

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102346266 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 08

(21) 申请号 201110212069. 7

(22) 申请日 2011. 07. 27

(30) 优先权数据

2010-173381 2010. 08. 02 JP

(71) 申请人 精工爱普生株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 西本圭司 野口崇 关浩幸

(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 李辉 黄纶伟

(51) Int. Cl.

G02B 1/10(2006. 01)

G02B 1/11(2006. 01)

G02C 7/02(2006. 01)

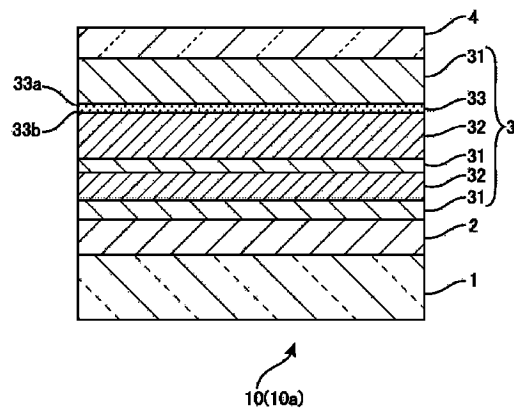
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 13 页

(54) 发明名称

光学物品及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供光学物品及其制造方法。作为课题,提供一种包含防静电性及其耐久性良好的第1层的光学物品。光学物品具有:光学基材;以及直接或隔着其他层而形成在光学基材上的含有TiO<sub>x</sub>(0 < x ≤ 2)的透光性的第1层。在该光学物品中,第1层的表层域的氩浓度比第1层的深部的氩浓度高。该光学物品的一例是,在从表面沿深度方向对第1层进行二次离子质谱分析时的谱图中,氩的峰值处于表层侧。该光学物品例如适用于眼镜镜片。



1. 一种光学物品,该光学物品具有:  
光学基材;以及  
透光性的第1层,其直接或隔着其他层而形成在所述光学基材上,且含有  $\text{TiO}_x$ ,其中, $0 < x \leq 2$ ,  
所述第1层的表层侧的氩浓度比所述第1层的光学基材侧的氩浓度高。
2. 根据权利要求1所述的光学物品,其中,  
在从表面沿深度方向对所述第1层进行二次离子质谱分析时的谱图中,氩的峰值出现在所述表层侧。
3. 根据权利要求2所述的光学物品,其中,  
通过所述第1层的光学基材侧的谱值对所述第1层的与氩原子的原子量对应的谱图进行归一化时的峰值出现在所述表层侧。
4. 根据权利要求1至3中任意一项所述的光学物品,其中,  
所述第1层的表层侧的通过X射线光电子分光法测定的氩原子浓度至少为2.0%。
5. 根据权利要求4所述的光学物品,其中,  
所述氩原子浓度至少为2.5%。
6. 根据权利要求1至5中任意一项所述的光学物品,其中,  
所述第1层的层厚至少为4nm。
7. 根据权利要求6所述的光学物品,其中,  
所述第1层的层厚至少为8nm。
8. 根据权利要求1至7中任意一项所述的光学物品,其中,  
该光学物品具有多层结构的反射防止层,所述第1层是包含在所述多层结构的反射防止层中的层。
9. 根据权利要求1至8中任意一项所述的光学物品,其中,  
该光学物品还具有防污层,该防污层直接或隔着其他层而形成在所述第1层上。
10. 根据权利要求1至9中任意一项所述的光学物品,其中,  
所述光学基材是塑料镜片基材。
11. 一种眼镜,其中,  
该眼镜具有权利要求10所述的光学物品,该光学物品是眼镜镜片,  
该眼镜还具有安装着所述眼镜镜片的镜框。
12. 一种光学物品的制造方法,其具有以下工序:  
直接或隔着其他层在光学基材上形成含有  $\text{TiO}_2$  的透光性的靶层;以及  
使氩气与氧气的混合气体离子化而照射所述靶层的表面。
13. 根据权利要求12所述的光学物品的制造方法,其中,  
所述靶层是包含在多层结构的反射防止层中的一层。
14. 根据权利要求12或13所述的光学物品的制造方法,其中,  
使所述混合气体离子化而进行照射的时间处于30秒到300秒的范围。
15. 根据权利要求12至14中任意一项所述的光学物品的制造方法,其中,  
所述混合气体的氩气与氧气之比处于10:1到1:2的范围。

## 光学物品及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及在眼镜镜片等镜片、其他光学材料或产品中使用的光学物品及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 在眼镜镜片等光学物品中,有的光学物品在光学基材上形成有具备各种功能的层(膜)。作为这种层,例如公知有用于确保光学基材的耐久性的硬化涂层、用于防止重影及闪烁的反射防止层等。

[0003] 在专利文献 1 中,公开了这样的技术:其目的在于提供一种适合于低耐热性基材的具有防静电性能的光学元素。具体而言,记载了如下情况:在塑料制光学基材上具有多层结构的反射防止膜的眼镜镜片等光学元素中,反射防止膜包含透明导电层,该透明导电层是通过离子辅助真空蒸镀而形成的,反射防止膜的其他结构层则是通过电子束真空蒸镀等而形成的。作为导电层,列举出了以铟、锡、锌等中的任意一种或两种以上的组合为成分的无机氧化物,特别优选氧化铟锡(ITO)。

[0004] 【专利文献 1】日本特开 2004-341052 号公报

[0005] 以下情况是公知的:以防静电、电磁屏蔽等为目的而为了赋予导电性,在形成在光学基材上的层中形成具有一定厚度厚度的导电层。作为导电层,例如一般公知有 ITO(Indium Tin Oxide) 层,但是 ITO 比较昂贵,从而存在增加了制造成本的问题。

[0006] 此外,在针对多层结构的反射防止层等、按照预定的光学设计和膜设计而制造的膜或层,进一步增加一定程度膜厚的导电层的情况下,需要进行新颖的光学设计和膜设计。

### 发明内容

[0007] 本发明的一个方式的光学物品具有:光学基材;以及直接地或隔着其他层而形成在光学基材上的含有  $TiO_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) 的透光性的第 1 层,第 1 层的表层侧的氩浓度比第 1 层的光学基材侧(深部)的氩浓度高。

[0008] 本申请的发明人发现:如果是作为含有  $TiO_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) 的透光性的第 1 层的、其表层侧的氩浓度比较高的层,则具有透光性和导电性,能够对光学物品赋予防静电性能和/或电磁屏蔽性能。因此,能够提供如下的眼镜镜片等光学物品:虽然也可以层叠 ITO(Indium Tin Oxide),但即使不层叠 ITO 也具有防静电性能和/或电磁屏蔽性能。

[0009] 该光学物品典型构成为:在从表面沿深度方向对所述第 1 层进行二次离子质谱分析(SIMS,Secondary Ion Mass Spectrometry)时,在其谱图(spectrum)中,氩的峰值出现在所述表层侧。在 SIMS 分析中,也可以是:通过第 1 层的光学基材侧的谱值对第 1 层的与氩原子的原子量对应的谱图(spectrum)进行归一化时的峰值出现在所述表层侧。

[0010] 在该光学物品中,优选的是,第 1 层的表层侧的通过 X 射线光电子分光法(XPS,X-ray Photoelectron Spectroscopy)测定的氩原子浓度至少为 2.0%,容易得到防静电效果。第 1 层的表层侧的通过 XPS 测定的氩原子浓度更优选为 2.2%以上,进一步优选为

2.5%以上。

[0011] 此外,在该光学物品中,优选的是,第1层的层厚至少为4nm,容易得到防静电效果。第1层的层厚更优选为5nm以上,进一步优选为8nm以上。

[0012] 第1层可以是单层,也可以是多层结构的层中的一层或多层。多层结构的典型例是反射防止层。该光学物品可以具有多层结构的反射防止层,第1层也可以是包含在多层结构的反射防止层中的层。此外,该光学物品还可以具有防污层,该防污层直接或隔着其他层形成在第1层上。

[0013] 光学基材的典型例是塑料镜片基材。光学物品的一个方式是眼镜镜片,本发明的另一个方式为具有眼镜镜片和安装着眼镜镜片的镜框的眼镜。

[0014] 本发明的另一个方式为光学物品的制造方法。该制造方法包括以下工序。

[0015] (1) 直接或隔着其他层在光学基材上形成含有 $\text{TiO}_2$ 的透光性的靶层。

[0016] (2) 使氩气与氧气的混合气体离子化而照射靶层的表面。

[0017] 通过该制造方法,能够将靶层变更(转换)为含有 $\text{TiO}_x$ ( $0 < x \leq 2$ )的具有透光性的、且表层侧的氩浓度比光学基材侧的氩浓度高的第1层,能够制造出具有第1层的光学物品。因此,通过该制造方法,能够制造并提供如下的光学物品:该光学物品具有对于眼镜镜片而言充分的透光性以及防静电性能和/或电磁屏蔽性能。

[0018] 在该光学物品的制造方法中,靶层也可以是包含在多层结构的反射防止层中的一层。此外,该光学物品的制造方法还可以包含以下步骤:直接或隔着其他层在照射后的靶层、即第1层上形成防污层。

[0019] 在该光学物品的制造方法中,优选的是,使混合气体离子化而进行照射的时间(以下称作照射时间)处于30秒到300秒的范围。如果照射时间低于30秒,则难以得到防静电性能。而如果照射时间超过300秒(5分钟),则光学基材的温度有可能过度上升,光学物品的制造成本提高,不理想。照射时间更优选为100秒到300秒的范围,进一步优选为120秒到300秒的范围。

[0020] 此外,混合气体的氩气与氧气之比(混合比)优选为10:1到1:2的范围。如果混合比高于10:1,则透明度容易下降,如果混合比低于1:2,则难以得到防静电性能。混合比更优选为5:1到1:1的范围。

## 附图说明

[0021] 图1是示出包含多层结构的反射防止层的镜片结构的剖视图。

[0022] 图2是示意性地示出反射防止层的制造中使用的蒸镀装置的图。

[0023] 图3是示出包含 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ (总共5层)反射防止层的样品的反射防止层的层结构的图。

[0024] 图4是总结性地示出反射防止层所包含的导电处理层的制造条件和评价结果的图。

[0025] 图5(A)是示出测定样品表面的方块电阻的状态的剖视图,图5(B)是示出测定样品表面的方块电阻的状态的俯视图。

[0026] 图6是示意性地示出XPS分析用的样品的结构的图。

[0027] 图7是总结性地示出XPS分析用的样品的制造条件和评价结果的图。

[0028] 图 8 是示出 XPS 分析结果的图,图 8(a) 是示出 Ar2p 能谱的图,图 8(b) 是示出 Ti2p 能谱的图。

[0029] 图 9 是示意性地示出 SIMS 分析用的样品的结构的图。

[0030] 图 10 是示出关注于 Ar 的通过 SIMS 测定的深度分布 (depth profile) 测定结果的图。

[0031] 图 11 是示意性地示出反射率测定用的样品和反射率的计测方法的图。

[0032] 图 12 是示出反射率的计测结果的图。

[0033] 图 13 是总结性地示出其他实施例的样品的制造条件和评价结果的图。

[0034] 图 14 是示出包含多层结构的反射防止层的其他镜片的结构的剖视图。

[0035] 图 15(a) 是示出对第 2 层进行离子照射的例子图,图 15(b) 是示出对第 6 层进行离子照射的例子图。

[0036] 图 16(a) 是总结性地示出图 15(a) 所示的其他实施例和比较例的样品的制造条件和评价结果的图,图 16(b) 是总结性地示出图 15(b) 所示的其他实施例和比较例的样品的制造条件和评价结果的图。

[0037] 图 17 是示出眼镜概要的图。

[0038] 标号说明

[0039] 1:镜片基材;2:硬化涂层;3:反射防止层;4:防污层;10(10a、10b):镜片样品;33:第 1 层;33a:第 1 层的表层域。

## 具体实施方式

[0040] 以下,将眼镜用镜片例示为光学物品进行说明,但可应用本发明的光学物品不限于此。

[0041] 在图 1 中,利用以基材为中心的一个面侧的剖视图来表示本发明的一个实施方式的镜片结构。镜片(光学物品)10 包含:镜片基材(光学基材)1;形成在镜片基材 1 的表面上硬化涂层 2;形成在硬化涂层 2 上的透光性的多层结构的反射防止层 3;以及形成在反射防止层 3 上的防污层 4。反射防止层 3 包含在光学基材 1 上隔着硬化涂层 2 和反射防止层 3 的其他层而形成的导电处理层(第 1 层)33。第 1 层 33 是含有  $TiO_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) 的透光性的层,第 1 层 33 的表层侧(表层域)33a 的氩浓度比第 1 层 33 的深部(光学基材侧)33b 的氩浓度高。

[0042] 含有  $TiO_x$  ( $0 < x \leq 2$ )、且表层域 33a 的氩浓度比深部(光学基材侧)33b 的氩浓度高的第 1 层 33 具有对于眼镜镜片而言充分的透光性,方块电阻低且具有导电性。该第 1 层 33 典型可通过包含以下步骤的制造方法制造。

[0043] (1) 直接地或隔着其他层在光学基材上形成含有  $TiO_2$  的透光性的靶层。

[0044] (2) 使氩气与氧气的混合气体离子化而照射靶层的表面。

[0045] 本发明人推测出:通过使氩气与氧气的混合气体离子化而照射含有  $TiO_2$  的靶层的表面,由此形成在表层域 33a 中包含氧缺陷(氧欠缺)的第 1 层 33,表层域 33a 的氧欠缺成为载体从而引发导电性。进一步推测出:通过使除氩气离子以外还含有氧气的混合气体离子化并进行照射,从而由于氧离子的存在而能够恰当地修正由氩离子引起的氧欠缺,抑制透光性的大幅降低,进而成为一定程度浓度的氩原子被表层域 33a 所捕捉的状态,而且能

够维持表层域 33a 的导电性。由此可知,由于氩原子的存在而在第 1 层 33 的表层域 33a 中产生氧缺陷(氧欠缺),在表层域 33a 的至少一部分中, $\text{TiO}_2$  被转换为  $\text{TiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ )、例如具有导电性的  $\text{TiO}_{1.7}$ ,从而方块电阻下降。

[0046] 并且,在该镜片(光学物品)10 中,第 1 层 33 的表层域 33a 的氩浓度比较高,第 1 层 33 的深部 33b 的氩浓度比较低或者为零。由此,氧欠缺域仅出现在表层域 33a 中。因此,不易对第 1 层 33 的透光性产生影响,而且能够期待因氧缺陷实现的导电性的提高(方块电阻的下降)。

[0047] 金属氧化物的物性大多因非化学计量的氧组成而显著发生变化,当金属原子低于化学计量比时,有时会形成氧空穴从而导电性提高。另一方面,由于变形或氧空穴的增加,使得它们成为颜色中心而吸收光,可能会看到着色现象,并且层的折射率可能发生变化,从而导致透光性下降。因此,仅仅得到提高了导电性这一效果是很困难的。在该镜片 10 及其制造方法中,通过使氩与氧的混合气体离子化而照射到靶层的表面,由此,仅在表层域 33a 导入了氧缺陷(氧欠缺)。因此,既能抑制对层结构的光学和/或物体特性产生的影响,又能提高导电性。

[0048] 此外,由于缺陷恢复等主要因素的影响,通过照射离子化后的气体得到的效果容易随时间的经过而降低。但是,在该镜片 10 及其制造方法中,能够设想到:通过使氩与氧的混合气体离子化而照射到靶层的表面,由此使得氩能够长时间地残留在表层域 33a 中。因此,能够长时间地保持通过混合气体的离子化照射而得到的、第 1 层 33 的表面电阻较低的状态(低电阻化、导电化)。因此,能够制造并提供光学特性优异、且导电性进一步提高的镜片(光学物品)10。

[0049] 即,在该镜片 10 中,防静电性能和/或电磁屏蔽性能的劣化速度非常慢,能够提供长时间具有防静电性能和/或电磁屏蔽性能的镜片 10。推测出:氩长时间地局部存在于第 1 层 33 的表层域 33a 中,引起第 1 层 33 的内部应力的局部上升,从而抑制了氧欠缺的复合,或者形成局部能级。

[0050] 并且,能够得到如下效果:无需使用 ITO 就能够得到防静电性能和/或电磁屏蔽性。ITO(Indium Tin Oxide:氧化铟锡)被公知为透明且电阻低的材料,但是 In(铟)是稀有金属(rare metal),比较昂贵。而且,ITO 容易溶解于酸/碱中,因此,希望不将 ITO 应用于眼镜镜片等需要环境适应性的光学物品。

[0051] 含有  $\text{TiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) 的第 1 层 33 对于酸/碱具有耐久性。因此,能够提供具有防静电性能、低成本且对于汗等中包含的酸或碱具有很强耐受性的镜片 10。本发明所包含的光学物品可以包含 ITO 层,但即使不形成 ITO 层也能够赋予导电性,因此能够以低成本提供容易在各种环境下进行使用的镜片 10。

[0052] 在以下具体叙述的实施方式中,对下例进行说明:针对层叠为几纳米的  $\text{TiO}_2$  层,照射具有几百电子伏特能量的氩与氧的混合离子束来切断  $\text{TiO}_2$  的键合,在  $\text{TiO}_2$  中形成  $\text{TiO}_x$ 。此外,示出了以下情况: $\text{TiO}_x$  成为载体从而显现出导电性,能够实现防静电的光学物品。此外,为了得到透明性需要减薄  $\text{TiO}_x$  的膜厚,但是薄  $\text{TiO}_x$  不稳定,从而会由于缺陷的复合等原因,使得导电性下降。因此,示出了能够长期保持稳定的防静电性的条件。此外,示出了如下情况:通过使缺陷附近存在适度的氩原子,能够防止复合的发生,提高耐久性,而且示出了适合应用于防静电眼镜镜片的几个条件。

[0053] (第1实施方式)

[0054] 1. 镜片的概要

[0055] 1.1 镜片基材

[0056] 镜片基材1没有特别限定,以(甲基)丙烯酸树脂为代表,可以举出如下树脂等:苯乙烯树脂、聚碳酸酯树脂、丙烯树脂、二甘醇双烯丙烯酸酯树脂(CR-39)等丙烯酸酯树脂、乙烯树脂、聚酯树脂、聚醚树脂、由异氰酸酯化合物与二甘醇等羟基化合物反应得到的聚氨酯树脂、由异氰酸酯化合物与聚硫醇(polythiol)化合物反应得到的硫代氨基甲酸乙酯(thiourethane)树脂、以及对含有分子内具有一个以上的二硫键的(硫代)环氧化合物的聚合性组合物进行硬化得到的透明树脂。镜片基材1的折射率例如为1.60~1.75左右。镜片基材1的折射率不限于此,可以在上述范围内,也可以上下偏离上述范围。

[0057] 1.2 硬化涂层(底涂层)

[0058] 形成在镜片基材1上的硬化涂层2用于对镜片10(镜片基材1)赋予耐擦伤性、或者用于提高镜片10(镜片基材1)的强度。作为硬化涂层2所使用的材料,可列举出:丙烯酸系树脂、三聚氰胺系树脂、聚氨酯系树脂、环氧系树脂、聚乙烯醇缩醛系树脂、氨基系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、苯乙烯系树脂、硅系树脂以及它们的混合物或共聚物等。

[0059] 硬化涂层2的一例为硅系树脂。硬化涂层2可以通过涂覆例如包含金属氧化物微粒、硅烷化合物的涂层组合物并使其硬化而形成。在该涂层组合物中,还可以包含胶态二氧化硅和多官能环氧化合物等成分。

[0060] 该涂层组合物所包含的金属氧化物微粒的具体例为由 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{Sb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等金属氧化物构成的微粒或由2种以上金属的金属氧化物构成的复合微粒。可以使这些微粒胶状地分散在分散介质(例如水、乙醇或其他有机溶剂)中,并将由此得到的物质混合到涂层组合物中。

[0061] 为了确保镜片基材1与硬化涂层2之间的密合性,可以在镜片基材1与硬化涂层2之间设置底涂层。底涂层对于改善高折射率镜片基材的缺点、即改善耐撞击性,也是有效的。作为底涂层所使用的材料(用于形成底涂层的基底的树脂),可以列举出:丙烯酸系树脂、三聚氰胺系树脂、聚氨酯系树脂、环氧系树脂、聚乙烯醇缩醛系树脂、氨基系树脂、聚酯系树脂、聚酰胺系树脂、乙烯醇系树脂、苯乙烯系树脂、硅系树脂以及它们的混合物或共聚物等。作为用于产生密合性的底涂层,优选采用聚氨酯系树脂和聚酯系树脂。

[0062] 硬化涂层2以及底涂层的典型制造方法是:利用浸渍法、旋涂法(spinner法)、喷涂法(spray法)、流动法来涂覆涂层组合物,然后,在40~200°C的温度下进行数小时的加热干燥。

[0063] 1.3 反射防止层

[0064] 形成在硬化涂层2上的反射防止层3典型为无机反射防止层和有机反射防止层。本实施方式的镜片10包含无机反射防止层。

[0065] 典型的无机反射防止层由多层膜构成。这种多层结构的反射防止层例如可以通过交替地层叠折射率为1.3~1.6的低折射率层和折射率为1.8~2.6的高折射率层来形成。作为层数,优选5层~7层左右。

[0066] 作为构成反射防止层的各层中使用的无机物的例子,可以列举出: $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、

TiO<sub>2</sub>、TiO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TaO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、NdO<sub>2</sub>、NbO、Nb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、NbO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、CeO<sub>2</sub>、MgO、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>、MgF<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、HfO<sub>2</sub>、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等。这些无机物或者单独使用,或者混合两种以上而使用。

[0067] 作为形成反射防止层3的方法(制造方法),以干法为例,可以列举出真空蒸镀法、离子镀法、溅射法等。在真空蒸镀法中,可以使用在蒸镀过程中同时照射离子束的离子束辅助法。

[0068] 还可以替代无机反射防止层3而形成有机反射防止层。形成有机反射防止层的方法(制造方法)之一为湿法。有机反射防止层例如可以利用与硬化涂层和底涂层相同的方法来涂布形成如下的反射防止层形成用的涂层组合物,该涂层组合物包含具有内部空穴的氧化硅系微粒(以下也称为「中空氧化硅微粒」)和有机硅化合物。在反射防止层形成用的涂层组合物中使用中空氧化硅微粒是因为:由于折射率比氧化硅低的气体或溶剂容纳在内部空穴内,由此与无空穴的氧化硅系微粒相比,能够降低折射率,其结果,能够赋予出色的防反射效果。中空氧化硅系微粒例如可以利用日本特开2001-233611号公报所记载的方法等来制造,不过优选使用这样的微粒:平均粒子直径处于1~150nm的范围内,且折射率处于1.16~1.39的范围内。该有机反射防止层的层厚优选为50~150nm的范围。

[0069] 1.3.1 导电处理

[0070] 反射防止层3包含第1层33。第1层33是有助于镜片10的导电化(低电阻化)的层,以下称作导电处理层33。第1层33也可以被称作导电化层、低电阻化层等。导电处理层33的基本组成是TiO<sub>x</sub>(0 < x ≤ 2),在反射防止层3的高折射率层与低折射率层的组合是TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>的情况下,在任意一个高折射率层的表面形成(构成)有导电处理层(第1层)33。如果反射防止层3的高折射率层与低折射率层的组合是ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>、Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>、NdO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>、HfO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>等,则在至少任意一层、典型的是至少任意一个高折射率层的表面上重叠地形成导电处理层(第1层)33。在有机反射防止层中,也能够通过在其表面上重叠地形成导电处理层(第1层)33来降低表面电阻。

[0071] 以下说明的镜片10包含多层结构的反射防止层3,该反射防止层3层叠有由SiO<sub>2</sub>构成的低折射率层31、和由ZrO<sub>2</sub>构成的高折射率层32。该反射防止层3的基本结构为5层结构,交替层叠有3层低折射率层31和两层高折射率层32。因此,导电处理层33重叠地形成在组成不同的、由ZrO<sub>2</sub>构成的高折射率层32上。在以下所述的例子中,包含设置在最上层的低折射率层(第5层)31与最上层的高折射率层(第4层)32之间的导电处理层33。即,该反射防止层3基本上是5层结构,但是也可以加上导电处理层33而成为6层结构。

[0072] 以下所述的镜片10的导电处理层33由TiO<sub>x</sub>(0 < x ≤ 2)构成,是在表面侧的层(表层域)33a中含有较多氙的透光性的层。作为构成导电处理层33的成分的TiO<sub>x</sub>(0 < x ≤ 2)的比例x不需要在整个导电处理层33的范围内恒定。假定在表层域33a中包含较多的TiO<sub>x1</sub>(x1≒1.7~1.8)、在深部(基材1一侧)33b中包含较多的TiO<sub>x2</sub>(x2≒2.0)。此外,氙浓度也是在表层域33a中较高、在深部33b中较低,在导电处理层33中成为氙浓度存在梯度的状态、或者氙浓度阶段性变化的状态。

[0073] 表面为富氙的导电处理层33可通过包含以下工序的制造方法来制造:形成作为靶的以TiO<sub>2</sub>为主要成分的层的工序;以及使氙气与氧气的混合气体离子化而照射该层的表面的工序。使氙气与氧气的混合气体离子化而进行照射十分重要。不仅能够通过照射离子化后的氙气来形成具有氙浓度高的表层域33a的导电处理层33,还能够通过照射离子化后



的氧气,对由照射引起的表层域 33a 的缺陷进行一定程度的修复,来抑制光学性能的大幅劣化。并且,通过对表层域 33a 的缺陷进行一定程度的修复,从而能够在稳定的状态下将氩(原子)封入到表层域 33a 中,能够制造电气性质长期稳定的导电处理层 33。

[0074] 具体而言,通过使氩气与氧气的混合气体离子化而进行照射,使作为靶的  $\text{TiO}_2$  层的表层域 33a 的一部分  $\text{TiO}_2$  的氧原子分离或脱离,成为金属原子与氧原子的化学计量比偏离于预定化合物的比的组成(非化学计量的组成)。因此,会在表层域 33a 中产生氧缺陷(氧欠缺),该氧欠缺成为载体从而引发电导性(方块电阻下降)。并且,氩以局部存在于表层域 33a 中的状态而残留,因此,能够抑制氧欠缺的复合,或者形成局部能级。因此,导电性不会随着时间经过而下降,或者这种情况比较少。因此,通过包含导电处理层 33 而对反射防止层 3 赋予防静电性能,该防静电性能能够被长期维持。此外,导电处理层 33 的氧缺陷域仅限于表层域 33a。因此,对反射防止层 3 的光学性能的影响比较小。

[0075] 如以下具体叙述的那样,作为测定导电处理层 33 中的氩浓度变化的方法之一,从导电处理层 33 的表面沿深度方向实施二次离子质谱分析(SIMS、Secondary Ion Mass Spectrometry)。当然,分析方法不限于此,只要是在分析时被认定为有效的方法即可。氩浓度的具体值例如可通过 X 射线光电子分光法(XPS、X-ray Photoelectron Spectroscopy)来测定。

[0076] 导电处理层 33 的层厚只要处于不对高折射率层 32 的性能产生影响的范围内即可,没有特别限定。在高折射率层 32 为氧化钛系物质以外的组成的情况下,能够通过离子化后的混合气体的照射得到导电处理的效果,为了使表层域 33a 中存在恰当浓度的氩,优选导电处理层 33 的层厚为 4nm 以上。另一方面,如果此时的导电处理层 33 的层厚过厚,则光吸收损耗有可能增加,从而优选为 15nm 以下。

#### [0077] 1.4 防污层

[0078] 在大多情况下,在反射防止层 3 上形成有防水膜或亲水性防雾膜(防污层)4。防污层 4 的一例是以提高光学物品(镜片)10 的表面的防水防油性能为目的而在反射防止层 3 上形成的层,其由含有氟的有机硅化合物构成。作为含有氟的有机硅化合物,例如可以适当使用含氟硅烷化合物。

[0079] 含氟硅烷化合物优选用作溶解于有机溶剂并调整至规定浓度的防水处理液(防污层形成用的涂层组合物)。防污层可通过在反射防止层上涂覆该防水处理液(防污层形成用的涂层组合物)来形成。作为涂布方法,可以使用浸渍法、旋涂(spin coat)法等。另外,可以在将防水处理液(防污层形成用的涂层组合物)填充到金属球(metal pellet)中之后,使用真空蒸镀法等干法来形成防污层。

[0080] 上述那样的具有防水防油性的防污层 4 的层厚没有特别限定,但优选为  $0.001 \sim 0.5 \mu\text{m}$ 。更优选为  $0.001 \sim 0.03 \mu\text{m}$ 。如果防污层 4 的层厚过薄,则防水防油效果不佳,而如果层厚过厚,则表面发粘而不甚理想。此外,如果防污层 4 的厚度大于  $0.03 \mu\text{m}$ ,则可能降低防反射效果。

#### [0081] 2. 样品的制造(类型 A)

[0082] 制造了如下样品:在  $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$  总共 5 层的反射防止层 3 中形成了导电处理层 33。在图 3 中总结性地示出了各实施例和比较例的样品的反射防止层 3 的结构。并且,在图 4 中总结性地示出了各实施例和比较例的样品的导电处理层 3 的制造条件和评价。

[0083] 2.1 实施例 1(样品 S1)

[0084] 2.1.1 镜片基材的选择以及硬化涂层的成膜

[0085] 作为镜片基材 1,使用折射率为 1.67 的眼镜用塑料镜片基材(商品名:セイコー スーパーソブリン(SSV)(精工爱普生(株式会社)制)。

[0086] 通过如下方式来制备用于形成硬化涂层 2 的涂布液(涂层液)。在 20 重量份的环氧树脂-氧化硅混合物(商品名称:コンポセラン E102(Compoceran E102)(荒川化学工业(株式会社)制)中,混合入 4.46 重量份的酸酐硬化剂(商品名称:硬化剂液(C2)(荒川化学工业(株式会社)制),进行搅拌而得到涂覆液(涂层液、涂层溶液)。使用旋涂机(spin coater)在镜片基材 1 上涂覆该涂敷液至规定厚度。在 125°C 下对涂布后的镜片基材 1 进行两小时的煅烧,形成硬化涂层 2。

[0087] 2.1.2 反射防止层的成膜

[0088] 形成实施例 1 的镜片样本 S1 的反射防止层(类型 A)。以下,将各个实施例的样品称作样品 S1,在统称(统一)各个实施例的样品时称作样品 10。

[0089] 2.1.2.1 蒸镀装置

[0090] 在图 2 中示出了蒸镀装置 100 的一例,该蒸镀装置 100 能够连续制造(形成)无机的多层结构的反射防止层 3、和其中包含的导电处理层 33。该蒸镀装置 100 是电子束蒸镀装置,其具有真空容器 110、排气装置 120 以及气体供给装置 130。真空容器 110 具有:载置镜片样品 10 的样品支撑台 115,其中,镜片样品 10 已被形成至硬化涂层 2;用于对设置在样品支撑台 115 上的镜片样品 10 进行加热的基材加热用加热器 116;以及产生热电子的热丝 117。基材加热用加热器 116 例如是红外线灯,通过对镜片样品 10 进行加热来进行排气或者挥发水分,确保形成在镜片样品 10 的表面的层的密合性。

[0091] 在该蒸镀装置 100 中,利用电子枪(未图示)向设置在蒸发源(坩埚)112 及 113 上的材料(蒸镀材料)照射热电子 114 并使其蒸发,将上述材料蒸镀在镜片样品 10 上。

[0092] 此外,该蒸镀装置 100 还具有离子枪 118,从而能够进行离子辅助蒸镀,该离子枪用于对导入到真空容器 110 的内部的气体进行离子化并加速,使其照射在镜片样品 10 上。另外,在真空容器 110 中,还可以设置用于去除残留的水分的冷阱(cold trap)及用于管理厚度的装置等。作为管理厚度的装置,例如有反射型光学膜厚计以及石英振荡器膜厚计等。

[0093] 可通过排气装置 120 中包含的涡轮分子泵或低温泵 121 以及压力调节阀 122,将真空容器 110 的内部保持为高真空,例如  $1 \times 10^{-4}$  Pa。另一方面,还可以通过气体供给装置 130 使真空容器 110 的内部具有规定的气体气氛。例如,在气体供给装置 130 所包含的气体容器 131 中准备氩(Ar)、氮(N<sub>2</sub>)、氧(O<sub>2</sub>)等。气体流量可由流量控制装置 132 来控制,真空容器 110 的内压可由压力计 135 来控制。

[0094] 因此,该蒸镀装置 100 的主要蒸镀条件为蒸镀材料、电子枪的加速电压及电流值、以及有无离子辅助。利用离子辅助时的条件由离子种类(真空容器 110 的气氛环境)和离子枪 118 的电压值及电流值来给定。以下只要没有特别记载,就是在电子枪的加速电压为 5~10kV 的范围、电流值为 50~500mA 的范围内,根据成膜率等来进行选择。另外,在利用离子辅助的情况下,是在离子枪 118 的电压值为 200V~1kV 的范围、电流值为 100~500mA 的范围内,根据成膜率等来进行选择。

[0095] 2.1.2.2 前处理

[0096] 利用丙酮来清洗形成有硬化涂层 2 的镜片样品 10。然后,在真空容器 110 的内部进行大致 70℃ 的加热处理,使附着在镜片样品 10 上的水分蒸发。接着,对镜片样品 10 的表面实施离子清洗。具体地说,使用离子枪 118 以几百 eV 的能量向镜片样品 10 的表面照射氧离子束,去除附着在镜片样品 10 的表面的有机物。利用该处理(方法),能够强化形成在镜片样品 10 的表面的层(膜)的附着力。此外,也可以不使用氧离子,而是使用惰性气体,例如氩(Ar)气、氙(Xe)气或者氮(N<sub>2</sub>)气来进行同样的处理。此外,也可以照射氧自由基或氧等离子。

[0097] 2.1.2.3 低折射率层(第1层、第3层、第5层)和高折射率层(第2层、第4层)的成膜

[0098] 在真空容器 110 的内部充分地进行了排真空后,利用电子束真空蒸镀法,交替地层叠低折射率层 31 以及高折射率层 32,制造出反射防止层 3。在实施例 1 的镜片样品 S1 上,形成二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)层作为低折射率层 31,形成氧化锆(ZrO<sub>2</sub>)层作为高折射率层 32。

[0099] 如图 3 所示,第 1 层、第 3 层以及第 5 层是低折射率层 31,在不实施离子辅助的情况下,利用真空蒸镀形成了 SiO<sub>2</sub> 层。成膜速率为 2.0nm/sec、电子枪的加速电压为 7kV、电流为 100mA。将第 1 层、第 3 层以及第 5 层的膜厚(层厚)分别管理为 29nm、16nm、91nm。

[0100] 第 2 层和第 4 层是高折射率层 32,是利用电子束对片状的 ZrO<sub>2</sub> 烧结体材料进行加热蒸发而成膜为 ZrO<sub>2</sub> 层。成膜速率为 0.8nm/sec。将第 2 层和第 4 层的膜厚(层厚)分别管理为 40nm、60nm。

[0101] 2.1.2.4 导电处理层的成膜

[0102] 在形成第 4 层(ZrO<sub>2</sub>)32 之后且形成第 5 层(SiO<sub>2</sub>)31 之前形成了导电处理层 33。

[0103] 首先,一边导入氧气一边进行离子辅助蒸镀,在第 4 层上形成作为靶的 TiO<sub>2</sub> 层(膜厚 8nm)。成膜速率为 0.4nm/sec,照射离子束的能量(离子加速电压)为 500V,离子束电流为 200mA,离子枪(ion gun)中的导入气体为 35sccm 的氧气(O<sub>2</sub> 气体),并且真空容器(空腔)11 中的导入气体为 15sccm 的氧气(O<sub>2</sub> 气体)。

[0104] 之后,使用蒸镀装置(真空蒸镀装置)100,使氩气与氧气的混合气体离子化而照射作为靶的 TiO<sub>2</sub> 层的表面,从而将作为靶的 TiO<sub>2</sub> 层改质为导电处理层 33。导入到离子枪的气体是氩气与氧气的混合气体,包含 16.5sccm 的氩气(Ar 气体)、3.5sccm 的氧气(O<sub>2</sub> 气体)(混合比约为 4.7 : 1)。设照射离子束的能量(离子加速电压)为 800V、离子束电流为 200mA,进行了 30 秒的照射(处理)。

[0105] 2.1.3 防污层的成膜

[0106] 对形成了反射防止层 3 之后的镜片样品 10 实施氧等离子处理,在真空容器 110 内,将含有包含分子量大的含氟有机硅化合物的「KY-130」(商品名称,信越化学工业(株式会社)制)的颗粒材料作为蒸镀源,以大约 500℃ 进行加热,使 KY-130 蒸发,在反射防止层 3 上(反射防止层 3 的最终 SiO<sub>2</sub> 层 31 上)形成防污层 4。蒸镀时间为 3 分钟左右。由于通过实施氧等离子处理能够在最终的 SiO<sub>2</sub> 层 31 的表面上生成硅醇基,因此能够提高反射防止层 3 与防污层 4 之间的化学密合性(化学键合)。

[0107] 在蒸镀结束后,从真空蒸镀装置 100 中取出镜片样品 10,将其翻转后再次放入真空蒸镀装置 100 中,并按相同的顺序重复上述 2.1.2.2 ~ 2.1.2.4 以及 2.1.3 的工序,进行反射防止层 3 的成膜以及防污层 4 的成膜。然后,从真空蒸镀装置 100 中取出镜片样品 10。

由此,得到了实施例 1 的镜片样品 S1,其在镜片基材 1 的两个表面上形成有硬化涂层 2、类型 A1 的反射防止层 3 以及防污层 4。

[0108] 2.2 实施例 2 和 3(样品 S2 和 S3)

[0109] 与实施例 1 的样品 S1 同样地制造了实施例 2 和 3 的样品 S2 和 S3。但是,此时,对于实施例 2 的样品 S2,在形成导电处理层的上述 2.1.2.4 工序中,将离子化后的混合气体的照射时间设为 120 秒。此外,对于实施例 3 的样品 S3,在形成导电处理层的上述 2.1.2.4 工序中,将离子化后的混合气体的照射时间设为 240 秒。任意一个样品的其他条件都按照与实施例 1 相同的条件进行设定。

[0110] 2.3 比较例 1 和 2(样品 R1 和 R2)

[0111] 为了与通过上述实施例得到的样品进行比较,制造了比较例 1 和 2 的样品 R1 和 R2。比较例 1 的样品 R1 在形成导电处理层的 2.1.2.4 工序中,替代  $TiO_2$  层而形成了  $TiO_y$  ( $y = 1.7$ ) 层(层厚 8nm),没有照射离子化后的气体(没有实施离子辅助蒸镀)。

[0112] 具体而言,使用了 MERCK 公司制的蒸镀材料(Patinal TitaniumOxide S  $TiO_{1.7}$ )。在电子束加热中,在真空中(真空容器 110 中)使材料熔融并蒸发。此时,设电子枪的加速电压为 6kV、电流为 270mA。此外,此时,在空腔(真空容器)110 内不导入气体,也不进行离子辅助。仅用  $TiO_{1.7}$  蒸汽形成导电处理层,形成膜厚为 8nm 的  $TiO_{1.7}$  所需的时间为 50 秒。

[0113] 比较例 2 的样品 R2 在形成导电处理层的上述 2.1.2.4 工序中,仅使氩气离子化而照射到作为靶的  $TiO_2$  层的表面。此时,在离子枪中导入了 20sccm 的氩气(Ar 气体)。任意一个样品的其他条件都按照与实施例 1 相同的条件进行设定。

[0114] 3. 样品 S1 ~ S3 和 R1 ~ R2 的评价

[0115] 针对如上制造的样品 S1 ~ S3 和 R1 ~ R2,分别测定光吸收损耗和初始方块电阻值,并且分别评价了防静电性(初始)和防静电性的耐久性。

[0116] 3.1 光吸收损耗(光吸收损失)

[0117] 针对通过上述方式制造的样品 S1 ~ S3 和 R1 ~ R2,测定了光吸收损耗(光吸收损失)。当表面弯曲时,很难进行光吸收损耗的测定。因此,使用平行平板玻璃作为基材,利用与上述同样的工序来准备具有包含导电处理层 33 的反射防止层 3 和防污层 4 的样品,并测定了光吸收损耗。但是,在这些样品中没有形成硬化涂层。

[0118] 关于光吸收损耗,使用分光光度计来测定反射率和透射率,利用(A)式来计算吸收率。在测定中使用日立公司制造的分光光度计 U-4100。

[0119] 吸收率(吸收损失) =  $100\% - \text{透射率} - \text{反射率}$  (A)

[0120] 以下,将吸收率记为波长 550nm 附近的吸收率。图 4 总结性地示出了测定结果。实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 和比较例 1 的样品 R1 的光吸收损耗为 1% 以下这样小的值。因此,认为透光性足够高,对反射防止层 3 的透光性没有大的影响。

[0121] 与此相对,仅使氩气离子化而照射到作为靶的  $TiO_2$  层的表面的比较例 2 的样品 R2 的光吸收损耗示出了 2.26% 这样高的值。因此可知,通过使氩与氧的混合气体离子化而进行照射能够减少光吸收损耗。

[0122] 3.2 方块电阻

[0123] 针对通过上述方式制造的样品 S1 ~ S3 和 R1 ~ R2,在刚刚制造之后(1 小时以内),测定了方块电阻。在图 5(A) 和 (B) 中,示出了测定各样品的方块电阻的状态。在该

例中,将环形探测器 61 与测定对象例如镜片样品 10 的表面 10F 接触,测定了镜片样品 10 的表面 10F 的方块电阻。测定装置 60 使用了三菱化学(株式会社)制的高阻抗电阻率计 Hiresta UP MCP-HT450 型。所使用的环形探测器 61 为 URS 类型,具有两个电极。外侧的环形电极 61A 的外径为 18mm,内径为 10mm,内侧的圆形电极 61B 的直径为 7mm。在这些电极间施加 100V ~ 10000V 电压,计测了各样品的方块电阻。

[0124] 图 4 总结性地示出了测定结果。实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 的方块电阻分别为  $1 \times 10^{10} [\Omega / \square]$ 、 $4 \times 10^8 [\Omega / \square]$ 、 $3 \times 10^8 [\Omega / \square]$ 。与此相对,比较例 1 的样品 R1 的方块电阻为  $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 。因此可知,通过使氩气与氧气的混合气体离子化而照射作为靶的  $\text{TiO}_2$  层的表面而进行导电处理,由此,与由公认为具有导电性的  $\text{TiO}_y$  ( $y = 1.7$ ) 构成的导电处理层相比,能够将方块电阻进一步降低  $1/10^2 \sim 1/10^4$  左右。

[0125] 另一方面,比较例 2 的样品 R2 的方块电阻为  $6 \times 10^5 [\Omega / \square]$ ,从而能够进一步实现低电阻化。但是,如以上所说明的那样,光吸收损耗比较大,从而镜片 10 的用途有可能被限定于允许光吸收损耗较大的用途、例如太阳眼镜等。

[0126] 通过降低镜片等光学物品的表面电阻(方块电阻),能够获得若干效果。典型效果为防静电以及电磁屏蔽。公认为,眼镜用镜片中是否具有防静电性的标准是方块电阻是否为  $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$  以下。即,如果方块电阻为  $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$  以下,则可以说具有防静电性。

[0127] 当考虑使用上的安全性等时,更加优选的是通过上述测定方法测定出的方块电阻为  $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$  以下的情况。样品 S1 ~ S3 的用上述测定方法测定出的方块电阻为  $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$  以下,可以说在使用上是安全的,而且具有非常出色的防静电性。以下,对防静电性及其耐久性进行了评价。

[0128] 3.2.1 防静电性(初始)

[0129] 用以下基准对各样品在刚刚制造之后(制作当天)的方块电阻进行了评价,并在图 4 中总结性地示出。○、△、× 的评价基准分别如下所示。

[0130] ○ :  $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$  以下

[0131] △ : 超过  $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$ ,但是在  $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$  以下

[0132] × : 超过  $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$ 。

[0133] 根据该评价基准可知,实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 的评价为○,比较例 1 的样品 R1 的评价为△,比较例 2 的样品 R2 的评价为○,包括比较例 1 的样品 R1 在内,都具有防静电性。

[0134] 3.2.2 防静电性的耐久性

[0135] 在  $60^\circ\text{C}$ 、98% RH 中保管各样品,并调查了方块电阻的变化(劣化)。更具体而言,计测各样品的方块电阻达到  $1 \times 10^{12} [\Omega / \square]$  为止的时间,用该时间判断耐久性。◎、○、△、× 的评价基准分别如下所示。

[0136] ◎ : 需要大于等于 350 小时

[0137] ○ : 大于等于 250 小时且小于 350 小时

[0138] △ : 大于等于 100 小时且小于 250 小时

[0139] × : 小于 100 小时

[0140] 实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 表现出 100 小时以上的耐久性,并且实施例 2 ~ 3

的样品 S2 ~ S3 表现出 350 小时以上的耐久性。另外,比较例 2 的样品 R2 也表现出 350 小时以上的耐久性,在该范围内没有表现出耐久性的差异。可知无论对于哪种方式,通过使氩气与氧气的混合气体离子化而照射作为靶的 TiO<sub>2</sub> 层的表面而形成导电处理层 33,都能够降低方块电阻,能够得到防静电和电磁屏蔽的效果,并且能够长时间维持该效果。

[0141] 3.3 其他

[0142] 针对实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 进行了抗药性和鼓胀的评价。

[0143] 3.3.1 抗药性(相对于酸/碱的抗蚀性)

[0144] 使各样品的表面受到损伤,然后进行药液浸渍,观察有无发生反射防止层的剥落,由此对抗药性进行了评价。更具体而言,进行以下的擦伤工序和药液浸渍工序,对抗药性进行了评价。

[0145] (1) 擦伤工序

[0146] 在容器(筒)的内壁上贴附四个评价用的样品 10,并放入用于使样品 10 擦伤的无纺布和锯屑。然后,在盖上盖之后,使筒以 30rpm 旋转 30 分

[0147] (2) 药液浸渍工序

[0148] 准备了与人的汗液相仿的药剂(在纯水中溶解了 50g/L 的乳酸和 100g/L 的盐而成的溶液)。使经过(1)的擦伤工序后的样品 10 浸渍在保持为 50℃的药剂中 100 小时。

[0149] 与没有进行(1)和(2)的工序的基准样品相比,通过目视评价了经过上述工序后的样品。实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 和比较例 1、2 的样品 R1、R2 与基准样品相比,均几乎看不到损伤,具有同等的透明性。由此可知,这些样品 S1 ~ S3、R1、R2 的抗药性(相对于酸/碱的抗蚀性)均比较良好。

[0150] 3.3.2 鼓胀(抗湿性)

[0151] 抗湿性通过进行恒温恒湿度环境来进行评价。具体而言,将所制作的各样品 S1 ~ S3 以及 R1、R2 在恒温恒湿度环境(60℃、98% RH)下放置 8 天,并通过进行以下判定来进行评价。

[0152] 观察经过上述恒温恒湿度环境试验后的各样品的正面或背面的表面反射光,判断有无发生鼓胀。具体地说,观察各样品的凸面的荧光灯反射光。在能够清晰可见地观察到荧光灯反射光的像轮廓的情况下,判定为「无鼓胀」。另一方面,在荧光灯反射光的像轮廓模糊或不能完全被观察到的情况下,判定为「存在鼓胀」。

[0153] 实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 和比较例 1、2 的样品 R1、R2 均为「无鼓胀」。即,可知实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 和比较例 1、2 的样品 R1、R2 的抗湿性均比较良好。

[0154] 3.4 综合评价

[0155] 根据以上情况可知,实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 展现出防静电性及其耐久性,并且在作为眼镜镜片等而使用时具有足够程度的透明性。尤其是实施例 2 ~ 3 的样品 S2 ~ S3 的防静电的耐久性比较高。因此更加优选的是,在导电化处理(2.1.2.4)中,使氩气与氧气的混合气体离子化而照射作为靶的 TiO<sub>2</sub> 层的表面的时间(离子束照射时间)为 120 秒以上。

[0156] 并且,为了确认导电处理层 33 的状态,进行了 X 射线光电子分光(XPS)分析、二次离子质谱分析(SIMS)、反射率测定。

[0157] 4. X 射线光电子分光法(XPS)

[0158] 为了确认导电处理层 33 的表层域 33a 中的氩浓度,制造了相当于实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 的 XPS 分析用的样品 X1 ~ X3,并进行了 XPS 分析。如图 6 所示,XPS 分析用的样品 X1 ~ X3 以硅晶片 (Si(100)) 为基材,并在其上按照上述实施例 1 ~ 3 的导电处理层 33 的成膜条件 (2.1.2.4) 形成了导电处理层 33。即,一边导入氧气一边进行离子辅助蒸镀,形成层厚为 8nm 的作为靶的  $TiO_2$  层,使氩气与氧气的混合气体离子化而进行了照射。另外,由于硅晶片 (Si(100)) 的效率比较低,因此不能计测导电层自身的方块电阻。因此,在玻璃基板上以相同的过程形成导电处理层 33,并确认了电气性质。

[0159] 在图 7 中,示出了导电处理层 33 的成膜条件、通过 XPS 分析得到的氩的原子数浓度 (光电子的取出角度为  $45^\circ$ ) 以及电气特性。在 XPS 分析中,认为电子的取出角度为  $45^\circ$  的结果比较能够反映导电处理层 33 的表层域 33a 的状态。因此可知,在实施例 1 ~ 3 的样品 X1 ~ X3 的导电处理层 33 的表层域 33a 中存在 2.0% 以上的氩原子。

[0160] 关于样品 X1 ~ X3 的电气特性,相比于基材的不同等,电阻值自身的差异更显著,但是表面电阻 (初始方块电阻) 的数值趋势、电阻的劣化性 (防静电的耐久性) 趋势与样品 R1 ~ R3 相同。根据这些结果可知,为了得到防静电性,优选导电处理层 33 的表层域 33a 的氩浓度、典型的是根据 XPS 分析求出的氩的原子数浓度为 2.0% 以上。而且可知,当考虑了防静电性能的耐久性 (电阻的劣化性) 时,导电处理层 33 的表层域 33a 的氩浓度优选为 2.2% 以上,更优选为 2.5% 以上。

[0161] 图 8(a) 和 (b) 示出了样品 X2 的通过 XPS 分析得到的能谱的一例。图 8(a) 示出了 Ar2p 能谱 (光取出角度  $45^\circ$ )。横轴表示键合能 (Bonding Energy) (eV),纵轴表示所计数的光电子的每一秒的个数 (c/s)。此外,用虚线示出了对层叠了作为靶的  $TiO_2$  后的状态的样品进行 XPS 分析时的能谱,以供参考。与参考样品的 XPS 分析进行比较可知,对于样品 X2,在表层域 33a 中含有氩。

[0162] 图 8(b) 示出了来自钛原子的光电子 ( $Ti2p$ ) 的能谱 (光取出角度  $75^\circ$ )。横轴表示键合能 (Bonding Energy) (eV),纵轴表示归一化后的光电子强度 (Normalized Intensity)。此外,用虚线示出了对层叠了作为靶的  $TiO_2$  后的状态的样品进行 XPS 分析时的能谱,以供参考。图中用箭头表示的部分是这样的部分:除了示出从  $TiO_2$  状态的 Ti 放出的光电子 (459eV 附近的键合能) 的能谱以外,还示出了从低价数状态、即  $TiO_y$  ( $0 < y < 2$ 、典型的是  $y = 1.7$ ) 状态的 Ti 放出的光电子 (457eV 附近的键合能) 的能谱。因此可知,对于样品 X2,通过使氩气与氧气的混合气体离子化而照射作为靶的  $TiO_2$  层,由此形成了如下的导电处理层 33:在表层域 33a 中存在氩气,且至少在表层域 33a 中存在低价数状态的 Ti、即  $TiO_x$  ( $0 < x \leq 2$ )。

[0163] 5. 二次离子质谱分析 (SIMS)

[0164] 为了确认导电处理层 33 的表层域 33a 中的氩浓度,还制造了相当于实施例 2 的样品 S2 的 SIMS 分析用的样品 SM2,并进行了 SIMS 分析。如图 9 所示,SIMS 分析用的样品 SM2 以硅晶片 (Si(100)) 为基材,并在其上按照上述实施例 2 的高折射率层的成膜条件 (2.1.2.3) 形成了厚度 10nm 的  $ZrO_2$  层 32,进一步按照导电处理层 33 的成膜条件 (2.1.2.4) 形成了导电处理层 33,并再次形成了厚度 10nm 的  $ZrO_2$  层 32。其中,将导电处理层 33 的作为靶的  $TiO_2$  层的厚度设为 10nm。即,形成厚度为 10nm 的作为靶的  $TiO_2$  层,使氩气与氧气的混合气体离子化而进行照射,形成了导电处理层 33。

[0165] 在 SIMS 分析用的样品 SM2 中,上部的  $ZrO_2$  层 32 用于抑制导电处理层 33 表面的污染和氧化,并抑制 Ar 的脱离。

[0166] 图 10 示出了将 Ar 作为靶的基于 SIMS 分析得到的深度分布测定结果的图。在该 SIMS 分析中,使用 PHI/Adept-1010 对以下成分进行了分析:该成分是以 1.5kV、50nA 对样品 SM2 照射作为蚀刻元素的铯离子而进行蚀刻后得到的成分。在图 10 中,示出了样品 SM2 的深度分布、和用于比较而形成了厚度为 10nm 的  $TiO_2$  层且没有照射离子化后的混合气体的样品的深度分布(虚线)。横轴表示时间(秒),纵轴表示所计数的靶的二次离子 ( $^{40}Ar+^{133}Cs$ )<sup>+</sup> 离子 (173amu) 的每一秒的个数 (c/s)。

[0167] 所要进行计数的靶的二次离子是 ( $^{40}Ar+^{133}Cs$ )<sup>+</sup> 离子 (173amu),但是存在 ( $^{94}Zr+^{46}Ti+^{17}O+^{16}O$ )<sup>+</sup> 离子 (173amu) 等背景 (background) (质量干扰)。如图 10 所示可知,样品 SM2 的深度分布是以下两个峰的合成:相当于导电处理层 33 的表层域 33a 的部分 (150 秒~250 秒附近) 的比较尖的峰、以及相当于整个导电处理层 33 的部分 (150 秒~400 秒附近) 的接近于梯形的峰。另一方面,比较用的样品的深度分布仅具有相当于整个  $TiO_2$  层的部分 (150 秒~400 秒附近) 的接近于梯形的峰。因此认为,相当于整个导电层 33 和  $TiO_2$  层的部分 (150 秒~400 秒附近) 的接近于梯形的峰是背景峰,相当于表层域 33a 的部分 (150 秒~250 秒附近) 的比较尖的峰为 ( $^{40}Ar+^{133}Cs$ )<sup>+</sup> 离子的峰。因此可知,通过相当于导电层 33 和  $TiO_2$  层的深部的部分所表现出的接近于梯形的峰的后半部分对 SIMS 分析的深度分布进行归一化 (normalize),由此能够判断出氩的峰值。

[0168] 根据以上情况可知,导电处理层 33 的表层侧(表层域)33a 的氩浓度比导电处理层 33 的深部(光学基材侧)33b 的氩浓度高。在从表面沿深度方向对导电处理层 33 进行 SIMS(二次离子质谱)分析后的谱图中,氩的峰值出现在表层侧(表层域)33a,从而能够确认到,在导电处理层 33 的氩浓度中存在梯度或阶差。此外,在 SIMS 分析中,在与导电处理层 33 的氩的原子量对应的谱图、即上述 173amu 的深度分布中,用光学基材侧的深部 33b 的值进行归一化时的峰值出现在表层侧的表层域 33a 中。

[0169] 6. 反射率变化的测定

[0170] 在形成导电处理层 33 时,为了确认使混合气体离子化而进行照射时的层状态变化,进一步制造了相当于实施例 3 的样品 S3 的反射率变化测定用的样品 SL3,并测定了反射率的变化。如图 11 所示,样品 SL3 使用白色玻璃 (SCHOTT 公司制 B270) 作为基板,并在其上按照导电处理层 33 的成膜条件 (2.1.2.4) 形成了导电处理层 33。即,样品 SL3 形成了厚度为 8nm 的作为靶的  $TiO_2$  层,测定了以下过程中的反射率变化:按照与实施例 3 相同的条件使氩气与氧气的混合气体离子化而进行照射,形成导电处理层 33。

[0171] 图 12 示出了反射率的计测结果。在反射率的测定中,使用光学式膜厚计 (SYNCRON 公司制 OPM-8),测定了波长为 440nm 的光的反射率。另外,光的入射角度与基板法线所成的角度被设定为 5°。该测定中的光反射率不是用来表示导电处理层 33 的透射性的,而是用于确认在照射离子化后的气体时导电处理层 33 的物理性质是否发生变化的手段。因此,只要能够测定出反射率随时间的相对变化即可。因此,在图 12 中,设照射开始时的反射率为 100,示出了之后的反射率变化。

[0172] 如图 12 所示可知,反射率在开始照射离子化的混合气体 (Ar :  $O_2$  = 16.5 : 3.5) 后的大约 30 秒内急剧降低,之后,在到达大约 100 秒左右以前缓慢下降。而且可知,反射率



在开始照射后大约 100 秒处成为大致恒定,从大约 120 秒后起基本看不到变化。结合图 4 所示的实施例 1 ~ 3 的结果和图 7 所示的 XPS 分析的结果可知,在照射 30 秒左右的混合气体的离子束时,表层域 33a 的氩浓度非常急剧地上升,在照射了 100 秒左右时成为大致恒定,进而即使照射大致 120 秒以上,浓度也基本不会上升。

[0173] 因此可知,在形成导电处理层 33 时的条件中,使混合气体离子化而进行照射的时间(离子束的照射时间)优选为 30 秒以上,更优选为 100 秒以上,进一步优选为 120 秒以上。另外,在照射 300 秒以上的离子束时,包括导电处理层 33 在内,样品温度超过几十度,对于塑料基材而言,可能会超过耐热温度。而且可知,即使照射时间超过 120 秒,氩的浓度也基本不会上升。因此,优选离子束的照射时间为 300 秒以下。

## [0174] 7. 其他实施例

### [0175] 7.1 实施例 4 ~ 9(样品 S4 ~ S9)

[0176] 与实施例 1 的样品 S1 同样地制造了实施例 4 ~ 9 的样品 S4 ~ S9。另外,对于实施例 4 ~ 9,在导电处理层的成膜(2.1.2.4)中分别变更了作为靶的 TiO<sub>2</sub> 层的层厚,并将离子化照射混合气体的时间(离子束照射时间)全部设为 120 秒,除此以外按照与实施例 1 相同的条件制造了样品 S4 ~ S9。样品 S4 的 TiO<sub>2</sub> 层的层厚为 4nm,样品 S5 的 TiO<sub>2</sub> 层的层厚为 6nm,样品 S6 的 TiO<sub>2</sub> 层的层厚为 8nm,样品 S7 的 TiO<sub>2</sub> 层的层厚为 10nm,样品 S8 的 TiO<sub>2</sub> 层的层厚为 12nm,样品 S9 的 TiO<sub>2</sub> 层的层厚为 15nm。

### [0177] 7.2 样品 S4 ~ S9 的评价

[0178] 图 13 总结性地示出了实施例 4 ~ 9 的样品 S4 ~ S9 的制造条件和评价结果。针对样品 S4 ~ S9,分别测定了光吸收损耗和初始方块电阻值,并且分别评价了防静电性(初始)和防静电性的耐久性。另外,各种测定和评价与针对 S1 ~ S3 进行的测定和评价相同,以下省略对此的说明。

[0179] 实施例 4 ~ 9 的样品 S4 ~ S9 的光吸收损耗分别为 0.23%、0.49%、0.74%、0.91%、1.1%、1.4%,可知光吸收损耗收敛于 1% 左右的范围内。样品 S4 ~ S9 的方块电阻分别为  $5 \times 10^{10} [\Omega / \square]$ 、 $1 \times 10^9 [\Omega / \square]$ 、 $3 \times 10^8 [\Omega / \square]$ 、 $2 \times 10^8 [\Omega / \square]$ 、 $1 \times 10^8 [\Omega / \square]$ 、 $8 \times 10^7 [\Omega / \square]$ ,均在示出良好的防静电性的值( $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$ )以下。样品 S4 ~ S9 均具有优异的初始防静电性,并且还显现出良好的耐久性。尤其,层厚为 6nm 以上的样品的防静电性的耐久性比较高,而对于层厚为 8nm 以上的样品,没有观察到防静电性的下降。

[0180] 因此可知,在形成导电处理层 33 时的条件下,要进行混合气体的离子化照射的作为靶的 TiO<sub>2</sub> 层的厚度、即导电处理层 33 的厚度优选为 4nm 以上,更优选为 5nm 以上,进一步优选为 6nm 以上,最优选为 8nm 以上。另外,在相对于其他组成的高折射率层独立地设置导电处理层 33 的情况下,如果考虑吸收损耗及对多层结构的反射防止膜的光学特性的影响,则作为靶的 TiO<sub>2</sub> 层的厚度、即导电处理层 33 的厚度优选为 15nm 以下。

[0181] 另外,关于实施例 4 ~ 9 的样品 S4 ~ S9,也与实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 同样评价了抗药性和鼓胀。结果是,抗药性和鼓胀的评价均为 O。

### [0182] (第 2 实施方式)

[0183] 图 14 示出了在不同类型的反射防止层中应用本发明的例子。该镜片(光学物品)10b 也包含:镜片基材(光学基材)1;形成在镜片基材 1 的表面上的硬化涂层 2;形成在硬化涂层 2 上的多层结构的反射防止层 3;以及形成在反射防止层 3 上的防污层 4。

[0184] 图 15 示出了以下说明的实施例 10 和比较例 3 的样品的层结构。反射防止层 3 为 7 层结构,以低折射率层 31 为 4 层、高折射率层 32 为 3 层的方式,交替层叠了由  $\text{SiO}_2$  构成的低折射率层 31 和由  $\text{TiO}_2$  构成的高折射率层 32。是如下示例:最下层的高折射率层(第 2 层)32 兼用作第 1 层(导电层、导电处理层)33,导电处理层 33 形成在同类组成的高折射率层的表面侧。

[0185] 8. 实施例 10(样品 S10)、实施例 11(样品 S11)

[0186] 在实施例 10 和 11 中,除了低折射率层和高折射率层的成膜(2.1.2.3)和导电处理层的成膜(2.1.2.4)以外,按照与实施例 1 同样的方式制造了样品 S10 和 S11。在样品 S10 和 S11 的反射防止层 3 中,第 1 层、第 3 层、第 5 层和第 7 层为低折射率的  $\text{SiO}_2$  层 31,关于这些层,除了将层厚设定为图 15(a) 和 (b) 所示的值以外,按照与实施例 1 的低折射率层的成膜(2.1.2.3)相同的条件进行了成膜。

[0187] 样品 S10 的反射防止层 3 的第 2 层、第 4 层和第 6 层为高折射率的  $\text{TiO}_2$  层 32,这些层是按照与实施例 1 的导电处理层的成膜(2.1.2.4)中作为离子束照射的靶的  $\text{TiO}_2$  层相同的条件形成的。即,一边导入氧气一边进行离子辅助蒸镀,从而形成了  $\text{TiO}_2$  层。成膜速率为  $0.4\text{nm}/\text{sec}$ 、电子枪的加速电压为  $7\text{kV}$ 、电流为  $360\text{mA}$ 。离子辅助的条件如下:离子种类为氧、离子辅助电压为  $500\text{V}$ 、电流为  $150\text{mA}$ 。将第 2 层、第 4 层以及第 6 层的层厚分别管理为  $13.3\text{nm}$ 、 $46.0\text{nm}$ 、 $37.5\text{nm}$ 。

[0188] 8.1 导电处理层的形成

[0189] 在形成样品 S10 的反射防止层 3 的过程中,在形成了第 2 层(最下层的高折射率层)的  $\text{TiO}_2$  层 32 之后,除了混合气体的比例和照射时间以外,按照与实施例 1 的导电处理层的成膜(2.1.2.4)相同的条件使氩气与氧气的混合气体离子化而照射到该  $\text{TiO}_2$  层 32 的表面。导入到离子枪中的混合气体包含  $15\text{sccm}$  的氩气(Ar 气体)、 $5\text{sccm}$  的氧气( $\text{O}_2$  气体),混合比为 3 : 1。此外,离子束的照射时间为 120 秒。

[0190] 在形成样品 S11 的反射防止层 3 的过程中,在形成了第 6 层(最上层的高折射率层)的  $\text{TiO}_2$  层 32 之后,除了混合气体的比例和照射时间以外,按照与实施例 1 的导电处理层的成膜(2.1.2.4)相同的条件使氩气与氧气的混合气体离子化而照射到该  $\text{TiO}_2$  层 32 的表面。导入到离子枪中的混合气体包含  $10\text{sccm}$  的氩气(Ar 气体)、 $10\text{sccm}$  的氧气( $\text{O}_2$  气体),混合比为 1 : 1。此外,离子束的照射时间为 120 秒。

[0191] 混合气体的氩气与氧气的比例(混合比)优选为 10 : 1 到 1 : 2 的范围。如果混合比高于 10 : 1,则氩过度地增加从而促进缺陷的形成,氧变少从而缺陷恢复延迟,因此透明度容易下降。另一方面,如果混合比低于 1 : 2,则氩过少而难以得到防静电性能。混合比更优选为 5 : 1 到 1 : 1 的范围。另外,进行导电处理的高折射率的  $\text{TiO}_2$  层 32 不限于最下层(第 2 层)、最上层(第 6 层)等。

[0192] 9. 比较例 3(样品 R3)、比较例 4(样品 R4)

[0193] 为了与上述样品 S10 进行比较,准备了比较例 3、比较例 4 的样品 R3、R4。与实施例 10、实施例 11 同样地制造了比较例 3 的样品 R3、比较例 4 的样品 R4,未进行导电处理层的形成(8.1)。

[0194] 10. 样品 S10 和 R3、样品 S11 和 R4 的评价

[0195] 图 16(a) 总结性地示出了样品 S10 与样品 R3 的制造条件和评价结果。此外,图

16(b) 总结性地示出了样品 S11 与样品 R4 的制造条件和评价结果。针对如上制造的样品 S10、S11 和 R3、R4, 分别测定了光吸收损耗和初始方块电阻值, 并且分别评价了防静电性(初始)和防静电性的耐久性。各种测定和评价与针对 S1 ~ S3 进行的测定和评价相同。

[0196] 实施例 10 的样品 S10 的光吸收损耗为 0.75%, 透光性足够高, 与比较例 3 的样品 R3 的性能差异较小。实施例 10 的样品 S10 的方块电阻为  $1 \times 10^9 [\Omega / \square]$ , 处于防静电性的评价基准 ( $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$ ) 以下, 防静电性的评价为 O。并且, 还具有防静电性的耐久性。另一方面, 比较例 3 的样品 R3 的方块电阻为  $1 \times 10^{13} [\Omega / \square]$ , 防静电性的评价为 X。

[0197] 实施例 11 的样品 S11 的光吸收损耗为 0.90%, 透光性足够高, 与比较例 4 的样品 R4 的性能差异较小。实施例 11 的样品 S11 的方块电阻为  $2 \times 10^9 [\Omega / \square]$ , 处于防静电性的评价基准 ( $1 \times 10^{11} [\Omega / \square]$ ) 以下, 防静电性的评价为 O。并且, 还具有防静电性的耐久性。另一方面, 比较例 3 的样品 R4 的方块电阻为  $1 \times 10^{13} [\Omega / \square]$ , 防静电性的评价为 X。

[0198] 另外, 关于实施例 10、11 的样品 S10、S11 和比较例 3、4 的样品 R3、R4, 也与实施例 1 ~ 3 的样品 S1 ~ S3 同样地评价了抗药性和鼓胀。抗药性和鼓胀的评价均为 O。

[0199] 11. 总结

[0200] 以往众所周知,  $TiO_z (0 < z < 2)$  表现有导电性, 关于该材料, 氧欠缺(缺陷)成为载体而引发导电性。但是, 由于复合的作用而使得缺陷浓度逐渐降低, 同时导电性也逐渐降低。通过增厚膜厚、或者减小 z 值, 能够得到稳定的  $TiO_z$  膜, 但存在透明性相应地降低的问题。因此, 难以应用于需要透明性的防静电膜(眼镜镜片等)。

[0201] 在本发明中, 如以上所说明的那样, 将膜厚(层厚)比较小的  $TiO_2$  层作为靶, 使氩气与氧气的混合气体离子化而进行照射, 由此能够降低表面的电阻, 能够形成具有导电性的低电阻的层(导电处理层、第 1 层)33。通过 SIMS 分析确认到: 制造出的导电处理层 33 的表面侧(表层域)33a 的氩原子浓度比基材侧(深部)33b 高。因此可知: 在导电处理层 33 中, 通过使氩气与氧气的混合气体离子化而照射含有  $TiO_2$  的靶层的表面, 由此在表层域 33a 中形成氧缺陷(氧欠缺), 表层域 33a 的氧欠缺成为载体从而引发导电性。并且可知: 利用离子化的混合气体中的氧离子, 恰当地修正由氩离子引起的氧欠缺, 能够抑制透光性的大幅降低, 进而对成为氩原子被表层域 33a 捕捉的状态起到了辅助作用。因此可知: 氩原子稳定存在于表层域 33a 中, 能够形成可长时间维持防静电性的导电处理层 33。

[0202] 即, 在导电处理层 33 的表层域 33a 中, 氩原子以局部存在的状态存在于  $TiO_2$  薄膜中, 在其附近存在由  $TiO_z (0 < z < 2)$  构成的四价以下的钛。并且, 由于氩原子的稳定存在, 因此  $TiO_z$  也稳定存在, 导电性也是稳定地显现。此外, 该导电处理层 33 作为眼镜镜片, 充分地兼备透明性、导电膜、耐久性。

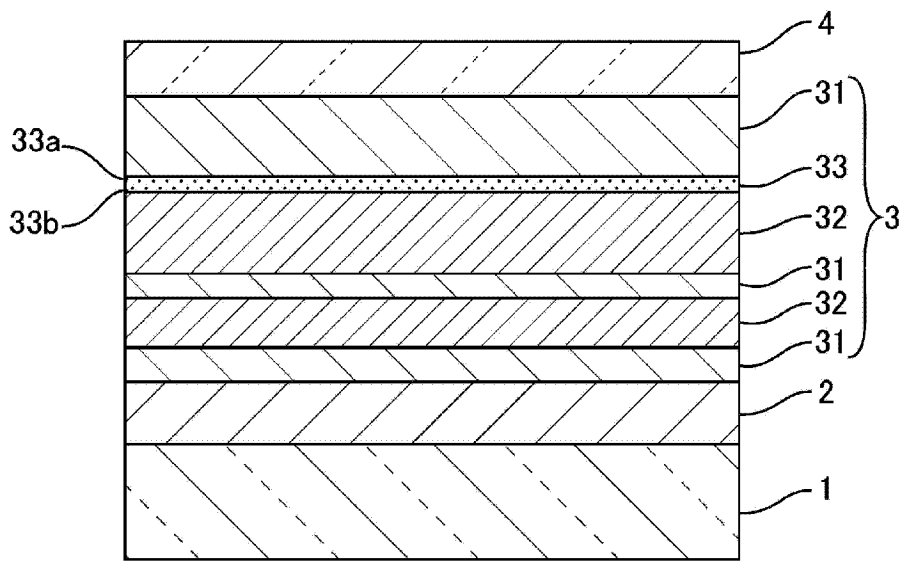
[0203] 因此, 能够提供具有通过以下方式得到的效果/功能的镜片: 通过在反射防止膜 3 中包含导电处理层 33, 从而展现出防静电功能、电磁波屏蔽功能等导电性。

[0204] 本说明书中公开的低电阻化的处理(导电化的处理)是基本上不会对导电处理层和包含导电处理层的功能层的光学功能产生影响的处理, 而且是不需要新地层叠对光学性能影响大的厚度的导电层的处理。例如, 不需要以得到防静电性能等为目的, 形成会导致抗药性和耐湿性劣化的 ITO 层, 也基本上不需要改变用于形成反射防止层的多层膜的膜设计。并且, 能够在基本不改变现有的反射防止层的结构、材料和蒸镀工艺的情况下, 降低表面电阻。因此, 是能够以低成本容易地应用于多种多样的光学物品的低电阻化处理。

[0205] 此外,上述实施例所示出的反射防止层的层结构只不过是几个示例,本发明不限于这些层结构。例如,也可以应用于3层以下或9层以上的反射防止层,而且实施低电阻化处理的层也不限于1层。另外,反射防止层的高折射率层与低折射率层的组合不限于 $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$ ,也可以是 $\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$ 、 $\text{NdO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 等,可对这些类物质中的任意一种的层的表层进行处理。并且,本发明不仅能够应用于无机反射防止层,还能够应用于有机反射防止层。

[0206] 作为具有该光学物品(镜片)10的物品(产品)或系统的一例,可举出眼镜。图17示出了包含眼镜镜片10和安装着眼镜镜片10的镜框201的眼镜200,其中,通过离子照射提高了该眼镜镜片10的防静电性能。

[0207] 此外,以上作为光学物品的例子,以眼镜镜片为例进行了说明,但是本发明不限于眼镜镜片。本发明的不同的其他方式之一是如下系统,该系统具有上述光学物品、和通过光学物品投影和/或取得图像的装置。包含用于进行投影的装置的系统的典型例为投影仪。此时,光学物品的典型例为投影用的镜片、二向棱镜以及保护玻璃等。也可以将该技术应用于作为图像形成装置之一的LCD(液晶器件)等的光阀或者这些器件所包含的元件。还能够应用于通过照相机等光学物品取得图像的系统。此时,光学物品的典型例为成像用的镜片、保护玻璃等。也可以将该技术应用于作为摄像装置之一的CCD等。此外,还可以将该技术应用于经由DVD等光学物品访问信息源的信息记录装置。



10(10a)

图 1

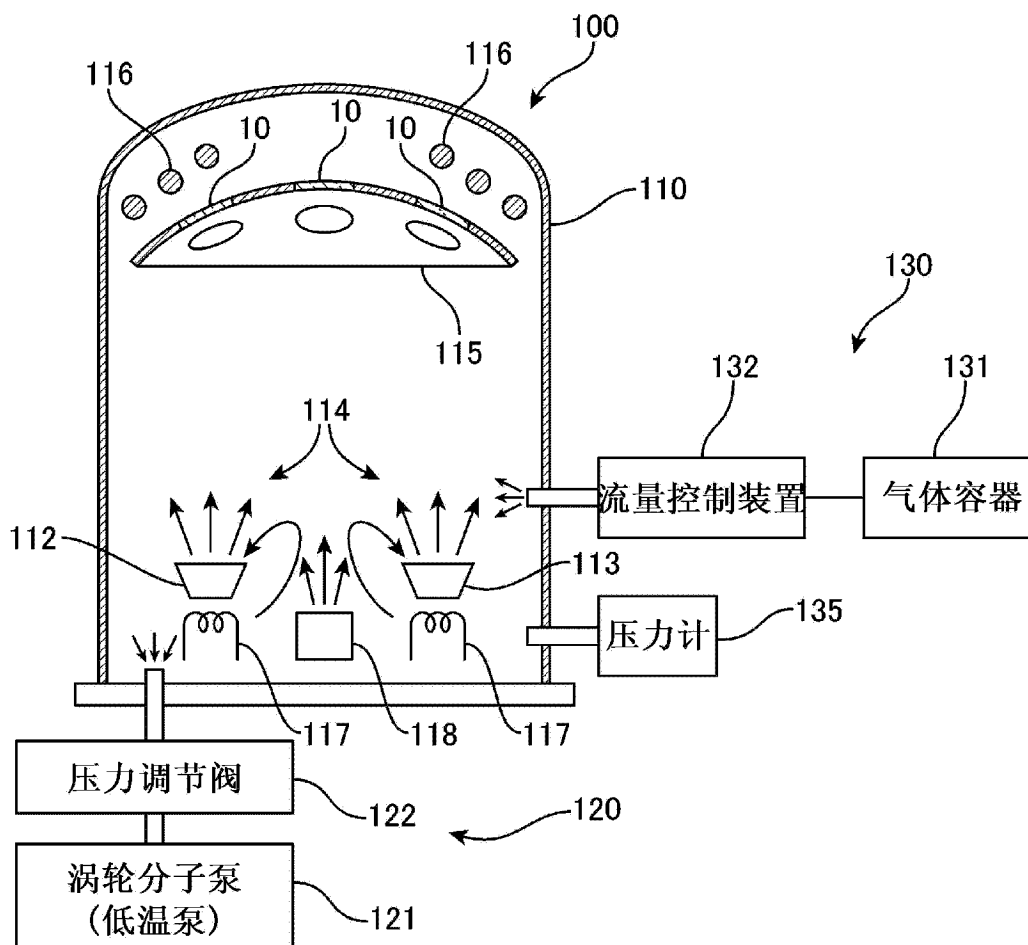


图 2

	反射防止层的层结构类型	反射防止层(膜厚(nm))						
		第1层	第2层	第3层	第4层	导电处理层		第5层
		SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	离子照射	SiO <sub>2</sub>
实施例 1~9	A	29	40	16	60	4~15	有	91
比较例 1	A	29	40	16	60	8(TiO <sub>y</sub> ) y=1.7	无	91
比较例 2	A	29	40	16	60	8	有(仅Ar)	91

图 3

	离子照射时间(秒)	TiO <sub>2</sub> 层厚(nm)	Ar导入量(sccm)	O <sub>2</sub> 导入量(sccm)	离子加速电压(V)	离子束电流(mA)	光吸收损耗(%)	初始方块电阻(Ω/□)	防静电性(初始)	防静电的耐久性
实施例1 (S1)	30	8	16.5	3.5	800	200	0.7	1. × 10 <sup>10</sup>	○	△
实施例2 (S2)	120	8	16.5	3.5	800	200	0.75	4. × 10 <sup>8</sup>	○	◎
实施例3 (S3)	240	8	16.5	3.5	800	200	0.77	3. × 10 <sup>8</sup>	○	◎
比较例1 (R1)	无处理	8(TiO <sub>2</sub> )	无处理	无处理	无处理	无处理	0.2	1. × 10 <sup>12</sup>	△	×
比较例2 (R2)	120	8	20	0	800	200	2.26	6. × 10 <sup>5</sup>	○	◎

图 4

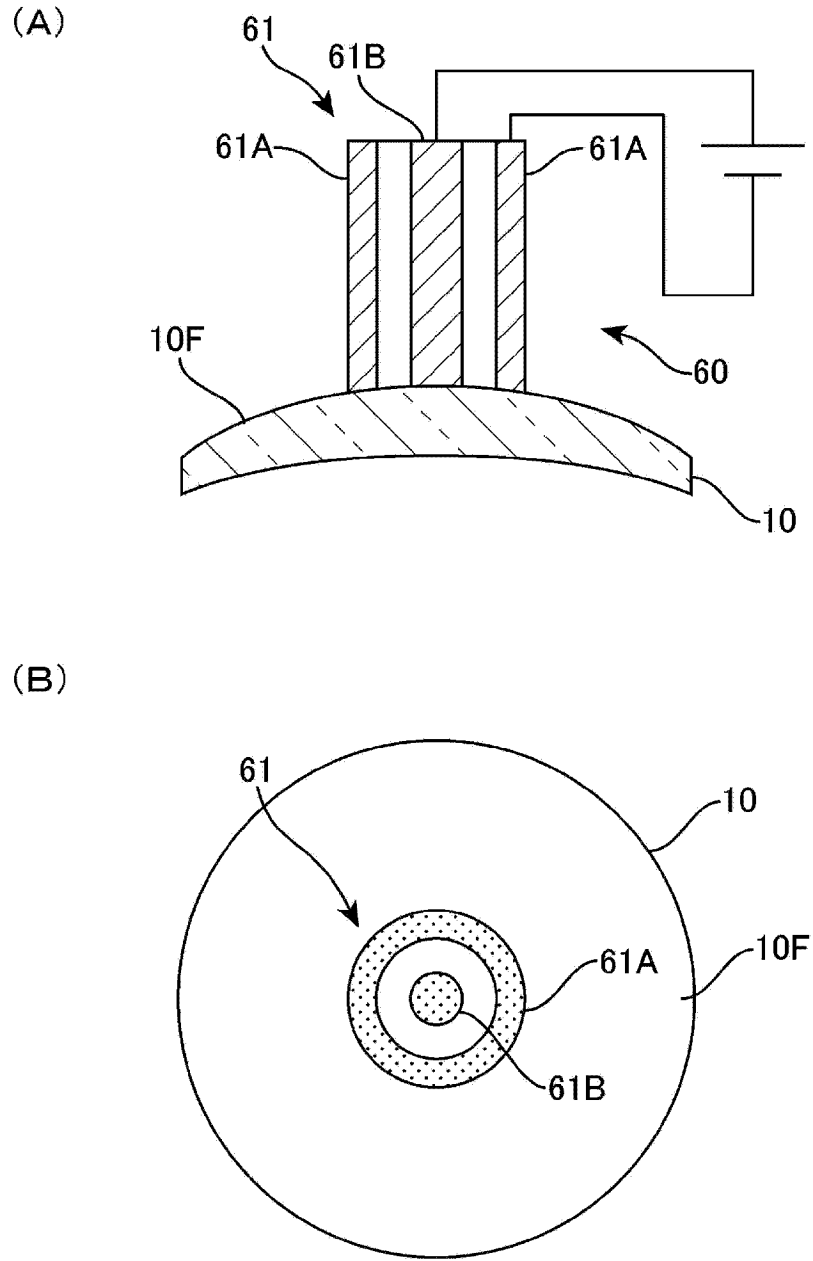


图 5

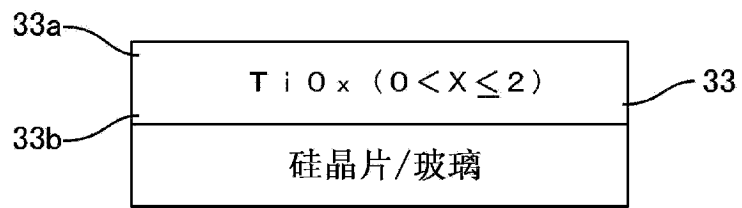


图 6



	实施例1(样品X1)	实施例2(样品X2)	实施例3(样品X3)
基板	硅晶片(XPS用), 玻璃(电阻的计测)		
TiO <sub>2</sub> 膜厚	8nm		
TiO <sub>2</sub> 形成条件	通过离子辅助蒸镀形成 成膜速率0.4nm/sec、照射离子束的能量:500V、离子束电流:200mA 离子枪中的导入气体:氧气35sccm、腔中的气体导入量:15sccm		
离子枪的条件	离子枪中的导入气体:Ar=16.5sccm、O <sub>2</sub> =3.5sccm 照射离子束的能量:800V、离子束电流:200mA		
离子束照射时间	30秒	120秒	240秒
利用XPS观察计测到的Ar原子浓度 (以光电子的取出角度45°进行计测)	2.1%	2.5%	2.5%
方块电阻 (Ω/□)	1.2 × 10 <sup>11</sup>	5 × 10 <sup>10</sup>	5 × 10 <sup>10</sup>
方块电阻的劣化性	△	◎	◎

图 7

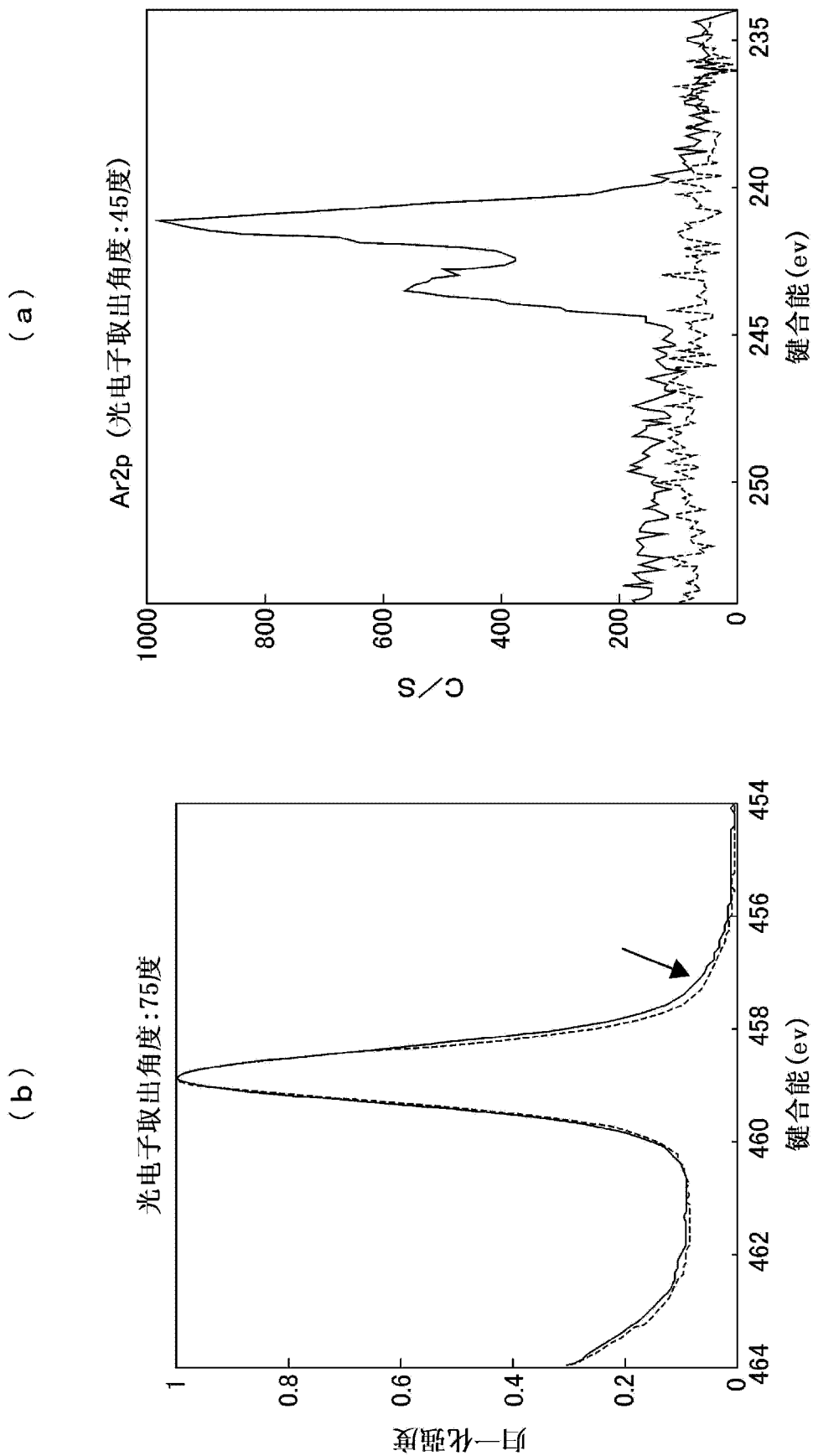


图 8

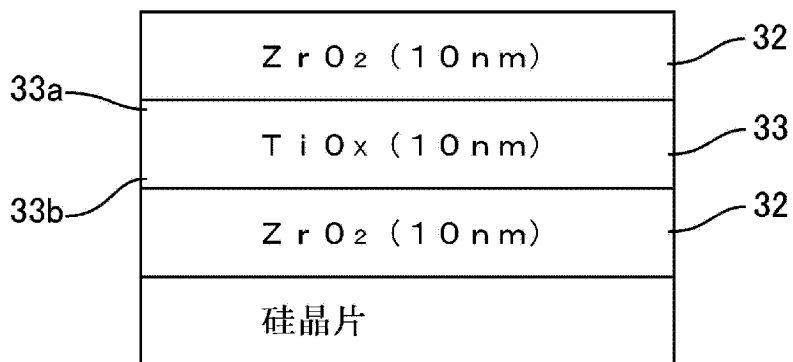


图 9

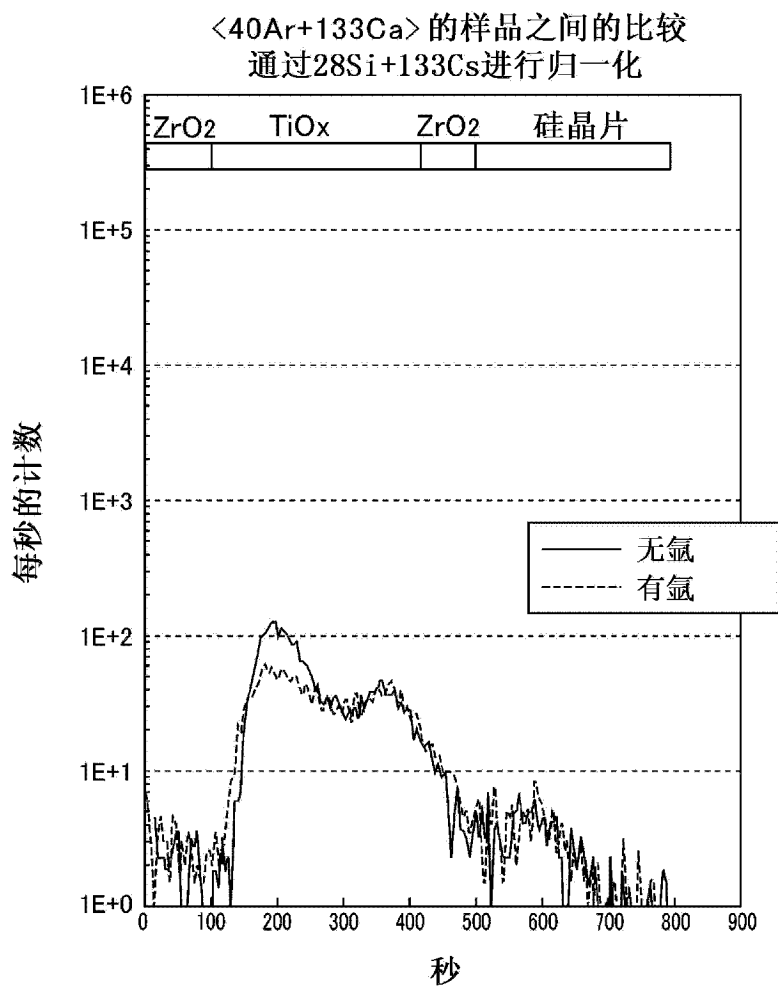


图 10

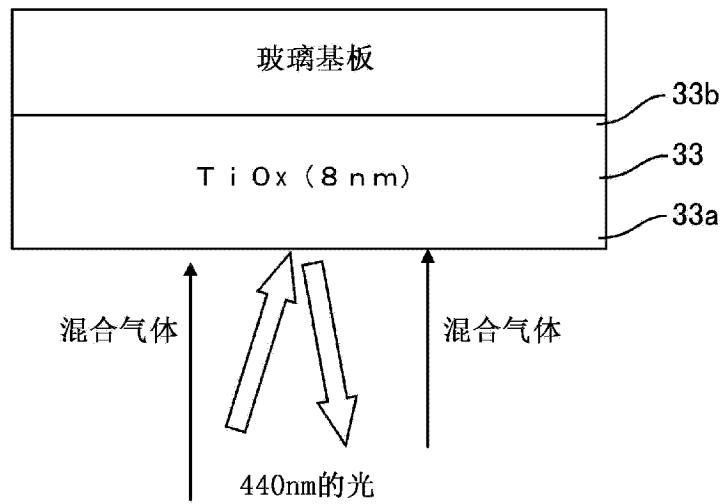


图 11

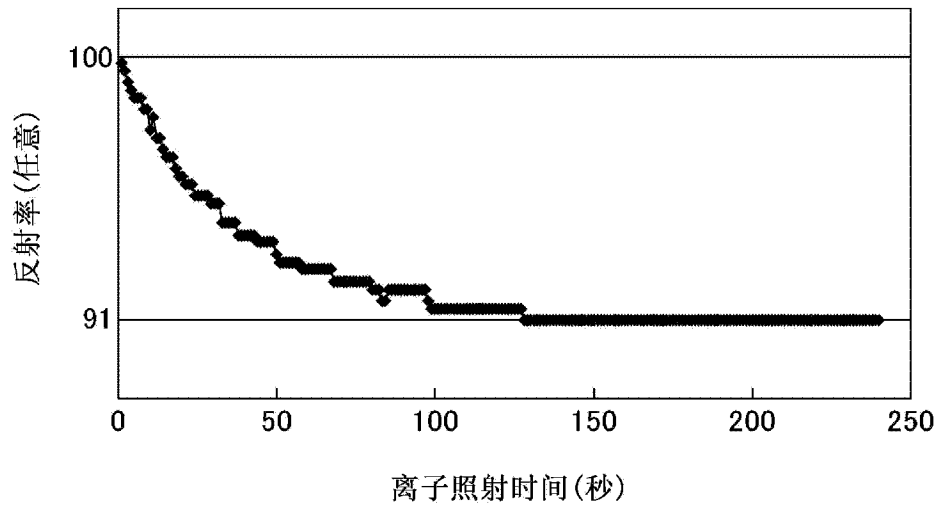


图 12

	离子照射 时间(秒)	TiO <sub>2</sub> 层厚 (nm)	Ar <sup>+</sup> 导入量 (sccm)	O <sub>2</sub> 导入量 (sccm)	离子加速 电压(V)	离子束电流 (mA)	光吸收损耗 (%)	初始方块电阻 (Ω/□)	防静电性 (初始)	防静电的 耐久性
实施例4	120	4	16.5	3.5	800	200	0.23	5×10 <sup>10</sup>	○	△
实施例5	120	6	16.5	3.5	800	200	0.49	1×10 <sup>9</sup>	○	○
实施例6	120	8	16.5	3.5	800	200	0.74	3×10 <sup>8</sup>	○	◎
实施例7	120	10	16.5	3.5	800	200	0.91	2×10 <sup>8</sup>	○	◎
实施例8	120	12	16.5	3.5	800	200	1.1	1×10 <sup>8</sup>	○	◎
实施例9	120	15	16.5	3.5	800	200	1.4	8×10 <sup>7</sup>	○	◎

图 13

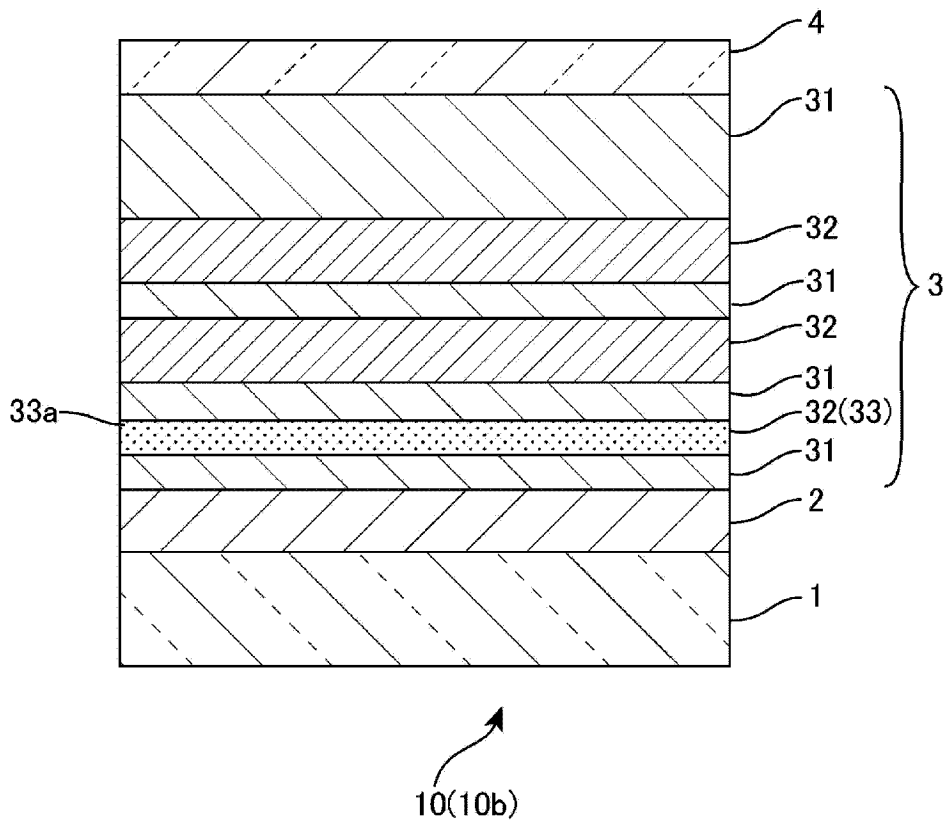


图 14

反射防止层(膜厚(nm))									
反射防止层的层结构类型	第1层	第2层		第3层	第4层	第5层	第6层	第7层	
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	离子照射	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
实施例10	16.8	13.3	有	28.0	46.0	12.4	37.5	90.5	
比较例3	16.8	13.3	无	28.0	46.0	12.4	37.5	90.5	

(a)

反射防止层(膜厚(nm))									
反射防止层的层结构类型	第1层	第2层	第3层	第4层	第5层	第6层		第7层	
	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	离子照射	SiO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>
实施例11	16.8	13.3	28.0	46.0	12.4	37.5	有	90.5	
比较例4	16.8	13.3	28.0	46.0	12.4	37.5	无	90.5	

(b)

图 15

(a)

	离子照射时间(秒)	TiO <sub>2</sub> 层厚(nm)	Ar导入量(sccm)	O <sub>2</sub> 导入量(sccm)	离子加速电压(V)	离子束电流(mA)	光吸收损耗(%)	初始方块电阻(Ω/□)	防静电性(初始)	防静电的耐久性
实施例10	120	13.3	15	5	800	200	0.75	1.x10 <sup>9</sup>	○	○
比较例3	无处理	13.3	无处理	无处理	无处理	无处理	0.2	1.x10 <sup>13</sup>	x	未计测

(b)

	离子照射时间(秒)	TiO <sub>2</sub> 层厚(nm)	Ar导入量(sccm)	O <sub>2</sub> 导入量(sccm)	离子加速电压(V)	离子束电流(mA)	光吸收损耗(%)	初始方块电阻(Ω/□)	防静电性(初始)	防静电的耐久性
实施例11	120	37.5	10	10	800	200	0.90	2.x10 <sup>9</sup>	○	○
比较例4	无处理	37.5	无处理	无处理	无处理	无处理	0.2	1.x10 <sup>13</sup>	x	未计测

图 16



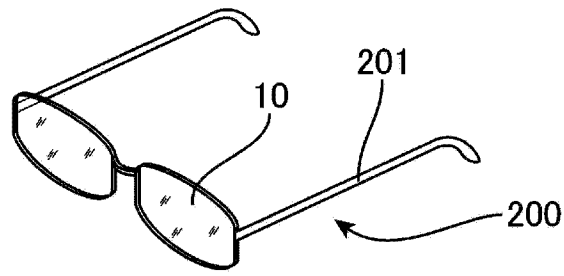


图 17