスチックレンズの裏面にも同様にして反射防止膜を形成し、両面に 5 層構成よりなる反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。

【0020】

得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズについて、以下に示す試験方法により、(6) 耐擦傷性、(7) 密着性、(8) 視感反射率、(9) 視感透過率、(10) 吸収率、(11) 耐熱性及び (12) 経時的な耐熱性を調べた。それらの結果を表 2 に示す。

(6) 耐擦傷性

0000 のスチールウールによりプラスチックレンズ表面を往復 20 回擦った後の状態を観察し、以下の基準で評価した。

A : 傷がつかない

10

20

30

40

50

- B : わずかに傷がつく
 C : 多く傷がつく
 D : 膜の剥れが生じる

(7) 密着性

J I S - Z - 1 5 2 2 に従い反射防止膜を有するプラスチックレンズ上に碁盤目を 1 0 × 1 0 個作り、セロファン粘着テープを用い剥離試験を 3 回行い、1 0 0 個中の残った碁盤目を数えた。

(8) 視感反射率

日立製作所製 U 3 4 1 0 型自記分光光度計を用い、視感反射率を求めた。

(9) 視感透過率

日立製作所製 U 3 4 1 0 型自記分光光度計を用い、視感透過率を求めた。

(10) 吸収率

(8) で求めた視感透過率及び(9) で求めた視感反射率を計算して、吸収率を 1 0 0 % - (視感透過率 + 視感反射率) の計算式で算出した。

(11) 耐熱性

反射防止膜を蒸着直後のプラスチックレンズをオープンに 1 時間入れて加熱し、クラックの発生の有無を調べた。加熱温度は 5 0 より始め、5 づつ上げて、クラックが発生する温度を調べた。

(12) 経時的な耐熱性

反射防止膜を蒸着直後のプラスチックレンズを、2 ヶ月間屋外暴露を行った後、オープンに 1 時間入れて加熱し、クラックの発生の有無を調べた。加熱温度は 5 0 より始め、5 づつ上げて、クラックが発生する温度を調べた。

【0021】

実施例 5 (反射防止膜を有する光学部品の製造)

実施例 4 において、第 2 層及び第 4 層として実施例 1 で作製したペレットを蒸着する代わりに、実施例 3 で作製したペレットを蒸着したこと以外は同様にして両面に 5 層構成よりなる反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。

得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズについて、上記(6) ~ (12) の試験を行った。それらの結果を表 2 に示す。

比較例 2 (反射防止膜を有する光学部品の製造)

実施例 4 において、第 2 層及び第 4 層として実施例 1 で作製したペレットを蒸着する代わりに、比較例 1 で作製したペレットを蒸着したこと以外は同様にして両面に 5 層構成よりなる反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。

得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズについて、上記(6) ~ (12) の試験を行った。それらの結果を表 2 に示す。

【0022】

実施例 6 (反射防止膜を有する光学部品の製造)

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 1 4 2 重量部を加え、攪拌しながら、0 . 0 1 N 塩酸 1 . 4 重量部、水 3 2 重量部を滴下した。滴下終了後、2 4 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、全金属酸化物 3 1 . 5 重量%、平均粒子径 1 0 ~ 1 5 ミリマイクロン) 4 6 0 重量部、エチルセロソルブ 3 0 0 重量部、滑剤としてシリコーン系界面活性剤 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。

アルカリ水溶液で前処理したプラスチックレンズ基板 [H O Y A (株) 製、眼鏡用プラスチックレンズ (商品名 : E Y A S)、屈折率 1 . 6 0] 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 2 0 c m / 分で引き上げたプラスチックレンズを 1 2 0 で 2 時間加熱してハ - ドコ - ト層を形成した。

【0023】

10

20

30

40

50

このハードコート層を有するプラスチックレンズを80℃に加熱し、ハードコート層の上に真空蒸着法(真空度 2×10^{-5} Torr)により基板側から第1層として、SiO₂からなる低屈折率層(屈折率1.46、膜厚0.47 (= 500 nm))を形成した。次に第2層に実施例1で作製したペレットを電子銃出力電流180~190 mAにて加熱、蒸着して高屈折率層(膜厚0.0629)を形成し、その上に第3層として、SiO₂からなる低屈折率層(屈折率1.46、膜厚0.0528)を形成した。その上に第4層として実施例1で作製したペレットを電子銃出力電流180~190 mAにて加熱、蒸着して高屈折率層(膜厚0.4432)を形成し、その上に第5層として、SiO₂からなる低屈折率層(屈折率1.46、膜厚0.2370)を形成して反射防止膜を形成した。さらにこの反射防止膜を形成したプラスチックレンズの裏面にも同様にして反射防止膜を形成し、両面に5層構成よりなる反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。

10

得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズについて、上記(6)~(12)の試験を行った。それらの結果を表3に示す。

【0024】

実施例7(反射防止膜を有する光学部品の製造)

実施例6において、第2層及び第4層として実施例1で作製したペレットを蒸着する代わりに、実施例3で作製したペレットを蒸着したこと以外は同様にして両面に5層構成よりなる反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。

得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズについて、上記(6)~(12)の試験を行った。それらの結果を表3に示す。

20

比較例3(反射防止膜を有する光学部品の製造)

実施例6において、第2層及び第4層として実施例1で作製したペレットを蒸着する代わりに、比較例1で作製したペレットを蒸着したこと以外は同様にして両面に5層構成よりなる反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。

得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズについて、上記(6)~(12)の試験を行った。それらの結果を表3に示す。

【0025】

実施例8(反射防止膜を有する光学部品の製造)

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重量部を滴下した。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溶液を得た。次に、微粒子状無機物として酸化チタン、酸化ジルコニウム及び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)200重量部を、エチルセロソルブ100重量部、滑剤としてシリコーン系界面活性剤0.5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3.0重量部と混合した後、前記 -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加えて十分に攪拌した後で濾過を行ってコーティング液を得た。

30

アルカリ水溶液で前処理したプラスチックレンズ基材[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]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膜を形成した。

40

【0026】

このハードコート層を有するプラスチックレンズを80℃に加熱し、ハードコート層の上に真空蒸着法(真空度 2×10^{-5} Torr)により基板側から第1層として、SiO₂からなる低屈折率層(屈折率1.46、膜厚0.069 (= 500 nm))を形成した。次に第2層に実施例1で作製したペレットを電子銃出力電流180~190 mAにて加熱、蒸着して高屈折率層(膜厚0.0359)を形成し、その上に第3層として、SiO₂からなる低屈折率層(屈折率1.46、膜厚0.4987)を形成した。その上に

50

第4層として実施例1で作製したペレットを電子銃出力電流180～190mAにて加熱、蒸着して高屈折率層(膜厚0.0529)を形成し、その上に第5層として、SiO₂からなる低屈折率層(屈折率1.46、膜厚0.0553)を形成し、その上に第6層として実施例1で作製したペレットを電子銃出力電流180～190mAにて加熱、蒸着して高屈折率層(膜厚0.4560)を形成し、その上に第7層としてSiO₂からなる低屈折率層(屈折率1.46、膜厚0.2422)を形成した。さらにこの反射防止膜を形成したプラスチックレンズの裏面にも同様にして反射防止膜を形成し、両面に7層構成よりなる反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。

得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズについて、上記(6)～(12)の試験を行った。それらの結果を表4に示す。

10

【0027】

実施例9(反射防止膜を有する光学部品の製造)

実施例8において、第2層、第4層及び第6層として実施例1で作製したペレットを蒸着する代わりに、実施例3で作製したペレットを蒸着したこと以外は同様にして両面に7層構成よりなる反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。

得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズについて、上記(6)～(12)の試験を行った。それらの結果を表4に示す。

【0028】

比較例4(反射防止膜を有する光学部品の製造)

実施例8において、第2層、第4層及び第6層として実施例1で作製したペレットを蒸着する代わりに、比較例1で作製したペレットを蒸着したこと以外は同様にして両面に7層構成よりなる反射防止膜を有するプラスチックレンズを得た。

20

得られた反射防止膜を有するプラスチックレンズについて、上記(6)～(12)の試験を行った。それらの結果を表4に示す。

【0029】

【表2】

表 2

| | 実施例4 | 実施例5 | 比較例2 |
|------------|--------|-------|--------|
| 耐擦傷性 | A | A | C |
| 密着性 | 100 | 100 | 100 |
| 視感透過率(%) | 98.875 | 99.17 | 98.498 |
| 視感反射率(%) | 0.972 | 0.666 | 1.319 |
| 吸収率(%) | 0.153 | 0.164 | 0.183 |
| 耐熱性(°C) | 80 | 80 | 70 |
| 経時的耐熱性(°C) | 65 | 65 | 50 |

30

【0030】

【表3】

40

表 3

| | 実施例 6 | 実施例 7 | 比較例 3 |
|-------------|--------|--------|--------|
| 耐擦傷性 | A | A | C |
| 密着性 | 100 | 100 | 100 |
| 視感透過率 (%) | 98.874 | 99.164 | 98.545 |
| 視感反射率 (%) | 0.937 | 0.648 | 1.284 |
| 吸収率 (%) | 0.189 | 0.188 | 0.171 |
| 耐熱性 (°C) | 120 | 120 | 110 |
| 経時的耐熱性 (°C) | 105 | 105 | 90 |

10

【 0 0 3 1 】

【表 4】

表 4

| | 実施例 8 | 実施例 9 | 比較例 4 |
|-------------|--------|--------|--------|
| 耐擦傷性 | A | A | C |
| 密着性 | 100 | 100 | 100 |
| 視感透過率 (%) | 98.885 | 99.153 | 98.663 |
| 視感反射率 (%) | 0.829 | 0.614 | 1.106 |
| 吸収率 (%) | 0.286 | 0.233 | 0.231 |
| 耐熱性 (°C) | 90 | 90 | 85 |
| 経時的耐熱性 (°C) | 80 | 80 | 70 |

20

【 0 0 3 2 】

表 2 ~ 4 に示したように、実施例 1 又は 3 のペレットを使用した実施例 4 ~ 9 の反射防止膜を有するプラスチックレンズは、比較例 1 のペレットを使用した比較例 2 ~ 4 の反射防止膜を有するプラスチックレンズに比べて、耐擦傷性及び耐熱性に優れ、経時的な耐熱性の低下も少ない。また、実施例 3 のペレットを使用した実施例 5、7 及び 9 の反射防止膜を有するプラスチックレンズより、五酸化ニオブの組成比率を増加すると、反射率が低く、吸収の少ない反射防止膜を有するプラスチックレンズが得られる。

30

【 0 0 3 3 】

【発明の効果】

以上詳細に説明したように、本発明の製造方法により得られた蒸着組成物を使用すれば、合成樹脂のように低温で蒸着しなければならない材料を基板としても、イオン銃装置やプラズマ装置などを用いずに、かつ短い時間で高屈折率層を形成することができ、高屈折率層が本来有する物性を損なうことなく、耐擦傷性、耐薬品性及び耐熱性が良好で、かつ経時的な耐熱性の低下が小さい反射防止膜を得ることができる。

40

また、本発明の製造方法により得られた反射防止膜を有する光学部品は、耐擦傷性、耐薬品性及び耐熱性が良好で、かつ経時的な耐熱性の低下が小さく、二酸化チタンの紫外線吸収効果を維持した反射防止膜を有し、眼鏡用のプラスチックレンズとして適している。

フロントページの続き

- (72)発明者 嘉村 斉
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
- (72)発明者 小林 明德
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
- (72)発明者 渡邊 裕子
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内
- (72)発明者 高橋 幸弘
東京都新宿区中落合2丁目7番5号 ホーヤ株式会社内

合議体

- 審判長 上野 信
審判官 前川 慎喜
審判官 辻 徹二

- (56)参考文献 特開2000-167969(JP,A)
特開2000-229371(JP,A)
特開2000-105312(JP,A)
特開2000-193801(JP,A)
特開2000-290044(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
G02B 1/10