

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2016-29009  
(P2016-29009A)

(43) 公開日 平成28年3月3日(2016.3.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>CO3C 17/42 (2006.01)</b>	CO3C 17/42	
<b>HO1L 51/50 (2006.01)</b>	HO5B 33/14	A
<b>HO5B 33/28 (2006.01)</b>	HO5B 33/28	
<b>HO5B 33/02 (2006.01)</b>	HO5B 33/02	
<b>CO3C 3/068 (2006.01)</b>	CO3C 3/068	

審査請求 有 請求項の数 13 O L 外国語出願 (全 48 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2015-180794 (P2015-180794)	(71) 出願人	505458670 ショット・アーゲー
(22) 出願日	平成27年9月14日 (2015.9.14)		
(62) 分割の表示	特願2013-535400 (P2013-535400) の分割	(74) 代理人	100108855 弁理士 蔵田 昌俊
原出願日	平成23年10月25日 (2011.10.25)		
(31) 優先権主張番号	102010042945.7	(74) 代理人	100103034 弁理士 野河 信久
(32) 優先日	平成22年10月26日 (2010.10.26)	(74) 代理人	100075672 弁理士 峰 隆司
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)	(72) 発明者	シルケ・ウルフ ドイツ連邦共和国、42499 ヒュッケ スバーゲン、フッキンガー・シュトラーセ 47エー

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 透明層複合体アセンブリ

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ソーラーモジュール及び発光ダイオード用途に適した透明層複合体アセンブリ、並びに該透明層複合体アセンブリに用いられるガラス組成を提供する。

【解決手段】特定の組成範囲を有する、ホウ酸ランタンガラス、ホウケイ酸ガラス又はシリケートガラスのいずれかで有り、かつ、 $n_d > 1.6$ の屈折率を有するガラス基板上に、酸化インジウムスズの透明酸化物層と、有機半導体層が積層され、該透明酸化物層と該ガラス基板の屈折率の差が最大で0.45である透明層複合体アセンブリ。

【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

導電性透明酸化物層と、半導体層と、屈折率  $n_d$  が  $> 1.6$  である光技術ハイブリッドガラスを含む基板層とを含む透明層複合体アセンブリ。

## 【請求項 2】

前記光技術ハイブリッドガラスがホウ酸ランタンガラスである、請求項 1 に記載の透明層複合体アセンブリ。

## 【請求項 3】

前記光技術ハイブリッドガラスがホウケイ酸ガラスである、請求項 1 に記載の透明層複合体アセンブリ。

## 【請求項 4】

前記光技術ハイブリッドガラスがシリケートガラスである、請求項 1 に記載の透明層複合体アセンブリ。

## 【請求項 5】

前記光技術ハイブリッドガラスが  $n_d = 1.8$  の屈折率を有する、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

## 【請求項 6】

前記光技術ハイブリッドガラスが、不可避的不純物を除いては、鉛、ヒ素及び / 又はアンチモンの酸化還元活性酸化物を含まない、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

## 【請求項 7】

前記透明酸化物層が酸化インジウムスズを含む、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

## 【請求項 8】

前記酸化物層と前記基板との間の屈折率の差が最大で  $0.45$  である、請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

## 【請求項 9】

前記半導体層が有機半導体を含む、請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

## 【請求項 10】

a . 板ガラス方法における前記基板の調製  
b . 前記基板を他の層と接合して層複合体アセンブリにすること  
を含む、請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の層複合体アセンブリを製造する方法。

## 【請求項 11】

前記板ガラス方法がフロート法である、請求項 10 に記載の方法。

## 【請求項 12】

OLED においてカソードと共に用いる、請求項 1 ~ 9 の少なくとも 1 項に記載の層複合体アセンブリの使用。

## 【請求項 13】

ソーラーモジュールにおいてカソードと共に用いる、請求項 1 ~ 9 の少なくとも 1 項に記載の層複合体アセンブリの使用。

## 【発明の詳細な説明】

## 【発明の概要】

## 【0001】

本発明は、発光ダイオード、好ましくは有機半導体を用いる発光ダイオード (OLED) における使用に適した透明層複合体アセンブリ、及びそのような層複合体アセンブリを製造する方法に関する。

## 【0002】

20 世紀の中頃に、20 世紀初期における半導体の発見及びそれらの系統的なさらなる開発に基づく古典的無機発光ダイオード (LED) の開発は、光学 / 光電子工学の応用域

10

20

30

40

50

の照明部門に革命を起こした。たとえば、標準的な中空発光体に比較して極端に長い寿命、高い変調速度、高い効率及び機械的影響の受けにくさなどの性質は、一方では多くの波長の階調で利用し得るこれらの殆ど単色の冷光源の利点を補助する。

#### 【0003】

ディスプレイ及び広範囲の照明の部門において特に重要なこれらの従来のLEDの不利点は、半導体の無機質の性質である。広い面積を照明することができて、それぞれ広範囲の発光体を得るためには、無機材料は薄くて広い層で提供されなければならない、それは技術的プロセスの複雑さに起因する経済的問題を惹起する。

#### 【0004】

ここで、新世代のLED、有機発光ダイオード(OLED)の大きい利点が明らかになる。この場合、有機半導体(エミッタ層)が、通常酸化インジウムスズ(ITO)で作製された透明な導電性酸化層(アノード)上に、曲げやすい状態で且つ経済的にプリントされ、場合により酸素及び水に対する保護層で保護され、さらに導電性金属又は合金層(カソード)を備える。この層複合体アセンブリがOLEDを構築する。

#### 【0005】

そのために、透明な導電性酸化層(たとえばITO)、又は他の高導電性透明層(たとえばグラフェン)が、その熱弾性に関してITO工程の要求に適合しなければならない基板材料に最初に適用される。この基板は、エミッタ層で発生した放射光がこの層を通じて取り出されるので、さらに上層(superstrata)でもある。

#### 【0006】

したがって、通常、ガラスシートが基板として使用され、それはプラスチック層の機械的柔軟性をもたらさないが、それはよりよい化学的耐性を有し、且つ熱的要求をよりよく満足させて、その結果全体としてさらに安定でさらに耐久性の層複合体アセンブリを生ずる。

#### 【0007】

通常、OLEDにおいては、エミッタ層で発生した光の約20乃至25%だけが上層を通過して放出される。発生した光の大部分は、導かれた光学モードで有機層内又は基板中に留まる。光のこの損失の一部分は、空気/上層/アノード界面における全反射に帰せられる。

#### 【0008】

特に上層/アノード界面における全反射は、2種の材料の比屈折率の差に帰せられる。通常、屈折率が $n_d = 1.53$ のソーダ石灰ガラスが上層として使用されるが、しかしながらITO層は屈折率が $n_d = 2.1$ である。これらの前提条件下では全反射が大きい。したがって、屈折に関してアノード材料に好ましく適合するさらに高屈折率のガラスを上層材料として使用すると、その結果全反射の程度をかなり減少させ、したがって層複合体アセンブリから光をくっきりと取り出す効率をかなり増大させる。したがって、OLEDの効率は、絶対的光出力(明暗対比)及び可能な最終製品、たとえばOLEDディスプレイの熱負荷の低減の両方に関して、このようにして最適化されるであろう。

#### 【0009】

屈折率が $n_d = 1.5$ を超え $1.7$ までの範囲にあるガラスは周知である。工業用ガラスの分野において、これらは大量の酸化鉛を添加することにより達成されるが、しかしながら酸化鉛は環境に問題があり、また、経済的な大規模工程には不利である。光学的状態が高屈折率領域にある既知の古典的光学ガラスは、光及び像ガイドとして使用され、したがって、古典的応用分野(たとえば撮像、顕微鏡、医療技法、デジタル投影、フォトリソグラフィ、光通信工学、自動車部門における光学/照明)に役立ち、それらが次に製造される製品(レンズ、プリズム、繊維、その他)の形状が理由で通常バルク材料として作製される。連続的な棒の製造から得られる棒区分、繊維コアガラスロッド及び光学的ブロックは、光学ガラスの製造工程の標準的形態である。最小の幾何学的大きさの方向で $20\text{ mm}$ が、経済的及び実用的に妥当な最小の大きさと考えられ、通常その太さ(棒区分)又は直径(繊維コアガラスロッド)は、 $40\text{ mm}$ 以上の太さ、及び光学的ブロックはわず

10

20

30

40

50

か約150mm以上であることが望ましい。

【0010】

しかし、高屈折率基板ガラスの選択は、上で示した可能な最高の屈折率の利点にも拘わらず、さらなる光学的性質に関して制限されざるを得ない。

【0011】

もともと、屈折率の波長依存性は、(光学的)ガラスに本質的なものである。この性質は「分散」と呼ばれ、屈折率が1と異なる光学材料で作製された物体が非単色放射光で照射されたときに、放射光がそのスペクトル成分に分裂(分散)する原因になる(照明及びディスプレイ分野では、主として電磁波スペクトル; 250~850nmのUV-vis領域の光)。要するに、材料を通過するときに、波長の短い方の光線が波長の長い方の光線より大きく屈折する。このことは、ガラス又はプラスチックプリズムのプリズム効果のために又は水の虹効果のためにも周知である。以下の粗い相関が成り立つ: 材料の屈折率が大きいほど(たとえば、固定した波長/スペクトル線で $d = 587.6 \text{ nm}$ )、一般的にこの光線における分散も大きくなる。

10

【0012】

光学ガラスの分野において、屈折率は、 $n$ と記され、分散は  $\lambda$  と記される。観察されたスペクトル線は、波長情報又は定義されたコード記号の何れかにより示される( $n_x$ 及び $\lambda_x$ ;  $x$ : 観察波長)。これは、直線関係ではなくて、材料のクラス、ファミリー及びタイプ、部分分散 $P_x; y$ ( $x, y$ は、関連領域それぞれのカットオフ波長を表示する)の性質及び異常相対部分分散 $P_x; y$ によりさらに特徴づけられる関係に依存する。したがって、分散 $\lambda_x$ は、屈折率 $n_x$ によって明確に規定されることはないが、この関係は、この考察のために十分強力に示されて、部分分散及び異常相対部分分散を考慮する必要はない。

20

【0013】

ディスプレイ(遮光するマトリックス/マスクを通った光の伝播)及び照明域(限定された面積の均一な照明)(両方とも投影面積/観察者と光供給源との間に有意の作用距離を有する)にとって、光源近傍の光の分散は、規定された波長の光だけでなく、単一の照明素子(cell)から出た非単色光又は同じ基板/上層に密接に並んで配列された異なる色の照明素子から出た単色光が使用されると直ちに、点形光源として既に問題である。光の短波長成分は、長波長成分より強く屈折するので、光学像の距離で、それぞれその像の面において、異なるサイズの部分的色彩像が波長に依存して表示される。即ち、像が発光区域において光の斑点であっても又はディスプレイ区域において明確な形状であっても何れにしても、それは、その本来の構造において虹のような色が縁取る見え方を示す。ここで、適用障害(application-impairment)の程度は、知覚受容(sensory acceptance)に依存する。高品質の古典的光学系、たとえばカメラレンズ系又はプロジェクターにおいては、異なった光学ガラスの個々のレンズの多くの系統的組合せを含む高度に精巧な光学的設計が、いわゆる色補正のために使用される。本発明のもののような上層の場合、これは実施が不可能なので、上層材料における分散が大きすぎる場合には、起こる可能性がある色収差の補正を行うことができない。

30

【0014】

それに加えて、光供給源としてのOLEDの所望の平面の性質が効果を生ずる。異なって色づいた虚像の点光源の部分的像が、平面の中央部の面積で重なり合い、その結果、少なくともディスプレイ域では、見かけでは悪い色の印象はスペクトル成分の重なり合いから生じないとはいえ、像の鮮明さは失われる。そのうえ、端部では、上記の色縁取りが両方の適用域で生ずる。

40

【0015】

しかしながら、一般的な最適の分散限界を明言することはできず、それは、これらの区域で最大限許容される分散が、応用の観点から、系の設計及び意図する用途、即ち感覚的知覚と誤差の許容とに大きく依存するからである。それでも選択は、限定的に適当な値に従って行うことができる。

50

## 【0016】

このことから、高屈折光学的技法のハイブリッドガラスのための追加の選択基準が生ずる。それらは、可能な限り小さい分散を有しなければならない。この条件は可能な限り大きい屈折率という条件との技術的兼ね合いとなり、また、実用的  $k \cdot \sigma$  基準を表すので、高すぎない屈折率の追加条件が自動的に必須となる。

## 【0017】

光学ガラスにおける、それ故、やはり光技術ハイブリッドガラスにおける屈折率と分散の相互関係の不明確さ（上記を参照されたい）に基づき、以下の制限が生ずる。屈折率が  $n_d < 1.8$  のガラスでは、分散は当然十分低い（アッペ数  $\sigma_d$  が 23 乃至 70）（アッペ数は、分散が上がるにつれて小さくなり、分散と反比例で表される）。しかしながら、屈折率が  $n_d = 1.8$  のガラスは、アッペ数領域が  $\sigma_d < 15$  の分散を有し得る。ここで、分散がそれより小さいガラスにもどらなければならない。したがって、 $n_d > 2.0$  の屈折率領域は十分達成するが、同時に分散が  $\sigma_d < 15$  までである既知の光学ガラス系は、選択を禁止される。

10

## 【0018】

より新しい製造方法、たとえば最終形状寸法に近い精度の熱形成法（PHFG）によるより経済的なその場での成分製造も、製品厚さが通常 2～3 ミリメートルの板ガラス法と対照的に、少なくともパルクガラス法に含まれる。パルクの製造法に基づき、これらの材料は、特定の条件にかけられ、その中で最も有名なものは、ガラス作製用語で「ガラスの短さ（shortness）」と名付けられた、ガラスにおける温度粘度挙動の必要な調整である。これは、粘度の値が変化する温度により大きく変わることを意味する。このようにして、短い形態適合時間は、PHFG 並びに速やかな形態安定性、低融点及び急速冷却法で達成することができて、応力破断により生ずる欠陥製品又は不経済に長い工程時間（溶融及び冷却）の何れも恐れる必要がない。

20

## 【0019】

古典的光学ガラスは、厳密にはこれらの特性が工業的標準のガラスと異なり、その物理化学的性質プロファイルは、光学ガラスの製造単位と比較して相当大きい、工業的ガラス、即ち板ガラス、薄いガラス及びガラス管の製造単位の工業的枠組みで特別注文される。

## 【0020】

工業的ガラスは、通常「長い」粘度プロファイルを有する（温度が異なっても粘度がそれ程変わらないという意味）。この結果、それぞれ個々の工程の時間が長く並びに工程全体の温度が高くなるが、大きいプラントの場合にはそのことが収益性に著しく悪い影響を及ぼすことはない。また、流動条件及びプラントのサイズが原因でプラント中における材料の保持時間が大きく増大する。長いガラスは、これらのガラスを広い温度範囲で加工することができるので、連続的な大きいプラントで有利である。したがって、この工程では、ガラスが未だ熱い間にできる限り速く加工することを狙う必要がない。

30

## 【0021】

工業的な標準的フロートガラス法（たとえば、ドロ잉、オーバーフローフュージョン、ダウンドロー、又はローリング等）で古典的光学材料を製造しようとしていた場合、性質のプロファイルにおいて必要な変化は、光学ガラスのそれらの特別な性質を生ずる化学的な成分の変更又は減少を精密に目標としていた。たとえば、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  又は  $La_2O_3$  を減らすと、その結果、長く且つ結晶化しにくいガラスが生ずるが、屈折率及び分散の性質も著しく低下する。

40

## 【0022】

さらなる複雑化は、現在、経済的理由で好まれる板/薄ガラス方法、即ち、液体錫浴上でのフロート法は、古典的光学ガラスによっては満足されないある化学的要求を「フロート可能な」ガラスに課すことである。即ち、二次結晶化に関して負に作用する酸化亜鉛を例外として、酸化還元活性成分、即ち多価成分はガラス中に存在すべきでない。したがって、酸化還元平衡の多相偏移に厳密に基づいて効果的に作用する標準的な光学成分、たとえば鉛、リン、ビスマス、ニオブ、タングステンの酸化物並びに古典的多価清澄剤は禁止

50

される。要するに、これらの2つの古典的材料群、光学的及び工業的ガラスは、それらの加工性に関して異なり、相容れない。

【0023】

それ故、本発明の目的は、層複合体アセンブリ中で発生した放射光を、損失を最小にして取り出すことを可能にする透明層複合体アセンブリを提供することである。

【0024】

これは、本発明により、古典的材料群の両方のそれぞれの有利な性質を、光技術ハイブリッド材料の意識で組み合わせた新しいクラスの材料の創出により達成された。これらの光技術ハイブリッドガラスは、均質性、屈折率及び透過性の有利な光学的性質、並びに同時に板ガラス方法に適した熱形成性、即ち酸化還元安定性、結晶化安定性及び相対的長さ

10

を有する。板ガラス方法における焦点はまさにフロートガラス法にあるので、ここで、酸化還元安定性は突出した役割を果たす。

【0025】

この問題は請求項の主題の内容により解決される。

【0026】

本発明の目的は、特に、半導体層と、導電性透明酸化物層と、屈折率 $n_0$ が $> 1.6$ である光技術ハイブリッドガラスを含む基板層とを含む透明層複合体アセンブリにより達成される。

【0027】

好ましい態様において、層複合体アセンブリがOLEDに使用され、OLEDは層複合体アセンブリに加えて、カソード、好ましくはカソード層を含む。

20

【0028】

別の態様においては、本発明の層複合体アセンブリは、複数のソーラーモジュールで又は単一のソーラーモジュールとして使用することもできる。本発明に従って使用されるガラスの助けで、そのうえガラス基板を通る光の通過が妨げられないことにも依存して、複合体層アセンブリにおいてソーラーモジュールのために有利な性質が得られることは明らかである。その結果、複合体層アセンブリを使用して効率が改善されたソーラーモジュールを得ることができる。そのようなソーラーモジュールにおいては、複合体層アセンブリはカソードとも一緒に使用される。

【0029】

本発明の複合体層アセンブリを有するOLEDの好ましい態様は、以下の順で以下の構造を有する：

30

1. 基板層
2. 透明な導電性酸化物層 (= アノード)
3. PEDOT / PSSの任意選択の層
4. 任意選択のホール輸送層 (HTL、ホール輸送層)
5. 半導体層
6. 任意選択の電子輸送層 (ETL、電子輸送層)
7. 任意選択の保護層
8. カソード層

40

ここで、PEDOT / PSSは、ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) / ポリスチレンスルホネートを意味する。この層は、ホールの注入バリアを減少させ且つ酸化物層の構成要素が接合部へ拡散することを防止することに役立つ。任意選択の保護層は、好ましくは、フッ化リチウム、フッ化セシウム又は銀、並びにそれらの組合せを含む。

【0030】

光技術ハイブリッドガラスは、板ガラス方法により製造可能であることが好ましい。本発明の板ガラス方法は、板のアスペクト比(表面積に対する厚さ)内にあるガラスに対するアクセスを提供する工程と理解され、下でさらに説明する。これらの板は、最小厚さ0.5mm(最も薄いガラス)、標準的厚さ1乃至3mmを経て、最大厚さ8mmにより特徴づけられる。ここで、最大で幅10mであるが(たとえば窓ガラス)、通常は幅0.3

50

乃至3mのガラス薄板が、典型的には1日100トンを超えて処理能力で、連続工程管理で製造される。熱形成工程のタイプは、ローリング、ドロ잉及びフローティング、並びにダウンドロー及びオーバーフローフュージョンと関連工程の意図されるアスペクト比により変化する。このように、本発明によって、基板層の必要な厚さが得られる。屈折率 $>1.6$ の従来の光学ガラスでは、これらの板ガラスの加工処理は実施することができず、それは、それらが板ガラス方法における各条件で変化せずに耐えない成分を含有するからである。

#### 【0031】

層複合体アセンブリ中の基板層は、好ましくは層厚さが5mm未満である。より好ましくは、この層厚さは3mm未満、より好ましくは1mm未満である。基板層は厚すぎはならず、それは、そうでなければガラスの弾性があまりにも低くなるからである。そのうえ、透過率は層厚さが増大すると減少する。層複合体アセンブリ全体は弾性が低下するであろう。しかしながら、一方で層が薄すぎると加工処理が面倒になり、他方、層複合体アセンブリは、全体として損傷に対して抵抗性が低下する。それ故、基板層の層厚さは、好ましくは少なくとも0.1mm、より好ましくは少なくとも0.3mmである。

10

#### 【0032】

本発明によれば、特に有利な弾性を有する光技術ハイブリッドガラスを使用することが好ましい。それ故、光技術ハイブリッドガラスは、好ましくは、最大で $120 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 、さらに好ましくは最大で $105 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 、より好ましくは最大で $97 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ の弾性係数(E-モジュラス)を有する。

20

#### 【0033】

E-モジュラスがあまり高いガラスを使用すると、層複合体アセンブリの利点、特にOLEDとして又はその中で使用されたときの利点を十分に使い尽くすことができない。それにも拘わらず、基板層は、層複合体アセンブリに一定の構造上の完全性を与えるべきであり、その結果、E-モジュラスは、好ましくは $60 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上、より好ましくは $70 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上、及びより好ましくは $82 \times 10^3 \text{ N/mm}^2$ 以上の値である。

#### 【0034】

有利な弾性は、光技術ハイブリッドガラスの成分の適当な選択により達成される。特にガラス中における網目構造を形成するものは、弾性に関して最適化されるべきである。網目構造を形成するものは特に $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ である。

30

#### 【0035】

本発明の光技術ハイブリッドガラスは、好ましくは、 $\text{SiO}_2$ を、少なくとも0.5wt%、より好ましくは少なくとも3wt%、及び特に好ましくは少なくとも10wt%の量で含む。特定の態様においては、 $\text{SiO}_2$ がさらに少なくとも27.5wt%の量で含まれる。 $\text{SiO}_2$ はガラスの弾性を低下させるが、それは同時にそれらの化学的耐性を強化する。弾性に大きく影響しすぎないために、 $\text{SiO}_2$ の含有率は、好ましくは71wt%を超えるべきではない。より好ましくは、 $\text{SiO}_2$ の含有率は55wt%を超えるべきではなく、最も好ましくは45wt%を超えるべきではない。

#### 【0036】

$\text{B}_2\text{O}_3$ は、ガラスの弾性を低下させ、作業安全性の見地からも熔融中に高濃度にせず使用するべきである。それ故、光技術ハイブリッドガラス中における $\text{B}_2\text{O}_3$ の含有率は、50wt%を超えるべきではない。好ましいガラスは、さらに35wt%までの $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有するに留まる。特に好ましいガラスは、25wt%以下、より好ましくは15wt%以下、及び最も好ましくは10wt%以下の量で $\text{B}_2\text{O}_3$ を含有する。しかしながら、 $\text{B}_2\text{O}_3$ は、光技術ハイブリッドガラスの化学的耐性を改善するので、したがって、好ましいガラスは、少なくとも1wt%、より好ましくは少なくとも5wt%及び特に好ましくは少なくとも7wt%の $\text{B}_2\text{O}_3$ を含む。

40

#### 【0037】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は、光技術ハイブリッドガラスの弾性を非常に大きく低下させる。それ故、ガ

50

ラスは、好ましくはこの成分を含まない。しかしながら、ある態様において、ガラスの化学的耐性を増強するために、 $Al_2O_3$ が少なくとも1wt%の量で使用される。しかしながら、含有率は、好ましくは10wt%を超えるべきではなく、より好ましくは7wt%及び特に好ましくは5wt%を超えるべきではない。

【0038】

ガラスの弾性に特に有利に影響するために、光技術ハイブリッドガラスは、好ましくは、 $La_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$ 及びBaOの群から選択される少なくとも1種の構成要素を含む。これらの成分は、ガラスに対して硬化及び剛直化効果を有し、その結果、それらは弾性係数を増大させる。それ故、これらの成分は、本発明のガラス中に、好ましくは少なくとも7wt%、より好ましくは少なくとも15wt%、及びより好ましくは少なくとも25wt%の量で存在する。弾性をあまり大きく低下させないために、これらの成分の含有率は、好ましくは、65wt%を超えるべきではなく、より好ましくは55wt%、及び特に好ましくは45wt%を超えるべきではない。さらに、これらの成分は、それらがガラスの結晶化傾向を増大させるので、過剰に使用すべきでない。

10

【0039】

同じ理由で、好ましい態様において、BaOの含有率は本発明によるガラス中においては最大で15wt%に限定される。

【0040】

好ましい光技術ハイブリッドガラスは、 $K_2O$ を、少なくとも3.5wt%、特に好ましくは少なくとも5wt%の量で含有する。この成分の含有率は、好ましくは10wt%を超えるべきではない。

20

【0041】

光技術ハイブリッドガラスは、前記群からの1種以上を少なくとも15wt%、より好ましくは少なくとも30wt%、及び特に好ましくは45wt%の比率で含有する。特に好ましいガラスは、この群から代表的な少なくとも2種を含有する。ガラスが含有するこれらの成分は、しかしながら、好ましくは、65wt%以下、より好ましくは60wt%以下、及び特に好ましくは50wt%以下であるべきである。

【0042】

本発明によれば、さらに屈折率が $n_d = 1.7$ 及び好ましくは $n_d = 1.8$ の光技術ハイブリッドガラスを製造することができる。それにより、透明な酸化物層と基板層との屈折率の差がさらに減少する。基板の屈折率を増大させることにより、ガラスと周囲の空気との間の屈折率の差は、当然増大する。それにより生ずる不利は、任意選択の反射防止コーティングを適用することにより考慮に入れることができる。当業者は、一般的にそのような反射防止コーティングを承知している。透明な酸化物層の通常非常に高い屈折率を考慮して、光技術ハイブリッドガラスの屈折率の値は、好ましくは、 $n_d = 2.4$ 、より好ましくは $n_d = 2.2$ 及びより好ましくは $n_d = 2.11$ を超えるべきではない。

30

【0043】

上記の理由で、本発明により、好ましくは、高すぎる分散を示さない光技術ハイブリッドガラスが使用される。それ故、光技術ハイブリッドガラスのアッペ数は、好ましくは $d = 1.5$ 、より好ましくは $d = 1.8$ 、より好ましくは $d = 2.0$ 、より好ましくは $d = 2.4$ である。アッペ数 $d = 2.6$ の光技術ハイブリッドガラスも本発明により使用することができる。

40

【0044】

本発明の光技術ハイブリッドガラスは、異なったガラスのクラスに属していてもよい。好ましいガラスのクラスは、ホウ酸ランタン、ホウケイ酸アルカリ土類金属、ホウケイ酸ランタン、チタンシリケート及びアルカリ土類金属チタンシリケートである。この後で特に有利なガラスを説明する。

【0045】

本発明のガラスは、上記の理由で好ましくは鉛を含まない。好ましい態様は、ヒ素、及び特にアンチモンを含有しない。

50

## 【0046】

この説明の中で、光技術ハイブリッドガラスはある成分がない又はそれを含有しないという場合には、それは、この成分がガラス中で最大でも不純物として存在していてもよいという意味である。これは、それが有意の量で添加されていないことを意味する。有意でない量は、本発明によれば、100ppm未満、好ましくは50ppm未満及び最も好ましくは10ppm未満の量である。

## 【0047】

## ホウ酸ランタンガラス

好ましいホウ酸ランタンは、酸化ランタンを25乃至50wt%の量で含有する。酸化ランタンは、高屈折率ホウ酸ランタンマトリックスの一部である。ガラス中における存在比率があまりに小さいと、好ましい屈折率領域が得られないであろう。その含有率が高すぎると、ボレートマトリックス中におけるランタンの溶解性の欠如により、結晶化リスクが増大する。

10

## 【0048】

ランタンの溶媒として、酸化ホウ素が使用される。それは、好ましくは、7乃至41wt%の比率、より好ましくは10乃至38wt%の比率で使用される。好ましいガラス中の酸化ホウ素の量があまり少ないと、酸化ホウ素含有率がランタンの必要量を溶解するために十分でない。結晶化傾向がその結果である。しかしながら、過剰に多量の酸化ホウ素が使用されると、所望の高屈折率が得られない。それに加えて、高い酸化ホウ素比率は、ガラス中のイオン移動度を増大させ、それは再び結晶化傾向を増大させる。さらに、ガラス中における高い比率の酸化ホウ素は、製造中の耐火性材料のガラス中への進入を増加させる。これは、不均質、散乱、不均一な核及び再び結晶化をもたらす。

20

## 【0049】

好ましいホウ酸ランタンは、二酸化ケイ素を、0.5乃至11wt%、より好ましくは1乃至10wt%の量でさらに含む。この成分は、ガラスの化学的耐性を強化する。しかしながら、それが過剰な量で使用されると、それはマトリックスにおけるランタンの溶解性を低下させて、それが結晶化をもたらし得る。

## 【0050】

酸化アルミニウムも、ガラスの化学的耐性を強化する。それは、ホウ酸ランタン中で、本発明により、好ましくは5wt%までの量で使用される。しかしながら、この比率を超えると、ガラスの熔融温度は上昇し、それはエネルギー消費の増大及びプラントの寿命低下をもたらす。さらに、望ましくなく長いガラスが得られる。本発明の態様において、ホウ酸ランタンガラスは、それ故、酸化アルミニウムを含まない。

30

## 【0051】

マトリックス中におけるランタンの最適の屈折率及び最適の溶解性を得るためには、酸化ランタン及び酸化ホウ素の含有率が、酸化ランタン対酸化ホウ素の比が0.5乃至7の範囲に設定されるように選択される場合が有利である。0.7乃至5の範囲の比はさらに好ましい。これらの好ましい値を下回れば、屈折率が低すぎるガラスが得られる。この値を超えると、ガラスは結晶化する傾向がある。

## 【0052】

同様な考慮の結果、酸化物、二酸化ケイ素、酸化ホウ素及び酸化アルミニウムの合計に対する酸化ランタンの比を、0.5乃至3、好ましくは0.5乃至5が得られるように選択するに至った。

40

## 【0053】

本発明により使用することができるホウ酸ランタンは酸化リチウムを、0乃至2wt%、好ましくは0乃至1.5wt%の量で含有することが好ましい。この成分は、粘度の微調節に使用される。酸化ホウ素との組合せで、この成分は、生産設備を強く損傷して、濁り、不均一な核形成及びプラントの短寿命をもたらし得る。さらに、酸化リチウムは、増大したイオン移動度をもたらす、それは順送りで結晶化をもたらす。さらに、ガラスの化学的耐性が低下する。それ故、好ましい態様では酸化リチウムがない。

50

## 【0054】

本発明により使用されるホウ酸ランタンは、酸化カリウムを含んでいてもよい。酸化カリウムは、粘度の微調節に使用される。それは、好ましくは、ガラス中に0乃至2wt%、より好ましくは0乃至1.5wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラス中における大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。それ故、好ましい態様では、酸化カリウムがない。

## 【0055】

本発明により使用されるホウ酸ランタンは、酸化ナトリウムを含んでいてもよい。酸化ナトリウムは、粘度の微調節のために使用される。それは、ガラス中に好ましくは0乃至2wt%、より好ましくは0乃至1.5wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラス中における大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。それ故、好ましい態様では、酸化ナトリウムは含まれない。

10

## 【0056】

前の段落から、ホウ酸ランタンガラス中におけるアルカリ酸化物の含有率は、結晶化を制御するために低くしなければならないことが明らかである。この理由から、アルカリ金属酸化物の酸化リチウム、酸化ナトリウム及び酸化カリウムの比率は、好ましくは、合計で最大で4wt%、より好ましくは最大で2wt%、最も好ましくは最大で1wt%の含有率に制限される。さらに特定の態様では、アルカリ金属酸化物は含まれない。

## 【0057】

ホウ酸ランタンの態様においては、酸化マグネシウムが含まれる。好ましくは、その含有率は、5wt%まで、より好ましくは2wt%までである。酸化マグネシウムは、ガラスの粘度を調節するために使用される。あまりに多くの酸化マグネシウムが使用されると、これはガラスの結晶化傾向を増大させる。したがって、好ましい態様では、酸化マグネシウムは含まれない。

20

## 【0058】

ホウ酸ランタンは、酸化ストロンチウムを含んでいてもよい。その際、これは、ガラスの粘度を調節するために、5wt%までの量で使用され、好ましい態様においては最大で2wt%含有される。あまりに多くの酸化ストロンチウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。それ故、好ましい態様においては、酸化ストロンチウムは含まれない。

## 【0059】

ホウ酸ランタンは、粘度の温度依存性を調節するために酸化カルシウムも含有していてもよい。この目的のために、酸化カルシウムは、17wt%までの量で使用され、好ましい態様では10wt%まで含有される。多すぎる酸化カルシウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。

30

## 【0060】

ホウ酸ランタンは、酸化バリウムも含んでいてもよい。酸化バリウムは、ガラスの屈折率を増大させ、且つ粘度の温度依存性を調節するために使用される。この目的で、酸化バリウムは、0乃至7wt%、好ましくは0乃至5wt%の量で使用される。しかしながら、あまりに多くの酸化バリウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。

## 【0061】

ガラスの長さを最適に調節するために、上記のアルカリ土類金属酸化物の合計の比率は、好ましくは20wt%を超えるべきではなく、より好ましくは10wt%までである。好ましい態様において、ホウ酸ランタンガラスは、少なくとも2wt%、より好ましくは少なくとも4wt%のアルカリ土類金属酸化物を含有する。

40

## 【0062】

ホウ酸ランタンガラスの光学的状態を最適に調節するために、酸化チタン及び/又は酸化ジルコニウムを使用していてもよい。それによりそれらの含有率は、合計で18wt%までである。好ましい態様において、それらの含有率は約3乃至16wt%である。特に好ましいのは、5乃至15wt%の濃度である。各場合において、個々の成分の含有率は、好ましくは0乃至10wt%、より好ましくは0乃至9wt%である。これらの成分が

50

多すぎる量で使用されると、ガラスの結晶化傾向が増大する。

【0063】

本発明のガラスは、酸化イットリウムを、0乃至20wt%、好ましくは0乃至15、より好ましくは0乃至10、及び最も好ましくは0乃至5wt%の量で含んでもよい。同じことが、酸化イッテルビウム、酸化ガドリニウム及び酸化タンタルの成分にも適用される。酸化ニオブ成分は、0乃至20wt%、好ましくは0乃至15wt%、より好ましくは0乃至10wt%及びより好ましくは0乃至5wt%の量で存在していてもよい。この段落でリストに挙げた成分は、本発明により必要とされる高屈折率をもたらすために使用される。しかしながら、これらの成分が使用される量は限定されるべきであることを忘れてはならず、その理由は、そうでなければUV端が偏位するので透過率の低下が予想されることである。さらに、多すぎる量は、結晶成長をもたらす。したがって、好ましい態様では、酸化ニオブは全く含まれず、それは、これをフロート法で減少させることができるからである。論じた酸化物は、好ましくは、合計で0乃至36wt%、好ましくは0乃至20wt%、より好ましくは0乃至10wt%及び最も好ましくは0乃至5wt%の量で使用されることが見出された。これらの言及した成分は、非常に高価であり、この理由で量は限定されるべきであることも、考慮すべきである。

【0064】

本発明による特に好ましいホウ酸ランタンガラスは、以下の組成を有する(wt%)：

【表 A】

$\text{La}_2\text{O}_3$	25乃至50
$\text{B}_2\text{O}_3$	7乃至41
$\text{SiO}_2$	0.5乃至11
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0乃至5
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3$	0.5乃至7
$\text{La}_2\text{O}_3/(\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$	0.5乃至3
$\text{Li}_2\text{O}$	0乃至2
$\text{K}_2\text{O}$	0乃至2
$\text{Na}_2\text{O}$	0乃至2
$\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$	0乃至4
$\text{MgO}$	0乃至5
$\text{SrO}$	0乃至5
$\text{CaO}$	0乃至17
$\text{BaO}$	0乃至7
$\text{MgO}+\text{CaO}+\text{SrO}+\text{BaO}$	0乃至20
$\text{TiO}_2$	0乃至10
$\text{ZrO}_2$	0乃至10
$\text{TiO}_2 + \text{ZrO}_2$	0乃至18
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0乃至20
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	0乃至20
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0乃至20
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0乃至20
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0乃至20
$\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Ta}_2\text{O}_5+\text{Nb}_2\text{O}_5$	0乃至36

10

20

30

## 【0065】

さらに好ましい態様において、ホウ酸ランタンガラスは、以下の組成を有する（wt%）：

40

【表 B】

La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25乃至50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10乃至38
SiO <sub>2</sub>	1.0乃至10
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.7乃至5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /(SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.5乃至5
Li <sub>2</sub> O	0乃至1.5
K <sub>2</sub> O	0乃至1.5
Na <sub>2</sub> O	0乃至1.5
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0乃至2
MgO	0乃至2
SrO	0乃至2
CaO	0乃至10
BaO	0乃至5
MgO+CaO+SrO+BaO	0乃至10
TiO <sub>2</sub>	0乃至9
ZrO <sub>2</sub>	0乃至9
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	3乃至16
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至15
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至15
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至15
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0乃至15
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0乃至15
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0乃至20

10

20

30

40

50

## 【0066】

ホウケイ酸アルカリ土類金属ガラス

さらにホウケイ酸ガラスも、本発明に従って使用するのに適することが見出された。好ましい態様において、ハイブリッドガラスはホウケイ酸アルカリ土類金属ガラスである。

## 【0067】

ガラス形成体として、本発明者らは、とりわけ熔融温度も低下させる酸化ホウ素を使用した。それは、好ましくは、1乃至21wt%、より好ましくは3乃至20wt%の比率で使用され、特に好ましい態様において、それは5乃至15wt%の量で存在する。好ましいガラス中における酸化ホウ素の量が低すぎると、ガラスの粘度が高すぎる。しかしながら、過剰に大量の酸化ホウ素が使用されると、所望の高屈折率が得られない。それに加えて、イオン移動度がガラス中で酸化ホウ素の高い比率により増大し、それが順送りで結晶化傾向を増大させる。さらに、ガラス中における酸化ホウ素の比率が高いと、製造中にガラス中に進入する耐火性材料が増大する。この結果、不均質、散乱、不均一な核が生じ、また再び結晶化が生ずる。

## 【0068】

好ましいホウケイ酸アルカリ土類金属ガラスは、二酸化ケイ素を、ガラス形成体として、25乃至65wt%、より好ましくは30乃至60wt%、最も好ましくは35乃至55wt%の量でさらに含む。この成分は、ガラスの化学的耐性及び硬度を強化する。しかしながら、それが過剰な量で使用されると、高屈折率は到達されず、しかも高い熔融温度のために製造工程が複雑になる。

## 【0069】

酸化アルミニウムも、ガラスの化学的耐性を強化する。それは、本発明によるホウケイ酸アルカリ土類金属ガラス中に、好ましくは8wt%まで、より好ましくは6wt%までの量で含有される。しかしながら、この比率を超えると、その場合、ガラスの熔融温度が上昇し、その結果、エネルギー消費が増加し、プラントの寿命が低下する。さらに、このようにして、望ましくなく長いガラスが得られる。本発明の態様において、ホウケイ酸アルカリ土類金属ガラスは、それ故、酸化アルミニウムを含まない。

10

## 【0070】

二酸化ケイ素及び酸化ホウ素は、ガラスマトリックスを形成するために使用される。二酸化ケイ素及び酸化ホウ素の含有率が二酸化ケイ素と酸化ホウ素の合計が35乃至66wt%の範囲内であるように選択されると有利である。合計が40乃至64wt%の範囲内であることがさらに好ましい。これらの好ましい値を下回ると、屈折率が低すぎるガラスが得られる。そのうえ、そのようなガラスは、結晶化する傾向を有し、長いガラスの特性を有するであろう。同じ理由で、二酸化ケイ素、酸化ホウ素及び酸化アルミニウムの合計(=ガラス形成体の合計)は、41乃至68wt%、好ましくは48乃至65wt%の範囲内であるべきである。

20

## 【0071】

本発明により使用することができるホウケイ酸アルカリ土類金属は、酸化リチウムを、0乃至10wt%、好ましくは0乃至8wt%の量で含有することが好ましい。この成分は、粘度の微調節のために使用される。酸化ホウ素との組合せで、この成分は、生産設備を強く損傷し、濁り、不均一な核形成及びプラント寿命の低下をもたらす。さらに、酸化リチウムは、イオン移動度の増大をもたらす、それは再び結晶化をもたらす。それに加えて、ガラスの化学的耐性が低下する。

## 【0072】

本発明により使用されるホウケイ酸アルカリ土類金属は、酸化カリウムを含んでいてもよい。酸化カリウムは、粘度の微調節のために使用される。それは、ガラス中に好ましくは0乃至10wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラス中における大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。

30

## 【0073】

本発明により使用されるホウケイ酸アルカリ土類金属は、酸化ナトリウムを含んでいてもよい。酸化ナトリウムは粘度の微調節のために使用される。それは、好ましくはガラス中に0乃至10wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラスにおける大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。それ故、好ましい態様では酸化ナトリウムは含まれない。

40

## 【0074】

前の段落から、本発明によるホウケイ酸アルカリ土類金属ガラス中のアルカリ金属酸化物の含有率は、粘度の微調節をするために制限されなければならないことが明らかである。この理由で、アルカリ金属酸化物、酸化リチウム、酸化ナトリウム及び酸化カリウムの比率は、好ましくは最大で15wt%、より好ましくは最大で13wt%の含有率に限定される。好ましい態様において、ガラスはアルカリ金属酸化物を含まない。

## 【0075】

ホウケイ酸アルカリ土類金属の態様においては、酸化マグネシウムが含有される。好ましくは、その含有率は、5wt%まで、より好ましくは2wt%までである。酸化マグネシウムは、ガラスの粘度を調節するために使用される。あまりに多くの酸化マグネシウム

50

が使用されると、これはガラスの結晶化傾向を増大させる。それ故、好ましい態様では酸化マグネシウムは含まれない。

【0076】

ホウケイ酸アルカリ土類金属は、酸化ストロンチウムを含んでいてもよい。その際、これは10wt%までの量で存在し、好ましい態様では、ガラスの粘度を調節するために最大で9wt%含有される。多すぎる酸化ストロンチウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。

【0077】

ホウケイ酸アルカリ土類金属は、粘度の温度依存性を調節するために酸化カルシウムを含んでいてもよい。この目的で、酸化カルシウムは、10wt%まで、好ましい態様においては9wt%までの量で使用される。多すぎる酸化カルシウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。

10

【0078】

ホウケイ酸アルカリ土類金属は、酸化バリウムを含んでいてもよい。酸化バリウムは、ガラスの屈折率を増大させ、粘度の温度依存性を調節するために使用される。この目的で、酸化バリウムは、10乃至50wt%、好ましくは11乃至48wt%、より好ましくは15乃至45wt%の量で使用される。しかしながら、多すぎる酸化バリウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。使用が少なすぎると、生ずるガラスの屈折率が低すぎ、ガラスは長すぎる。

【0079】

ガラスの長さを最適に調節するために、上記のアルカリ土類金属酸化物の合計の比率は、好ましくは10乃至52wt%、より好ましくは13乃至52wt%、最も好ましくは15乃至45wt%である。

20

【0080】

好ましくは、アルカリ土類金属酸化物とガラス形成体の合計の比率は、総計で少なくとも75wt%、より好ましくは少なくとも78wt%である。他の態様において、比率は70~100wt%、より好ましくは73乃至100wt%である。それにより、本発明により使用するために適当なガラスマトリックスを提供することができることが明らかになった。

【0081】

ホウケイ酸アルカリ土類金属ガラスの光学的状態を調節するために、酸化チタン及び/又は酸化ジルコニウムを使用してもよい。その際、それらの含有率は、合計で12wt%までである。好ましい態様においてその含有率は10wt%まで、最も好ましくは8wt%までである。その際、酸化チタンの含有率は、好ましくは0乃至12wt%であり、酸化ジルコニウムの含有率は、好ましくは0乃至8wt%である。これらの成分は多すぎる量で使用されると、ガラスの結晶化傾向は増大する。

30

【0082】

本発明によるガラスは、酸化イットリウムを、0乃至5wt%の量で含有していてもよい。同じことが、酸化イッテルビウム、酸化ガドリニウム、酸化ニオブ、酸化ランタン及び酸化タンタルの成分にも適用される。この段落で挙げた成分は、本発明により必要とされる高屈折率を与えるために使用される。しかしながら、これらの成分が使用される量は限定されなければならないことが考慮されなければならない、それは、そうしなければUV端の偏位による透過率の低下が予想されるからである。さらに、多すぎる量は結晶成長をもたらす。ここで、好ましい態様は、酸化ニオブを全く含まず、それは、このことをフロート法で減少させることができるからである。論じた酸化物は、ホウケイ酸アルカリ土類金属ガラス中で好ましくは、0乃至8wt%、好ましくは0乃至3wt%の量で使用されることが明らかになった。これらの言及した成分は非常に高価であり、この理由でも量は制限されるべきであるということも考慮されるべきである。

40

【0083】

特に好ましいホウケイ酸アルカリ土類金属ガラスは、以下の組成を有する(wt%)：

50

【表 C】

SiO <sub>2</sub>	25 乃至 65
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 乃至 21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 8
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35 乃至 66
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	48 乃至 68
Li <sub>2</sub> O	0 乃至 10
K <sub>2</sub> O	0 乃至 10
Na <sub>2</sub> O	0 乃至 10
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0 乃至 15
MgO	0 乃至 5
CaO	0 乃至 10
SrO	0 乃至 10
BaO	10 乃至 50
MgO+CaO+SrO+BaO	10 乃至 52
MgO+CaO+SrO+BaO+SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	70 乃至 100
TiO <sub>2</sub>	0 乃至 12
ZrO <sub>2</sub>	0 乃至 8
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0 乃至 12
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 5
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 5
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 乃至 5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 乃至 5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 乃至 8

10

20

30

## 【 0 0 8 4 】

さらに好ましい態様において、ホウケイ酸アルカリ土類金属ガラスは、以下の組成を有する ( w t % ) :

40

【表 D】

SiO <sub>2</sub>	30乃至60
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3乃至20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至6
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40乃至64
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41乃至65
Li <sub>2</sub> O	0乃至8
K <sub>2</sub> O	0乃至10
Na <sub>2</sub> O	0乃至10
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0乃至13
MgO	0乃至2
CaO	0乃至9
SrO	0乃至9
BaO	11乃至48
MgO+CaO+SrO+BaO	13乃至52
GF + MO	73乃至100
TiO <sub>2</sub>	0乃至12
ZrO <sub>2</sub>	0乃至8
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0乃至12
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至5
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至5
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0乃至5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0乃至5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0乃至3

10

20

30

40

50

## 【0085】

ホウケイ酸ランタンガラス

他の態様において、ハイブリッドガラスは、ホウケイ酸ランタンガラスである。

## 【0086】

やはり熔融温度を低下させる酸化ホウ素は、ガラス形成体として及びランタンのための溶媒として使用される。それは、好ましくは2乃至52wt%、より好ましくは2乃至50wt%の比率で使用され、特に好ましい態様において、それは、5乃至45wt%の量で使用されるであろう。好ましいガラス中における酸化ホウ素の比率が低すぎると、ガラスの粘度が高すぎる。しかしながら、過剰に大量の酸化ホウ素が使用されると、所望の高屈折率が得られない。それに加えて、酸化ホウ素の高い比率により、ガラス中におけるイオン移動度が増大し、それにより結晶化傾向が再び増大する。さらに、ガラス中における酸化ホウ素の比率が高いと、製造中にガラス中に進入する耐火性材料が増大する。この結

果、不均質、散乱、不均一な核が生じ、また再び結晶化が生ずる。

【0087】

好ましいホウケイ酸ランタンガラスは、二酸化ケイ素をガラス形成体として、6乃至35wt%、より好ましくは9乃至33wt%、最も好ましくは12乃至30wt%の量でさらに含む。この成分は、ガラスの化学的耐性及び硬度を強化する。しかしながら、それが過剰な量で使用されると、高屈折率値が得られず、高い溶融温度により製造工程が複雑になる。

【0088】

酸化アルミニウムもガラスの化学的耐性を強化する。それは、本発明により使用されるホウケイ酸ランタンガラス中に、好ましくは6wt%まで、より好ましくは4wt%まで、最も好ましくは2wt%の量で含有される。しかしながら、この比率を超えると、ガラスの溶融温度が上昇し、それがエネルギー消費の増大及びプラントの寿命の低下をもたらす。さらに、それにより望ましくなく長いガラスが得られる。本発明の態様において、ホウケイ酸ランタンガラスは、それ故、酸化アルミニウムを含まない。

10

【0089】

ガラスマトリックスを形成するために、酸化ランタンに加えて二酸化ケイ素及び酸化ホウ素が使用される。ケイ素酸化物及び酸化ホウ素の含有率が、二酸化ケイ素と酸化ホウ素の合計が20乃至60wt%の範囲内にあるように選択されると有利である。22乃至60wt%の範囲内の量がさらに好ましい。これらの好ましい値を下回ると、屈折率が低すぎるガラスが得られる。そのうえ、そのようなガラスは結晶化する傾向があり、長いガラスの特性を有する。同じ理由で、二酸化ケイ素、酸化ホウ素及び酸化アルミニウムの合計(=ガラス形成体の合計)は、20乃至60wt%、好ましくは22乃至60wt%の範囲内であるべきである。

20

【0090】

好ましいホウケイ酸ランタンは、酸化ランタンを、3乃至25wt%、より好ましくは5乃至25wt%、及び最も好ましくは8乃至20wt%の量で含有する。酸化ランタンは、高屈折率ホウケイ酸ランタンマトリックスの一部である。それがガラス中にあまりに小さい比率で存在すると、好ましい屈折率の値は得られないであろう。その含有率が高すぎると、結晶化のリスクは、ホウ酸塩マトリックス中におけるランタンの溶解性の不足のために増大する。

30

【0091】

本発明により使用することができるホウケイ酸ランタンは、酸化リチウムを0乃至2重量%の量で含有することが好ましい。この成分は、粘度の微調節のために使用される。酸化ホウ素との組合せで、この成分は、生産設備を強く損傷し、濁り、不均一な核形成及びプラント寿命の低下をもたらす。さらに、酸化リチウムは、イオン移動度の増大をもたらす。それは再び結晶化をもたらす。それに加えて、ガラスの化学的耐性も低下する。それ故、好ましい態様では、酸化リチウムは含まれない。

【0092】

本発明により使用されるホウケイ酸ランタンは、酸化カリウムを含んでいてもよい。酸化カリウムは、粘度の微調節のために使用される。それは、ガラス中に、好ましくは0乃至2wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラス中の大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。それ故、好ましいホウケイ酸ランタンガラスは、酸化カリウムを含まない。

40

【0093】

本発明により使用されるホウケイ酸ランタンは、酸化ナトリウムを含んでいてもよい。酸化ナトリウムは、粘度の微調節のために使用される。それは、ガラス中に、好ましくは0乃至2wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラス中の大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。それ故、好ましい態様においては、酸化ナトリウムは含まれない。

【0094】

50

前段落から、本発明によるホウケイ酸ランタンガラス中におけるアルカリ金属酸化物の含有率は、粘度を微調節するために、限定されるべきであることは明らかである。この理由で、アルカリ金属酸化物、酸化リチウム、酸化ナトリウム及び酸化カリウムの比率は、好ましくは、最大で4 wt %、より好ましくは2 wt %の量に限定される。好ましい態様においては、アルカリ金属酸化物は含まれない。

【0095】

ホウケイ酸ランタンの態様は、酸化マグネシウムを含有する。好ましくは、その含有率は5 wt %まで、より好ましくは3 wt %までである。酸化マグネシウムは、ガラスの粘度を調節するために使用される。多すぎる酸化マグネシウムが使用されると、これは、ガラスの結晶化傾向を増大させる。それ故、好ましい態様においては、酸化マグネシウムは

10

【0096】

ホウケイ酸ランタンは、酸化ストロンチウムを含んでいてもよい。そのとき、これは、ガラスの粘度を調節するために、10 wt %までの量で使用される。多すぎる酸化ストロンチウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。

【0097】

ホウケイ酸ランタンは、粘度の温度依存性を調節するために、酸化カルシウムを含有していてもよい。この目的で、酸化カルシウムは、35 wt %までの量で使用される。多すぎる酸化カルシウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。

【0098】

ホウケイ酸ランタンは、酸化バリウムも含有していてもよい。酸化バリウムは、ガラスの屈折率を増大させ、また粘度の温度依存性を調節するために使用される。この目的で、酸化バリウムは、0.5乃至50 wt %、好ましくは2乃至50 wt %、より好ましくは5乃至45 wt %の量で使用される。しかしながら、多すぎる酸化バリウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。使用量が少なすぎると、生ずるガラスの屈折率が低すぎ、ガラスは長すぎる。

20

【0099】

ガラスの長さを最適に調節するために、上記のアルカリ土類金属酸化物の合計の比率は、好ましくは24乃至50 wt %であるべきであり、より好ましくは28乃至45 wt %である。

30

【0100】

アルカリ土類金属酸化物とガラス形成体を一緒にした合計の比率は、好ましくは40乃至97 wt %、より好ましくは44乃至97 wt %である。アルカリ土類金属酸化物、ガラス形成体及び酸化ランタンを一緒にした合計は、65乃至100 wt %の範囲内、より好ましくは68乃至100 wt %の範囲内にあることがさらに好ましい。それにより、本発明により使用するための適当なガラスマトリックスを提供することができることが明らかになった。

【0101】

ホウケイ酸ランタンガラスの光学的状態を調節するために、酸化チタン及び/又は酸化ジルコニウムを使用してもよい。その際、それらの含有率は、合計で18 wt %までである。好ましい態様において、それらの含有率は、15 wt %まで、最も好ましくは10 wt %までである。その際、酸化チタンの含有率は、好ましくは0乃至12 wt %、より好ましくは0乃至10 wt %である。酸化ジルコニウムの含有率は、好ましくは0乃至8 wt %、より好ましくは0乃至6 wt %である。これらの成分が多すぎる量で使用されると、ガラスの結晶化傾向が増大する。

40

【0102】

本発明によるガラスは、酸化イットリウムを0乃至5 wt %、好ましくは0乃至3 wt %の量で含んでいてもよい。同じことが、酸化イッテルビウム、酸化ガドリニウム及び酸化タンタルの成分に適用される。この段落で言及した成分は、本発明による必要とされる高屈折率を調整するために使用される。しかしながら、これらの成分が使用される量は限

50

定されなければならないことが考慮されなければならない、それは、そうしなければUV端の偏位のために透過率の低下が予想されるからである。さらに、多すぎる量は、結晶成長をもたらす。本発明によれば、ホウケイ酸ランタンガラスは、酸化ニオブを、0乃至8wt%、好ましくは5wt%までの量で含有していてもよい。その際、好ましい態様は、酸化ニオブを全く含まず、それは、このことは、フロート法で減少させることができるからである。本明細書において論じた酸化物は、ホウケイ酸ランタンガラス中で、一緒にして0乃至15wt%、好ましくは0乃至8wt%の量で使用するのが最良であることが明らかになった。これらの言及した成分は非常に高価であり、この理由で量は限定されるべきであることも考慮すべきである。

【0103】

本発明の特に好ましいホウケイ酸ランタンガラスは、以下の組成を有する(wt%)：

【表 E】

SiO <sub>2</sub>	6乃至35
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2乃至52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至6
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20乃至60
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20乃至60
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3乃至25
Li <sub>2</sub> O	0乃至2
K <sub>2</sub> O	0乃至2
Na <sub>2</sub> O	0乃至2
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0乃至4
MgO	0乃至5
CaO	0乃至35
SrO	0乃至10
BaO	0.5乃至50
MgO+CaO+SrO+BaO	24乃至50
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO+CaO+SrO+BaO	40乃至97
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO+CaO+SrO+BaO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65乃至100
TiO <sub>2</sub>	0乃至12
ZrO <sub>2</sub>	0乃至8
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	0乃至18
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至5
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至5
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0乃至5
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0乃至5
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0乃至8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0乃至15

10

20

30

40

## 【0104】

さらに好ましい態様において、ホウケイ酸ランタンガラスは、以下の組成を有する（wt %）：

【表 F】

SiO <sub>2</sub>	9 乃至 33
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 乃至 50
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 4
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22 乃至 60
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22 乃至 60
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3 乃至 25
Li <sub>2</sub> O	0 乃至 2
K <sub>2</sub> O	0 乃至 2
Na <sub>2</sub> O	0 乃至 2
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	0 乃至 2
MgO	0 乃至 3
CaO	0 乃至 35
SrO	0 乃至 10
BaO	0,5 乃至 50
MgO+CaO+SrO+BaO	24 乃至 50
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO+CaO+SrO+BaO	44 乃至 97
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO+CaO+SrO+BaO+La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	68 乃至 100
TiO <sub>2</sub>	0 乃至 10
ZrO <sub>2</sub>	0 乃至 6
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 3
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 3
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 3
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 乃至 3
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 乃至 8
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 乃至 8

10

20

30

40

50

## 【0105】

チタンシリケートガラス

本発明による他の態様において、光技術ハイブリッドガラスは、シリケートガラス、特にチタンシリケートガラスである。

## 【0106】

チタンシリケートガラスにおいては、二酸化ケイ素が、主要なガラス形成体として、50 乃至 75 wt %、より好ましくは 50 乃至 70 wt %、最も好ましくは 55 乃至 65 wt % の含有率で使用される。この成分は、ガラスの化学的耐性及び硬度を強化する。しかしながら、それが多すぎる量で使用されると、高屈折率値が得られず、且つ高い熔融温度により製造工程が複雑になる。

## 【0107】

他のガラス形成体として、やはり熔融温度を低下させる酸化ホウ素が使用される。それ

は、好ましくは0乃至10wt%の比率、より好ましくは0乃至8wt%の比率で使用され、特に好ましい態様においては、7wt%までの量で使用される。好ましいガラス中の酸化ホウ素の量が低すぎると、ガラスの粘度が高すぎる。しかしながら、過剰に大量の酸化ホウ素が使用されると、所望の高屈折率が得られない。それに加えて、酸化ホウ素の比率が高いと、ガラス中のイオン移動度が増大し、それが再び結晶化傾向を増大させる。さらに、ガラス中の酸化ホウ素の比率が高いと、製造中における耐火性材料のガラス中への進入が増大する。この結果、不均質、散乱、不均一な核が生じ、また再び結晶化が生ずる。

#### 【0108】

酸化アルミニウムも、ガラスの化学的耐性及び摩耗耐性を強化する。それは、本発明によるチタンシリケートガラス中に、好ましくは10wt%まで、より好ましくは9wt%まで、及び最も好ましくは7wt%までの量で含有される。しかしながら、この比率を超えると、ガラスの溶融温度が高くなり、それがエネルギー消費の増大及びプラントの寿命の低下をもたらす。さらに、それにより望ましくなく長いガラスが得られる。

10

#### 【0109】

ガラスマトリックスを形成するために、二酸化ケイ素の他に酸化アルミニウム及び酸化ホウ素が使用される。酸化アルミニウム及び酸化ホウ素の含有率は、酸化アルミニウム及び酸化ホウ素の合計が0乃至15wt%の範囲内にあるように選択されると、それが有利である。合計が0乃至12wt%の範囲内であることがより好ましく、0乃至10wt%が特に好ましい。これらの値を超えると、ガラスの結晶化安定性に悪影響がある。しかしながら、十分な安定性を確保するために、二酸化ケイ素、酸化ホウ素及び酸化アルミニウムの合計(=ガラス形成体の合計)は、50乃至75wt%の範囲内、好ましくは52乃至73wt%の範囲内、最も好ましくは55乃至70wt%の範囲内にあるべきである。ガラス形成体の合計に対する二酸化ケイ素の比率は0.8乃至1であるべきである。

20

#### 【0110】

二酸化チタンは、屈折率及び分散を増大させるために、ガラス中で使用される。その含有率は、5乃至25wt%、好ましくは7乃至23wt%、及び最も好ましくは9乃至20wt%であるべきである。光学的状態を調節するために、酸化ジルコニウムが0乃至5、好ましくは0乃至3wt%の量でさらに使用される。これらの値を下回ると、所望の光学的状態を得ることができない。しかしながら、これらの値を超えると、ガラスの結晶化傾向が増大する。これらの2成分の合計は、5乃至25wt%、好ましくは7乃至22wt%、及び最も好ましくは10乃至20wt%であるべきである。理想的には、酸化チタン、酸化ジルコニウム及びガラス形成体を一緒にした合計は、70乃至85wt%、より好ましくは73乃至83wt%、及び最も好ましくは少なくとも75wt%であるべきである。

30

#### 【0111】

本発明により使用することができるチタンシリケートは、酸化リチウムを、0乃至5wt%、好ましくは0乃至3wt%の量で含有することが好ましい。この成分は、粘度の微調節のために使用される。酸化ホウ素との組合せで、この成分は、生産設備を強く損傷し、濁り、不均一な核形成及びプラント寿命の低下をもたらす。さらに、酸化リチウムは、イオン移動度の増大をもたらす、それが再び結晶化をもたらす。それに加えて、ガラスの化学的耐性が低下する。それ故、好ましい態様では、酸化リチウムは含まれない。

40

#### 【0112】

本発明により使用されるチタンシリケートは、酸化カリウムを含んでいてもよい。酸化カリウムは、粘度の温度変化依存性を調節するために使用される。それは、ガラス中に、好ましくは0乃至25wt%、より好ましくは3乃至23wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラス中における大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。少なすぎる量が選択されると、ガラスの粘度が高すぎる。

#### 【0113】

50

本発明により使用されるチタンシリケートは、酸化ナトリウムを含んでいてもよい。酸化ナトリウムは、温度粘度プロファイルを調節するために使用される。それは、ガラス中に、好ましくは0乃至15wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラス中における大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。好ましい態様では酸化リチウムは含まれない。

## 【0114】

前段落から、本発明によるチタンシリケートガラス中のアルカリ金属酸化物の含有率は、粘度及び粘度の温度依存性を調節するために限定されなければならないことが明らかである。この理由で、アルカリ金属酸化物、酸化リチウム、酸化ナトリウム及び酸化カリウムの比率は、好ましくは15乃至25wt%、より好ましくは17乃至25wt%及び最も好ましくは18乃至22のレベルに限定される。好ましい態様においてこのガラスは、酸化カリウムを例外として、アルカリ金属酸化物を含有しない。

10

## 【0115】

ガラスの長さを最適に調節するために、アルカリ土類金属酸化物、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ストロンチウム及び酸化バリウムの合計の比率は、好ましくは0乃至5wt%、より好ましくは0乃至3wt%であるべきであり、最も好ましくは、ガラスにアルカリ土類金属酸化物は含まれない。

## 【0116】

特に好ましいチタンシリケートガラスは、以下の組成を有する(wt%)。

## 【表G】

20

SiO <sub>2</sub>	50 乃至 75
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 10
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 15
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50 乃至 75
SiO <sub>2</sub> / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.8 乃至 1
TiO <sub>2</sub>	5 乃至 25
ZrO <sub>2</sub>	0 乃至 5
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	5 乃至 25
GF + TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	70 乃至 85
Li <sub>2</sub> O	0 乃至 5
Na <sub>2</sub> O	0 乃至 15
K <sub>2</sub> O	0 乃至 25
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	15 乃至 25
MgO+CaO+SrO+BaO	0 乃至 5

30

40

## 【0117】

さらに好ましい態様において、チタンシリケートガラスは、以下の組成を有する(wt%)：

【表 H】

SiO <sub>2</sub>	50 乃至 70
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 9
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 15
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	52 乃至 73
SiO <sub>2</sub> / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.8 乃至 1
TiO <sub>2</sub>	7 乃至 22
ZrO <sub>2</sub>	0 乃至 3
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	7 乃至 22
GF + TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	73 乃至 83
Li <sub>2</sub> O	0 乃至 3
Na <sub>2</sub> O	0 乃至 15
K <sub>2</sub> O	3 乃至 23
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	17 乃至 25
MgO+CaO+SrO+BaO	0 乃至 3

10

20

## 【0118】

アルカリ土類金属チタンシリケートガラス

他の好ましい態様において、本発明により使用されるガラスは、アルカリ土類金属チタンシリケートガラスのタイプのシリケートガラスである。

## 【0119】

アルカリ土類金属チタンシリケートガラスにおいては、二酸化ケイ素が、主要なガラス形成体として、20乃至50wt%、より好ましくは25乃至50wt%、最も好ましくは47wt%までの含有率で使用される。この成分は、ガラスの化学的耐性及び硬度を強化する。しかしながら、それが過剰な量で使用されると、高屈折率が得られず、且つ高い溶融温度のために製造工程が複雑になる。

30

## 【0120】

他のガラス形成体として、やはり溶融温度を低下させる酸化ホウ素が使用される。それは、好ましくは0乃至10wt%の比率、より好ましくは0乃至8wt%の比率で使用され、特に好ましい態様においては、7wt%までの量で使用される。好ましいガラス中の酸化ホウ素の量が低すぎると、ガラスの粘度が高すぎる。しかしながら、過剰に大量の酸化ホウ素が使用されると、所望の高屈折率が得られない。それに加えて、ガラス中におけるイオン移動度は、酸化ホウ素の比率が高いと増大し、それは再び結晶化傾向を増大させる。さらに、ガラス中の酸化ホウ素の比率が高いと、製造中に耐火性材料のガラス中への進入が増大する。これは、不均質、散乱、不均一な核及び再び結晶化をもたらす。

40

## 【0121】

酸化アルミニウムもガラスの化学的耐性を強化する。本発明によるアルカリ土類金属チタンシリケートガラス中に、それは、好ましくは5wt%まで、より好ましくは3wt%までの量で含有される。しかしながら、この比率を超えると、ガラスの溶融温度は上昇し、それは、エネルギー消費の増大及びプラントの寿命の低下をもたらす。さらに、それにより、望ましくなく長いガラスが得られる。それ故、本発明の態様においては、アルカリ

50

土類金属チタンシリケートガラスは酸化アルミニウムを含まない。

【0122】

ガラスマトリックスを形成するために、とりわけ酸化アルミニウム及び酸化ホウ素が使用される。これらの成分の含有率が、酸化アルミニウムと酸化ホウ素の合計が0乃至10wt%の範囲内にあるように選択されると、それが有利である。合計は0乃至8wt%の範囲内がより好ましく、最も好ましいのは7wt%までである。この含有率があまりに大きく選択されると、ガラスは結晶化しやすい。

【0123】

二酸化ケイ素、酸化ホウ素及び酸化アルミニウムの合計 (= ガラス形成体の合計) は、20乃至55wt%、好ましくは25乃至55wt%、最も好ましくは30wt%までの範囲内であるべきである。二酸化ケイ素のガラス形成体の合計に対する比は、0.8乃至1であるべきである。それにより、必要な耐性を有するガラスが得られる。

10

【0124】

本発明により使用することができるアルカリ土類金属チタンシリケートは、酸化リチウムを、0乃至5wt%、好ましくは0乃至2wt%の量で含有することが好ましい。この成分は、粘度の微調節のために使用される。酸化ホウ素との組合せで、それは、生産設備を強く損傷し、濁り、不均一な核形成及びプラント寿命の低下をもたらし得る。さらに、酸化リチウムは、イオン移動度の増大をもたらし、それは順送りで結晶化をもたらし得る。それに加えて、ガラスの化学的耐性が低下する。それ故、好ましい態様では、酸化リチウムは含まれない。

20

【0125】

本発明により使用されるアルカリ土類金属チタンシリケートは、酸化カリウムを含有していてもよい。酸化カリウムは、粘度の微調節のために使用される。それは、ガラス中に好ましくは0乃至10wt%、より好ましくは0.5乃至8wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラス中における大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。

【0126】

本発明により使用されるアルカリ土類金属チタンシリケートは、酸化ナトリウムを含んでいてもよい。酸化ナトリウムは、粘度の微調節のために使用される。それは、好ましくはガラス中に0乃至15wt%、より好ましくは3乃至13wt%の量で含有される。酸化リチウムと同様に、ガラス中における大きすぎる比率は、イオン移動度の増大及び化学的耐性の低下をもたらす。それ故、好ましい態様においては、酸化ナトリウムは含まれない。

30

【0127】

前段落から、アルカリ土類金属チタンシリケートガラス中におけるアルカリ金属酸化物の含有率が、粘度を微調節するために限定されなければならないことは明らかである。この理由で、アルカリ金属酸化物、酸化リチウム、酸化ナトリウム及び酸化カリウムの比率は、好ましくは8乃至25wt%、より好ましくは10乃至22wt%の含有率に限定される。好ましい態様においてそれらの含有率は、少なくとも13wt%である。好ましくは、このガラスは、酸化カリウム以外にアルカリ金属酸化物を含有しない。

40

【0128】

アルカリ土類金属チタンシリケートの態様においては、酸化マグネシウムが含有される。好ましくは、その含有率は、5wt%まで、より好ましくは3wt%までである。酸化マグネシウムは、ガラスの粘度を調節するために使用される。多すぎる酸化マグネシウムが使用されると、これは、ガラスの結晶化傾向を増大させる。それ故、好ましい態様においては、酸化マグネシウムは含まれない。

【0129】

アルカリ土類金属チタンシリケートは、酸化ストロンチウムを含んでいてもよい。そのとき、これは5wt%までの量で使用され、好ましい態様は、ガラスの粘度を調節するために最大で3wt%を含有する。多すぎる酸化ストロンチウムが使用されると、短すぎる

50

ガラスが得られる。

【0130】

アルカリ土類金属チタンシリケートは、粘度の温度依存性を調節するために、酸化カルシウムを含有していてもよい。この目的で酸化カルシウムは、5 wt %までの量で使用される。好ましい態様においては、3 wt %まで含有される。多すぎる酸化カルシウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。

【0131】

アルカリ土類金属チタンシリケートは、酸化バリウムを含んでいてもよい。酸化バリウムは、ガラスの屈折率を増大させ、及び粘度の温度依存性を調節するために使用される。この目的で、酸化バリウムは、4乃至20 wt %、好ましくは4乃至18 wt %の量で使用される。しかしながら、多すぎる酸化バリウムが使用されると、短すぎるガラスが得られる。使用が少なすぎると、生ずるガラスの屈折率が低すぎ、ガラスが長すぎる。

10

【0132】

ガラスの長さを最適に調節するために、上記のアルカリ土類金属酸化物の合計の比率は、好ましくは4乃至25 wt %の値を有すべきである。

【0133】

アルカリ土類金属チタンシリケートガラスの光学的状態を調節するために、酸化チタン及び酸化ジルコニウムが使用される。その際、それらの含有率は、合計で15乃至35 wt %である。好ましい態様において、それらの含有率は18乃至32 wt %である。その際、酸化チタンの含有率は、好ましくは12乃至35 wt %、より好ましくは15乃至30 wt %であり、酸化ジルコニウムの含有率は、好ましくは0乃至8 wt %、より好ましくは0乃至5 wt %である。これらの成分が多すぎる量で使用されると、ガラスの結晶化傾向が増大する。これを防止するために、二酸化チタン、酸化ジルコニウム及びガラス形成体の比率の合計は、50乃至80 wt %、好ましくは52乃至77 wt %の値を有すべきである。

20

【0134】

好ましくは、酸化チタン、酸化ジルコニウム、アルカリ土類金属酸化物及びガラス形成体を一緒にした合計の比率は、65乃至92 wt %、より好ましくは65乃至88 wt %である。他の態様において、この比率は、少なくとも68 wt %、より好ましくは少なくとも70 wt %、及び最も好ましくは少なくとも85重量%である。それにより、適当なガラスマトリックスを、本発明により使用するため提供することができることが明らかになった。

30

【0135】

本発明によるガラスは、酸化イットリウム、酸化イッテルビウム、酸化ガドリニウム、酸化ニオブ及び酸化タンタルを一緒にして、0乃至20 wt %、好ましくは0乃至15 wt %、より好ましくは0乃至12 wt %、及び最も好ましくは0乃至10 wt %の比率で含有していてもよい。この段落で挙げた成分は、本発明により必要とされる光学的状態を調整するために使用される。しかしながら、これらの成分が使用される量は限定されなければならないことを考慮しなければならない、何故なら、そうしなければUV端の偏位のために透過率の低下が予想されるからである。さらに、多すぎる量は結晶成長をもたらす。その際、これはフロート法で減少させることができるので、好ましい態様では酸化ニオブは全く含まれない。

40

【0136】

特に好ましいアルカリ土類金属チタンシリケートガラスは、以下の組成を有する (wt %):

【表 I】

SiO <sub>2</sub>	20 乃至 50	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 10	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 5	
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 10	
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20 乃至 55	
SiO <sub>2</sub> / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.8 乃至 1	10
TiO <sub>2</sub>	12 乃至 35	
ZrO <sub>2</sub>	0 乃至 8	
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	15 乃至 35	
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	50 乃至 80	
Li <sub>2</sub> O	0 乃至 5	
Na <sub>2</sub> O	0 乃至 15	
K <sub>2</sub> O	0 乃至 10	20
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	8 乃至 25	
MgO	0 乃至 5	
CaO	0 乃至 5	
SrO	0 乃至 5	
BaO	4 乃至 20	
MgO+CaO+SrO+BaO	4 乃至 25	
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO+CaO+SrO+BaO+TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	65 乃至 92	30
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 乃至 20	

## 【 0 1 3 7 】

さらに好ましい態様において、アルカリ土類金属チタンシリケートガラスは、以下の組成を有する (w t %) :

【表 J】

SiO <sub>2</sub>	25 乃至 50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 3
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 乃至 8
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25 乃至 55
SiO <sub>2</sub> / (SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	0.8 乃至 1
TiO <sub>2</sub>	15 乃至 30
ZrO <sub>2</sub>	0 乃至 5
TiO <sub>2</sub> + ZrO <sub>2</sub>	18 乃至 32
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	52 乃至 77
Li <sub>2</sub> O	0 乃至 2
Na <sub>2</sub> O	3 乃至 13
K <sub>2</sub> O	0.5 乃至 8
Li <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O+K <sub>2</sub> O	10 乃至 22
MgO	0 乃至 3
CaO	0 乃至 3
SrO	0 乃至 3
BaO	4 乃至 18
MgO+CaO+SrO+BaO	4 乃至 25
SiO <sub>2</sub> +B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +MgO+CaO+SrO+BaO+ TiO <sub>2</sub> +ZrO <sub>2</sub>	65 乃至 88
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0 乃至 15

10

20

30

## 【 0 1 3 8 】

基礎的ガラスマトリックス成分と補完的に添加された高屈折率成分との異なる比により、3種類全てのガラスファミリーにおいて広範囲の屈折率を有するガラスを用意することが可能である。このように、ガラスファミリーの到達域は1.6超乃至1.85の屈折率を包含する。好ましくは、該ガラスは、屈折率が $n_d > 1.6$ 、より好ましくは $n_d > 1.7$ 及び最も好ましくは $n_d > 1.8$ である。その際、ホウ酸ランタンは、比較的小さい分散の光学的領域を示し、一方チタンシリケートは極端に高い分散を有する。ポロシリケートマトリックスを有するガラスは、この領域で中間にある。

40

## 【 0 1 3 9 】

これら全てのガラスは、板ガラス方法、特にフロートガラス法に適合することを意図するので、不可避的不純物を除いては、好ましくは、高度に酸化還元活性な多価成分、たとえば鉛、ヒ素及びアンチモンの酸化物を含まない。そうでなければ、これらの成分が、板ガラス方法中にガラス中に変色を生じて、それは、光出力に関してより大きい効率という本発明の目的を害するであろう。その結果、許容される清澄剤は、物理的清澄支援に限定される。それ故、好ましくは、F、SnO、NaClが、清澄剤として1wt%までの量で使用される。しかしながら、フロート法でない板ガラス方法というフロート法ほど好ましくはない態様、たとえばドロ잉法、ダウンドロー法又はさらにオーバーフロー

50

ュージョン法は、清澄工程のために必要な普通の酸化還元清澄剤、ヒ素酸化物及びアンチモン酸化物を、従来の量で（1wt%まで）含有してもよい。

【0140】

同じ理由で、光技術ハイブリッドガラスは、不可避的不純物を除いては、酸化還元活性が比較的弱いニオブ及びタングステンの酸化物も好ましくは含有しない。光技術ハイブリッドガラスは、酸化還元活性成分を含まないことが最も好ましい。

【0141】

本発明によれば、ハイブリッドガラスは、不可避的不純物を除いては酸化亜鉛を含まないことが好ましい。さらに、ハイブリッドガラスは、不可避的不純物を除いては、酸化ビスマスを含まないことが好ましい。

10

【0142】

したがって、本発明によるガラスは、照明及びディスプレイの応用域のための、環境に優しい光学ガラスである。

【0143】

しかしながら、フロート法のためにさらに好ましい態様は、それに加えて、不可避的不純物を除いては、比較的弱い酸化還元活性成分、即ちタングステン及びニオブの酸化物も含まない。しかしながら、このことは、ホウ酸ランタンファミリーのガラスにおけるニオブについては当てはまらない。何故なら、このマトリックスにおいて、酸化ニオブは相当低い酸化還元電位を有し、20wt%の含有率まで使用できるからである。これらの成分を使用すると、錫フロート浴との酸化還元反応に基づく着色した成分の形成をもたらし、それはバルクガラスの高い透過率という目的に既に反する。

20

【0144】

同様に、酸化ビスマスは元素状ビスマスに還元され、それは透過率を低下させる散乱効果を誘発し、それに加えて結晶化のための核になり得る。さらに好ましい態様は、それ故、不可避的不純物を除いては、酸化ビスマスを含まない。

【0145】

フロート法に関して好ましい態様も、不可避的不純物を除いては、フロート浴と接触して熱形成工程で表面結晶化を生ずる酸化亜鉛を含まない。

【0146】

本発明により、層複合体アセンブリの基板として役立つ得る板ガラスは、上記のガラスから製造される。このことは、それが透明層複合体アセンブリを構築する基礎として役立つことを意味する。その際、ガラスが損傷を受けずに高い温度に耐え得ることが有利である。導電性透明酸化物の加工処理温度は、通常非常に高いので、有機半導体は分解するであろう。それ故、層複合体アセンブリの製造工程においては、最初に透明な酸化物層が基板に適用され、その後はじめて有機半導体が適用される。

30

【0147】

本発明によるガラスは、機械的応力下における破壊を防止するために、場合により前以て化学的に装荷される。この目的で、全ガラスが酸化アルミニウムを含有することが好ましい。酸化アルミニウムは、網目構造をイオン移動度増大の方向に改変するが（交換のために）、（たとえば、アルカリ金属酸化物及び酸化ホウ素のように）それにより結晶化傾向が顕著に増大することはない。

40

【0148】

本発明の透明層複合体アセンブリ中の透明な酸化物層は、本発明により導電性であり、好ましくはITOを含む。ITOは、それ自体、透明な酸化物層の材料として証明済みである。本発明により、高導電性の透明な材料であるグラフェンの低分子量層の使用もある。

【0149】

本発明によれば、前記光技術ハイブリッドガラスの屈折率は、酸化物層の屈折率に合わせられる。その際、2層の屈折率の間の差は、好ましくは最大で0.5、より好ましくは最大で0.4及び特に好ましくは最大で0.3である。この態様は、透明な酸化物層が、

50

通常発射光の出力方向にある基板層に続く透明層複合体アセンブリ中の層であるから、好ましい。この理由で、基板は、いわゆる「上層」である。

【0150】

本発明の透明層複合体アセンブリ中の半導体層は、好ましくは有機半導体を含む。これらは、それらの分子量を基準にして、共役した分子と共役したポリマーに分けることができる。このように、有機LEDは、共役分子(SOLED又はSMOLED)に基づいて、及び共役ポリマー(PLED)に基づいて分類される。本発明により使用される有機半導体は、好ましくは複素環ポリマー、特にポリチオフェン、ポリパラフェニレン、ポリピロール、ポリアニリン、及び炭化水素鎖、特にポリアセチレン、ポリ窒化硫黄からなる共役ポリマー群から選択され、各場合に、置換されていることも可能である。本発明により、ポリ(p-フェニレンビニレン)(PPV)の誘導体、又はさらに効果的な新しい開発では、有機金属錯体(3重項エミッタ)を染料として使用してもよい。別の態様において、半導体は透明でない。

10

【0151】

層複合体アセンブリを使用することにより調製された発光ダイオード又は対応するソーラーモジュールは、半導体層、透明酸化層及び基板層、即ち、本発明の層複合体アセンブリに加えて、金属の又は合金のカソードを含むカソード層を有する。金属のカソードは、好ましくは、カルシウム、アルミニウム、バリウム、ルテニウムからなる群から選択され、一方、合金のカソードは、マグネシウム-銀合金、及び金属のカソードの成分の合金からなる群から好ましくは選択される。

20

【0152】

本発明により、発光ダイオード、好ましくはOLED、より好ましくはPLEDの構成要素としての透明層複合体アセンブリの使用もある。

【0153】

本発明によれば、

板ガラス方法において基板を調製するステップ

基板を他の層と接合して層複合体アセンブリを形成するステップ

を含む、本発明による透明層複合体アセンブリを製造する方法もある。

【0154】

板ガラス方法における基板の調製は、好ましくは連続溶融工程で実施され、該合成手順により調製された混合物は、バッチ方式で(部分に分けて)従来の溶融炉に供給され、溶融領域中で、その後の工程のために十分低い粘度の溶融流動に達するまで加熱される。通常、これは、各ガラスのタイプの温度-粘度曲線により $10^3 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 未満の粘度と相關する温度で達成される。

30

【0155】

プラントをさらに通過する間に、粗溶融流動物を均質化する対流ロールの形成は、好ましくはこれらの粘度で達成される。均質化は、不活性ガス又は酸化還元安定化ガス(窒素、ヘリウム又は酸素)を吹かすか又は機械的攪拌によっても行うことができる。さらに低下した粘度で(約 $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ から)、清澄化工程を開始することができ、それは溶融中に化学的又は物理的清澄化工程の何れかにより生じたガス荷重から粗溶融物を開放して、その結果、泡を含まないガラスが生ずる。この清澄化されて均質化されたガラス流束を、次に好ましくは種々の可能なHFG方法(ドロ잉、ローリング、フローティング、ダウンドロー、オーバーフローフュージョン)の1つに約VA( $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ )の粘度で供給する。このとき、所望のフロート法においては、古典的酸化還元清澄化の使用は禁止されることに注意しなければならない。生じた所望の幅及び厚さの連続したガラスリボン、好ましくは応力破裂を防止するために冷却区画を通した後で所望の長さの板/円板に切り離される。

40

【0156】

フロート法により、本発明による層複合体アセンブリの基板を、経済的に且つ必要な規模で製造することが可能である。その際、2つの態様が、フロート法において特に積極的

50

な効果を有する：即ち、フロートタンクのHFG部分の静止点がない構造では、材料の失透安定性についてなされる要求が顕著に少なくなり、また、この場合、標準的な工業用ガラスと比較してそれより結晶化しやすい高屈折率ハイブリッドガラスの多数のタイプに、板ガラス方法が利用できるようになる。「静止点のない」は、この場合、幾何学的に殆ど流通がないコーナーで（デッドボリューム又は静止点）、核形成及び結晶成長が起こるリスクが高いHFG-粘度でかなり長く留まる溶融流束の部分がないことを意味する。

【0157】

フローティングの第2の特に積極的態様は、ガラスリボンが重力により影響されずに錫浴上にあることであり、それがノズルを出た後の望ましくない変形、特に波立ちその他を防止する（いうまでもなく、ガラスリボンの所望の目標とする幅の広い流れではなく）。したがって、初期の粘着性のない層がないドロ-及びローリング工程と比較して、幾何学的排除を大きく減少させることにより、有効収率を上げることができる。

10

【0158】

ここで提示したハイブリッドガラスの新しいクラスに基づいて、屈折率を、透明な酸化物層（この場合好ましくはITO層）と調和させることによって、増大した光出力により、有機発光ダイオードの効率向上に、したがってOLED及びソーラーモジュールの最適化された世代に寄与する、透過性の高い材料複合体アセンブリが創出された。

【0159】

本発明によるハイブリッドガラスにより、結晶化安定性及び粘度-温度プロファイルのそのような調節が、十分な酸化還元安定性に加えて実現されたので、高度に透明な層複合体アセンブリのための必然的に高屈折率であるこれらの光学ガラスの調製が、板ガラス方法、本発明では特にフロート法で可能になった。

20

【0160】

したがって、本発明による高屈折率ガラスは、板ガラス方法、好ましくはフロートガラス法における製造により、平坦な薄い上層として得られたそれらの形状で使用するのに適当である。その使用目的は、効率の最適化されたOLEDを製造するために、上記の上層の上に透明な導電性酸化物層、特にITO層を、又は別法では非酸化物のグラフェン層を堆積させることにより、高度に透明な層複合体アセンブリを製造することである。基板の層厚さは、2mm未満、好ましくは1.5mm未満であり、より好ましくは0.7乃至1.1mmの範囲内である。

30

【0161】

この説明中で他に何も明言されていなくても、「がない」、「含まれない」のような用語及び同様な用語は、各場合に、対応する成分がガラスに意図的に添加されていないことを意味し、ガラス中に前記成分が最大でも不純物として含有されるという意味がある。

【0162】

好ましい態様において、記載されたガラスは、少なくとも90wt%、より好ましくは95wt%、及び最も好ましくは98wt%の、本明細書中でそれぞれのガラスの部分として述べられた成分からなる。

【0163】

[実施例]

表2~6には、好ましい組成範囲にある45の態様が含まれる。本発明によるガラスは、以下のようにして製造される。

40

【0164】

従来の板ガラスプラントでコスト及び製造能力に集約したガラスを取り替えて、若干の例のみ、大規模の板ガラスプラントで製造した。その代わりに、態様の材料を、白金/イリジウム及びシリカ坩堝中で実験室の量で溶融し、続いて、板ガラス方法における製造の可能性について情報を提供する、材料に特異的なパラメータを記録した。

【0165】

粘度-温度曲線に加えて、失透の上限(OEG、担体プレート法、上昇温度制御)を取得して、元素状スズに関する酸化還元挙動を電気化学的に特徴づけた。したがって、本発

50

明によるガラスは、HFG温度より少なくとも20K、好ましくは50K、より好ましくは100Kだけ低い温度で、即ちそれぞれの工程に特異的なHFG-粘度を超える粘度でOEGを示す。その際、本発明によるフロート法にとって好ましいガラス（不可避的不純物は別として、多価化合物及び酸化亜鉛を含まない）は、電気化学的特徴づけで錫浴では酸化還元感受性の反応の徴候を示さない。

【0166】

従来の板ガラス用プラントで製造するために、酸化物の原料、好ましくは、酸化物自体及び/又は炭酸塩及び/又はフッ化物を秤量し、1つ以上の工程に合わせて調節した清澄剤を添加し、それから十分に混合する。ガラスの混合物を、ガラスのタイプに応じて約 $10^3 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度に対応する温度で、連続溶融プラント中で溶融し、及びしばしば対流ロールの設定により均質化し、次に、約 $10^{2.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度に対応する温度で清澄化して、最後に均質化する。約 $10^4 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ の粘度に対応する低い流動温度で（加工処理温度VA）、ガラスをそれぞれのHFG-工程に供給して、所望の寸法に加工処理する。

10

【0167】

100kgの計算したガラスについての溶融例（表1）

【表1】

酸化物	wt-%	原料	重量部 (kg)
SiO <sub>2</sub>	45	SiO <sub>2</sub>	44.97
Li <sub>2</sub> O	2	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	4.96
Na <sub>2</sub> O	3	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	5.12
K <sub>2</sub> O	10	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	14.70
MgO	5	MgCO <sub>3</sub>	11.58
BaO	18	BaCO <sub>3</sub>	23.12
TiO <sub>2</sub>	15	TiO <sub>2</sub>	15.06
ZrO <sub>2</sub>	2	ZrO <sub>2</sub>	1.99
NaCl	0,2	NaCl	0.19
合計	100,2		121.69

20

30

40

【0168】

生じたガラスの性質を表6の例36に示す。

【0169】

表2 溶融例 ホウ酸ランタン（wt%）

【表 2 - 1】

例	1	2	3	4	5	6	8	9
SiO <sub>2</sub>	7	4	0.5	4	1	11	10	8
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	34	32	38	17	7	14	10

【表 2 - 2】

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1						
Li <sub>2</sub> O				1				
Na <sub>2</sub> O								1
K <sub>2</sub> O			1.5					
MgO			2				5	
CaO	10			5			10	5
BaO		8						
SrO		2		1				
TiO <sub>2</sub>				2			9	
ZrO <sub>2</sub>	3	5	4	5	9	8	7	5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39	41	45	42	50	47	25	40
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2	8					4
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						5		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			7			10		9
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		2			8	12		16
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>				2	15		20	2
合計	100	100	100	100	100	100	100	100
nd	1.70	1.74	1.75	1.74	1.88	1.88	1.89	1.88
vd	55	52	53	51	38	41	31	41
Tg [°C]	662	639	641	637	680	719	649	700
CTE <sub>20/300</sub> [ppm/K]	7.0	6.7	6.8	6.8	7.3	7.7	8.3	8.6
比重 [g/cm <sup>3</sup> ]	3.6	4.0	4.1	4.1	4.8	5.5	4.0	5.4
τ <sub>1</sub> 2mm 420nm [%]	99.8	99.8	99.7	99.8	99.4	99.2	98.8	99.4

【 0 1 7 0 】

表 3 溶融例 ホウケイ酸アルカリ土類金属 (w t %)

10

20

30

40

50

【表 3 - 1】

例	10	11	12	13	14	15	16	17	18
SiO <sub>2</sub>	33	25	30	43	31	60	54	50	38
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	21	20	15	10	1	7	9	5
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	6		4	1		1	2	
Li <sub>2</sub> O				6	0.5				
Na <sub>2</sub> O				3	0.5	3	10	5	7
K <sub>2</sub> O						10	4	6	1
MgO		2		3	5	5	1		5
CaO								1	9
BaO	48	45	50	25	41	19	10	15	24
SrO				1	1		3		
TiO <sub>2</sub>					1		9	12	7
ZrO <sub>2</sub>					8				4
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1							
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1			
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							1		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>						1			
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					1				

10

20

30

40

【表 3 - 2】

合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100
nd	1.61	1.62	1.62	1.60	1.66	1.61	1.60	1.61	1.65
vd	59	58	60	60	51	59	47	44	45
Tg [°C]	643	640	636	493	639	554	531	580	569
CTE <sub>20/300</sub> [ppm/K]	7.4	7.7	7.3	8.9	7.6	9.0	8.5	8.3	9.5
比重 [g/cm <sup>3</sup> ]	3.5	3.6	3.6	3.0	3.8	2.9	3.3	2.9	3.3
τ <sub>1 2mm 420nm</sub> [%]	99.9	99.8	99.8	99.9	99.8	99.9	99.9	99.5	99.5

10

20

【 0 1 7 1 】

表 4 溶解例 ホウケイ酸ランタン ( w t % )

【表 4 - 1】

例	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28
SiO <sub>2</sub>	12	19	33	10	20	13	9	25	31	24
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22	26	12	28	2	27	50	5	14	28
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1					3			1	3
Li <sub>2</sub> O								1	2	1
Na <sub>2</sub> O					2					1
K <sub>2</sub> O	1	2								
MgO					5			5	3	
CaO						35	27	23	2	10
BaO	45	50	36	50	21	1	0.5	1	43	8
SrO						10		2		10
TiO <sub>2</sub>					12			10	1	

10

20

【表 4 - 2】

ZrO <sub>2</sub>	2		3		6	2	0.5	3		1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	3	16	12	25	9	11	13	3	12
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>							2	1		
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								1		
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								1		2
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2							1		
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					7			8		
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
nd	1.68	1.64	1.65	1.67	1.85	1.66	1.64	1.80	1.64	1.62
vd	55	60	56	57	32	57	54	35	55	60
Tg [°C]	615	639	689	608	683	616	667	651	643	605
CTE <sub>20/300</sub> [ppm/K]	9.3	8.1	7.4	9.0	8.4	8.4	7.6	8.6	7.6	7.2
比重 [g/cm <sup>3</sup> ]	4.1	3.7	3.8	4.0	4.4	3.8	4.2	3.6	3.6	3.4
τ <sub>i</sub> 2mm 420nm [%]	99.6	99.7	99.8	99.8	97.9	99.9	98.2	99.1	99.8	99.8

10

20

30

【 0 1 7 2 】

表 5 溶融例 チタンシリケート ( w t % )

【表 5】

例	29	30	31	32	33	34	35
SiO <sub>2</sub>	50	65	70	58	56	52	50
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1			4	2	2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8		1	7			0.5
Li <sub>2</sub> O			1			0.5	
Na <sub>2</sub> O		9	15	7	10		
K <sub>2</sub> O	20	11	3	11	9	23	22
TiO <sub>2</sub>	10	11	7	14	20	22	25
ZrO <sub>2</sub>	2	3	3	3	1	0.5	0.5
合計	100	100	100	100	100	100	100
nd	1.60	1.60	1.60	1.61	1.62	1.60	1.60
vd	44	46	44	41	36	37	35
Tg [°C]	447				577	463	472
CTE <sub>20/300</sub> [ppm/K]	9				9.1	9.9	10.2
比重 [g/cm <sup>3</sup> ]	3.2				2.7	2.7	2.7
t <sub>i</sub> 2mm 420nm [%]	99.9				99.8	99.7	99.8

10

20

30

40

【 0 1 7 3 】

表 6 溶融例 アルカリ土類金属チタンシリケート ( w t % )

【表 6 - 1】

例	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
SiO <sub>2</sub>	45	33	26	40	40	34	50	31	25	41
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1	8	3	3		5	1		2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				3					0.5	
Li <sub>2</sub> O	2									
Na <sub>2</sub> O	3	12	8	10	13	12	8	10	12	9

【表 6 - 2】

K <sub>2</sub> O	10	6	5	7	8	6	5	6	1	8
MgO	5									
CaO		2	1	3	2	1		1	1	1
BaO	18	9	12	4	4	7	8	11	16	7
SrO							3			2
ZnO										
TiO <sub>2</sub>	15	28	24	20	25	30	21	23	35	26
ZrO <sub>2</sub>	2		8	5				8		3
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		9		5		8		4	4.5	1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2			2			1	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2		2			2	1	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2		2				1	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2					2	1	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					1			1	1	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
nd	1.66	1.76	1.81	1.69	1.69	1.76	1.67	1.78	1.85	1.71
vd	36	27	25	31	31	27	33	26	24	30
Tg [°C]	619	570	589	552	524	566	434	591	630	578
CTE <sub>20/300</sub> [ppm/K]	8.1	10.9	10.3	9.7	11.1	10.9	8.6	10.1	9.9	9.7
比重 [g/cm <sup>3</sup> ]	3.2	3.2	3.4	3.1	2.9	3.1	4.0	3.3	3.5	3.0
t <sub>2mm 420nm</sub> [%]	99.1	98.2	98.3	98.7	99.2	98.9	99.8	99.2	97.3	99.4

10

20

30

40

【手続補正書】

【提出日】平成27年10月13日(2015.10.13)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

導電性透明酸化層と、半導体層と、屈折率  $n_d$  が  $> 1.6$  であるガラスを含む基板層とを含む透明層複合体アセンブリであって、前記ガラスは、 $La_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $TiO_2$  及び  $BaO$  の群から選択される少なくとも 1 種の成分を含み、これら成分の全量は前記ガラス中の 7 重量%ないし 65 重量%である、透明層複合体アセンブリ。

【請求項 2】

前記ガラスがホウ酸ランタンガラスである、請求項 1 に記載の透明層複合体アセンブリ。

【請求項 3】

前記ガラスがホウケイ酸ガラスである、請求項 1 に記載の透明層複合体アセンブリ。

【請求項 4】

前記ガラスがシリケートガラスである、請求項 1 に記載の透明層複合体アセンブリ。

【請求項 5】

前記ガラスが  $n_d = 1.8$  の屈折率を有する、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

【請求項 6】

前記ガラスが、不可避免的不純物を除いては、鉛、ヒ素及び / 又はアンチモンの酸化還元活性酸化物を含まない、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

【請求項 7】

前記透明酸化層が酸化インジウムスズを含む、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

【請求項 8】

前記酸化層と前記基板との間の屈折率の差が最大で  $0.45$  である、請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

【請求項 9】

前記半導体層が有機半導体を含む、請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の透明層複合体アセンブリ。

【請求項 10】

a. 板ガラス方法における前記基板の調製

b. 前記基板を他の層と接合して層複合体アセンブリにすること

を含む、請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の層複合体アセンブリを製造する方法。

【請求項 11】

前記板ガラス方法がフロート法である、請求項 10 に記載の方法。

【請求項 12】

OLED においてカソードと共に用いる、請求項 1 ~ 9 の少なくとも 1 項に記載の層複合体アセンブリの使用。

【請求項 13】

ソーラーモジュールにおいてカソードと共に用いる、請求項 1 ~ 9 の少なくとも 1 項に記載の層複合体アセンブリの使用。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0173

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0173】

表 6 溶融例 アルカリ土類金属チタンシリケート ( w t % )

【表 6 - 1】

例	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
SiO <sub>2</sub>	45	33	26	40	40	34	50	31	25	41
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1	8	3	3		5	1		2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				3					0.5	
Li <sub>2</sub> O	2									
Na <sub>2</sub> O	3	12	8	10	13	12	8	10	12	9

【表 6 - 2】

K <sub>2</sub> O	10	6	5	7	8	6	5	6	1	8
MgO	5									
CaO		2	1	3	2	1		1	1	1
BaO	18	9	12	4	4	7	8	11	16	7
SrO							3			2
ZnO										
TiO <sub>2</sub>	15	28	24	20	25	30	21	23	35	26
ZrO <sub>2</sub>	2		8	5				8		3
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		9		5		8		4	4.5	1
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2			2			1	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2		2			2	1	
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2		2				1	
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			2					2	1	
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>					1			1	1	
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
nd	1.66	1.76	1.81	1.69	1.69	1.76	1.67	1.78	1.85	1.71
vd	36	27	25	31	31	27	33	26	24	30
Tg [°C]	619	570	589	552	524	566	434	591	630	578
CTE <sub>20/300</sub> [ppm/K]	8.1	10.9	10.3	9.7	11.1	10.9	8.6	10.1	9.9	9.7
比重 [g/cm <sup>3</sup> ]	3.2	3.2	3.4	3.1	2.9	3.1	4.0	3.3	3.5	3.0
t <sub>2mm 420nm</sub> [%]	99.1	98.2	98.3	98.7	99.2	98.9	99.8	99.2	97.3	99.4

なお、出願当初の特許請求の範囲の記載事項をそのまま付記しておく。

[ 1 ]

導電性透明酸化層と、半導体層と、屈折率 nd が > 1.6 である光技術ハイブリッ

ドガラスを含む基板層とを含む透明層複合体アセンブリ。

[ 2 ]

前記光技術ハイブリッドガラスがホウ酸ランタンガラスである、[ 1 ]に記載の透明層複合体アセンブリ。

[ 3 ]

前記光技術ハイブリッドガラスがホウケイ酸ガラスである、[ 1 ]に記載の透明層複合体アセンブリ。

[ 4 ]

前記光技術ハイブリッドガラスがシリケートガラスである、[ 1 ]に記載の透明層複合体アセンブリ。

[ 5 ]

前記光技術ハイブリッドガラスが  $n_d = 1.8$  の屈折率を有する、[ 1 ~ 4 ]の何れか1つに記載の透明層複合体アセンブリ。

[ 6 ]

前記光技術ハイブリッドガラスが、不可避免的不純物を除いては、鉛、ヒ素及びノ又はアンチモンの酸化還元活性酸化物を含まない、[ 1 ~ 5 ]の何れか1つに記載の透明層複合体アセンブリ。

[ 7 ]

前記透明酸化層が酸化インジウムスズを含む、[ 1 ~ 6 ]の何れか1つに記載の透明層複合体アセンブリ。

[ 8 ]

前記酸化層と前記基板との間の屈折率の差が最大で0.45である、[ 1 ~ 7 ]の何れか1つに記載の透明層複合体アセンブリ。

[ 9 ]

前記半導体層が有機半導体を含む、[ 1 ~ 8 ]の何れか1つに記載の透明層複合体アセンブリ。

[ 10 ]

a . 板ガラス方法における前記基板の調製

b . 前記基板を他の層と接合して層複合体アセンブリにすること

を含む、[ 1 ~ 9 ]の何れか1つに記載の層複合体アセンブリを製造する方法。

[ 11 ]

前記板ガラス方法がフロート法である、[ 10 ]に記載の方法。

[ 12 ]

OLEDにおいてカソードと共に用いる、[ 1 ~ 9 ]の少なくとも1つに記載の層複合体アセンブリの使用。

[ 13 ]

ソーラーモジュールにおいてカソードと共に用いる、[ 1 ~ 9 ]の少なくとも1つに記載の層複合体アセンブリの使用。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード(参考)
C 0 3 C	3/064	(2006.01)	C 0 3 C	3/064
C 0 3 C	3/091	(2006.01)	C 0 3 C	3/091
C 0 3 C	3/093	(2006.01)	C 0 3 C	3/093
C 0 3 C	3/089	(2006.01)	C 0 3 C	3/089
C 0 3 C	3/095	(2006.01)	C 0 3 C	3/095
C 0 3 C	3/087	(2006.01)	C 0 3 C	3/087
C 0 3 C	3/085	(2006.01)	C 0 3 C	3/085
C 0 3 C	3/083	(2006.01)	C 0 3 C	3/083
C 0 3 C	3/078	(2006.01)	C 0 3 C	3/078
C 0 3 C	3/076	(2006.01)	C 0 3 C	3/076
C 0 3 C	3/097	(2006.01)	C 0 3 C	3/097
H 0 1 L	51/44	(2006.01)	H 0 1 L	31/04 1 3 2
H 0 1 L	31/0392	(2006.01)	H 0 1 L	31/04 2 8 4

- (72)発明者 ウテ・ウールフェル  
ドイツ連邦共和国、5 5 1 3 0 マインツ、リュッセルシャイマー・アレ 8 8
- (72)発明者 シモーネ・リッター  
ドイツ連邦共和国、5 5 1 2 8 マインツ、イン・デン・ガルテン 1 9
- (72)発明者 ペーター・ブリックス  
ドイツ連邦共和国、5 5 1 1 6 マインツ、スタッタウスシュトラッセ 1 7

【外国語明細書】

2016029009000001.pdf