

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7545103号
(P7545103)

(45)発行日 令和6年9月4日(2024.9.4)

(24)登録日 令和6年8月27日(2024.8.27)

(51)国際特許分類

C 0 3 C	3/068(2006.01)	C 0 3 C	3/068
G 0 2 B	27/02 (2006.01)	G 0 2 B	27/02
G 0 2 B	1/00 (2006.01)	G 0 2 B	1/00

F I

Z

請求項の数 18 (全16頁)

(21)出願番号 特願2019-224531(P2019-224531)
 (22)出願日 令和1年12月12日(2019.12.12)
 (65)公開番号 特開2021-75444(P2021-75444A)
 (43)公開日 令和3年5月20日(2021.5.20)
 審査請求日 令和4年11月9日(2022.11.9)
 (31)優先権主張番号 特願2019-198495(P2019-198495)
 (32)優先日 令和1年10月31日(2019.10.31)
 (33)優先権主張国・地域又は機関
日本国(JP)

(73)特許権者 000232243
日本電気硝子株式会社
滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号
 (72)発明者 澤里 拓志
滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本
電気硝子株式会社内
 (72)発明者 此下 聰子
滋賀県大津市晴嵐二丁目7番1号 日本
電気硝子株式会社内
 審査官 有田 恭子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光学ガラス板

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

ガラス組成として Nb_2O_5 、 La_2O_3 及び Gd_2O_3 から選択される少なくとも 1 種を含有し、酸化物換算の質量%で、 La_2O_3 3.5 ~ 4.8 . 2 %、 Nb_2O_5 1 ~ 7 . 7 %、 WO_3 0 . 5 % 以下、 ZnO 0 . 1 % 以下を含有し、屈折率 (n d) が 1 . 9 0 ~ 2 . 3 0 、かつ、厚み 10 mm での波長 450 nm の内部透過率 450 が 75 % 以上であり、

ガラス組成として TiO_2 を含有し、ガラス割断面の X 線光電子分光法 (XPS) により得られるスペクトルにおいて、 Ti^{2+} と Ti^{4+} のピーク高さの比 (Ti^{2+} / Ti^{4+}) が 0 . 3 以下であることを特徴とする光学ガラス板。

【請求項2】

ガラス組成として Nb_2O_5 、 La_2O_3 及び Gd_2O_3 から選択される少なくとも 1 種を含有し、酸化物換算の質量%で、 La_2O_3 3.5 ~ 4.8 . 2 %、 Nb_2O_5 1 ~ 7 . 7 %、 WO_3 0 . 5 % 以下、 ZnO 0 . 1 % 以下を含有し、屈折率 (n d) が 1 . 9 0 ~ 2 . 3 0 、かつ、厚み 10 mm での波長 450 nm の内部透過率 450 が 75 % 以上であり、

ガラス組成として Nb_2O_5 を含有し、ガラス割断面の X 線光電子分光法 (XPS) により得られるスペクトルにおいて、 Nb^{2+} と Nb^{5+} のピーク高さの比 (Nb^{2+} / Nb^{5+}) が 0 . 2 5 以下であることを特徴とする光学ガラス板。

【請求項3】

厚み 10 mm での波長 520 nm の内部透過率 520 が、85% 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学ガラス板。

【請求項 4】

ガラス組成として、酸化物換算の質量 % で、 SiO_2 1 ~ 20%、 B_2O_3 1 ~ 25%、及び、 TiO_2 1 ~ 30% を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

【請求項 5】

ガラス組成として、酸化物換算の質量 % で、さらに Gd_2O_3 0 ~ 20%、 ZrO_2 0 ~ 15%、及び、 Y_2O_3 0 ~ 5% を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

10

【請求項 6】

ガラス組成として、酸化物換算の質量 % で、さらに CaO 0 ~ 5%、 SrO 0 ~ 5% を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

【請求項 7】

ガラス組成として、酸化物換算の質量 % で、 Nb_2O_5 1.7 ~ 7.7% を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

【請求項 8】

ガラス組成として、酸化物換算の質量 % で、 WO_3 0.3% 以下を含有することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

20

【請求項 9】

ガラス組成として、ヒ素成分、フッ素成分及び鉛成分を実質的に含有しないことを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

【請求項 10】

アッペ数 (d) が 20 ~ 35 であることを特徴とする請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

【請求項 11】

肉厚が 1 mm 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 10 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

【請求項 12】

主面の長径が 50 mm 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 11 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

30

【請求項 13】

液相粘度が $10^0.5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 12 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

【請求項 14】

$30 \sim 300$ における熱膨張係数が $95 \times 10^{-7} /$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 13 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

【請求項 15】

密度が $5.5 \text{ g} / \text{cm}^3$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 14 のいずれか一項に記載の光学ガラス板。

40

【請求項 16】

請求項 1 ~ 15 のいずれか一項に記載の光学ガラス板からなることを特徴とする導光板。

【請求項 17】

プロジェクター付きメガネ、眼鏡型またはゴーグル型ディスプレイ、仮想現実 (VR) または拡張現実 (AR) 表示装置、及び、虚像表示装置から選択されるウェアラブル画像表示機器に使用されることを特徴とする請求項 16 に記載の導光板。

【請求項 18】

請求項 16 または 17 に記載の導光板を備えることを特徴とするウェアラブル画像表示機器。

【発明の詳細な説明】

50

【技術分野】**【0001】**

本発明は、ウェアラブル画像表示機器の導光板等として使用される光学ガラス板に関する。

【0002】

プロジェクター付きメガネ、眼鏡型やゴーグル型ディスプレイ、仮想現実（VR）または拡張現実（AR）表示装置、虚像表示装置等のウェアラブル画像表示機器の構成部材としてガラス板が使用される。当該ガラス板は例えばシースルーノンミラー導光板として機能し、ガラス板を通して外部の景色を見ながら、ガラス板に表示される映像を見ることが可能である。また、更にメガネの左右に異なる映像を投影する技術を利用して3D表示を実現したり、眼の水晶体を利用して網膜に結合させる技術を利用して仮想現実空間を実現することも可能である。当該ガラス板には、画像の広角化、高輝度・高コントラスト化、導光特性向上性等の面から、高屈折率であることが求められる。

10

【先行技術文献】**【特許文献】****【0003】**

【文献】特開2017-32673号公報

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0004】**

20

上記のウェアラブル画像表示機器に使用されるガラス板は、屈折率を高める成分として可視域に吸収を持つ元素が使用されることが多い。そのため、一般に、高屈折率ガラスは可視域の光透過率が低いという問題がある。しかし上記のような用途のデバイスにおいて、透過率が低いと使用者が見る像の明るさが低下してしまう。そのため、上記のような用途の光学ガラスには高屈折率と高い可視光透過率の両立が求められている。

【0005】

このような状況を鑑み、本発明は、高屈折率であり、かつ可視光透過率に優れた光学ガラス板を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

30

本発明者等が鋭意検討した結果、所定の成分をガラス組成として有するとともに、特定波長の内部透過率を規制することにより、前記課題を解決することを見出した。

【0007】

即ち、本発明の光学ガラス板は、ガラス組成としてNb₂O₅、La₂O₃及びGd₂O₃から選択される少なくとも1種を含有し、屈折率（n_d）が1.90～2.30、かつ、厚み10mmでの波長450nmの内部透過率₄₅₀が75%以上であることを特徴とする。なお「内部透過率」とは、ガラス板の入射側及び出射側における表面反射損失を除いた透過率のことであり、厚さ3mm及び10mmのそれぞれの表面反射損失を含む透過率の測定値から算出することができる。

【0008】

40

本発明の光学ガラス板は、厚み10mmでの波長520nmの内部透過率₅₂₀が、85%以上であることが好ましい。

【0009】

本発明の光学ガラス板は、ガラス組成としてTiO₂を含有し、ガラス割断面のX線光電子分光法（XPS）により得られるスペクトルにおいて、Ti²⁺とTi⁴⁺のピーク高さの比（Ti²⁺ / Ti⁴⁺）が0.3以下であることが好ましい。一般に、ガラス中のTiはTi²⁺やTi⁴⁺として存在する。ここで、Ti⁴⁺は可視光透過率特性の低下の原因にはならないが、Ti²⁺は着色中心となるため可視光透過率特性が低下する。そこで、XPSにより得られるスペクトルにおいて、Ti²⁺とTi⁴⁺のピーク高さの比を上記の通り規定することにより、可視光透過率に優れたガラスとすることが可能となる。

50

【0010】

本発明の光学ガラス板は、ガラス組成としてNb₂O₅を含有し、ガラス割断面のX線光電子分光法により得られるスペクトルにおいて、Nb²⁺とNb⁵⁺のピーク高さの比(Nb²⁺ / Nb⁵⁺)が0.25以下であることが好ましい。一般に、ガラス中のNbはNb²⁺やNb⁵⁺として存在する。ここで、Nb⁵⁺は可視光透過率特性の低下の原因にはならないが、Nb²⁺は着色中心となるため可視光透過率特性が低下する。そこで、XPSにより得られるスペクトルにおいて、Nb²⁺とNb⁵⁺のピーク高さの比を上記の通り規定することにより、可視光透過率に優れたガラスとすることが可能となる。

【0011】

本発明の光学ガラス板は、ガラス組成として、酸化物換算の質量%で、SiO₂ 1~20%、B₂O₃ 1~25%、TiO₂ 1~30%、及び、Nb₂O₅ 1~30%を含有することが好ましい。

10

【0012】

本発明の光学ガラス板は、酸化物換算の質量%で、さらにLa₂O₃ 10~60%、Gd₂O₃ 0~20%、ZrO₂ 0~15%、及び、Y₂O₃ 0~5%を含有することが好ましい。

20

【0013】

本発明の光学ガラス板は、酸化物換算の質量%で、さらにCaO 0~5%、SrO 0~5%を含有することが好ましい。

【0014】

本発明の光学ガラス板は、ガラス組成中のB³⁺とSi⁴⁺の含有量比(B³⁺ / Si⁴⁺)が0.5~5であることが好ましい。

20

【0015】

本発明の光学ガラス板は、ガラス組成として、ヒ素成分、フッ素成分及び鉛成分を実質的に含有しないことが好ましい。本発明において「実質的に含有しない」とは、該当する成分を意図的にガラス中に含有させないことを意味し、不可避的不純物まで完全に排除するものではない。客観的には、不純物を含めた各成分の含有量が、質量%で、0.1%未満であることを意味する。

【0016】

本発明の光学ガラス板は、アッペ数(d)が20~35であることが好ましい。

30

【0017】

本発明の光学ガラス板は、肉厚が1mm以下であることが好ましい。

【0018】

本発明の光学ガラス板は、主面の長径が50mm以上であることが好ましい。

【0019】

本発明の光学ガラス板は、液相粘度が10^{0.5} dPa·s以上であることが好ましい。

【0020】

本発明の光学ガラス板は、30~300における熱膨張係数が95×10⁻⁷/以下であることが好ましい。ここで、熱膨張係数はディラトメーターで測定した平均線熱膨張係数を指す。

40

【0021】

本発明の光学ガラス板は、密度が5.5g/cm³以下であることが好ましい。

【0022】

本発明の導光板は、上記の光学ガラス板からなることを特徴とする。

【0023】

本発明の導光板は、プロジェクター付きメガネ、眼鏡型またはゴーグル型ディスプレイ、仮想現実(VR)または拡張現実(AR)表示装置、及び、虚像表示装置から選択されるウェアラブル画像表示機器に使用されることが好ましい。

【0024】

本発明のウェアラブル画像表示機器は、上記の導光板を備えることを特徴とする。

50

【発明の効果】**【0025】**

本発明によれば、高屈折率であり、かつ可視光透過率に優れた光学ガラス板を提供することが可能となる。

【発明を実施するための形態】**【0026】**

本発明の光学ガラスは屈折率 (n_d) の最小値が 1.90 であり、1.91、1.92、1.93、1.94、1.95、1.96、1.97、1.98、特に 1.99 であることが好ましい。また、屈折率 (n_d) の最大値が 2.30 であり、2.20、2.10、2.08、2.06、2.05、2.04、2.03、2.02、特に 2.01 であることが好ましい。屈折率が低すぎると、プロジェクター付きメガネ、眼鏡型またはゴーグル型ディスプレイ、仮想現実 (VR) または拡張現実 (AR) 表示装置、虚像表示装置等のウェアラブル画像表示機器の導光板として使用した場合に、視野角が狭くなる傾向がある。一方、屈折率が高すぎると、ガラスに失透や脈理等の欠陥が増加しやすくなる。

10

【0027】

本発明の光学ガラスは、厚み 10 mm における波長 450 nm の内部透過率 450 が 75 % 以上であり、80 % 以上、82 % 以上、83 % 以上、84 % 以上、85 % 以上、86 % 以上、87 % 以上、88 % 以上、89 % 以上、90 % 以上、91 % 以上、92 % 以上、特に 93 % 以上であることが好ましい。波長 450 nm の内部透過率 450 を高くすることにより、可視域において優れた光透過率が得やすくなる。その結果、上記のウェアラブル画像表示機器において、使用者が見る像の明るさが高まりやすくなる。

20

【0028】

例えば、内部透過率 450 を上記の通り高めることにより、厚み 10 mm における波長 520 nm の内部透過率 520 が高まり、上記のウェアラブル画像表示機器において、使用者が見る像の明るさが高まりやすくなる。具体的には、内部透過率 520 を 85 % 以上、87 % 以上、89 % 以上、90 % 以上、91 % 以上、92 % 以上、93 % 以上、94 % 以上、95 % 以上、96 % 以上、97 % 以上、特に 98 % 以上とすることが可能となる。

【0029】

なお後述するように、例えば、ガラス中に含まれる Ti と Nb の価数を調整することにより、上記所定波長の内部透過率をさらに高めることが可能となる。具体的には、Ti と Nb の価数が大きくなるようにする（即ち、Ti と Nb を酸化方向にシフトさせる）ことにより内部透過率をさらに高めることが可能となる。

30

【0030】

以下、本発明の光学ガラス板の構成成分を例示するとともに、その好ましい含有量範囲について理由を説明する。なお、各成分の含有量範囲の説明において、特に断りのない限り、% 表示は質量 % を指す。

【0031】

本発明の光学ガラス板は、ガラス組成として Nb₂O₅、La₂O₃ 及び Gd₂O₃ から選択される少なくとも 1 種を含有する。これらの成分は屈折率を高める成分であるため、これらの成分の少なくとも 1 種を必須成分として含有することにより、所望の高屈折率特性を達成することが可能となる。

40

【0032】

Nb₂O₅ は屈折率を顕著に高める成分である。Nb₂O₅ を含有する場合、その含有量は 1 ~ 30 %、1.7 ~ 25 %、2.5 ~ 22 %、3.3 ~ 18 %、4.4 ~ 14 %、5.3 ~ 10 %、特に 6.1 ~ 9 % であることが好ましい。Nb₂O₅ の含有量が少なすぎると、上記効果を得にくくなる。一方、Nb₂O₅ の含有量が多すぎると、液相温度が急激に上昇し、液相粘度が低下して量産性が悪化する傾向がある。さらに、着色中心となる Nb が増えるため内部透過率が低下しやすくなる。

【0033】

なお、本発明の光学ガラスはガラス割断面の XPS (X 線光電子分光法) により得られ

50

るスペクトルにおいて、Nb²⁺とNb⁵⁺のピーク高さの比(Nb²⁺ / Nb⁵⁺)が0.25以下、0.2以下、0.15以下、0.12以下、0.1以下、0.09以下、0.08以下、0.07以下、0.06以下、0.05以下、0.04以下、0.03以下、特に0.02以下であることが好ましい。Nb²⁺ / Nb⁵⁺が大きすぎると、可視域の吸収が極端に増加し、内部透過率が低下する傾向がある。なお、XPSスペクトルにおいてNb²⁺とNb⁵⁺のピークは、それぞれ202.1 eV、207.5 eVのエネルギー位置に存在する。

【0034】

La₂O₃は屈折率を顕著に高める成分である。La₂O₃を含有する場合、その含有量は10~60%、20~55%、35~55%、35~53%、38~53%、40~52%、42~52%、42~51%、特に45~50.5%であることが好ましい。La₂O₃の含有量が少なすぎると、上記効果を得にくくなる。一方、La₂O₃の含有量が多すぎると、液相温度が急激に上昇し、液相粘度が低下して量産性が悪化する傾向がある。

【0035】

Gd₂O₃は屈折率を高め、ガラス化の安定性を向上させる成分である。Gd₂O₃を含有する場合、その含有量は0~20%、0超~18%、1~17%、2~16%、3~15%、4~13%、4~12%、5~11%、5~10%、特に6~9%であることが好ましい。Gd₂O₃の含有量が多すぎると溶融温度が極端に高くなり、NbやTiが還元されやすくなるため、内部透過率が低下しやすくなる。

【0036】

本発明の光学ガラスには、上記成分以外にも以下の成分を含有させることができる。

【0037】

SiO₂はガラス骨格成分であり、ガラス化の安定性及び化学耐久性を向上させる成分である。SiO₂の含有量は1~20%、1.2~18%、1.5~18%、1.8~18%、2~15%、2.5~15%、2.5~13%、2.8~13%、3~12%、3~11%、3.5~10%、3.5~9%、特に4~8%であることが好ましい。SiO₂の含有量が少なすぎると、ガラスの粘度が急激に低下し、液相粘度が低下して成形時に失透が生じやすくなるため量産性が悪化する傾向がある。一方、SiO₂の含有量が多すぎると、溶融温度が極端に高くなる。その結果、NbやTiが還元されやすくなるため、内部透過率が低下しやすくなる。また、屈折率が低下する傾向にある。

【0038】

B₂O₃はSiO₂と同様にガラス骨格成分であるが、SiO₂のようにガラスの溶融温度を高くすることはなく、むしろ溶融温度を低下させる働きがある。また、ガラス化の安定性に寄与する成分である。B₂O₃の含有量は1~25%、2~22%、3~22%、3~20%、4~18%、5~16%、5~15%、5~13%、6~13%、7~13%、7.5~12%、8~11.5%、特に8.3~9.5%であることが好ましい。B₂O₃の含有量が少なすぎると溶融温度が極端に高くなり、NbやTiが還元されやすくなるため、内部透過率が低下する傾向がある。一方、B₂O₃の含有量が多すぎると、屈折率が低下するとともに、化学的耐久性が低下する傾向がある。

【0039】

なお、優れた光透過率特性を達成するとともに、ガラス化の安定性を高め量産性を向上させるためには、ガラス組成のB³⁺とSi⁴⁺の含有量比(カチオン比=B³⁺ / Si⁴⁺)を適切に調節することが好ましい。具体的には、B³⁺ / Si⁴⁺は0.5~5、0.9~4.5、1.2~4、1.5~4、1.5~3.7、1.7~3.5、特に1.8~3.4であることが好ましい。B³⁺ / Si⁴⁺が小さすぎると、溶融温度が極端に高くなり、NbやTiが還元されやすくなるため、内部透過率が低下する傾向がある。一方、B³⁺ / Si⁴⁺が大きすぎると、ガラスの化学的耐久性が低下しやすくなる。またガラスの粘度が急激に低下し、液相粘度が低下して量産性が悪化しやすくなる。

【0040】

また、Si⁴⁺ + B³⁺(Si⁴⁺とB³⁺の合量)は20~50%、30~50%、3

10

20

30

40

50

1 ~ 4 5 %、3 2 ~ 4 5 %、3 3 ~ 4 5 %、3 4 ~ 4 5 %、特に3 5 ~ 4 2 %であることが好ましい。Si⁴⁺ + B³⁺が少なすぎると、ガラス化しにくくなる。一方、Si⁴⁺ + B³⁺が多すぎると、屈折率が低下しやすくなる。

【0041】

TiO₂は屈折率を高める成分である。また化学耐久性も向上させる効果がある。TiO₂の含有量は1 ~ 3 0 %、1.7 ~ 2 5 %、2.5 ~ 2 3 %、3.3 ~ 2 1 %、8 ~ 2 0 %、1 0 ~ 1 8 %、特に1 2 ~ 1 6 %であることが好ましい。TiO₂の含有量が少なすぎると、上記効果を得にくくなる。一方、TiO₂の含有量が多すぎると、液相温度が急激に上昇し、液相粘度が低下して量産性が悪化する傾向がある。さらに、着色中心となるTiが増えるため内部透過率が低下しやすくなる。

10

【0042】

なお本発明の光学ガラスは、ガラス割断面のXPS(X線光電子分光法)により得られるスペクトルにおいて、Ti²⁺とTi⁴⁺のピーク高さの比(Ti²⁺ / Ti⁴⁺)が0.3以下、0.25以下、0.21以下、0.15以下、0.12以下、0.1以下、0.09以下、0.08以下、0.07以下、0.06以下、0.05以下、0.04以下、0.03以下、特に0.02以下であることが好ましい。Ti²⁺ / Ti⁴⁺が大きすぎると、可視域の吸収が極端に増加し、内部透過率が低下する傾向がある。なお、XPSスペクトルにおいてTi²⁺とTi⁴⁺のピークは、それぞれ455.1 eV、459.0 eVのエネルギー位置に存在する。

【0043】

ZrO₂は屈折率や化学的耐久性を高める成分である。しかし、結晶核として働くため、その含有量が多くなるとガラスの失透を促進する。従って、ZrO₂の含有量は0 ~ 1 5 %、0超 ~ 1 0 %、1 ~ 9 %、3 ~ 8 %、4 ~ 7.5 %、特に5 ~ 7 %であることが好ましい。

20

【0044】

Y₂O₃は屈折率を顕著に高める成分である。ただし、その含有量が多すぎると、失透や脈理が発生しやすくなる。よって、Y₂O₃の含有量は0 ~ 5 %、0超 ~ 5 %、0.1 ~ 4 %、0.3 ~ 2 %、0.4 ~ 1 %特に、0.5 ~ 0.8 %であることが好ましい。

【0045】

Yb₂O₃は屈折率を顕著に高める成分である。ただし、その含有量が多すぎると、失透や脈理が発生しやすくなる。よって、Yb₂O₃の含有量は0 ~ 5 %、0超 ~ 5 %、0.1 ~ 4 %、0.3 ~ 2 %、0.4 ~ 1 %特に、0.5 ~ 0.8 %であることが好ましい。

30

【0046】

なお、Y₂O₃ + Yb₂O₃の含有量(Y₂O₃とYb₂O₃の合量)は0 ~ 5 %であることが好ましい。Y₂O₃ + Yb₂O₃の含有量が多すぎると、液相温度が急激に上昇し、液相粘度が低下して、失透や脈理が発生しやすくなる。Y₂O₃ + Yb₂O₃の含有量の上限は4 %、3.5 %、3 %、2.5 %、2 %、1.5 %、1 %、特に0.9 %であることが好ましい。一方、Y₂O₃ + Yb₂O₃の含有量の下限は0.1 %、0.2 %、0.3 %、0.4 %、0.5 %、特に0.6 %であることが好ましい。このようにすれば、所望の高屈折率特性を得やすくなる。

40

【0047】

本発明の光学ガラスは、NbやTiの還元を抑制するため、溶融時に種々の酸化剤を添加することが好ましい。このような酸化剤としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸バリウム、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等が挙げられる。なかでも、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウムが特に好ましい。また、添加する酸化剤の合量は、ガラスバッチ中に、質量%で0 ~ 5 %、0 ~ 3 %、特に0.01 ~ 1 %であることが好ましい。

【0048】

前述の酸化剤を使用すると、CaO、SrO、BaO、Na₂O、K₂O等の成分がガラス組成に含まれる。これらの成分の作用と含有量の範囲を下記に述べる。

【0049】

50

CaOはガラス化の安定性に寄与する成分である。ただし、その含有量が多すぎると液相温度が上昇したり、屈折率が低下する傾向にある。従って、CaOの含有量は0～5%、0～2%、特に0.01～0.5%であることが好ましい。

【0050】

SrOはガラス化の安定性に寄与する成分である。ただし、その含有量が多すぎると屈折率が低下する傾向にある。従って、SrOの含有量は0～5%、0～2%、特に0.01～0.5%であることが好ましい。

【0051】

BaOはガラス化の安定性に寄与するとともに、屈折率を高める成分である。ただし、BaOを含有させるとガラスの密度が大きくなり、本発明の光学ガラスからなる光学素子の重量が大きくなる傾向がある。そのため、特にウェアラブル画像表示機器等の用途に好ましくない。従って、BaOの含有量は1%以下、0.5%以下、0.2%以下であることが好ましく、含有しないことが特に好ましい。

10

【0052】

なお所望の屈折率及び内部透過率を達成し、かつ、ガラス化の安定性を高めるためには、CaO、SrO及びBaOの含量は0～5%、0～2%、0～1%、0～0.9%、0～0.8%、0～0.7%、0～0.6%、0～0.5%、特に0.01～0.5%であることが好ましい。

【0053】

Na₂O、K₂Oは軟化点を低下させる成分であるが、その含有量が多すぎると失透や脈理が発生しやすくなる。よって、これらの成分の含有量は各々0～3%、各々0～1%が好ましく、含有しないことが特に好ましい。また他のアルカリ金属成分であるLi₂Oも軟化点を低下させる成分であるが、その含有量が多すぎると失透や脈理が発生しやすくなる。よって、Li₂Oの含有量は0～3%、0～1%が好ましく、含有しないことが特に好ましい。

20

【0054】

なお、NbやTiの還元を抑制するため、溶融時にカーボンや金属等の還元剤を含有させないことが好ましい。

【0055】

ZnOは本発明の組成系においては失透を促進する成分であり、その含有量は少ないほうが好ましい。具体的には、ZnOの含有量は1%以下、0.5%以下、さらには0.1%以下が好ましく、含有しないことが特に好ましい。

30

【0056】

WO₃は屈折率を高める成分であるが、可視領域の光透過率を低下させる傾向がある。従って、その含有量は1%以下、0.6%以下、0.5%以下、0.3%以下が好ましく、含有しないことが特に好ましい。

【0057】

なお、ヒ素成分(As₂O₃等)やフッ素成分(F₂等)、鉛成分(PbO等)は環境負荷が大きいため実質的に含有しないことが好ましい。

【0058】

本発明の光学ガラスは清澄性を向上させるため、CaCl₂、Sb₂O₃等の清澄剤を使用してもよい。これら清澄剤の含量は、ガラスバッチ中に、8%以下、5%以下、2%以下、特に1%以下であることが好ましい。また、この際にガラス成分に含まれる清澄剤成分、具体的にはCl、Sb₂O₃の含有量は各々5%以下、各々3%以下、特に各々0.5%以下であることが好ましい。

40

【0059】

本発明の光学ガラスは、不純物として、例えば、H₂、CO₂、CO、H₂O、He、Ne、Ar、N₂を各々0.1%まで含有してもよい。さらに不純物として、Pt、Rh、Auを含有してもよい。ただし、Pt、Rh、Auの含有量が多すぎるとガラス中で着色中心として働き、内部透過率が低下しやすくなる。そのため、Pt、Rh、Auの含有量

50

は各々 500 ppm 以下、300 ppm 以下、特に 100 ppm 以下が好ましい。

【0060】

本発明の光学ガラスは、液相粘度が $10^0 \cdot 5$ dPa·s 以上、 $10^0 \cdot 6$ dPa·s 以上、 $10^0 \cdot 7$ dPa·s 以上、特に $10^0 \cdot 8$ dPa·s 以上であることが好ましい。液相粘度が低すぎると低粘度で成形する必要がある為、特に成形サイズが大きくなると脈理等の欠陥がガラス中に生じやすくなる。液相粘度の上限は特に限定されないが、現実的には $10^1 \cdot 5$ dPa·s 以下、特に $10^1 \cdot 2$ dPa·s 以下である。

【0061】

本発明の光学ガラスは液相温度が 1350 以下、1300 以下、1250 以下、1200 以下、さらに 1170 以下であることが好ましい。液相温度が高すぎると貴金属製のポットやパイプの負荷が高まり、これらを頻繁に交換する必要が出てくるため、製造コストが増大する傾向がある。液相温度の下限は特に限定されないが、現実的には 1000 以上、さらには 1050 以上である。

10

【0062】

なお、液相粘度及び液相温度は、後述する実施例に記載の方法により算出することができる。

【0063】

本発明の光学ガラスのアッペ数 (d) は特に限定されないが、ガラス化の安定性を考慮し、20 ~ 35、22 ~ 32、特に 25 ~ 30 であることが好ましい。

【0064】

本発明の光学ガラスは、密度が $5 \cdot 5$ g / cm³ 以下、 $5 \cdot 3$ g / cm³ 以下、特に $5 \cdot 1$ g / cm³ 以下であることが好ましい。密度が高すぎると、本発明の光学ガラスを使用したウェアラブルデバイスの重量が大きくなり、デバイス装着時の不快感が増す。密度の下限は特に限定されないが、低すぎると光学特性等の他の特性が低下するため、4.0 g / cm³ 以上、特に 4.5 g / cm³ 以上であることが好ましい。

20

【0065】

本発明の光学ガラスは、30 ~ 300 における熱膨張係数が 95×10^{-7} / 以下、 91×10^{-7} / 以下、特に 88×10^{-7} / 以下であることが好ましい。熱膨張係数が大きすぎると、サーマルショックによってガラスが割れやすくなる。熱膨張係数の下限は特に限定されないが、低すぎると光学特性等の他の特性が低下するため、 75×10^{-7} / 以上、特に 80×10^{-7} / 以上であることが好ましい。

30

【0066】

本発明の光学ガラス板の肉厚は、1 mm 以下、0.8 mm 以下、0.7 mm 以下、0.6 mm 以下、0.5 mm 以下、0.4 mm 以下、特に 0.3 mm 以下であることが好ましい。光学ガラス板の肉厚が大きすぎると、当該光学ガラス板を使用したウェアラブル画像表示機器の重量が大きくなり、デバイス装着時の不快感が増す。肉厚の下限は特に限定されないが、機械的強度を考慮し、0.01 mm 以上、0.03 mm 以上、特に 0.05 mm 以上である。

【0067】

本発明の光学ガラス板の形状は、例えば平面形状が円形、橢円形または矩形等の多角形等の板状である。この場合、光学ガラス板の長径（円形の場合は直径）は 50 mm 以上、80 mm 以上、100 mm 以上、120 mm 以上、150 mm 以上、160 mm 以上、170 mm 以上、180 mm 以上、190 mm 以上、特に 200 mm 以上であることが好ましい。光学ガラス板の長径が小さすぎると、ウェアラブル画像表示機器等の用途に使用することが困難になる。また量産性に劣る傾向がある。光学ガラス板の長径の上限は特に限定されないが、現実的には 1000 mm 以下である。

40

【0068】

本発明の光学ガラス板は、プロジェクター付きメガネ、眼鏡型またはゴーグル型ディスプレイ、仮想現実（VR）または拡張現実（AR）表示装置、及び、虚像表示装置から選択されるウェアラブル画像表示機器の構成部材である導光板として好適である。当該導光

50

板は、ウェアラブル画像表示機器のいわゆるメガネレンズ部分に使用され、ウェアラブル画像表示機器が備える画像表示素子から発せられた光を導光して、使用者の瞳に向かって出射する役割を果たす。導光板の表面には、画像表示素子から発せられた光を導光板内部に回折させるための回折格子が設けられていることが好ましい。

【実施例】

【0069】

以下に、実施例を用いて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0070】

表1～4は本発明の実施例（No. 1～27）を示す。

【0071】

【表1】

		単位	1	2	3	4	5	6	7
ガラス 組成	SiO ₂	質量%	5.2	6.6	5.2	5.0	4.9	6.6	10.0
	B ₂ O ₃		10.4	8.8	10.1	9.8	9.7	10.8	4.7
	TiO ₂		14.6	14.6	14.5	12.4	13.9	15.1	14.9
	Nb ₂ O ₅		8	7.4	8.1	12.9	7.7	2.9	7.9
	ZrO ₂		5.9	5.9	5.9	5.7	3.3	6.1	5.9
	La ₂ O ₃		48.1	48.2	47.9	46.2	45.7	49.9	48.3
	Gd ₂ O ₃		7.7	7.7	7.7	7.4	14.2	8.0	7.7
	Y ₂ O ₃		0.1	0.8	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	Sb ₂ O ₃								
	SrO								
	CaO								
	Cl								
T i ²⁺ / T i ⁴⁺		—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	未測定
N b ²⁺ / N b ⁵⁺		—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	未測定
B ³⁺ / S i ⁴⁺		—	3.5	2.3	3.4	3.4	3.4	2.8	0.8
B ³⁺ + S i ⁴⁺		ガラス%	38.0	36.5	37.3	36.7	36.6	40.5	32.1
屈折率 (n d)		—	1.98	1.99	1.99	2.00	1.99	1.96	1.98
アッベ数 (v d)		—	17.2	28.8	28.5	29.8	29.1	29.9	19.2
τ ₄₅₀		%	89	94	89	91	90	87	77
τ ₅₂₀		%	95	98	95	96	97	91	86
液相温度		℃	1090	1130	1115	1205	1160	1120	1225
液相粘度		dPa·s	10 ^{1.0}	10 ^{1.0}	10 ^{0.9}	10 ^{0.8}	10 ^{0.7}	10 ^{1.0}	10 ^{0.7}
密度		g/cm ³	4.95	5.00	4.98	5.00	5.12	4.92	未測定
熱膨張係数		×10 ⁻⁷ /°C	83	83	85	82	82	82	未測定

【0072】

10

20

30

40

50

【表 2】

		単位	8	9	10	11	12	13	14
ガラス 組成	SiO ₂	質量%	6.6	6.6	6.6	6.6	6.4	6.6	7.4
	B ₂ O ₃		8.8	8.8	8.7	8.6	9.0	8.8	10.4
	TiO ₂		14.6	14.6	14.6	15.6	14.0	14.7	15.0
	Nb ₂ O ₅		7.4	7.4	7.4	7.2	7.8	7.5	6.6
	ZrO ₂		5.9	5.9	5.9	5.5	6.1	5.9	2.7
	La ₂ O ₃		48.0	48.0	48.2	48.0	48.1	47.6	49.6
	Gd ₂ O ₃		7.8	7.7	7.6	7.3	7.7	7.8	8.0
	Y ₂ O ₃		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	
	Sb ₂ O ₃			0.1					
	SrO		0.1	0.1	0.2	0.4	0.1	0.1	0.3
CaO								0.1	
Cl								0.1	
T i ²⁺ / T i ⁴⁺		—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
N b ²⁺ / N b ⁵⁺		—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
B ³⁺ / S i ⁴⁺		—	2.3	2.3	2.3	2.2	2.4	2.3	2.4
B ³⁺ + S i ⁴⁺		ガガツ%	36.5	36.5	36.2	35.8	36.7	36.3	40.9
屈折率 (n d)		—	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.99	1.96
アッベ数 (ν d)		—	28.8	28.7	28.7	28.7	28.6	28.6	29.4
τ ₄₅₀		%	98	96	95	89	96	91	91
τ ₅₂₀		%	99	97	98	95	99	97	98
液相温度		℃	1135	1135	1135	1135	1135	1135	1115
液相粘度		dPa·s	10 ^{1.0}	10 ^{0.9}					
密度		g/cm ³	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	未測定
熱膨張係数		×10 ⁻⁷ /℃	83	83	83	83	83	83	未測定

【0073】

【表 3】

		単位	15	16	17	18	19	20	21
ガラス 組成	SiO ₂	質量%	5.5	6.5	5	5	5	4	10
	B ₂ O ₃		10.5	8.8	10	10	10	11.5	4.5
	TiO ₂		14.5	14.5	14.5	12.5	14	14.5	15
	Nb ₂ O ₅		8.0	7.5	8	13	7.5	8	8
	ZrO ₂		6	6	6	5.5	3.5	6	6
	La ₂ O ₃		48	48	48	46	45.5	48	48
	Gd ₂ O ₃		7.5	8	8	7.5	14	7.5	8
	Y ₂ O ₃			0.7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
	Sb ₂ O ₃								
	SrO								
	CaO								
	Cl								
T i ²⁺ / T i ⁴⁺	—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	未測定
N b ²⁺ / N b ⁵⁺	—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.03	<0.02	未測定
B ³⁺ / S i ⁴⁺	—	3.3	2.3	3.5	3.5	3.5	5.0	0.8	
B ³⁺ + S i ⁴⁺	ガラス%	38.6	36.4	36.9	37.1	37.4	38.6	31.6	
屈折率 (n d)	—	1.97	1.99	1.99	2.00	1.99	1.95	1.98	
アッベ数 (v d)	—	17.2	28.8	28.5	29.8	29.1	29.9	19.2	
τ ₄₅₀	%	89	94	89	91	90	87	77	
τ ₅₂₀	%	95	98	95	96	97	91	86	
液相温度	°C	1090	1130	1115	1205	1160	1095	1225	
液相粘度	dPa·s	10 ^{1.0}	10 ^{1.0}	10 ^{0.9}	10 ^{0.8}	10 ^{0.7}	10 ^{0.9}	10 ^{0.7}	
密度	g/cm ³	4.95	5.00	4.98	5.00	5.12	4.96	未測定	
熱膨張係数	×10 ⁻⁷ /°C	83	83	85	82	82	82	未測定	

【0074】

10

20

40

50

【表4】

		単位	22	23	24	25	26	27
ガラス 組成	SiO ₂	質量%	5	6.5	8	6.5	6.5	6.5
	B ₂ O ₃		10	8.8	7.5	8.8	9	8.8
	TiO ₂		14	14.5	14.5	14.5	14	14.5
	Nb ₂ O ₅		8	7.5	8	7.5	8	7.5
	ZrO ₂		3.5	6	6	6	6	6
	La ₂ O ₃		39.5	47.8	48	47.6	47.4	47.7
	Gd ₂ O ₃		19.5	8	7.5	8	8	8
	Y ₂ O ₃		0.5	0.7	0.5	0.7	1	0.7
	Sb ₂ O ₃			0.1		0.4	0.1	0.1
	SrO			0.1			0.1	0.1
	CaO							0.1
	Cl							0.1
T i ²⁺ / T i ⁴⁺		—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
N b ²⁺ / N b ⁵⁺		—	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
B ³⁺ / S i ⁴⁺		—	3.5	2.3	1.6	2.3	2.4	2.3
B ³⁺ + S i ⁴⁺		カホン%	37.5	36.4	35.6	36.3	36.8	36.2
屈折率 (n d)		—	1.95	1.99	1.96	1.99	1.99	1.99
アッベ数 (ν d)		—	28.8	28.7	28.7	28.7	28.6	28.6
τ ₄₅₀		%	95	92	95	89	96	91
τ ₅₂₀		%	97	97	98	95	99	97
液相温度		℃	1220	1135	1190	1135	1135	1135
液相粘度		dPa·s	10 ^{0.7}	10 ^{1.0}				
密度		g/cm ³	5.18	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
熱膨張係数		×10 ⁻⁷ /℃	83	83	83	83	83	83

10

20

30

【0075】

まず表1～4に示す各組成になるようにガラス原料を調合した。ここで、No. 8～10、12、26は硝酸ストロンチウムを酸化剤として使用した。また、No. 9、23は酸化アンチモンを、No. 13、27は塩化カルシウムを清澄剤として使用した。

【0076】

続いて、白金ルツボを用いて1200～1350でガラスを溶融した。溶融時間はすべて2時間であった。続いて溶融ガラスをカーボン板上に流し出し、さらにアニール後、各測定に適した試料を作製した。

【0077】

得られた試料を割断し、割断面をXPS分析することにより、T i²⁺ / T i⁴⁺ 及び N b²⁺ / N b⁵⁺ を求めた。結果を表1～4に示す。具体的には、得られたXPSスペクトルに対して9ポイントのスムージング処理を行い、T i²⁺ (455.1 eV) と T i⁴⁺ (459.0 eV) のピーク高さを読み取り、その比 (T i²⁺ / T i⁴⁺) を求めた。また、N b²⁺ (202.1 eV) と N b⁵⁺ (207.5 eV) のピーク高さを読み取り、その比 (N b²⁺ / N b⁵⁺) を求めた。XPS分析は、PHI社製Quantera S XMを用いて、励起X線はAl K_{1,2}線 (1486.6 eV)、X線径は200 μm、光電子脱出角度は45°の条件で実施した。

40

【0078】

また得られた試料について、屈折率 (n d)、アッベ数 (ν d)、内部透過率、液相温度、液相粘度、密度、熱膨張係数を以下のようにして測定した。結果を表1～4に示す。

50

【0079】

屈折率はヘリウムランプのd線(587.6 nm)に対する測定値で示した。

【0080】

アッベ数は、上記d線の屈折率と、水素ランプのF線(486.1 nm)、同じく水素ランプのC線(656.3 nm)の屈折率の値を用い、アッベ数(ν_d) = $[(n_d - 1) / (n_F - n_C)]$ の式から算出した。

【0081】

内部透過率は以下のようにして測定した。光学研磨された厚さ10 mm ± 0.1 mmと厚さ3 mm ± 0.1 mmの試料を準備し、分光光度計(島津製作所社製UV-3100)を用いて、表面反射損失を含む光透過率(直線透過率)を1 nm間隔で測定した。厚さ10 mmと3 mmの直線透過率から厚さ10 mmの内部透過率曲線を求めた。波長450 nmと520 nmにおける内部透過率を読み取り、測定値を得た。10

【0082】

液相温度及び液相粘度は以下のようにして求めた。

【0083】

粉碎したガラス試料を、耐火性容器に充填し、電気炉で1250 - 0.5時間の条件で融解した。次に、耐火性容器ごと間接加熱型の温度勾配炉内に入れ、大気雰囲気中で16時間静置した。その後、温度勾配炉から耐火性容器を取り出し、室温まで冷却した。冷却後のガラス試料を目視観察して結晶析出箇所を判定し、温度勾配炉内の温度分布情報から液相温度(結晶析出温度)を特定した。20

【0084】

別途、塊状のガラス試料をアルミナ製坩堝に投入し、加熱融解した。得られたガラス融液について、白金球引き上げ法によって複数の温度におけるガラスの粘度を求めた。続いて、ガラス粘度の計測値を用いて、Vogel-Fulcher式の定数を算出して粘度曲線を作成した。

【0085】

以上のようにして求めた液相温度と粘度曲線を用いて、液相温度に相当する粘度(液相粘度)を求めた。

【0086】

密度は、重さ約10 gのガラスサンプルを用いて、アルキメデス法によって測定した。

30

【0087】

熱膨張係数は、約5 × 20 mmに成形したガラスサンプルを用いてディラトメーターにより、30 ~ 300 の温度範囲で測定した。

【0088】

表1 ~ 4に示す通り、実施例であるNo. 1 ~ 27のサンプルは、屈折率が1.95 ~ 2.00と高屈折率特性を有し、内部透過率450が77 ~ 98 %、内部透過率520が86 ~ 99 %と優れていますとともに、液相温度が1090 ~ 1225と低く、また液相粘度が10^{0.7} ~ 10^{1.0} dPa · sと高く、生産性に優れていた。

【0089】

続いて、No. 2、5、10のガラス組成を有する大型のガラス板を以下のようにして作製した。

40

【0090】

まず、No. 2、5、10の各組成になるようにガラス原料を調合した。No. 10は、硝酸ストロンチウムを酸化剤として使用した。続いてポット式の大型炉を用いて1300で溶融を行い、白金ノズルから500 mm角のカーボン製鋳型に厚み20 mmとなるように溶融ガラスを流し出し、成形した。

【0091】

得られたインゴットに対してアニール処理を行った後、インゴットの中央部分を円形にくり抜き、面方向に薄くスライスした後、両面をラップ研磨し、さらにポリッシュ研磨を行うことにより鏡面に仕上げた。作製した光学ガラス板の寸法を表5に示す。

50

【0092】

【表5】

	光学ガラス板1	光学ガラス板2	光学ガラス板3
組成	No. 2	No. 5	No. 10
直径 (mm)	300	320	400
肉厚 (mm)	0.3	0.2	0.1

10

【0093】

表5に示す光学ガラス板1～3は、直径が300～400mm、肉厚0.1～0.3mmと所望の寸法を有しており、失透や脈理等の不具合も確認されなかった。

【産業上の利用可能性】

【0094】

本発明の光学ガラス板は、プロジェクター付きメガネ、眼鏡型またはゴーグル型ディスプレイ、仮想現実（VR）または拡張現実（AR）表示装置、及び、虚像表示装置から選択されるウェアラブル画像表示機器に使用される導光板として好適である。

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献
- 特開2014-221704 (JP, A)
特開2015-059060 (JP, A)
特開昭54-133506 (JP, A)
特表2018-507838 (JP, A)
特開昭54-103411 (JP, A)
特開昭60-131845 (JP, A)
特開昭57-038342 (JP, A)
特開2011-144069 (JP, A)
米国特許出願公開第2003/0040422 (US, A1)
国際公開第2018/235725 (WO, A1)
特開2019-019050 (JP, A)
特開2010-030879 (JP, A)
米国特許出願公開第2015/0203395 (US, A1)
特開2016-117598 (JP, A)
中国特許出願公開第104788018 (CN, A)
特開2015-020913 (JP, A)
特開2015-074572 (JP, A)
特開2015-040171 (JP, A)
特開2016-121035 (JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 - 14/00
G02B 27/02
G02B 1/00
INTERGLAD