

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7707061号
(P7707061)

(45)発行日 令和7年7月14日(2025.7.14)

(24)登録日 令和7年7月4日(2025.7.4)

(51)国際特許分類	F I
C 0 3 C 3/062(2006.01)	C 0 3 C 3/062
C 0 3 C 3/076(2006.01)	C 0 3 C 3/076
C 0 3 C 3/078(2006.01)	C 0 3 C 3/078
C 0 3 C 3/085(2006.01)	C 0 3 C 3/085
C 0 3 C 21/00 (2006.01)	C 0 3 C 21/00 1 0 1

請求項の数 6 (全16頁)

(21)出願番号 特願2021-514628(P2021-514628)	(73)特許権者 000128784 株式会社オハラ 神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番30号
(86)(22)出願日 令和3年3月15日(2021.3.15)	(74)代理人 110002354 弁理士法人平和国際特許事務所
(86)国際出願番号 PCT/JP2021/010265	(72)発明者 吉川 早矢 神奈川県相模原市中央区小山1-15-30
(87)国際公開番号 WO2021/193176	審査官 山本 一郎
(87)国際公開日 令和3年9月30日(2021.9.30)	
審査請求日 令和6年2月1日(2024.2.1)	
(31)優先権主張番号 特願2020-52577(P2020-52577)	
(32)優先日 令和2年3月24日(2020.3.24)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	
(31)優先権主張番号 特願2020-77384(P2020-77384)	
(32)優先日 令和2年4月24日(2020.4.24)	
(33)優先権主張国・地域又は機関 日本国(JP)	

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学強化光学ガラス

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

表面に圧縮応力層を有し、
酸化物換算の質量%で、

SiO_2 成分を20.0~50.0%、

TiO_2 成分を10.0~45.0%、

Na_2O 成分を0.1~20.0%、

Nb_2O_5 成分を8.41%以上20.0%未満、

BaO 成分を11.33~20.0%含有し、

Hv 変化率 $[(Hv_{after}-Hv_{before})/Hv_{before}] \times 100$ 3.0%

であり、

アッペ数(d)が20.0~33.0であることを特徴とする化学強化光学ガラス。

【請求項2】

表面に圧縮応力層を有し、

酸化物換算の質量%で、

SiO_2 成分を20.0~50.0%、

TiO_2 成分を10.0~45.0%、

Na_2O 成分を0.1~20.0%、

Nb_2O_5 成分を8.41%以上20.0%未満含有し、

Hv 変化率 $[(Hv_{after}-Hv_{before})/Hv_{before}] \times 100$ 3.0%

10

20

であり、

屈折率が 1.7701 以上であり、アッペ数 (d) が $20.0 \sim 33.0$ であることを特徴とする化学強化光学ガラス。

【請求項 3】

酸化物換算の質量%で、

Al_2O_3 の含有量が $0 \sim 15.0\%$ 、

ZrO_2 の含有量が $0 \sim 15.0\%$ 、

Li_2O の含有量が $0 \sim 10.0\%$ 、

K_2O の含有量が $0 \sim 15.0\%$ 、

Sb_2O_3 の含有量が $0 \sim 1.0\%$ である、請求項 1 または 2 に記載の化学強化光学ガラス。

10

【請求項 4】

B_2O_3 成分の含有量が、酸化物換算の質量%で 5.0% 以下である、請求項 1 から 3 のいずれかに記載の化学強化光学ガラス。

【請求項 5】

屈折率 (nd) が $1.65 \sim 1.85$ であることを特徴とする、請求項 1、3、又は 4 に記載の化学強化光学ガラス。

【請求項 6】

屈折率 (nd) が $1.7701 \sim 1.85$ であることを特徴とする、請求項 2 から 4 のいずれかに記載の化学強化光学ガラス。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は表面に圧縮応力層を有する化学強化光学ガラスに関する。

【背景技術】

【0002】

近年、プロジェクター付眼鏡、眼鏡型ディスプレイ、ゴーグル型ディスプレイ、仮想現実表示装置、拡張現実表示装置、虚像表示装置等の AR (仮想現実) や VR (バーチャル・リアリティ) 等に利用するウェアラブル端末、車載用カメラ等が注目されている。

【0003】

このようなウェアラブル端末や車載用カメラ等は過酷な外部環境下で使用されることが想定されるため、従来の光学ガラスに求められる高い屈折率、アッペ数、透過率を維持しつつ、耐衝撃性、耐風圧性、耐傷性等 (以下、「耐クラック性」という。) を向上させた硬度の高い光学ガラスが求められている。また、小型化の要求もある。

30

【0004】

特許文献 1 には、光学機器のデジタル化や高精細化を課題とした、屈折率 (nd) が 1.7 以上、アッペ数 (d) が 20 以上 30 以下の高屈折率高分散ガラスが開示されているが、過酷な外部環境において使用されることは想定されておらず、耐クラック性を課題とした硬度の高い光学ガラスについては開示されていない。また、特許文献 1 の出願等時には、VR や AR 等の現代の最先端テクノロジーが一般的に普及されておらず、さらに、自動車の自動運転や安全性確保の「周辺認知用センサ」の主役となる車載用カメラの普及も近年急増してきた用途であることから、特許文献 1 の出願時には耐クラック性を向上させた硬度の高い光学ガラスは想定されていなかった。

40

【0005】

さらに、高強度の光学ガラスであれば、光学レンズに使用するガラスを薄くすることが可能となるため、光学レンズを薄型化、小型化することができる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【文献】特開 2009 - 203134

50

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

したがって、本発明は、従来の光学ガラスに求められる屈折率、アッペ数、透過率を維持しつつ、耐クラック性を向上させた硬度の高い光学ガラスを得ることにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者は、上記課題を解決するために、鋭意試験研究を重ねた結果、光学ガラスに化学強化を施すことで表面に圧縮応力層を有するピッカーズ硬度(Hv)が高い高硬度の光学ガラスを得るのに適したガラス組成と配合を見出し、本発明を完成するに至った。

10

具体的には、本発明は以下を提供する。

【0009】

(1)

表面に圧縮応力層を有し、

酸化物換算の質量%で、

SiO₂成分を20.0～50.0%、

TiO₂成分を10.0～45.0%、

Na₂O成分を0.1～20.0%含有し、

Hv変化率 $[(Hv_{after} - Hv_{before}) / Hv_{before}] \times 100$ 3.0%

であることを特徴とする化学強化光学ガラス。

20

【0010】

(2)

酸化物換算の質量%で、Nb₂O₅成分を3.0～20.0%さらに含有する、(1)に記載の化学強化光学ガラス。

【0011】

(3)

酸化物換算の質量%で、

Al₂O₃を0～15.0%、

ZrO₂を0～15.0%、

BaOを0～20.0%、

Li₂Oを0～10.0%、

K₂Oを0～15.0%、

Sb₂O₃を0～1.0%さらに含有する、(1)または(2)に記載の化学強化光学ガラス。

30

【0012】

(4)

屈折率(nd)が1.65～1.85であり、アッペ数(d)が20.0～33.0であることを特徴とする、(1)から(3)のいずれかに記載の化学強化光学ガラス。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、高い屈折率、アッペ数、透過率を維持しつつ、耐クラック性を向上させた硬度の高い、圧縮応力層を有する化学強化光学ガラスを提供することができる。

40

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の化学強化光学ガラスを構成する各成分の組成範囲を以下に述べる。本明細書中において、各成分の含有量は、特に断りがない限り、全て酸化物換算組成の全質量に対する質量%で表示されるものとする。ここで、「酸化物換算組成」は、本発明のガラス構成成分の原料として使用される酸化物、複合塩、金属弗化物等が熔融時に全て分解され酸化物へ変化すると仮定した場合に、当該生成酸化物の総質量数を100質量%として、ガラス中に含有される各成分を表記した組成である。

50

【 0 0 1 5 】

[ガラス成分]

本発明の化学強化光学ガラスは、表面に圧縮応力層を有し、酸化物換算の質量%で、 SiO_2 成分を20.0~50.0%、 TiO_2 成分を10.0~45.0%、 Na_2O 成分を0.1~20.0%含有し、 Hv 変化率 $[(\text{Hv}_{\text{after}} - \text{Hv}_{\text{before}}) / \text{Hv}_{\text{before}}] \times 100$ 3.0%であることを特徴とする。

【 0 0 1 6 】

[必須成分、任意成分について]

SiO_2 成分は、ガラスの網目構造を形成する成分であり、光学ガラスとして好ましくない失透（結晶物の発生）を低減する成分であり、本発明の化学強化光学ガラスの必須成分である。

10

特に、 SiO_2 成分の含有量を20.0%以上にすることで、安定的な光学ガラスを作製することができる。従って、 SiO_2 成分の含有量は、好ましくは20.0%以上、より好ましくは23.0%以上、さらに好ましくは25.0%超を下限とする。

他方で、 SiO_2 成分の含有量を50.0%以下にすることで、過剰な粘性の上昇や熔融性の悪化を抑えられ、且つ屈折率の低下を抑制することが出来る。また、化学強化の低下を抑えることができる。従って、 SiO_2 成分の含有量は、好ましくは50.0%以下、より好ましくは47.0%以下、さらに好ましくは43.0%以下を上限とする。

【 0 0 1 7 】

TiO_2 成分は、屈折率を高めるとともに化学的耐久性（耐酸性）を高める成分であり、本発明の化学強化光学ガラスの必須成分である。

20

特に、 TiO_2 成分の含有量を10.0%以上にすることで、所望のガラスの屈折率、アッペ数等を達成することができる。従って、 TiO_2 成分の含有量は、好ましくは10.0%以上、より好ましくは13.0%以上、さらに好ましくは15.0%超を下限とする。

他方で、 TiO_2 成分の含有量を45.0%以下にすることでガラスの可視光（特に波長500nm以下）に対する透過率の低下を抑えることができる。従って、 TiO_2 成分の含有量は、好ましくは45.0%以下、より好ましくは40.0%以下、さらに好ましくは35.0%以下、さらに好ましくは33.0%以下を上限とする。

【 0 0 1 8 】

30

Na_2O 成分は、ガラスの熔融性を向上する成分であるとともに、後述するように化学強化におけるイオン交換に利用される成分であり、本発明の化学強化光学ガラス中の必須成分である。

特に、 Na_2O 成分の含有量を0.1%以上にすることで、熔融塩中のイオン半径の大きいカリウム成分（カリウムイオン）と基板中のイオン半径の小さいナトリウム成分（ナトリウムイオン）との交換反応が進行することにより、結果として基板表面に圧縮応力が形成される。従って、 Na_2O 成分の含有量は、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは5.0%以上を下限とする。

他方で、 Na_2O 成分の含有量を20.0%以下にすることで、ガラスの屈折率を低下し難くし、且つガラスの失透を低減することができる。従って、 Na_2O 成分の含有量は、好ましくは20.0%以下、より好ましくは17.0%以下、より好ましくは15.0%以下、さらに好ましくは14.0%未満を上限とする。

40

【 0 0 1 9 】

Nb_2O_5 成分は、屈折率を高めるとともに、ガラスを安定化する成分であり、本発明の化学強化光学ガラスの任意成分である。

特に、 Nb_2O_5 成分の含有量を3.0%以上にすることで、耐失透性を高めることができる。また、化学強化時の塩浴による硬度低下を抑制することができる。従って、 Nb_2O_5 成分の含有量は、好ましくは3.0%以上、より好ましくは4.0%以上、より好ましくは5.0%超、さらに好ましくは6.0%以上を下限とする。

他方で、 Nb_2O_5 成分の含有量を20.0%以下にすることで、過剰な含有による失

50

透を低減できる。従って、 Nb_2O_5 成分の含有量は、好ましくは20.0%以下、より好ましくは17.0%以下、より好ましくは15.0%以下、さらに好ましくは13.0%以下を上限とする。

【0020】

K_2O 成分は、0%超含有する場合に、ガラスの熔融性を調整しつつ、屈折率やアッペ数を調整する成分であり、化学強化においては、表面圧縮応力を向上させることができる成分である。従って、 K_2O 成分の含有量は、好ましくは0%超、より好ましくは0.5%以上、さらに好ましくは2.0%以上を下限とする。

他方で、 K_2O 成分の含有量を15.0%以下にすることで、ガラスの屈折率を低下し難くし、且つガラスの失透を低減できる。従って、 K_2O 成分の含有量は、好ましくは15.0%以下、より好ましくは10.0%以下、より好ましくは8.0%以下、さらに好ましくは7.5%以下を上限とする。

10

【0021】

Li_2O 成分は、0%超含有する場合に、ガラスの熔融性を調整しつつ、屈折率やアッペ数を調整する成分であり、化学強化におけるイオン交換に利用される成分である。

他方で、 Li_2O 成分の含有量を10.0%以下にすることで、屈折率の低下を抑えられ、且つ過剰な含有による失透を低減できる。従って、 Li_2O 成分の含有量は、好ましくは10.0%以下、より好ましくは8.0%以下、さらに好ましくは7.5%以下を上限とする。

【0022】

BaO 成分は、0%超含有する場合にガラスの屈折率を高める成分であり、本発明の化学強化光学ガラス中の任意成分である。また、0%超含有することで、化学強化時の塩浴による硬度低下を抑制することができる。従って、 BaO 成分の含有量は、好ましくは0%超、より好ましくは1.0%以上、さらに好ましくは2.0%以上を下限とする。

他方で、 BaO 成分の含有量を20.0%以下にすることで失透性の悪化を抑制することができる。従って、 BaO 成分の含有量は、好ましくは20.0%以下、より好ましくは15.0%以下、さらに好ましくは12.0%以下を上限とする。

20

【0023】

MgO 成分、 CaO 成分及び SrO 成分は、0%超含有する場合にガラスの屈折率を高める成分であり、本発明の化学強化光学ガラス中の任意成分である。

他方で、 MgO 成分、 CaO 成分及び SrO 成分の含有量を20.0%以下にすることで化学強化時の塩浴による硬度低下を抑制することができる。従って、 MgO 成分、 CaO 成分及び SrO 成分の含有量は、好ましくは20.0%以下、より好ましくは15.0%以下、さらに好ましくは10.0%以下を上限とする。

特に、生産性という観点では、失透性の悪化を低減できるため CaO 成分を好ましくは0.5%未満、より好ましくは0.3%未満とすることが望ましい。

30

【0024】

ZnO 成分は、0%超含有する場合にガラスの屈折率を高める成分であり、本発明の化学強化光学ガラス中の任意成分である。

他方で、 ZnO 成分の含有量を15.0%以下にすることで化学強化時の塩浴による硬度低下を抑制することができる。従って、 ZnO 成分の含有量は、好ましくは15.0%以下、より好ましくは10.0%以下、さらに好ましくは8.0%未満を上限とする。

40

【0025】

Al_2O_3 成分は、0%超含有する場合に、ガラスの化学的耐久性を高め、熔融ガラスの耐失透性を向上するのに有効な成分であり、本発明の化学強化光学ガラス中の任意成分である。

他方で、 Al_2O_3 成分の含有量を15.0%以下にすることで、ガラスの液相温度を下げ、過剰な含有による失透を低減することができる。従って、 Al_2O_3 成分の含有量は、好ましくは15.0%以下、より好ましくは10.0%以下、さらに好ましくは5.0%以下を上限とする。

50

【0026】

ZrO₂成分は、0%超含有する場合に、ガラスの屈折率を高める成分であり、本発明の化学強化光学ガラス中の任意成分である。

他方で、ZrO₂成分の含有量を15.0%以下にすることで、ZrO₂成分の過剰な含有による失透を低減することができる。従って、ZrO₂成分の含有量は、好ましくは15.0%以下、より好ましくは10.0%以下、さらに好ましくは5.0%以下を上限とする。

【0027】

B₂O₃成分は、0%超含有する場合に、安定なガラスの形成を促し、耐失透性を高めることができる任意成分である。

他方で、B₂O₃成分の含有量を15.0%以下にすることで、B₂O₃成分の過剰な含有による失透を低減することができる。従って、B₂O₃成分の含有量は、好ましくは15.0%以下、より好ましくは10.0%以下、さらに好ましくは5.0%以下を上限とする。

【0028】

La₂O₃成分、Gd₂O₃成分、Y₂O₃成分及びYb₂O₃成分は、少なくともいずれかの成分を0%超含有することで、屈折率を高め、且つ部分分散比を小さくできる任意成分である。

他方で、La₂O₃成分、Gd₂O₃成分、Y₂O₃成分及びYb₂O₃成分は、多量に含有すると、液相温度が下がり、ガラスを失透させてしまう。

特に、La₂O₃成分、Gd₂O₃成分、Y₂O₃成分及びYb₂O₃成分のそれぞれの含有量を10.0%以下にすることで、失透を低減でき、且つ着色を低減できる。従って、La₂O₃成分、Gd₂O₃成分、Y₂O₃成分及びYb₂O₃成分のそれぞれの含有量は、好ましくは10.0%以下、より好ましくは8.0%以下、さらに好ましくは5.0%以下、最も好ましくは3.0%以下を上限とする。

【0029】

WO₃成分は、屈折率を高めてアッペ数を低くし且つガラス原料の熔解性を高められる任意成分である。

他方で、WO₃成分の含有量を10.0%以下にすることで、ガラスの部分分散比を上昇し難くでき、且つ、ガラスの着色を低減して内部透過率を高められる。従って、WO₃成分の含有量は、好ましくは10.0%以下、より好ましくは5.0%以下、さらに好ましくは3.0%以下、最も好ましくは1.0%以下を上限とする。

【0030】

P₂O₅成分は、ガラスの安定性を高められる任意成分である。

他方で、P₂O₅成分の含有量を5.0%以下にすることで、P₂O₅成分の過剰な含有による部分分散比の上昇を低減できる。従って、P₂O₅成分の含有量は、好ましくは5.0%以下、より好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下を上限とする。

【0031】

Ta₂O₅成分は、屈折率を高め、アッペ数及び部分分散比を下げ、且つ耐失透性を高められる任意成分である。

特に、Ta₂O₅成分の含有量を10.0%以下にすることで、希少鉱物資源であるTa₂O₅成分の使用量が減り、且つガラスがより低温で熔解し易くなるため、ガラスの生産コストを低減できる。また、これによりTa₂O₅成分の過剰な含有によるガラスの失透を低減できる。従って、Ta₂O₅成分の含有量は、好ましくは10.0%以下、より好ましくは5.0%以下、さらに好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下を上限とする。特に、ガラスの材料コストを低減させる観点では、Ta₂O₅成分を含有しなくてもよい。

【0032】

GeO₂成分は、屈折率を高め、且つ失透を低減できる任意成分である。GeO₂成分の含有量を10.0%以下にすることで、高価なGeO₂成分の使用量が低減されるため

10

20

30

40

50

、ガラスの材料コストを低減できる。従って、 GeO_2 成分の含有量は、好ましくは10.0%以下、より好ましくは5.0%以下、さらに好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下を上限とする。

【0033】

Ga_2O_3 成分は、屈折率を高め、且つ耐失透性を向上できる任意成分である。

他方で、 Ga_2O_3 成分の含有量を10.0%以下にすることで、 Ga_2O_3 成分の過剰な含有による失透を低減できる。従って、 Ga_2O_3 成分の含有量は、好ましくは10.0%以下、より好ましくは5.0%以下、さらに好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下を上限とする。

【0034】

Bi_2O_3 成分は、屈折率を高めてアッペ数を低くでき、且つガラス転移点を低くできる任意成分である。 Bi_2O_3 成分の含有量を10.0%以下にすることで、部分分散比を上昇し難くでき、且つ、ガラスの着色を低減して内部透過率を高めることができる。従って、 Bi_2O_3 成分の含有量は、好ましくは10.0%以下、より好ましくは5.0%以下、より好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下を上限とする。

【0035】

TeO_2 成分は、屈折率を高め、部分分散比を低くでき、且つガラス転移点を低くできる任意成分である。 TeO_2 成分の含有量を10.0%以下にすることで、ガラスの着色を低減して内部透過率を高めることができる。また、高価な TeO_2 成分の使用を低減することで、より材料コストの安いガラスを得られる。従って、 TeO_2 成分の含有量は、好ましくは10.0%以下、より好ましくは5.0%以下、より好ましくは3.0%以下、さらに好ましくは1.0%以下を上限とする。特に、ガラスの材料コストを低減させる観点では、 TeO_2 成分を含有しなくてもよい。

【0036】

SnO_2 は、熔解したガラスを清澄（脱泡）でき、且つガラスの可視光透過率を高められる任意成分である。 SnO_2 の含有量を1.0%以下にすることで、熔融ガラスの還元によるガラスの着色や、ガラスの失透を生じ難くすることができる。また、 SnO_2 と熔解設備（特にPt等の貴金属）との合金化が低減されるため、熔解設備の長寿命化を図ることができる。従って、 SnO_2 の含有量は、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.5%以下、さらに好ましくは0.1%以下を上限とする。

【0037】

Sb_2O_3 成分は、0%超含有する場合に、熔融ガラスを脱泡できる任意成分である。

他方で、 Sb_2O_3 成分の含有量を1.0%以下にすることで、可視光領域の短波長領域における透過率の低下や、ガラスのソラリゼーション、内部品質の低下を抑えられる。従って、 Sb_2O_3 成分の含有量は、好ましくは1.0%以下、より好ましくは0.7%未満、さらに好ましくは0.5%以下、最も好ましくは0.4%以下としてもよい。

【0038】

Rn_2O 成分（式中、 Rn はLi、Na、Kからなる群より選択される1種以上）は、含有量の和（質量和）が、5.0%以上含有する場合に、ガラスの熔融性を向上することができる。従って、 Rn_2O 成分の和は、好ましくは5.0%以上、より好ましくは7.0%以上、さらに好ましくは10.0%以上を下限とする。

他方で、 Rn_2O 成分の含有量の和（質量和）は、30.0%以下とすることで、屈折率の低下を抑えられ、且つ過剰な含有による失透を低減できる。従って、好ましくは30.0%以下、より好ましくは25.0%以下、さらに好ましくは23.0%以下、最も好ましくは20.0%以下を上限とする。

【0039】

RO 成分（式中、 R はMg、Ca、Sr、Baからなる群より選択される1種以上）の含有量の和は、0%超とする場合に、低温熔融性を向上させることができる。従って、 RO 成分の含有量の和は、好ましくは0%超、より好ましくは1.0%以上、さらに好ましくは2.0%以上を下限とする。

10

20

30

40

50

一方で、RO成分の含有量の和は、過剰な含有による耐失透性の低下を抑えるために、20.0%以下が好ましい。従って、RO成分の質量和は、好ましくは20.0%以下、より好ましくは15.0%以下、より好ましくは14.0%以下、さらに好ましくは13.0%以下を上限とする。

【0040】

Ln_2O_3 成分(式中、LnはLa、Y、Gd、Ybからなる群より選択される1種以上)は、含有量の和(質量和)が、0%超含有する場合に、高屈折率を得やすくすることができる。

他方で、 Ln_2O_3 成分の含有量の和(質量和)は、15.0%以下とすることで、過剰な含有による失透を低減できる。従って、好ましくは15.0%以下、より好ましくは10.0%以下、さらに好ましくは5.0%以下を上限とする。

10

【0041】

質量和 $TiO_2 + BaO + Nb_2O_5$ は、30.0%以上とする場合に、屈折率を高めることができる。従って、質量和 $TiO_2 + BaO + Nb_2O_5$ は、好ましくは30.0%以上、より好ましくは33.0%以上、さらに好ましくは35.0%以上を下限とする。

一方で、質量和 $TiO_2 + BaO + Nb_2O_5$ は、60.0%以下とすることで、ガラスの可視光(特に波長500nm以下)に対する透過率の低下を抑えることができる。従って、質量和 $TiO_2 + BaO + Nb_2O_5$ は、好ましくは60.0%以下、より好ましくは57.0%以下、さらに好ましくは55.0%以下、最も好ましくは50.0%未満を上限とする。

20

【0042】

質量比 K_2O / Na_2O は、0超とする場合に、化学強化を進行しやすくすることができる。従って、質量比 K_2O / Na_2O は、好ましくは0超、より好ましくは0.10以上、さらに好ましくは0.20以上を下限とする。

一方で、質量比 K_2O / Na_2O を1.00以下とすることで、ガラスの失透を低減することができる。従って、質量比 K_2O / Na_2O は、好ましくは1.00以下、より好ましくは0.95以下、より好ましくは0.90以下を上限とする。

【0043】

質量和 $Nb_2O_5 + BaO$ は、9.0%以上とする場合に、化学強化時の塩浴による硬度低下を抑制することができる。従って、質量和 $Nb_2O_5 + BaO$ は、好ましくは9.0%以上、より好ましくは10.0%超、より好ましくは13.0%以上、さらに好ましくは15.0%以上を下限とする。

30

一方で、質量和 $Nb_2O_5 + BaO$ は、30.0%以下とすることで、ガラスの失透性悪化を低減することができる。従って、質量和 $Nb_2O_5 + BaO$ は、好ましくは30.0%以下、より好ましくは27.0%以下、さらに好ましくは25.0%以下を上限とする。

【0044】

質量和 $SiO_2 + RO$ は、35.0%以上とする場合に、安定的な光学ガラスを作製することができる。従って、質量和 $SiO_2 + RO$ は、好ましくは35.0%以上、より好ましくは38.0%以上、さらに好ましくは40.0%以上を下限とする。

40

一方で、質量和 $SiO_2 + RO$ は、60.0%以下とすることで、屈折率の低下を抑制するとともに、化学強化を起こしやすくすることができる。従って、質量和 $SiO_2 + RO$ は、好ましくは60.0%以下、より好ましくは57.0%以下、さらに好ましくは54.0%以下を上限とする。

【0045】

質量和 $SiO_2 + TiO_2 + Na_2O$ は、50.0%以上とする場合に、高屈折率で且つ化学強化可能なガラスを安定して作製することができる。従って、質量和 $SiO_2 + TiO_2 + Na_2O$ は、好ましくは50.0%以上、より好ましくは55.0%以上、より好ましくは60.0%以上、さらに好ましくは63.5%以上を下限とする。

一方で、質量和 $SiO_2 + TiO_2 + Na_2O$ は、90.0%以下とすることで、ガラス

50

の失透性悪化を低減することができる。従って、質量和 $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ は、好ましくは 90.0% 以下、より好ましくは 85.0% 以下、さらに好ましくは 81.0% 以下を上限とする。

【0046】

質量和 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{BaO}$ は、45.0% 以上とする場合に、化学強化可能な光学ガラスを安定して作製することができる。従って、質量和 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{BaO}$ は、好ましくは 45.0% 以上、より好ましくは 48.0% 以上、より好ましくは 50.0% 以上、さらに好ましくは 51.5% 以上を下限とする。

一方で、質量和 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{BaO}$ は、70.0% 以下とすることで、屈折率の低下を抑制することができる。従って、質量和 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{BaO}$ は、好ましくは 70.0% 以下、より好ましくは 68.0% 以下、さらに好ましくは 65.0% 以下を上限とする。

10

【0047】

質量比 $(\text{ZrO}_2 + \text{Na}_2\text{O}) / \text{BaO}$ は、0.20 以上とする場合に、熔融性を向上させつつ、失透性の良い硝材となる。従って、質量比 $(\text{ZrO}_2 + \text{Na}_2\text{O}) / \text{BaO}$ は、好ましくは 0.20 以上、より好ましくは 0.50 以上、さらに好ましくは 0.60 以上、さらに好ましくは 0.80 以上を下限とする。

一方で、質量比 $(\text{ZrO}_2 + \text{Na}_2\text{O}) / \text{BaO}$ を 20.0 以下とすることで、成分の過剰添加による失透性の悪化を防ぐことができる。従って、質量比 $(\text{ZrO}_2 + \text{Na}_2\text{O}) / \text{BaO}$ は、好ましくは 20.0 以下、より好ましくは 18.0 以下、より好ましくは 15.0 以下、さらに好ましくは 13.0 以下を上限とする。

20

特に化学強化という観点では、化学強化による硬度上昇が起こりやすくなるため質量比 $(\text{ZrO}_2 + \text{Na}_2\text{O}) / \text{BaO}$ を 0.86 超とすることが望ましい。

【0048】

質量和 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ は、33.0% 以上とする場合に、化学強化可能な光学ガラスを安定して作製することができる。従って、質量和 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ は、好ましくは 33.0% 以上、より好ましくは 35.0% 以上、さらに好ましくは 38.0% 以上を下限とする。

一方で、質量和 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ は、65.0% 以下とすることで、屈折率の低下を抑制することができる。従って、質量和 $\text{SiO}_2 + \text{Na}_2\text{O}$ は、好ましくは 65.0% 以下、より好ましくは 60.0% 以下、さらに好ましくは 58.0% 以下、最も好ましくは 55.0% 以下を上限とする。

30

【0049】

[製造方法]

本発明の化学強化光学ガラスは、例えば以下のように作製される。すなわち、酸化物、炭酸塩、硝酸塩及び水酸化物等の原料を各成分が所定の含有量の範囲内になるように均一に混合し、作製した混合物を白金坩堝に投入し、ガラス組成の熔融難易度に応じて電気炉で 1200 ~ 1500 の温度範囲で 1 ~ 4 時間熔融し、攪拌均質化した後、適当な温度に下げてから金型に鑄込み、徐冷することにより作製され、その後化学強化される。

【0050】

[化学強化]

ガラスにおける化学強化ガラスとは、化学強化法やケミカル強化法、またイオン交換強化法などと呼ばれる、ガラスの表面を強化するための方法である。本発明に係る化学強化光学ガラスでは、ガラスの表面にイオン交換処理を施し、圧縮応力が残留する表面層（圧縮応力層）を形成させることで、ガラス表面を強化する。イオン交換は一般的に、ガラス転移点以下の温度で、イオン交換によりガラス表面のイオン半径が小さなアルカリ金属イオン（典型的には、リチウムイオン、ナトリウムイオン）をイオン半径のより大きいアルカリイオン（典型的には、リチウムイオンに対してはナトリウムイオンまたはカリウムイオンであり、ナトリウムイオンに対してはカリウムイオン）に置換する。これにより、ガラスの表面に圧縮応力が残留し、ガラスの強度が向上する。

40

50

【 0 0 5 1 】

化学強化法は、例えば次のような工程で実施することができる。ガラス母材を、カリウムまたはナトリウムを含有する塩、例えば硝酸カリウム (KNO_3)、硝酸ナトリウム (NaNO_3) またはその混合塩や複合塩の熔融塩に接触または浸漬させる。この熔融塩に接触または浸漬させる処理 (化学強化処理) は、1段階でもよく2段階で処理してもよい。

【 0 0 5 2 】

例えば2段階化学強化処理の場合、第1に370 ~ 550 で加熱したナトリウム塩またはカリウムとナトリウムの混合塩に1 ~ 1440分、好ましくは90 ~ 800分接触または浸漬させる。続けて第2に350 ~ 550 で加熱したカリウム塩またはカリウムとナトリウムの混合塩に1 ~ 1440分、好ましくは60 ~ 800分接触または浸漬させる。

10

1段階化学強化処理の場合、370 ~ 550 で加熱したカリウムまたはナトリウムを含有する塩、またはその混合塩に1 ~ 1440分、好ましくは60 ~ 800分接触または浸漬させる。

【 0 0 5 3 】

熱強化法については、特に限定されないが、例えばガラス母材を、300 ~ 600 に加熱した後に、水冷および/または空冷などの急速冷却を実施することにより、ガラス基板の表面と内部の温度差によって、圧縮応力層を形成することができる。なお、上記化学処理法と組み合わせることにより、圧縮応力層をより効果的に形成することもできる。

【 0 0 5 4 】

イオン注入法については、特に限定されないが、例えばガラス母材表面に任意のイオンを母材表面が破壊しない程度の加速エネルギー、加速電圧にて衝突させることで母材表面にイオンを注入する。その後必要に応じて熱処理を行うことにより、他方法と同様に表面に圧縮応力層を形成することができる。

20

【 0 0 5 5 】

[屈折率及びアッペ数]

本発明の化学強化光学ガラスは、高屈折率を有することが好ましい。特に、本発明の化学強化光学ガラスの屈折率 (n_d) は、好ましくは1.65以上、より好ましくは1.67以上、さらに好ましくは1.68以上を下限とする。

他方で、この屈折率の上限は、好ましくは1.85以下、より好ましくは1.83以下、より好ましくは1.80以下、さらに好ましくは1.79以下を上限とする。

30

また、本発明の化学強化光学ガラスのアッペ数 (d) は、好ましくは20.0以上、より好ましくは22.0以上、さらに好ましくは23.0以上を下限とする。他方で、このアッペ数の上限は、好ましくは33.0以下、より好ましくは30.0以下、さらに好ましくは28.0以下を上限とする。

【 0 0 5 6 】

本発明の光学ガラスは、可視光透過率、特に可視光のうち短波長側の光の透過率が高く、それにより着色が少ないことが好ましい。

特に、本発明の光学ガラスにおける厚み10mmのサンプルで分光透過率5%を示す最も短い波長 (λ_5) は、好ましくは400nm以下、より好ましくは390nm以下、さらに好ましくは380nm以下を上限とする。

40

これらにより、ガラスの吸収端が紫外領域又はその近傍になり、可視光に対するガラスの透明性が高められるため、この光学ガラスを、レンズ等の光を透過させる光学素子に好ましく用いることができる。

【 0 0 5 7 】

[比重]

本発明の光学ガラスの比重は、光学素子や光学機器の軽量化に寄与する観点から、好ましくは4.00以下、より好ましくは3.80以下、より好ましくは3.50以下、さらに好ましくは3.30以下を上限とする。

他方で、本発明の光学ガラスの比重は、概ね2.00以上、より詳細には2.50以上

50

、さらに詳細には3.00以上であることが多い。

【0058】

[ピッカース硬度]

本発明の化学強化光学ガラスの硬度は、ピッカース硬度(Hv)によって確認される。ピッカース硬度は耐傷性と相関することが知られているため、本発明の耐傷性はピッカース硬度(Hv)によって表現される。すなわち、以下の式で表されるHv変化率を3.0%以上とすることで耐クラック性が向上した化学強化光学ガラスを提供することができる。

$$Hv \text{ 変化率} [(Hv_{\text{after}} - Hv_{\text{before}}) / Hv_{\text{before}}] \times 100$$

上記式中、 Hv_{after} は化学強化された光学ガラスのピッカース硬度、 Hv_{before} は化学強化される前の光学ガラスを示す。

本発明の化学強化光学ガラスは、以下の式で表わされるHv変化率が3.0%以上、好ましくは5.0%以上、より好ましくは7.0%以上、より好ましくは8.0%以上、より好ましくは9.0%以上、より好ましくは10.0%以上、さらに好ましくは11.0%以上であってもよく、これにより化学強化前の光学ガラスと比較してより優れた耐クラック性を示す。

【実施例】

【0059】

以下の実施例では、本発明を例示の目的で詳細に示す。しかしながらこれらの実施例はあくまで例示の目的のみであって、本発明の趣旨及び範囲を逸脱することなく多くの改変が当業者によってなされるであろうことに留意されたい。

【0060】

実施例(No.1~No.29)及び比較例1として、表1~4に列挙されるような種々の組成のガラスを作製した。いずれも各成分の原料として各々相当する酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩、弗化物、メタ燐酸化合物等の通常の化学強化光学ガラスに使用される高純度原料を選定し、表1~表4に示した各実施例及び比較例の組成の割合になるように秤量して混合した後、白金坩堝に投入し、ガラス組成の熔融難易度に応じて電気炉で1200~1400の温度範囲で1~4時間にわたり熔解し、攪拌均質化した後、適当な温度に下げてから金型等に鑄込み、徐冷して得たものである。これらのガラスそれぞれについて、屈折率(nd)、アッペ数(d)を測定したものを表1~4に示す。

【0061】

ガラスの屈折率(nd)及びアッペ数(d)は、JIS B 7071-2:2018に規定されるVブロック法に準じて、ヘリウムランプのd線(587.56nm)に対する測定値で示した。また、アッペ数(d)は、上記d線の屈折率と、水素ランプのF線(486.13nm)に対する屈折率(n_F)、C線(656.27nm)に対する屈折率(n_C)の値を用いて、アッペ数(d)=[(nd-1)/(n_F - n_C)]の式から算出した。

ここで、屈折率(nd)及びアッペ数(d)は、徐冷降温速度を-25/hrにして得られたガラスについて測定を行うことで求めた。

【0062】

その後、カリウムとして硝酸カリウム(KNO_3)(K浴)またはナトリウムとして硝酸ナトリウム($NaNO_3$)(Na浴)を表1~表4に列挙される温度および時間に浸漬させた。また、これらのガラスのそれぞれについて、Hv変化率を算出した結果を表1~4に示す。

【0063】

ガラスの透過率は、日本光学硝子工業会規格JOGIS02 2019に準じて測定した。なお、本発明においては、ガラスの透過率を測定することで、ガラスの着色の有無と程度を求めた。具体的には、厚さ 10 ± 0.1 mmの対面平行研磨品をJIS Z 8722に準じ、200~800nmの分光透過率を測定し、分光透過率が5%を示す波長(λ)を求めた。

【0064】

10

20

30

40

50

実施例及び比較例のガラスの比重は、日本光学硝子工業会規格 J I S Z 8 8 0 7 : 2 0 1 2 「光学ガラスの比重の測定方法」に基づいて測定した。

【 0 0 6 5 】

ガラスのビッカース硬度は、136°のダイヤモンド四角錘圧子を荷重980.7mNで10秒間押し込み、試験面に圧痕をつけた時の荷重を、圧痕のくぼみの対角線の長さから算出した表面積(mm²)で割ることにより求めた。(株)島津製作所製マイクロビッカース硬度計HMV-G21Dを用いて測定した。

【 0 0 6 6 】

【表1】

wt%	実施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	31.92	35.92	31.92	35.92	35.92	39.92	35.92	36.22
B ₂ O ₃								
Al ₂ O ₃			4.00		3.00			
Y ₂ O ₃								
La ₂ O ₃								
TiO ₂	28.91	28.91	28.91	28.91	25.91	28.91	28.91	29.14
ZrO ₂				2.00				
Nb ₂ O ₅	8.50	8.50	8.50	6.50	11.50	8.50	12.50	8.58
WO ₃								
BaO	11.64	11.64	11.64	11.64	8.64	11.64	11.64	11.74
Li ₂ O								0.77
Na ₂ O	14.00	13.00	10.00	10.00	10.00	6.00	6.00	8.48
K ₂ O	5.00	2.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.04
Sb ₂ O ₃	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
屈折率(nd)	1.7552	1.7665	1.7595	1.7605	1.7437	1.7596	1.7893	1.7701
アッベ数(vd)	27.30	26.40	26.10	26.80	26.83	26.10	24.80	26.25
透過率(A5)	362	367	368	366	368	372	374	368
比重(ρ)	3.18	3.19	3.16	3.17	3.09	3.12	3.21	3.18
Hv(before)	594	642	637	657	647	647	654	640
Hv(after)	642	690	697	679	684	693	693	675
Hv変化率(%)	8.0	7.5	9.4	3.4	5.7	7.1	5.9	5.5
化学強化条件	K浴400°C 24h	K浴400°C 24h	K浴400°C 24h	K浴400°C 24h	K浴430°C 6h	K浴430°C 6h	K浴430°C 6h	Na浴 430°C6h → K浴430°C 6h

【 0 0 6 7 】

10

20

30

40

50

【表 2】

wt%	実施例							
	9	10	11	12	13	14	15	16
SiO ₂	35.62	36.20	38.68	39.48	38.93	40.26	36.50	35.90
B ₂ O ₃								
Al ₂ O ₃								
Y ₂ O ₃								
La ₂ O ₃								
TiO ₂	28.67	29.13	30.17	26.56	26.19	29.15	29.37	28.89
ZrO ₂		3.18	3.19	3.13	3.09		3.21	3.16
Nb ₂ O ₅	8.44	8.57	5.13	8.41	11.62	8.57	8.64	8.50
WO ₃								
BaO	11.54	7.77	11.73	11.52	9.43	11.74	7.83	7.70
Li ₂ O								
Na ₂ O	8.34	10.08	6.05	5.94	5.85	7.66	11.78	8.41
K ₂ O	7.36	5.04	5.04	4.95	4.88	2.60	2.63	7.41
Sb ₂ O ₃	0.03	0.03	0.02	0.02	0.02	0.02	0.03	0.03
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
屈折率(nd)	1.7562	1.7674	1.7671	1.7566	1.7667	1.7644	1.7717	1.7614
アッベ数(vd)	26.81	25.91	25.88	26.58	25.74	25.78	25.80	26.28
透過率(λ5)	367	370	374	372	375	373	371	369
比重(ρ)	3.15	3.13	3.15	3.15	3.14	3.14	3.15	3.12
Hv(before)	637	647	648	642	640	642	654	642
Hv(after)	659	704	682	667	675	680	727	688
Hv変化率(%)	3.5	8.8	5.3	3.9	5.5	5.9	11.1	7.1
化学強化条件	K浴430°C 6h	K浴400°C 6h	K浴400°C 6h	K浴400°C 6h	K浴400°C 6h	K浴400°C 6h	K浴400°C 6h	K浴400°C 6h

【 0 0 6 8 】

10

20

30

40

50

【表 3】

wt%	実施例							
	17	18	19	20	21	22	23	24
SiO ₂	28.92	35.92	42.87	36.83	23.92	45.87	29.92	31.92
B ₂ O ₃								
Al ₂ O ₃		3.00			4.00			
Y ₂ O ₃								
La ₂ O ₃								
TiO ₂	34.91	17.91	21.88	29.64	27.91	21.88	39.91	28.91
ZrO ₂		3.00		3.24				
Nb ₂ O ₅	8.50	13.50	8.49	8.72	13.50	7.49	8.50	8.50
WO ₃								
BaO	11.64	11.64	11.63	7.90	11.64	11.33	8.64	9.64
Li ₂ O								
Na ₂ O	11.00	10.00	9.99	13.63	14.00	8.99	10.00	17.00
K ₂ O	5.00	5.00	5.00		5.00	4.00	3.00	4.00
Sb ₂ O ₃	0.02	0.02	0.15	0.03	0.02	0.45	0.02	0.02
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
屈折率(nd)	1.8119	1.7175	1.7030	1.7775	1.7761	1.6971	1.7462	1.7451
アッベ数(vd)	24.00	30.04	30.70	25.52	25.93	30.79	27.64	
透過率(λ5)	371	361	364	372	370	370	363	363
比重(ρ)	3.26	3.17	3.07	3.16	3.25	3.03	3.14	3.13
Hv(before)	623	635	637	658	603	612	567	569
Hv(after)	667	704	685	690	672	662	608	601
Hv変化率(%)	7.0	10.9	7.5	5.0	11.5	8.1	7.1	5.5
化学強化条件	K浴400℃ 7h	K浴400℃ 7h	K浴400℃ 7h	K浴400℃ 6h	K浴400℃ 6h	K浴400℃ 6h	K浴400℃ 6h	K浴400℃ 6h

【 0 0 6 9 】

10

20

30

40

50

【表 4】

wt%	実施例					比較例
	25	26	27	28	29	1
SiO ₂	35.92	36.90	33.92	32.83	26.92	0.96
B ₂ O ₃						0.49
Al ₂ O ₃						
Y ₂ O ₃						
La ₂ O ₃						
TiO ₂	26.91	28.89	30.91	31.64	34.91	12.82
ZrO ₂		3.16		1.24	2.00	
Nb ₂ O ₅	17.50	9.21	12.50	10.72	10.50	47.37
WO ₃						
MgO		3.00				
CaO		1.00				
BaO	7.64		12.64	11.90	11.64	3.81
Li ₂ O						
Na ₂ O	7.00	10.41	6.02	11.63	9.00	9.86
K ₂ O	5.00	7.41	4.00		4.50	
P ₂ O ₅						24.67
Sb ₂ O ₃	0.02	0.03		0.03	0.52	0.03
TOTAL	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
屈折率(nd)	1.7920	1.7470	1.8123	1.8156	1.8469	1.9229
アッベ数(vd)	24.33	26.68	23.74	23.97	22.70	18.90
透過率(λ5)	374	368	377	376	396	390
比重(ρ)	3.18	2.98	3.27	3.29	3.34	3.58
Hv(before)	614	635	628	640	621	544
Hv(after)	664	693	669	677	669	548
Hv変化率(%)	8.1	9.1	6.6	5.9	7.8	0.7
化学強化条件	K浴400℃ 6h	K浴400℃ 6h	K浴400℃ 6h	K浴400℃ 6h	K浴420℃ 4h	K浴400℃ 6h

【0070】

本発明の実施例の化学強化光学ガラスは、高い屈折率を示しながら、Hv変化率 $[(Hv_{after} - Hv_{before}) / Hv_{before}] \times 100$ 3.0%を示すことが明らかになった。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

- (56)参考文献 中国特許出願公開第107963808(CN,A)
中国特許出願公開第108069591(CN,A)
国際公開第2017/090646(WO,A1)
中国特許出願公開第110316960(CN,A)
特開2002-121048(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)
C03C 1/00-14/00,
C03C 21/00,
G02B 1/00
INTERGLAD