

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4481643号
(P4481643)

(45) 発行日 平成22年6月16日(2010.6.16)

(24) 登録日 平成22年3月26日(2010.3.26)

(51) Int.Cl.	F 1
CO3C 4/00	(2006.01) CO3C 4/00
CO3C 3/11	(2006.01) CO3C 3/11
CO3C 10/02	(2006.01) CO3C 10/02
GO2B 5/30	(2006.01) GO2B 5/30

請求項の数 7 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2003-534350 (P2003-534350)
(86) (22) 出願日	平成14年9月13日 (2002.9.13)
(65) 公表番号	特表2005-504711 (P2005-504711A)
(43) 公表日	平成17年2月17日 (2005.2.17)
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/029174
(87) 国際公開番号	W02003/031360
(87) 国際公開日	平成15年4月17日 (2003.4.17)
審査請求日	平成17年9月13日 (2005.9.13)
(31) 優先権主張番号	09/974,534
(32) 優先日	平成13年10月9日 (2001.10.9)
(33) 優先権主張国	米国(US)

(73) 特許権者	397068274 コーニング インコーポレイテッド アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 31 コーニング リヴァーフロント ブ ラザ 1
(74) 代理人	100073184 弁理士 柳田 征史
(74) 代理人	100090468 弁理士 佐久間 剛
(72) 発明者	ハリス, マイケル ディー アメリカ合衆国 ニューヨーク州 148 45 ホースヘッズ ハンターズ ラン 22

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】赤外線用ガラス偏光子およびその作成方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

放射線スペクトルの赤外線領域において優れた偏光特性を呈するガラス偏光子であって、

細長くされかつ整列せしめられた、AgCl, AgBr および AgI からなる群より選択されたハロゲン化銀粒子と、該ハロゲン化銀粒子内またはハロゲン化銀粒子上に沈積された、2:1よりも大きい縦横比を有する銀粒子とを有し、R₂O - Al₂O₃ - B₂O₃ - SiO₂ 基材ガラスに4~6重量%のZrO₂ および 0.1重量%以上で1重量%未満の量のTiO₂ を含んでなると共に、ハロゲン化銀相と前記TiO₂ によるルチル相を有し、該ルチル相の液相線温度が1020 を超えずかつ前記ハロゲン化銀相の液相線温度に等しいかそれより僅かに低いことを特徴とするガラス偏光子。

【請求項 2】

前記基材ガラスが、6~20%のR₂O、14~23%のB₂O₃、5~25%のAl₂O₃、0~25%のP₂O₅、20~65%のSiO₂、0.15~0.3%のAg、0.004~0.02%のCuO、0.1~0.25%のCl および 0.1~0.2%のBr から実質的になり、該R₂Oが、0.2~5%のLi₂O、0~9%のNa₂O、0~17%のK₂O、および 0~6%のCs₂O からなることを特徴とする請求項1記載のガラス偏光子。

【請求項 3】

0.16~0.20重量%のAg および 0.4~0.6重量%のTiO₂ を含むことを

10

20

特徴とする請求項 2 記載のガラス偏光子。

【請求項 4】

重量部で表して、

S i O ₂	5 6 . 3	Z r O ₂	4 . 7 ~ 5 . 0
B ₂ O ₃	1 8 . 2	T i O ₂	0 . 4 ~ 0 . 6
A l ₂ O ₃	6 . 2	A g	0 . 1 6 0 ~ 0 . 1 6 5
N a ₂ O	5 . 5	C l	0 . 2 2 0 ~ 0 . 2 5 0
K ₂ O	5 . 7	B r	0 . 1 2 8 ~ 0 . 1 5 0
L i ₂ O	1 . 8	C u	0 . 0 0 7 0 ~ 0 . 0 1 0

の組成を有することを特徴とする請求項 2 記載のガラス偏光子。

10

【請求項 5】

放射線スペクトルの赤外線領域において優れた偏光特性を呈し、A g C l, A g B r および A g I からなる群から選ばれたハロゲン化銀粒子および T i O₂ を含み、ハロゲン化銀相の液相線温度および前記 T i O₂ によるルチル相の液相線温度を有し、該ルチル相の液相線温度が前記ハロゲン化銀相の液相線温度であるガラス偏光子を製造する方法であつて、

屈折率を高める添加剤である 4 ~ 6 重量% の Z r O₂ と 0 . 1 重量% 以上で 1 重量% 未満の T i O₂ とを含むアルカリ金属酸化物アルミニノ硼珪酸塩混合ガラス体を溶融し形成することを含む、ガラス偏光子を製造する方法。

【請求項 6】

20

前記形成されたガラス体を再加熱し、かつ応力の下で引き伸ばして、前記ハロゲン化銀粒子が少なくとも 5 : 1 の縦横比を示しかつ前記応力の方向に整列せしめられる程度に該ハロゲン化銀粒子を細長くすることを特徴とする請求項 5 記載の方法。

【請求項 7】

前記引き伸ばされたガラス体を、250 を超えるが前記ガラスのアニール点を 25 以上は超えない温度で、前記ガラスの表面が少なくとも 10 マイクロメートルの深さまで還元されるのに十分な時間、還元性雰囲気に曝し、これにより、細長くされたハロゲン化銀粒子の少なくとも一部を、2 : 1 よりも大きい縦横比を有する元素銀粒子に還元し、該銀粒子が、前記細長くされたハロゲン化銀粒子の内部または上部に沈積されることを特徴とする請求項 6 記載の方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、赤外線用ガラス偏光子およびその作成方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 には、放射線スペクトルの赤外線領域において優れた偏光特性を示すガラス物品の調製について記載されている。これら偏光物品は分散されたハロゲン化銀粒子を含むガラスから調製される。ハロゲン化銀は、A g C l, A g B r および A g I からなる群から選ばれる。

40

【0003】

開示された方法は四つの基本的ステップからなる：

(1) 銀と、塩化物、臭化物および沃化物からなる群から選ばれた少なくとも一種類のハロゲン化物とを含むガラスのためのバッチが溶融し、その溶融物を所望の形状を有するガラス体に成形し、

(2) このガラス体を、少なくともガラスの歪点は超えるがガラスの軟化点を 50 以上は超えない温度で、ハロゲン化銀粒子が内部に生成されるのに十分な時間熱処理し、上記粒子は、A g C l, A g B r および A g I からなる群から選ばれ、かつ約 200 ~ 500 00 オングストロームの範囲の粒子サイズを有し、その後、

(3) 上記ガラス体を、ガラスのアニール点は超えるが約 10⁷ M P a (10⁸ ポアズ

50

) の粘度をガラスが示す温度よりも低い温度で応力下に、ハロゲン化銀粒子が少なくとも 5 : 1 の縦横比になりかつ応力の方向に整列するように細長くされ、次に、

(4) この細長くされたガラス体を、約 250 μm は超えるがガラスのアニール点を 25 以上は超えない温度で、細長くされたハロゲン化銀粒子の少なくとも一部が、2 : 1 よりも大きい縦横比を有し、かつ細長くされた粒子内部および / または上部に沈積された元素的銀粒子に還元された、少なくとも $10 \mu\text{m}$ (約 0.004 インチ)、好ましくは約 $5 \mu\text{m}$ (約 0.002 インチ) の厚さを有する還元された表面層がガラス粒子上に成長するのに十分な時間、還元性雰囲気に曝す。

【0004】

上記特許に開示された発明の主な目的は、放射線スペクトルの赤外線領域に亘って、好ましくは $700 \sim 3000 \text{ nm}$ ($7000 \sim 30000 \text{ オングストローム}$) の範囲内であるが、長くても例えば $3 \sim 5 \mu\text{m}$ の波長において、優れた偏光特性を呈するガラス物品を製造することにある。

【0005】

ダイクロ比は、伸びの方向と平行な放射線の吸収と、伸びの方向と直角な放射線の吸収との間に存在する比として定義される。ピークがより鋭い (より高く、より狭い) ほどダイクロ比はより高くなる。鋭いピークは比較的小さい粒子の存在によって生じる。

【0006】

しかしながら、粒子が小さ過ぎてはならない。粒子が 100 オングストローム よりも小さくなると、伝導電子に対する平均自由行程の制限がピークの幅を広くする。さらに、小さい粒子は、必要な縦横比を得るためにきわめて高い延伸応力を必要とする。引き伸ばし形式の延伸工程中にガラス体が破壊する見込みは、応力を受けるガラス体の表面積に直接比例する。したがって、ガラスシートまたは他の嵩の大きなガラス体に加えることができる応力のレベルに関し極めて実際的な制限がある。一般に、数 MPa (数千 psi) の応力レベルは、実際的な極限と見なされている。

【0007】

市販のガラスは、特許文献 1 の教示に基づいて開発してきた。しかしながら、初期の需要は大きくなかったので、眼鏡レンズとして用いられる市販のガラスが使用された。

【0008】

そのようなガラスは、少なくとも 1.523 の屈折率が要求された。その値を得るために、 ZrO_2 および TiO_2 の双方がガラス組成中に含まれた。販売目的のために選ばれたガラスは、約 5 % の ZrO_2 および約 2 % の TiO_2 を含むアルカリ金属酸化物アルミニノ硼珪酸塩混合ガラスであった。後者は眼鏡用として必要な屈折率を備えるために必要であった。

【0009】

このガラスはすばらしい特性を備えていたが、成形上の問題が生じた。これらの問題は、ガラスが有している二つの異なる失透 (すなわち、結晶化) 相のために生じた。これらの相は、ハロゲン化銀 (AgX) 相とルチル (TiO_2) 相とであった。

【0010】

これら二つの相は異なる液相線温度を有していた。これらの異なる相のそれぞれは、成形工程中に、またはそれに続く熱処理中に問題を生じさせ得る。これらの問題は、眼鏡用レンズプランク成形工程の性質のために眼鏡用プランク成形においては対処できるものである。このようなプランクは比較的小さく、迅速に形成され、冷却され、かつ必要に応じて機械的に作り直すことができる。

【0011】

この状況は、偏光子の製造においては全く異なる。ここでは、ガラスがバーとして鋳造されるか、または比較的厚いシートに延伸される。バーは標準的な厚さに鋳造される。しかしながら、経済性のため失透を避けながらバーの幅はできるだけ大きくされる。したがって、幅が少なくとも 30.5 cm (1 フィート) までのバーを形成するのが望ましいと思われる。

10

20

30

40

50

【0012】

AgX 相は、ガラス組成中に存在する AgX の量によって影響を受ける。しかしながら、偏光子用に関しては、 AgX 含有量は所望とする偏光作用によって決定される。 AgX 含有量は約 0.20 重量%までの範囲とし得るが、 AgX の液相線温度はそれにつれて高くなる。したがって、 AgX の液相線温度は 1020 までの範囲とし得るが、1000 未満、すなわち 995 に保たれるのが好ましい。

【0013】

ルチル相の液相線温度は、ルチル (TiO_2) 結晶の形成が開始される温度である。現在のガラスにおいては、この温度は 1040 よりも高い。このことは、結晶形成に遭遇せずに、すなわちガラスの失透を伴わずに、幅の広いバーおよびシートを処理する能力を著しく制限する。 AgX の液相線温度は本質的に固定される。したがって、ルチル相の液相線温度を AgX 相の液相線温度、すなわち 995 に近づけるか、あるいは好ましくは幾分低くすることが望ましい。

【0014】

理想的な条件は TiO_2 含有量を完全に排除することであろう。しかしながら、それはいくつかの理由で実行不可能である。 TiO_2 は、光互変性すなわち粒子サイズへの影響を最小限にしながら ZrO_2 よりも屈折率の調整に関しより効果的である。 ZrO_2 含有量を多くすることも考えられるが、そうすると、良く知られているように、液相線に有害な作用を及ぼしてガラスの溶融が困難になるので、望ましくない。

【0015】

さらに、偏光子については屈折率値の 1.523 は必要でない。それのみか、特に反射防止用コーティングが施された場合、このようなコーティングに適合させるために、幾分低い値に保たれるのが望ましい。したがって、偏光ガラスには 1.500 ~ 1.520 の屈折率値が極めて好ましい。

【0016】

多分最も重要な理由は、単一のガラス溶融装置において、眼鏡用ガラスと偏光子用ガラスとの間でその都度切り替えて製造する必要から生じているのである。もし TiO_2 が偏光子生産のための組成から完全に除去されなければ、2%を僅かに超える TiO_2 を含有する眼鏡用ガラスへの切替えは、ずっと迅速に行い得るであろうことが判明している。したがって、最初のガラスがチタニアを含有していない場合には、安定な眼鏡用特性を得るためににはかなり長い時間が必要であった。しかしながら、最初の偏光子用ガラスにいくらかのチタニアが含まれていれば、眼鏡用ガラスに必要な特性が、ずっと短時間で安定化できるであろう。勿論、これは経済的にも極めて有意義である。

【特許文献1】米国特許第4,479,819号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0017】

そこで、本発明の一つの目的は、特許文献1に開示された形式の改良されたガラス偏光子を提供することにある。

【0018】

本発明のさらなる目的は、ガラス中の塩化銀、臭化銀、および/または沃化銀の細長くされた粒子によって、放射線スペクトルの赤外線領域において優れた偏光特性を有するガラス偏光子を提供することにある。

【0019】

本発明の別の目的は、特許文献1に開示されているようなガラス偏光子であるが、 AgX およびルチルの液相線温度が 1020 を超えず、好ましくは約 995 であるガラス偏光子を提供することにある。

【0020】

本発明のさらに別の目的は、ガラス中の塩化銀、臭化銀、および/または沃化銀の細長くされた粒子によって与えられた偏光特性を有し、かつガラスのルチルの液相線温度の値

10

20

30

40

50

が、AgXの液相線温度の値を超えず、好ましくは等しいかまたは僅かに低いガラス偏光子を提供することにある。

【0021】

本発明は、眼鏡用に開発され使用されている現存する市販の光互変性ガラスの改良に基づくものである。幸いにも、この眼鏡用ガラスは偏光目的のために必要な技術的特性を備えている。しかしながら、前述のように、失透傾向のために、偏光ガラス製品用のガラスから幅広いバーを製造することは極めて困難であることが分かった。勿論、このような幅広いバーの製造は製造コストをかなり低減させるものである。

【0022】

失透として知られている結晶形成が始まる液相線温度をガラスが有することはまれではない。したがって、この問題を考慮したガラス形成工程を開発することが必要である。このことは、二種類の高い別々の液相線温度を有する現在の光互変性ガラスでは極めて困難なことが分かった。

【0023】

偏光子は、どちらかというと巨大な製品となる傾向がある。これらは通常円筒状または長方形のバーの形状に再延伸されるが、シート状であってもよい。いずれの場合においても、ガラス偏光子の製造は通常、ガラス体を再加熱し、次いで軟化した状態で引き伸ばすという再延伸工程を含んでいる。もしガラスが結晶を生じさせる傾向を備えているとすれば、この工程が結晶化を誘発させる。

【0024】

現在のガラスがおかれている状況は、使用されるガラスが二つの異なる液相線温度を有している事実によってさらに複雑になっている。一方はAgXの液相線温度である。他方は、ガラスとTiO₂含有量とに応じて1025～1040またはそれ以上の温度において生じるルチルの液相線である。

【0025】

前述のように、これらの別々の液相線温度に対処するのは困難である。その結果、製造されるバーのサイズを制限することが必要になり、そうすると本質的に高価な製品のコストをかなり増大させることになる。

【0026】

前述のように、AgX含有量、したがって銀の含有量は、どちらかというと厳密な範囲内に制限される。したがって、関心はルチルの液相線に向けられた。勿論この問題は、単純にTiO₂を完全に除去することによって処理することが可能である。しかしながらその方法では、ある種の偏光子製品の用途に関しては屈折率が低すぎるという結果を招いた。また、前述のように長々とした切替え時間を発生させた。

【0027】

或る用途では、ガラス偏光子上に反射防止用コーティングを設ける必要がある。これらの用途に対しては、ガラスが高い屈折率を有することを必要とするが、眼鏡用レンズのように高くする必要はない。一般に、1.50～1.52の範囲の屈折率を備えたガラスがコーティングするのに適している。

【課題を解決するための手段】

【0028】

1.50～1.52の範囲の屈折率を備えたガラスは、ガラス中にTiO₂を1重量%未満含有させることによって得られることが判明した。さらに重要なことは、このように僅かなTiO₂を含有するガラスのルチル液相線温度は約990を超えないという発見である。この、より低い液相線温度は、AgXの液相線温度にほぼ等しいか、またはそれよりも僅かに低い。

【0029】

このことは、避けられないAgX液相線の領域内に単一の液相線帯域を効果的に生じさせ、幅が30.5cm(1フィート)までのバーの製造を可能にする。

【0030】

10

20

30

40

50

AgX , TiO_2 および ZrO_2 以外のガラス成分の液相線温度に対する影響は無視できる。したがって、他の全ての点では、ガラス基材は特許文献 1 に開示されたものに対応する。それは、6 ~ 20 % の R_2O , 14 ~ 23 % の B_2O_3 , 5 ~ 25 % の Al_2O_3 , 0 ~ 25 % の P_2O_5 , 20 ~ 65 % の SiO_2 , 0.15 ~ 0.3 % の Ag , 0.004 ~ 0.02 % の CuO , 0.1 ~ 0.25 % の Cl および 0.1 ~ 0.2 % の Br から実質的になるアルカリ金属酸化物アルミニノ硼珪酸塩混合ガラスであり、この R_2O は、0.2 ~ 5 % の LiO_2 , 0 ~ 9 % の Na_2O , 0 ~ 17 % の K_2O , および 0 ~ 6 % の Cs_2O からなる。所望の屈折率を備えるために、4 ~ 6 % の ZrO_2 および 1 % 未満の量の TiO_2 をさらに含む。

【0031】

10

前述のように、 R_2O - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2 基材ガラスは偏光特性に殆ど影響を与えない。したがって、溶融を容易にしても、本発明の基材ガラスは本質的に不变状態を保つ。主な変化は、添加物、特に銀とチタニア(TiO_2)含有量におけるものである。

【0032】

銀の含有量は少なくとも 0.160 重量% にすべきであり、0.20 % の範囲までとし得る。しかしながら、大部分の目的に対しても、銀の含有量は 0.160 ~ 0.165 重量% が好ましい。前述のように、ガラスは少なくとも 0.1 % の TiO_2 を含まなければならぬが、1 % 未満にすべきである。 TiO_2 の含有量は約 0.4 ~ 0.6 重量% が好ましい。

20

【0033】

そこで、好ましいガラス組成は以下のものである：

SiO_2	56.3	ZrO_2	4.7 ~ 5.0
B_2O_3	18.2	TiO_2	0.1 < 1.0
Al_2O_3	6.2	Ag	0.160 ~ 0.165
Na_2O	5.5	Cl	0.220 ~ 0.250
K_2O	5.7	Br	0.128 ~ 0.150
Li_2O	1.8	Cu	0.0070 ~ 0.010

【0034】

30

本発明に有効なガラス組成は、特許文献 1 に開示されたガラスからの僅かではあるが重要な変更を含み、特許文献 1 の開示から発展させたものである。従って、上述した範囲を除いては、特許文献 1 に開示された態様でバッチが形成され、溶融され、処理される。よって、上記特許を引用し、その情報の全てがここに組み入れられる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0035】

簡潔に言えば、ガラス成分でバッチを形成し、溶融し、従来公知の方法によって、所望の形状を有するガラス体を形成する。通常のハロゲン化物および酸化物、または酸化物の先駆物質を、緊密に混合して均質なガラス溶融体を提供する。バッチは約 1300 ~ 1450 で溶融し、適当なやり方で成形する。例えば溶けたガラスを円筒形または長方形のバーとして鋳造し、または厚さ 15 / 16 cm (3 / 8 インチ) のシートに延伸する。

40

【0036】

このようにして形成されたガラス体は、所望のハロゲン化銀粒子がガラス中に成長するのに十分な温度と時間をもって熱処理する。これは、所望のハロゲン化銀粒子のサイズに左右されるが、例えば温度 720 で半時間から数時間である。

【0037】

このようにして形成されたガラス体は、次に適当な再延伸温度、例えば 550 ~ 590 に加熱し、ハロゲン化銀粒子を引き伸ばしつつ整列させるための応力を加える。特許文献 1 に全て説明されているように、上記再延伸温度は、細長いハロゲン化銀粒子が再球形化する傾向があることによって制限される。また、比較的硬いガラスが要求されるので、加えられる応力は、ガラスの破損を避けるために制限されなければならない。1050 ~

50

3150 MPa (1500 ~ 4500 psi) の範囲の応力があれば一般的に十分である。

【0038】

最後に、細長いガラス体を還元性雰囲気中で焼成して、ハロゲン化銀粒子の内部または上部に銀元素粒子を沈積させる。ここでも、銀粒子の再球形化を避けるための注意を払わなければならない。この処理は、厚さ少なくとも $10 \mu m$ 、好ましくは $50 \mu m$ (0.02 インチ) の還元された表面層を成長させるのに十分である。水素を含む雰囲気中における温度 430 で 2 ~ 3 時間の処理が一般に適当である。

フロントページの続き

(72)発明者 ヘイヴンズ, トーマス ジー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14870 ペインテッド ポスト スタイルズ ストリート
2

(72)発明者 ホースフォール, ウィリアム イー
アメリカ合衆国 ニューヨーク州 14830 コーニング スペンサー ヒル ロード 268
3 ピー

(72)発明者 カーコ, デイヴィッド ジェイ
アメリカ合衆国 サウスカロライナ州 29685 サンセット ハイウェイ 11 7530

審査官 増山 淳子

(56)参考文献 米国特許第04479819(US, A)
米国特許第05059561(US, A)
特開平06-191877(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 1/00 -14/00