

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4611438号

(P4611438)

(45) 発行日 平成23年1月12日(2011.1.12)

(24) 登録日 平成22年10月22日(2010.10.22)

(51) Int.Cl. F I
C O 3 C 4/00 (2006.01)
C O 3 C 3/118 (2006.01)
G O 2 B 1/00 (2006.01)
G O 2 B 5/30 (2006.01)

請求項の数 14 (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2009-277106 (P2009-277106)	(73) 特許権者	000178826
(22) 出願日	平成21年12月5日(2009.12.5)		日本山村硝子株式会社
(62) 分割の表示	特願2009-136209 (P2009-136209) の分割		兵庫県尼崎市西向島町15番1
原出願日	平成21年6月5日(2009.6.5)	(74) 代理人	100104639 弁理士 早坂 巧
(65) 公開番号	特開2010-150132 (P2010-150132A)	(72) 発明者	池田 拓朗
(43) 公開日	平成22年7月8日(2010.7.8)		兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内
審査請求日	平成21年12月5日(2009.12.5)	(72) 発明者	前田 浩三
(31) 優先権主張番号	特願2008-303229 (P2008-303229)		兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内
(32) 優先日	平成20年11月27日(2008.11.27)	(72) 発明者	矢野 暢
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内
早期審査対象出願			

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高消光比偏光ガラス

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

分散された $A g C l_x B r_{1-x}$ ($0 < x < 1$) 結晶を含んだガラスを延伸するステップと、次いでこれを還元雰囲気下で還元するステップとを含む、分散され配向された形状異方性金属銀粒子を少なくとも表面層に含んだ偏光ガラスの製造方法であって、

該偏光ガラスが、 $T i O_2$ を 1.7 重量% を超えて含有せず、

$A g$ を 0.42 重量% 以上含有し、且つ、

該偏光ガラスに含まれる $A g$ 及びハロゲンの間に、

モル比で、 $A g / (C l + B r)$ が 0.3 ~ 0.7

モル比で、 $C l / (C l + B r + F)$ が 0.5 ~ 0.95、

モル比で、 $B r / (C l + B r + F)$ が 0.05 ~ 0.25、及び

重量%で、 $A g \times (B r - F) = 0.1$

なる関係があり、且つ

該偏光ガラスの組成が、

$S i O_2$: 40 ~ 63 重量%

$B_2 O_3$: 15 ~ 26 重量%

$A l_2 O_3$: 5 ~ 15 重量%

$Z r O_2$:

7 ~ 12 重量%

$R^{12} O$: 4 ~ 16 重量%

10

20

(ここに、 R^1 は、 Li 、 Na 、 K 及び Cs を包括的に表し、但し、 Li_2O : 0 ~ 5 重量%、 Na_2O : 0 ~ 6 重量%、 K_2O : 0 ~ 9 重量%、 Cs_2O : 0 ~ 6 重量%である。)

ZnO :

0 ~ 6 重量%

Br :

0.05 ~ 0.25 重量%

を含むものであることを特徴とする、偏光ガラスの製造方法。

【請求項 2】

該偏光ガラスの組成が、

10

R^2O :

0 ~ 7 重量%

(ここに、 R^2 は、 Mg 、 Ca 、 Sr 及び Ba を包括的に表し、但し、 MgO : 0 ~ 3 重量%、 CaO : 0 ~ 3 重量%、 SrO : 0 ~ 5 重量%、 BaO : 0 ~ 5 重量%である。)

を含むものであることを更に特徴とする、請求項 1 の製造方法。

【請求項 3】

該偏光ガラスの組成において、 Ag の含有量が 1.5 重量% 以下であることを更に特徴とする、請求項 1 又は 2 の製造方法。

【請求項 4】

該偏光ガラスの組成が、

20

Cl :

0.1 ~ 1.0 重量%

F :

0 ~ 0.2 重量%

を含むものであることを更に特徴とする、請求項 1 ないし 3 の何れかの製造方法。

【請求項 5】

該 $AgCl_xBr_{1-x}$ 結晶において、 x が 0.5 以上であることを特徴とする、請求項 1 ないし 4 の何れかの製造方法。

【請求項 6】

モル比で $F / (Cl + Br + F)$ が 0.4 以下である、請求項 1 ないし 5 の何れかの製造方法。

30

【請求項 7】

該偏光ガラスの消光比が 10 dB 以上である、請求項 1 ないし 5 の何れかの製造方法。

【請求項 8】

請求項 1 ないし 7 の何れかの製造方法により製造された偏光ガラス。

【請求項 9】

分散され配向された形状異方性金属銀粒子を少なくとも表面層に含んだ偏光ガラスであって、

TiO_2 を 1.7 重量% を超えて含有せず、

Ag を 0.42 重量% 以上含有し、且つ、

40

633 nm における損失が 0.6 dB 以下、消光比が 35 dB 以上であり、

該偏光ガラスに含まれる Ag 及びハロゲンの間に、

モル比で、 $Ag / (Cl + Br)$ が 0.4 ~ 0.7

モル比で、 $Cl / (Cl + Br + F)$ が 0.5 ~ 0.95

モル比で、 $Br / (Cl + Br + F)$ が 0.05 ~ 0.25、及び

重量%で、 $Ag \times (Br - F) = 0.1$

なる関係があり、且つ

該偏光ガラスの組成が、

SiO_2 : 40 ~ 63 重量%

B_2O_3 : 15 ~ 26 重量%

50

Al_2O_3 : 5 ~ 15 重量%

ZrO_2 :

7 ~ 12 重量%

R^1_2O : 4 ~ 16 重量%

(ここに、 R^1 は、 Li 、 Na 、 K 及び Cs を包括的に表し、但し、 Li_2O : 0 ~ 3 重量%、 Na_2O : 0 ~ 6 重量%、 K_2O : 0 ~ 9 重量%、 Cs_2O : 0 ~ 6 重量%である。)

ZnO :

0 ~ 6 重量%

Br :

0.05 ~ 0.25 重量%

を含むものであることを特徴とする、偏光ガラス。

【請求項 10】

分散され配向された形状異方性金属銀粒子を少なくとも表面層に含んだ偏光ガラスであって、

TiO_2 を 1.7 重量%を超えて含有せず、

Ag を 0.42 重量%以上含有し、且つ、

532 nm における損失が 2.5 dB 以下、消光比が 30 dB 以上であり、

該偏光ガラスに含まれる Ag 及びハロゲンの間に、

モル比で、 $\text{Ag} / (\text{Cl} + \text{Br})$ が 0.4 ~ 0.7

モル比で、 $\text{Cl} / (\text{Cl} + \text{Br} + \text{F})$ が 0.5 ~ 0.95

モル比で、 $\text{Br} / (\text{Cl} + \text{Br} + \text{F})$ が 0.05 ~ 0.25、及び

重量%で、 $\text{Ag} \times (\text{Br} - \text{F})$ 0.1

なる関係があり、且つ

該偏光ガラスの組成が、

SiO_2 : 40 ~ 63 重量%

B_2O_3 : 15 ~ 26 重量%

Al_2O_3 : 5 ~ 15 重量%

ZrO_2 :

7 ~ 12 重量%

R^1_2O : 4 ~ 16 重量%

(ここに、 R^1 は、 Li 、 Na 、 K 及び Cs を包括的に表し、但し、 Li_2O : 0 ~ 3 重量%、 Na_2O : 0 ~ 6 重量%、 K_2O : 0 ~ 9 重量%、 Cs_2O : 0 ~ 6 重量%である。)

ZnO :

0 ~ 6 重量%

Br :

0.05 ~ 0.25 重量%

を含むものであることを特徴とする、偏光ガラス。

【請求項 11】

該偏光ガラスの組成が、

R^2_2O :

0 ~ 7 重量%

(ここに、 R^2 は、 Mg 、 Ca 、 Sr 及び Ba を包括的に表し、但し、 MgO : 0 ~ 3 重量%、 CaO : 0 ~ 3 重量%、 SrO : 0 ~ 5 重量%、 BaO : 0 ~ 5 重量%である。)

を更に含むものであることを特徴とする、請求項 9 又は 10 の偏光ガラス。

【請求項 12】

該偏光ガラスの組成において、 Ag の含有量が 1.5 重量%以下であることを更に特徴とする、請求項 9 ないし 11 の何れかの偏光ガラス。

【請求項 13】

10

20

30

40

50

該偏光ガラスの組成が、

C l :

0 . 1 ~ 1 . 0 重量 %

F :

0 ~ 0 . 2 重量 %

を含むものであることを更に特徴とする、請求項 9 ないし 1 2 の何れかの偏光ガラス。

【請求項 1 4】

モル比で $F / (C l + B r + F)$ が 0 . 4 以下である、請求項 9 ないし 1 3 の何れかの偏光ガラス。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本発明は光アイソレータや液晶プロジェクター等に使用される偏光ガラスの製造方法、特に、可視領域用及び赤外領域用の偏光ガラスを得るために用いることのできる製造方法、並びに当該方法で製造される偏光ガラスに関する。

【背景技術】

【0 0 0 2】

形状異方性の金属銀粒子を分散して含んだ偏光ガラスの基本的な製造方法が、特許文献 1 ~ 3 に示されている。これらの方法は、A g 及びハロゲン (C l , B r 又は I) を成分として含むガラスを熱処理してハロゲン化銀粒子を析出させた後、そのガラスを押し出し又は延伸して形状異方性を有するハロゲン化銀粒子を分散して含んだガラスとし、次いでこれを還元処理することにより、形状異方性の金属銀粒子を分散して含んだ偏光ガラスとするものである。

【0 0 0 3】

また、この種のガラスはフォトリソミック特性を示す場合があるが、高透過率とするためにはフォトリソミック特性は不要であり、上記特許文献 2 には C u O を含むフォトリソミックな組成だけでなく、非フォトリソミックな組成として C u O を実質的に含まないもの、及び $(R_2O - Al_2O_3) : B_2O_3$ のモル比が 0 . 2 5 未満 (R_2O はアルカリ金属酸化物を示す) であるものも開示されている。しかし、この種のガラスではハロゲン化銀粒子を析出させるための熱処理段階で金属銀粒子が析出してしまうことがある。C u O は、これを防止する、すなわち熱処理段階でハロゲン化銀が金属銀へと還元されてしまうのを防止するための酸化剤の機能を持つものとして、添加されていた。

【0 0 0 4】

特許文献 4 には、C u O の代わりに C e O₂ を含んだ非フォトリソミックガラスの組成が開示されている。C e O₂ は酸化剤として機能しながら、フォトリソミック特性を発現させない物質として選ばれた。しかしその反面、C e O₂ は核形成剤として作用し、ガラスを失透させてしまうことがあると記述されている。また、C u O や C e O₂ は、酸化剤として加えられているものであり、従って、水素還元処理工程において A g の還元を阻害してしまう恐れがある。

【0 0 0 5】

更に、別の非フォトリソミックな偏光ガラスとして、特許文献 5 には C u O , C e O₂ のどちらも含まない組成のものが開示されている。このガラスでは A l₂O₃ を少なくし、K₂O を多く含ませることでガラスの塩基性を高め、非フォトリソミックとしている。

【0 0 0 6】

特許文献 6 には、単一のガラス溶融装置で数種類のガラスを溶融する際に有用な 1 重量 % 未満の T i O₂ を含む組成が開示されている。

【0 0 0 7】

偏光ガラスの吸収特性は、それに含有される金属銀粒子のアスペクト比 (粒子の長径 : 短径比) が同じであれば、偏光ガラスの単位面積あたりの金属銀の量によって (すなわち、金属銀粒子の濃度 × 還元層の厚みによって) 決まり、単位面積あたりの金属銀の量が多

10

20

30

40

50

い方が消光比が高くなる。

【 0 0 0 8 】

従って、消光比〔最大透過光量 / 最小透過光量であり、そのまま又はデシベル (d B) で表示される。〕が高い偏光ガラスを得るためには、金属銀粒子の濃度を高める及び / 又は還元層の厚みを増やすという手段を用いることができる。特許文献 7 には、還元層の厚みは少なくとも 1 0 μ m であり、好ましくは 5 0 μ m 以上となるように還元すると記載されている。

【 0 0 0 9 】

このうち、還元層の厚みを厚くするには、特許文献 7 ~ 1 0 に記載されているように、還元温度を高く、還元時間を長くする (1 2 時間以上) 方法、及び高い水素分圧 (1 0 気圧以上) によって還元処理を強める方法がある。

10

【 0 0 1 0 】

特許文献 7 ~ 1 0 によれば、還元温度を高く及び / 又は還元時間を長くすることは、延伸ハロゲン化銀粒子の再球体化を招くため、加圧還元によって還元処理を強めているが、ガラス表面が水素で飽和されてしまう圧力を超えてしまうと、それ以上の加圧で還元処理を強めることはできない。また還元処理は固体拡散律速であるため、実用的な時間内で可能な還元層の厚み増加にも限界がある。さらに、加圧還元装置は高温高圧の水素を扱うため、安全性の面において問題がある。

【 0 0 1 1 】

従って、高消光比の偏光ガラスを簡便に得るには、金属銀粒子の総析出量を増加させるもう一つの方法、金属銀粒子の濃度を高くする方法が必要となる。

20

【 0 0 1 2 】

特許文献 1 ~ 1 0 において実施されているガラス組成では A g 含有量は 0 . 4 重量 % 以下であるため、析出する金属銀粒子の総量も少なくなってしまう。そのため、このガラスで高消光比を得ようとすれば、非常に長時間及び / 又は加圧下での還元を行わなければならない。

【 0 0 1 3 】

また、A g 量が比較的多い組成、例えば、本明細書の実施例の部において表 1 比較例 6 に示す A g 含有量が 0 . 4 重量 % の組成なども、特許文献 5 には実施例として開示されているが、母材ガラスの成形時にガラスが失透してしまい、ハロゲン化銀粒子の粒径制御が困難となる。

30

【 0 0 1 4 】

あるアスペクト比の金属銀粒子を分散させた偏光ガラスの吸収断面積 C_{ABS} は、非特許文献 1 に基づき、式 (1) ~ (5) を用いて計算することができる。これらの式において、 V は金属銀粒子の体積、 N_0 はガラスの屈折率 (= 1 . 5)、 λ は光の波長 (μ m)、 L は反分極因子 (depolarization factor)、 ϵ_1 および ϵ_2 は銀の誘電率の実部および虚部である。

【 0 0 1 5 】

【数 1】

$$C_{ABS} = \frac{2\pi V N_0^3}{L^2 \lambda} \frac{\epsilon_2}{[\epsilon_1 + N_0^2 (1/L - 1)]^2 + \epsilon_2^2} \quad \dots\dots (1)$$

40

【 0 0 1 6 】

ここで、

【 0 0 1 7 】

【数 2】

$$\epsilon_1 = 5 - 55\lambda^2 \quad \dots\dots (2)$$

50

【 0 0 1 8 】

【 数 3 】

$$\varepsilon_2 = 0.06 + 27\lambda \exp(-29\lambda^2) + 1.6\lambda^3 \quad \cdots \cdots (3)$$

【 0 0 1 9 】

【 数 4 】

$$L = \frac{1-e^2}{e^2} \left[-1 + \frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) \right] \quad \cdots \cdots (4)$$

10

【 0 0 2 0 】

であり，紡錘形の回転楕円体である金属銀粒子の長軸の長さを a ，短軸の長さを b とするとき，（すなわちアスペクト比は a/b ），上記式（4）中の e は，次式（5）で算出される。

【 0 0 2 1 】

【 数 5 】

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2} \quad \cdots \cdots (5)$$

20

【 0 0 2 2 】

更に，アスペクト比（ a/b ）を変えた場合の吸収極大波長 λ_{\max} （ μm ）は，上記の式（5）及び（4）を経て，次式（6）で求められる。

【 0 0 2 3 】

【 数 6 】

$$\lambda_{\max} \cong \sqrt{\frac{5 + N_0^2(1/L - 1)}{55}} \quad \cdots \cdots (6)$$

30

【 0 0 2 4 】

上記の式（4）～（6）から得られるアスペクト比と吸収極大波長 λ_{\max} の関係を図 1 に示す（波長は nm 単位で表示）。例えば， λ_{\max} が 460 nm となるのは，アスペクト比が $1.4 : 1$ のときである。

【 0 0 2 5 】

また例えば，アスペクト比が $2 : 1$ 及び $1.1 : 1$ の紡錘形回転楕円体の場合，長軸方向の反分極因子 L はそれぞれ 0.174 及び 0.018 であり，そのような形状をした 2 とおりの金属銀粒子につき，それらの吸収断面積の計算結果を図 2 に示す。

40

【 0 0 2 6 】

なお，これらの式から求められるように，金属銀粒子の総量が同じであれば，短波長用の偏光子は吸収断面積が小さくなる。このため，他の条件が同じなら，同じ吸収断面積の可視領域用の偏光子を作製するには，赤外領域用の場合よりも多くの金属銀粒子を析出させることが必要である。

【 0 0 2 7 】

高濃度に金属銀粒子のを析出させるためには，偏光ガラス組成の A_g 成分濃度を高くすることが必要であるが，従来例に示されるようなガラス組成において A_g 成分濃度を高め

50

ただけのガラスでは、次のような問題点があった。

【0028】

すなわち、延伸前の母材ガラスを作製する際の冷却過程において、母材ガラスの形成時に失透が起こる、すなわちハロゲン化銀粒子が析出してガラスに曇りを生じてしまう、という問題である。

【0029】

この種の偏光ガラスの製造では、作製した母材ガラスを熱処理してハロゲン化銀粒子を析出させる。析出したハロゲン化銀粒子の粒径に依存して、ガラスの透過損失が変化するだけでなく延伸工程を行うための最適条件も変化するため、ハロゲン化銀粒子の粒径制御は重要である。熱処理工程の温度と時間を制御して、一般には、約20～500nmの範囲に平均粒径を有するハロゲン化銀粒子を析出させればよい。但し、ハロゲン化銀粒子の平均粒径が大きい方が、母材ガラス延伸に伴い粒子も延伸され易くそのため高アスペクト比の粒子を得易いという利点がある一方、平均粒径が余り大きいと偏光ガラスの透過率が、特に波長の短い光ほど、低下し易くなる。従って、対象とする光の波長において達成すべき消光比及び挿入損失に応じて、適した平均粒径とする（又は製造したガラスのうち、ハロゲン化銀粒子の平均粒径が適切なものを選んで用いる）ことが好ましい。このための目安として、例えば、500nm以上650nm未満の可視領域に吸収極大を有する（すなわちこの波長領域において消光比が極大となる）偏光ガラスを得るには、ハロゲン化銀粒子の平均粒径を20～100nmの範囲とし、650nm以上1300nm未満の波長領域に吸収極大を有する偏光ガラスを得るにはハロゲン化銀粒子の平均粒径を40～150nmの範囲とし、1300nm以上1600nm未満の波長領域に吸収極大を有する偏光ガラスを得るには、ハロゲン化銀粒子の平均粒径を60～200nmの範囲とすればよい。

【0030】

更に、母材ガラスの失透は母材ガラス板の端部、中央部とでハロゲン化銀粒子の粒径が異なるという状態を引き起こす。その結果、製品特性にムラが生じてしまい、生産性が悪化する。

【0031】

また、熱処理工程によりハロゲン化銀粒子を析出させるということは、母材ガラス中のハロゲン化銀の溶解度が低いことを意味する。従って、従来の母材ガラス組成のまま単にAg濃度を高くすると、母材ガラスは熱的に不安定になるため、母材ガラス形成での冷却過程において失透が起きやすくなる。従って高い消光比の偏光ガラスを得ようとして単にAg成分濃度を高めた場合には、母材ガラスの失透が起きる温度域が広がり、ハロゲン化銀結晶の粒径制御ができなくなるため、製品特性に悪影響を及ぼすことになる。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0032】

【特許文献1】米国特許第4,282,022号公報

【特許文献2】米国特許第4,479,819号公報

【特許文献3】米国特許第4,486,213号公報

【特許文献4】米国特許第5,252,524号公報

【特許文献5】特開2003-98349号公報

【特許文献6】特表2005-504711号公報

【特許文献7】米国特許第4,908,054号公報

【特許文献8】米国特許第6,221,480号公報

【特許文献9】米国特許第6,761,045号公報

【特許文献10】米国特許第6,887,808号公報

【非特許文献1】T.P. Seward III, J. Non-Cryst. Solids, Vol.40, pp499-513 (1980).

【非特許文献2】ガラス工学ハンドブック、朝倉書店、1999、pp146-147

【発明の開示】

10

20

30

40

50

【発明が解決しようとする課題】

【0033】

上記背景のもとで、本発明は、A g 濃度の高い母材ガラスにおいて、失透が起きる温度域を狭い範囲に限定させてハロゲン化銀粒子の粒径制御を容易にすることによる、高い消光比を示す偏光ガラスのための改善された製造方法、及びこれにより製造される偏光ガラスの提供を目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0034】

本発明者は、種々の組成のガラスを製造して、ハロゲンの拡散速度とハロゲンおよび銀のガラスへの溶解度とを検討することにより、ハロゲン化銀粒子の析出が起こる温度領域を調節し、高いA g 成分濃度の母材ガラスにおいても失透を抑制することができるハロゲン種の比率を見出した。すなわち、ガラス組成中のA g 量及びハロゲン量の相互比率が所定の範囲に収まるときに上記の目的を達成が可能になることを見出し、更に検討を重ねて本発明を完成させた。すなわち本発明は、以下を提供するものである。

【0035】

(1) 分散された $A g C l_x B r_{1-x}$ ($0 < x < 1$) 結晶を含んだガラスを延伸するステップと、次いでこれを還元雰囲気下で還元するステップとを含む、分散され配向された形状異方性金属銀粒子を少なくとも表面層に含んだ偏光ガラスの製造方法であって、

該偏光ガラスが、 $T i O_2$ を 1.7 重量% を超えて含有せず、

A g を 0.4 重量% 以上含有し、且つ、

該偏光ガラスに含まれる A g 及びハロゲンの間に、

モル比で、 $A g / (C l + B r)$ が 0.2 ~ 1.0

モル比で、 $C l / (C l + B r + F)$ が 0.5 ~ 0.95、及び

モル比で、 $B r / (C l + B r + F)$ が 0.05 ~ 0.4

なる関係があることを特徴とする、偏光ガラスの製造方法。

(2) 該偏光ガラスに含まれるハロゲンの間に、モル比で、 $F / (C l + B r + F)$ が 0.01 ~ 0.4 なる関係があることを更に特徴とする、上記(1)の製造方法。

(3) 該偏光ガラスの組成が、

$S i O_2$: 40 ~ 63 重量%

$B_2 O_3$: 15 ~ 26 重量%

$A l_2 O_3$: 5 ~ 15 重量%

$Z r O_2$: 7 ~ 12 重量%

$R^1_2 O$: 4 ~ 16 重量%

(ここに、 R^1 は、 $L i$ 、 $N a$ 、 K 及び $C s$ を包括的に表し、但し、 $L i_2 O$: 0 ~ 5 重量%、 $N a_2 O$: 0 ~ 9 重量%、 $K_2 O$: 0 ~ 12 重量%、 $C s_2 O$: 0 ~ 6 重量%である。)

)

$R^2 O$: 0 ~ 7 重量%

(ここに、 R^2 は、 $M g$ 、 $C a$ 、 $S r$ 及び $B a$ を包括的に表し、但し、 $M g O$: 0 ~ 3 重量%、 $C a O$: 0 ~ 3 重量%、 $S r O$: 0 ~ 5 重量%、 $B a O$: 0 ~ 5 重量%である。)

$Z n O$: 0 ~ 6 重量%

A g: 0.4 ~ 1.5 重量%

C l: 0.1 ~ 1.0 重量%

B r: 0.01 ~ 0.5 重量%

F: 0 ~ 0.2 重量%

を含んでなるものであることを特徴とする上記(1)又は(2)の製造方法。

(4) 該 $A g C l_x B r_{1-x}$ 結晶において、 x が 0.5 以上であることを特徴とする、上記(1)ないし(3)の何れかの製造方法。

5. 該偏光ガラスに含まれる A g、B r 及び F の間に、重量%で $A g \times (B r - F)$ 0.1 なる関係があることを更に特徴とする、上記(1)ないし(4)の何れかの製造方法。

10

20

30

40

50

6. 該偏光ガラスの消光比が10 dB以上である, 上記(5)の製造方法。
 7. 上記(1)ないし(6)の何れかの製造方法により製造された偏光ガラス。
 8. 分散され配向された形状異方性金属銀粒子を少なくとも表面層に含んだ偏光ガラスであって,

TiO₂を1.7重量%を超えて含有せず,
 Agを0.4重量%以上含有し, 且つ,
 633 nmにおける損失が0.6 dB以下、消光比が35 dB以上であり,
 該偏光ガラスに含まれるAg及びハロゲンの間に,
 モル比で, $Ag / (Cl + Br)$ が0.2 ~ 1.0
 モル比で, $Cl / (Cl + Br + F)$ が0.5 ~ 0.95, 及び
 モル比で, $Br / (Cl + Br + F)$ が0.05 ~ 0.4
 なる関係があることを特徴とする, 偏光ガラス。 10

9. 分散され配向された形状異方性金属銀粒子を少なくとも表面層に含んだ偏光ガラスであって,

TiO₂を1.7重量%を超えて含有せず,
 Agを0.4重量%以上含有し, 且つ,
 532 nmにおける損失が2.5 dB以下、消光比が30 dB以上であり
 該偏光ガラスに含まれるAg及びハロゲンの間に,
 モル比で, $Ag / (Cl + Br)$ が0.2 ~ 1.0
 モル比で, $Cl / (Cl + Br + F)$ が0.5 ~ 0.95, 及び
 モル比で, $Br / (Cl + Br + F)$ が0.05 ~ 0.4
 なる関係があることを特徴とする, 偏光ガラス。 20

10. 該偏光ガラスに含まれるハロゲンの間に, モル比で, $F / (Cl + Br + F)$ が
 , 0 ~ 0.4 なる関係があることを更に特徴とする, 上記(8)又は(9)の偏光ガラス。

11. 該偏光ガラスの組成が,
 SiO₂: 40 ~ 63 重量%
 B₂O₃: 15 ~ 26 重量%
 Al₂O₃: 5 ~ 15 重量%
 ZrO₂: 7 ~ 12 重量%
 R¹₂O: 4 ~ 16 重量%
 (ここに, R¹は, Li, Na, K及びCsを包括的に表し, 但し, Li₂O: 0 ~ 5 重量% , Na₂O: 0 ~ 9 重量% , K₂O: 0 ~ 12 重量% , Cs₂O: 0 ~ 6 重量%である。
) 30

R²O: 0 ~ 7 重量%
 (ここに, R²は, Mg, Ca, Sr及びBaを包括的に表し, 但し, MgO: 0 ~ 3 重量% , CaO: 0 ~ 3 重量% , SrO: 0 ~ 5 重量% , BaO: 0 ~ 5 重量%である。)
 ZnO: 0 ~ 6 重量%
 Ag: 0.4 ~ 1.5 重量%
 Cl: 0.1 ~ 1.0 重量%
 Br: 0.01 ~ 0.5 重量%
 F: 0 ~ 0.2 重量% 40

を含んでなるものであることを特徴とする, 上記(8)ないし(10)の何れかの偏光ガラス。

12. 該偏光ガラスに含まれるAg及びハロゲンの間に, 重量%で $Ag \times (Br - F)$
 0.1 なる関係があることを更に特徴とする, 上記(8)ないし(11)の何れかの偏光ガラス。

13. 該偏光ガラスの消光比が10 dB以上である, 上記(8)ないし(12)の何れかの偏光ガラス。

【発明の効果】

【 0 0 3 6 】

上記構成になる本発明によれば、A g 成分濃度が高いにも拘らず、母材ガラスの形成時において液相温度（高温の融液をゆっくりと冷却していった場合にガラスに結晶が析出し始める温度をいう。）を従来の母材ガラスに比して下げることができ、それにより、母材ガラスの失透を抑制することができる。また、結晶化温度（ガラスを低温から加熱していった場合に結晶が析出し始める温度をいう。）も高めることができる。これは、一旦延伸されたハロゲン化銀結晶が、ガラス軟化させて延伸する工程の際に再球体化してしまうという事態の発生を防止できる。このため、本発明によれば、高い濃度でA g を含有する偏光ガラスが容易に得られるため、可視領域（特に460nm以上）及び赤外領域（例えば、最大5000nmまで）の様々な波長に適した、高い消光比の偏光ガラスの製造を容易にすることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【 0 0 3 7 】

【図1】図1は、アスペクト比と吸収極大波長の関係を示すグラフである。

【図2】アスペクト比が2：1および11：1の同体積の銀粒子の吸収断面積曲線である。

【図3】比較例1～4に示す組成のガラスにおける熱処理温度と平均粒径の関係を示すグラフである。

【図4】実施例1の偏光ガラスの断面の偏光顕微鏡像を示す図面代用写真である。

【図5】実施例1の延伸後のガラス断面の走査型電子顕微鏡像を示す図面代用写真である。細長い紡錘状の影は延伸されたハロゲン化銀粒子がエッチングにより選択的に溶解されて生じた穴である。

20

【図6】実施例1の偏光ガラスの分光透過率曲線。

【図7】実施例20の偏光ガラスの分光透過率曲線。

【図8】実施例21の偏光ガラスの分光透過率曲線。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 3 8 】

本発明において、粒子について「形状異方性」とは、全体として紡錘形をした回転楕円体の粒子の長軸／短軸比（アスペクト比）が、1.4／1又はこれより大きいことをいう。

30

【 0 0 3 9 】

本発明において、異方性金属銀粒子について「配向された」とは、偏光ガラス中に含まれる多数の異方性銀粒子の方向の分布に、全体としてある特定の方向への偏りがある（すなわち等方性でない）ことをいう。

【 0 0 4 0 】

本発明において、消光比とは、直線偏光を偏光ガラスに対して垂直に入射させ、偏光ガラスを垂直軸周りに回転させて最小透過光量 P_1 、最大透過光量 P_2 を測定したとき、 P_2 / P_1 をいい、デシベル（dB）表示では、次の式（6）により与えられる。

【 0 0 4 1 】

【数7】

$$\text{消光比(dB)} = 10 \cdot \log_{10}(P_2 / P_1) \quad \dots\dots(7)$$

40

【 0 0 4 2 】

本発明における偏光ガラスの組成についてより詳しく説明する。

SiO_2 は、ガラスの耐候性を向上させるが、熔融を難化させる効果がある。これらの兼ね合いから、 SiO_2 の含有量は、40～63重量%とするのが好ましく、40～60重量%とするのがより好ましく、42～60重量%とするのが更に好ましい。

【 0 0 4 3 】

B_2O_3 はハロゲン化銀粒子の析出を促進するが、ガラスの耐候性を悪化させる。これら

50

の兼ね合いから、 B_2O_3 の含有量は、15～26重量%とするのが好ましく、16～25重量%とするのがより好ましい。

【0044】

Al_2O_3 は、ガラスの耐候性を著しく向上させる成分であり、その点では多く含有させる方が良いが、その反面ガラスの熔融を難化させ、その結果として失透性を増大させる方向にも働く。耐候性を得るためには、 Al_2O_3 の含有量は5重量%以上であることが必要である。他方、ガラスの良好な熔融を確保するためには、 Al_2O_3 含有量は15重量%以下とするのが好ましく、12重量%以下とするのがより好ましく、10重量%以下とするのが更に好ましい。

【0045】

ZrO_2 は、ガラスの耐候性を著しく向上させる成分であり、その点では多く含有させる方が良いが、その反面ガラスの熔融を難化させ、その結果として失透性を増大させる方向にも働く。耐候性を得るためには、 ZrO_2 の含有量は7重量%以上であることが必要である。他方、ガラスの失透性を抑えるためには、 ZrO_2 の含有量は12重量%以下とする必要があり、10重量%以下とすることが好ましい。

【0046】

TiO_2 は、ガラスの耐候性を向上させまた屈折率を上昇させる効果を有する。また、 TiO_2 は、紫外線吸収能があるためフォトクロミズム抑制に寄与するが、ガラス中での核形成効果が高く、失透性を増大させる。特に TiO_2 により引き起こされる失透は、 TiO_2 含有量に大きく依存し、後に述べるハロゲン種の比率とは関係せずに起こるため、 TiO_2 を含有させる場合にもその量は1.7重量%以下としなければならない。ガラスを高屈折率化する等の必要がない場合には、できるだけ少ないほうが好ましい。

【0047】

アルカリ金属酸化物 R^1_2O （ここに、 R^1 は、 Li 、 Na 、 K 及び Cs を包括的に表す。）は、耐候性とハロゲン化銀による失透性に著しい影響を与える。すなわち、耐候性の向上には R^1_2O は少ないほどよいが、少ないとガラスの熔融を難化させて失透性を高める。これらの兼ね合いから、 R^1_2O の含有量合計は4～16重量%とし、各酸化物別ではそれぞれ、 Li_2O が0～5重量%、 Na_2O が0～9重量%、 K_2O が0～12重量%、 Cs_2O が0～6重量%とすることが好ましい。また、含有させるアルカリ金属の種類を増やせば混合アルカリ効果によって耐候性の向上につながるため、各アルカリ金属を少量ずつ含有させるのが有利である。ただし、 Cs_2O は高価であるため、含有させなくともよい。そのため、それら各酸化物の含有量は、より好ましくは、 Li_2O が0～4重量%、 Na_2O が0～8重量%、 K_2O が0～10重量%である。更に好ましい含有量はそれぞれ、 Li_2O は0～3重量%、 Na_2O は0～6重量%、 K_2O は0～9重量%である。

【0048】

アルカリ土類金属 R^2O は、分相性と耐候性の向上に著しい影響を与える。 R^2O は必須ではないが0～7重量%の量で含有させてよい。各酸化物別では、 MgO は0～3重量%、 CaO は0～3重量%、 SrO は0～5重量%、 BaO は0～5重量%とすることが好ましい。アルカリ土類金属も混合アルカリ効果を起こすため、耐候性の向上には、多くの種類を少量ずつ含むことが好ましい。またアルカリ土類の中でも MgO はガラスの粘性-温度曲線を比較的ゆるやかにする、いわゆるロングなガラスにする効果があるため、延伸工程の作業性にも良い影響を与える。

【0049】

ZnO は、耐候性を向上させ、またロングなガラスにする効果もあるため含有させてよいが、含有量が多すぎると失透性が増大する。これらの兼ね合いから、 ZnO の含有量は0～6重量%とするのが好ましい。

【0050】

高い消光比を得るためには Ag の含有量を多くすることが有利であり、特に1気圧で還元処理を行う場合には、 Ag の含有量は、0.4重量%以上とするのが好ましく、0.42重量%以上とするのがより好ましく、0.45重量%以上とするのが更に好ましい。更

10

20

30

40

50

に、可視領域用偏光子の場合には、Agの含有量は、0.5重量%とすることがより好ましい。しかしながら、Agの含有量が多すぎると、ハロゲン比率を制御しても失透を抑えることが困難になるため、含有量は1.5重量%以下とするのが好ましく、1.2重量%以下とするのがより好ましい。

【0051】

還元工程を行う前にガラス中のハロゲン化銀粒子が金属銀粒子へと自然に還元されてしまう事態を防ぐため、ClとBrの合計含有量をAgの含有量よりも多くする必要がある。モル比で表すとき、 $Ag / (Cl + Br)$ は0.2～1.0であることが好ましく、0.3～0.8であることがより好ましく、0.4～0.7であることが更に好ましい。ここでハロゲン種のうちFを除外しているが、AgF結晶は熱的に不安定であり、析出し得ないためである。

10

【0052】

ハロゲンの含有量はハロゲン化銀粒子の析出に最も大きな影響を与える。Clの含有量は0.1～1.0重量%、Brは0.01～0.5重量%、Fは0～0.2重量%とし、重量%で表すとき $Ag \times (Br - F)$ 0.1であり、且つ、モル比で表すとき $Cl / (Cl + Br + F)$ は0.5～0.95、 $Br / (Cl + Br + F)$ は0.05～0.4、そして $F / (Cl + Br + F)$ は0～0.4とすることが好ましい。

【0053】

ハロゲン種で最も比率の大きい成分はClである。Clの含有量は0.1～1.0重量%とすることが上述のように好ましく、0.15～0.7重量%とするのがより好ましく、は0.2～0.6重量%とするのが更に好ましい。また、ハロゲン種中でのモル比 $Cl / (Cl + Br + F)$ は、好ましく0.5～0.95、より好ましくは、0.5～0.9、更に好ましくは0.55～0.85。

20

【0054】

Brを加えると、ClとBrの間には混合易移動イオン効果が現れ、ハロゲンの拡散速度を小さくすることができる。拡散速度が小さくなれば粒径制御が容易になるほか、結晶化温度が高くなり、延伸工程でのハロゲンの拡散によるハロゲン化銀の再球体化を抑制する効果が得られる。そのためには、Brの含有量を0.01～0.5重量%とするのが好ましく、0.03～0.3重量%とするのがより好ましく、0.05～0.25重量%とするのが更に好ましい。混合易移動イオン効果を得るためには、モル比率 $Br / (Cl + Br + F)$ を0.05～0.4とすることが好ましく、0.05～0.35とすることがより好ましく、0.05～0.25とすることが更に好ましい。

30

【0055】

しかしBrは液相温度を高め、失透性を増大させる効果も持つ。その場合、失透はBrの溶解度が低いことが主要因である。AgBr結晶の析出速度は、Ag濃度とBr濃度とに比例し、Fを含まない場合には重量%で表すとき $Ag \times Br$ 0.1とすることで失透を抑制できることを、本発明は見出した。

【0056】

Fを加えると液相温度は低下するが、FとClの間での混合易移動イオン効果の働きは弱く、FとClのみでは拡散速度への影響は見られない。そのため、ハロゲン種としてClとFのみを含みBrを含まないものは好ましくない。しかしながら、FとBrの間には混合易移動イオン効果が働くため、F、Cl、Brの三種のハロゲンをすべて含む場合にハロゲンの拡散速度は最も小さくなる。

40

【0057】

このように、Fを含有させて液相温度を低下させ、同時に、ハロゲンの拡散速度も更に小さくすることで、AgおよびBrを従来のものより多くガラスに含有させても失透を抑制することが可能となる。またこの場合において、重量%で $Ag \times (Br - F)$ 0.1とすると更に良い結果が得られることを、本発明者は見出した。すなわち実施例に示した各表に見られるように、 $Ag \times (Br - F)$ の値を小さくすることにより、900 での1時間の熱処理によっても失透しない、耐失透性の非常に高いガラスを作製することでも

50

きる。

【0058】

但し、Fを過剰に加えると液相温度が下がりすぎて、ハロゲン化銀の結晶析出が阻害されてしまう場合がある。そのため、Fの含有量は、0～0.2重量%とするのが好ましく、0～0.15重量%とするのがより好ましく、0～0.1重量%とするのが更に好ましい。また、混合易移動イオン効果を得るためには $F/(Cl+Br+F)$ は、0～0.4とすることが好ましく、0.01～0.3とするのがより好ましく、0.05～0.3とするのが更に好ましい。

【0059】

実施例の部に示すように、Brを含むガラスでは、Brを含まないガラスに比して、析出するハロゲン化銀粒子の平均粒径が小さくなり、ハロゲンの拡散速度が遅くなる傾向がある(図3)。

【0060】

また、同じガラスなら温度が高いほど析出ハロゲン化銀粒子の粒径が増大することが分かる。更に、ハロゲン化銀の粒子は、ガラス中に析出し成長するものであるから、当然ながら平均粒径は、熱処理時間を延ばすと大きくなる方向にある。従って、温度及び時間を調整することにより、粒径を操作することができる。熱処理温度は、軟化点より数十 高い温度であり、通常は650～800とすればよく、また処理時間は通常1～10時間とすればよい。簡便には、ガラスの試料を作製して例えば上記範囲の中央付近の温度及び時間で熱処理し、得られたガラス中のハロゲン化銀の粒径を確認して、必要なら熱処理温度又は熱処理時間を変化させることにより、所望の熱処理条件を設定し、その後は、ガラスの組成が同じである限り、同じ条件で熱処理を行うようにすればよい。

【0061】

析出するハロゲン化銀中でBrの割合が多くなると、ハロゲン化銀粒子のバンドギャップが狭くなり、ガラスは白色から黄色へと変化し、可視光領域の吸収損失への影響が無視できなくなる。このため、可視光領域での使用を考えると、析出するハロゲン化銀粒子 $AgCl_xBr_{1-x}$ において、xは0.5以上であるのが好ましく、より好ましくは0.7以上である。

【0062】

本発明の偏光ガラスの製造方法について説明する。

母材ガラス組成が上記の組成範囲となるように各種酸化物、ハロゲン化物、水酸化物、硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩等、原料を調合し、周知の方法を用いて熔融する。ガラス融液を鋳型に流し出し、成形し、熱処理を行ってハロゲン化銀粒子を析出させる。

【0063】

次に、こうして出来た熱処理済母材ガラスを精密研磨し、板状のプリフォームを作製する。次いで、これを延伸する。延伸はガラスの粘度が $10^6 \sim 10^9$ ポアズ(P)となる温度で、 $50 \sim 500 \text{ kgf/cm}^2$ の応力をかけて行う。この延伸により、ガラス中のハロゲン化銀粒子も延伸されて、形状異方性となる。延伸は、ハロゲン化銀粒子のアスペクト比が少なくとも2:1以上になるように行う。アスペクト比に特に上限はなく、目的に応じて適宜設定することができる。どの程度まで延伸するかは目的として使用する波長およびガラスの粘度、印加する応力により異なるが、通常は、長さが2～1000倍程度、つまり断面積が $1/2 \sim 1/1000$ 倍程度になる範囲で延伸すればよい。そのような延伸は1工程で行ってもよいが、高い倍率で延伸を行うには、2以上の工程に分け、一つの延伸工程を経たガラスを適宜のサイズに分割した後、各々を更に次の延伸工程に付す、という手順で行ってもよい(各工程の延伸倍率の積が最終的な延伸倍率となる)。延伸後のガラス中のハロゲン化銀粒子のアスペクト比の測定は、例えばサンプル断面の走査型顕微鏡による観察により行うことができる。従って、所望のアスペクト比が得られる延伸条件は、適宜変更した条件で得られるガラス中のハロゲン化銀粒子のアスペクト比の値から、簡単に見出すことができる。

【0064】

例えば、 $1300 \sim 1600 \text{ nm}$ のような赤外領域に吸収極大を持つ偏光ガラスを得るには、粘度が例えば約 10^8 P の場合、 $200 \sim 400 \text{ kgf/cm}^2$ の応力を印加し、延伸後の断面積が $1/20 \sim 1/50$ となるように延伸すればよい。また粘度は、市販の粘度測定装置を用いて測定することができる（例えば、オプト企業製広範囲粘度測定装置 W R V M - 313 を用いて平行板測定法で測定）。

【0065】

上述のとおり、偏光ガラスの吸収極大波長 λ_{max} とガラス中に含まれる金属銀粒子のアスペクト比の間には、図1に示した関係がある。従って、例えば可視領域内のある波長で吸収極大波長 λ_{max} を持つ偏光ガラスを得るには、赤外光より短波長側に吸収極大を持たせるよう、赤外領域に吸収極大 λ_{max} を持つ偏光ガラスの場合に較べてガラス中に含まれる金属銀粒子のアスペクト比が小さくなるように、延伸を調節すればよい。これは例えば、同じ母材硝子で赤外領域用の偏光ガラスを製造する場合に比して、延伸応力を小さくすることにより行うことができる。

【0066】

延伸したガラスを、ガラス転移点以下の温度にて、水素雰囲気中で還元処理を行う。本発明においては、水素雰囲気中の加圧は不要であり、非加圧下（常圧、すなわち1気圧）で還元処理を効果的に行うことができる。この還元処理により、少なくともガラスの表面層に存する形状異方性のハロゲン化銀粒子が形状異方性の金属銀粒子へと変換される。こうして得られる形状異方性金属銀粒子を少なくとも表面層に含んだガラスは、偏光特性を示す。なおここに、形状異方性金属銀粒子について、「少なくとも表面層に含んだ」とは、ガラスの中心部のハロゲン化銀粒子までが金属銀粒子へと変換される必要が無いことを示すに過ぎず、「表面層」が特定の厚みの層でなければならないことを意味しない。すなわち、形状異方性金属銀粒子が、少なくとも表面側に、ある深さに亘って含まれていればよい。

【実施例】

【0067】

以下、本発明の偏光ガラスの製造方法について、実施例を参照して説明するが、本発明がそれら実施例に限定されることは意図しない。

【0068】

〔実施例1, 2, 5 ~ 17, 参考例1, 2〕

<母材ガラスの製造>

表1 - 1 ~ 2 - 2 に示す実施例1, 2, 5 ~ 17 及び参考例1, 2 の組成からなる母材ガラスを作製した。すなわち、それぞれの組成を与えるように混合した原料を 500 cc の白金坩堝にて $1450 \sim 1600$ で溶解した後、鋳型に流し込み、ガラス転移点以下まで一旦冷却し、母材ガラスブロックを得た。表において、「失透」は、母材ガラスブロックの失透の有無を示す。

【0069】

これらの実施例及び参考例の母材ガラスブロックを、上記表に示すように $700 \sim 760$ に保持した電気炉中で2 ~ 8時間熱処理を行い、熱処理済母材ガラスブロックを作製した。この熱処理済母材ガラスは、ハロゲン化銀結晶の析出によって白色または黄色に濁っていた。これらの何れのガラスにおいても、紫外光を照射によるガラスのフォトリソミズムは観察されなかった。「900 熱処理」は、900 での1時間の熱処理での濁りの有無を示す。

【0070】

また、熱処理済母材ガラスについて、析出したハロゲン化銀結晶の粒径の計測を行った。計測の手順は次のとおりである。すなわち、熱処理済母材ガラスを破断して平滑面を得た。得られた平滑面を5重量% HF 水溶液で15秒間エッチングした。析出粒子部分が選択的に溶解してできる球形の孔を走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察して行った。

【0071】

<延伸>

実施例 1, 2, 5 ~ 17 及び参考例 1, 2 の熱処理済母材ガラスを $60 \times 500 \times 5$ mm に加工し, プリフォームを得た。このプリフォームを, 粘度が約 10^8 P となる温度まで加熱し, 約 $300 \sim 350$ kgf/cm² の引張応力を印加して延伸した。延伸後の断面積は延伸前の約 $1/27 \sim 1/43$ であった。このときのハロゲン化銀のアスペクト比は約 $5:1 \sim 25:1$ であった。例として, 図 5 に実施例 1 の延伸後のガラスの断面の走査型電子顕微鏡像を示す。延伸方向と平行な方向に破断し, 5 重量% HF 水溶液で 15 秒間のエッチングを行った後の像である。

【0072】

<還元処理>

延伸したガラスを 10 mm 角に切断した後, 0.2 mm 厚に精密研磨し, 水素還元処理を施した。還元処理は, 大気圧下で 100% 水素ガスを流量 10 ml/分でフローしながら 460 °C で 4 時間行った。

【0073】

<評価>

こうして得られた偏光ガラスについて, 消光比を, 1310 nm 及び 1550 nm の 2 点において測定した。消光比の測定のためには, 偏光ガラスに反射防止膜を施した。グラントムソンプリズムを介して直線偏光としたコリメータビームを偏光ガラスに入射させ, 偏光ガラスを回転させて最小透過光量 P_1 , 最大透過光量 P_2 を測定し, 前記式 (7) によって消光比を求めた。また, 上記の各波長における透過光量測定位置での偏光ガラスが無い場合における光量 P_0 を測定し, 次式 (8) によって同波長での挿入損失 (dB 表示) を求めた。

【0074】

【数 8】

$$\text{挿入損失 (dB)} = 10 \cdot \log_{10}(P_0/P_2) \quad \dots\dots(8)$$

【0075】

ハロゲン化銀結晶 $\text{AgCl}_x\text{Br}_{1-x}$ における x の決定は, 粉末 X 線回折で行った。回折線から格子定数を算出し, Vegard 則に基づいて求めた。

【0076】

各ガラスの組成 (重量%) 及び側手の結果を下記の表に示す。

【0077】

10

20

30

【表 1 - 1】

表 1 - 1 .

	実施例 1	実施例 2	参考例 1	参考例 2	実施例 5
SiO ₂	54.6	50.3	45.7	46.8	49.4
B ₂ O ₃	18.4	21.0	25.1	20.5	22.3
Al ₂ O ₃	6.4	7.3	6.1	5.1	8.7
ZrO ₂	7.8	8.3	7.0	9.8	7.0
TiO ₂	-	-	-	-	-
Li ₂ O	1.7	1.7	2.6	2.6	1.5
Na ₂ O	3.3	4.7	0.9	2.7	5.0
K ₂ O	6.8	5.6	4.6	3.3	5.0
MgO	-	-	-	-	-
CaO	-	-	0.8	-	-
SrO	-	-	1.6	1.5	-
BaO	-	-	-	2.3	-
ZnO	-	-	4.9	4.8	-
Ag	0.61	0.52	0.41	0.40	0.60
Cl	0.35	0.27	0.22	0.22	0.31
Br	0.08	0.20	0.12	0.12	0.10
F	0.06	0.05	0.06	0.07	0.05
CuO	-	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-	-
Ag×(Br-F)	0.01	0.08	0.02	0.02	0.03
mol 比 Ag/(Cl+Br)	0.52	0.48	0.49	0.48	0.56
mol 比 Cl/(Cl+Br+F)	0.70	0.60	0.57	0.54	0.69
mol 比 Br/(Cl+Br+F)	0.07	0.20	0.14	0.13	0.10
mol 比 F/(Cl+Br+F)	0.23	0.21	0.29	0.32	0.21
失透	無	無	無	無	無
熱処理条件	730°C 4 hr	720°C 4 hr	720°C 4 hr	740°C 4 hr	720°C 4 hr
平均粒径	90 nm	100 nm	90 nm	80 nm	100 nm
熱処理後外観	白	白	黄	黄	白
AgCl _x Br _{1-x}	x = 0.74	x = 0.65	x = 0.51	x = 0.46	x = 0.80
900°C熱処理	濁り	濁り	透明	透明	透明
延伸温度	660°C	630°C	640°C	640°C	650°C
延伸応力	330 kgf/cm ²	320 kgf/cm ²	310 kgf/cm ²	340 kgf/cm ²	340 kgf/cm ²
延伸後断面積比率*1	1/34	1/35	1/36	1/43	1/40
還元条件	460°C 4 hr	460°C 4 hr	460°C 4 hr	460°C 4 hr	460°C 4 hr
1550 nm 消光比	60 dB 以上	60 dB 以上	56 dB	58 dB	60 dB 以上
1550 nm 挿入損失	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB
1310 nm 消光比	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上	55 dB	60 dB 以上
1310 nm 挿入損失	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB

* 1 : 延伸後の断面積／延伸前の断面積

【 0 0 7 8 】

【表 1 - 2】

表 1 - 2 .

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9
SiO ₂	43.3	51.7	49.8	50.5
B ₂ O ₃	22.6	21.3	21.8	20.3
Al ₂ O ₃	9.2	5.9	5.3	6.7
ZrO ₂	7.0	8.5	8.3	8.5
TiO ₂	-	1.0	-	0.8
Li ₂ O	0.4	2.3	1.5	1.7
Na ₂ O	4.4	3.8	3.3	4.6
K ₂ O	6.7	4.6	6.0	5.3
MgO	-	-	1.0	-
CaO	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-
BaO	4.3	-	-	-
ZnO	1.2	-	2.2	0.7
Ag	0.70	0.48	0.48	0.47
Cl	0.33	0.24	0.24	0.31
Br	0.05	0.13	0.18	0.10
F	0.05	0.07	-	0.02
CuO	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-
Ag×(Br・F)	0.00	0.03	0.09	0.04
mol 比 Ag/(Cl+Br)	0.65	0.53	0.49	0.44
mol 比 Cl/(Cl+Br+F)	0.74	0.56	0.75	0.79
mol 比 Br/(Cl+Br+F)	0.05	0.13	0.25	0.11
mol 比 F/(Cl+Br+F)	0.21	0.30	0.00	0.10
失透	無	無	無	無
熱処理条件	720°C 8 hr	720°C 4 hr	720°C 4 hr	700°C 4 hr
平均粒径	80 nm	90 nm	90 nm	90 nm
熱処理後外観	白	白	白	白
AgCl _x Br _{1-x}	x = 0.91	x = 0.74	x = 0.70	x = 0.76
900°C 熱処理	透明	透明	濁り	濁り
延伸温度	660°C	650°C	630°C	640°C
延伸応力	340 kgf/cm ²	340 kgf/cm ²	330 kgf/cm ²	320 kgf/cm ²
延伸後断面積比率 ^{*1}	1/38	1/35	1/34	1/33
還元条件	460°C 4 hr	460°C 4 hr	460°C 4 hr	460°C 4 hr
1550 nm 消光比	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上
1550 nm 挿入損失	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB
1310 nm 消光比	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上	56 dB
1310 nm 挿入損失	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB

* 1 : 延伸後の断面積／延伸前の断面積

【表 2 - 1】

表 2 - 1.

	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13
SiO ₂	51.7	50.8	52.9	58.6
B ₂ O ₃	22.1	23.6	19.9	16.5
Al ₂ O ₃	7.2	6.9	7.7	6.1
ZrO ₂	8.7	7.6	7.4	7.1
TiO ₂	-	-	-	-
Li ₂ O	1.2	2.9	1.5	-
Na ₂ O	4.3	3.5	2.9	-
K ₂ O	-	3.3	1.7	8.8
MgO	2.1	-	0.6	-
CaO	0.9	-	-	1.7
SrO	-	-	3.4	-
BaO	-	-	-	-
ZnO	-	-	1.2	-
Ag	1.14	0.72	0.49	0.74
Cl	0.55	0.39	0.28	0.39
Br	0.13	0.13	0.12	0.06
F	0.04	0.04	0.04	0.09
CuO	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-
Ag×(Br-F)	0.10	0.06	0.04	-0.02
mol 比 Ag/(Cl+Br)	0.62	0.53	0.48	0.58
mol 比 Cl/(Cl+Br+F)	0.81	0.75	0.69	0.67
mol 比 Br/(Cl+Br+F)	0.08	0.11	0.13	0.05
mol 比 F/(Cl+Br+F)	0.11	0.14	0.18	0.29
失透	無	無	無	無
熱処理条件	700°C 2 hr	720°C 2 hr	720°C 2 hr	760°C 4 hr
平均粒径	140 nm	120 nm	120 nm	90 nm
熱処理後外観	白	白	白	白
AgCl _x Br _{1-x}	x = 0.90	x = 0.72	x = 0.96	x = 0.76
900°C 熱処理	濁り	濁り	透明	濁り
延伸温度	660°C	650°C	650°C	670°C
延伸応力	320 kgf/cm ²	320 kgf/cm ²	340 kgf/cm ²	340 kgf/cm ²
延伸後断面積比率 ^{*1}	1/27	1/37	1/40	1/32
還元条件	460°C 4 hr	460°C 4 hr	460°C 4 hr	460°C 4 hr
1550 nm 消光比	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上
1550 nm 挿入損失	0.05 dB	0.03 dB	0.04 dB	0.03 dB
1310 nm 消光比	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上
1310 nm 挿入損失	0.04 dB	0.03 dB	0.04 dB	0.03 dB

* 1 : 延伸後の断面積／延伸前の断面積

【表 2 - 2】

表 2 - 2.

	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17
SiO ₂	49.0	53.0	54.2	49.5
B ₂ O ₃	19.1	19.1	16.7	21.7
Al ₂ O ₃	8.2	6.1	7.1	6.8
ZrO ₂	8.2	7.9	7.0	8.1
TiO ₂	-	1.1	0.2	1.5
Li ₂ O	1.5	2.1	1.8	1.4
Na ₂ O	6.0	3.3	2.8	2.8
K ₂ O	4.7	2.9	3.1	4.2
MgO	-	1.1	0.9	-
CaO	-	1.0	0.8	-
SrO	-	0.7	1.2	3.1
BaO	-	0.7	1.4	-
ZnO	2.4	-	1.7	-
Ag	0.55	0.56	0.57	0.48
Cl	0.29	0.33	0.31	0.23
Br	0.11	0.12	0.13	0.12
F	0.07	0.04	0.02	-
CuO	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-
Ag×(Br・F)	0.02	0.04	0.06	0.06
mol 比 Ag/(Cl+Br)	0.53	0.48	0.51	0.56
mol 比 Cl/(Cl+Br+F)	0.62	0.72	0.77	0.81
mol 比 Br/(Cl+Br+F)	0.10	0.12	0.14	0.19
mol 比 F/(Cl+Br+F)	0.28	0.16	0.09	0.00
失透	無	無	無	無
熱処理条件	700°C 4 hr	720°C 8 hr	740°C 8 hr	700°C 4 hr
平均粒径	110 nm	80 nm	80 nm	110 nm
熱処理後外観	白	白	白	白
AgCl _x Br _{1-x}	x = 0.72	x = 0.75	x = 0.78	x = 0.81
900°C 熱処理	濁り	濁り	濁り	濁り
延伸温度	640°C	650°C	660°C	660°C
延伸応力	310 kgf/cm ²	340 kgf/cm ²	340 kgf/cm ²	340 kgf/cm ²
延伸後断面積比率 ^{*1}	1/29	1/34	1/30	1/30
還元条件	460°C 4 hr	460°C 4 hr	460°C 4 hr	460°C 4 hr
1550 nm 消光比	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上
1550 nm 挿入損失	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB
1310 nm 消光比	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上	60 dB 以上
1310 nm 挿入損失	0.04 dB	0.03 dB	0.03 dB	0.03 dB

* 1 : 延伸後の断面積／延伸前の断面積

【 0 0 8 1】

これらの表に示すとおり，A g 量の多い組成を用いることで，大気圧下，4 6 0 ，4 時間の条件で還元を行った製品であっても反射防止膜を製膜した後の消光比は，1 3 1 0

10

20

30

40

50

nm及び1550nmにおいて何れも56dB以上であり、良好な偏光特性が得られ、また挿入損失も、1310nmで0.03dB～0.04dB、1550nmで0.03～0.05dBと僅かであった。

【0082】

例として、実施例1の偏光ガラスの断面の偏光顕微鏡像を示す(図4)。上記条件での還元処理により、偏光ガラスの両表面層にそれぞれ厚さ約25μmの還元層の形成が認められる。図6は、実施例1の偏光ガラスの分光透過率曲線を示す。ここに、実線で示された分光透過率曲線は、ガラスの延伸方向に対して電場の振動方向が平行となる角度で直線偏光が入射した場合のものであり、破線は、ガラスの延伸方向に対して電場の振動方向が垂直となる角度で直線偏光が入射した場合のものである(図7及び8において同じ。)図

10

【0083】

〔比較例1～5〕

表3-1に示す比較例1～5は、偏光ガラス製造における条件検討に供した組成の異なるガラスを示し、図3は、処理温度と析出粒子の径との関係性を調べるために、比較例1～4に示す組成のガラスを、様々な温度で4時間熱処理したときの析出粒子の平均粒径(個数平均径)を比較したものである。これらのガラスは、他の成分及び含量は同じであり、ハロゲンの含量及び相互比率のみが異なる。これらのうち、Brを含むガラス(比較例3及び4)では平均粒径が小さく、ハロゲンの拡散速度が遅くなっていることがわかる。また図3は、同じガラスなら、熱処理温度が高い程、同じ時間内に析出するハロゲン化銀粒子の粒径が大きくなることが分かる。

20

【0084】

【表 3 - 1】

表 3 - 1.

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
SiO ₂	49.8	49.8	49.7	49.7	53.4
B ₂ O ₃	21.8	21.8	21.8	21.8	19.2
Al ₂ O ₃	5.3	5.3	5.3	5.3	6.0
ZrO ₂	8.3	8.3	8.3	8.3	7.0
TiO ₂	-	-	-	-	2.0
Li ₂ O	1.5	1.5	1.5	1.5	2.0
Na ₂ O	3.3	3.3	3.3	3.3	2.6
K ₂ O	6.0	6.0	6.0	6.0	5.0
MgO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.8
CaO	-	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-
ZnO	2.2	2.2	2.2	2.2	-
Ag	0.48	0.48	0.48	0.48	0.60
Cl	0.40	0.24	0.22	0.24	0.26
Br	-	-	0.36	0.29	0.14
F	-	0.09	-	0.03	0.07
CuO	-	-	-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-	-
Ag×(Br+F)	0.00	-0.04	0.17	0.12	0.04
mol 比 Ag/(Cl+Br)	0.39	0.66	0.42	0.43	0.61
mol 比 Cl/(Cl+Br+F)	1.00	0.59	0.58	0.57	0.57
mol 比 Br/(Cl+Br+F)	0.00	0.00	0.42	0.30	0.14
mol 比 F/(Cl+Br+F)	0.00	0.41	0.00	0.13	0.29
失透	無	無	有	有	有
熱処理条件	700°C 4 hr	700°C 4 hr	700°C 4 hr	700°C 4 hr	720°C 4 hr
平均粒径	140 nm	130 nm	80 nm	60 nm	100 nm
熱処理後外観	白	白	黄	黄	白
AgCl _x Br _{1-x}	x = 1.0	x = 1.0	x = 0.46	x = 0.50	x = 0.75
900°C 熱処理	透明	透明	濁り	濁り	濁り
延伸温度	-	-	-	-	-
延伸応力	-	-	-	-	-
還元条件	-	-	-	-	-
1550 nm 消光比	-	-	-	-	-
1550 nm 挿入損失	-	-	-	-	-
1310 nm 消光比	-	-	-	-	-
1310 nm 挿入損失	-	-	-	-	-

【 0 0 8 5 】

〔 比較例 6 ~ 8 〕

表 3 - 2 に示す比較例 6 ~ 8 は、前記特許文献 5、4 及び 8 に記載された実施例の偏光ガラスの組成、処理条件及び性能であり、これらのガラスについても、同表に記載の組成に従ってガラスを製造して、失透性その他熱処理時の変化を観察した。なお比較例 6 ~ 8 中の記号「 \times 」を付した結果は、本発明者が比較のために実際に作製し溶融したガラスに

ついでの結果である。比較例 6 及び 7 のガラスについては失透が認められた。また比較例 8 のガラスは、Ag 成分濃度が 0.24 重量%と低いにも拘わらず濁りが生じ易い。

【0086】

【表 3 - 2】

表 3 - 2.

	比較例 6 (特許文献 5 の実施例 2)	比較例 7 (特許文献 4 の実施例 2)	比較例 8 (特許文献 8 の実施例)
SiO ₂	57.5	55.9	56.3
B ₂ O ₃	20.5	17.9	18.2
Al ₂ O ₃	3.5	6.1	6.2
ZrO ₂	6.5	4.9	5.0
TiO ₂	-	2.2	2.3
Li ₂ O	1.8	1.8	1.8
Na ₂ O	-	4.0	5.5
K ₂ O	9.0	5.7	5.7
MgO	-	-	-
CaO	-	-	-
SrO	-	-	-
BaO	1.2	-	-
ZnO	-	-	-
Ag	0.40	0.22	0.24
Cl	0.50	0.24	0.16
Br	0.30	0.20	0.16
F	-	-	-
CuO	-	0.006	0.010
CeO ₂	-	0.594	-
Ag×(Br+F)	0.12	0.04	0.04
mol 比 Ag/(Cl+Br)	0.21	0.22	0.34
mol 比 Cl/(Cl+Br+F)	0.79	0.73	0.69
mol 比 Br/(Cl+Br+F)	0.21	0.27	0.31
mol 比 F/(Cl+Br+F)	0.00	0.00	0.00
失透	有 ※	有 ※	無 ※
熱処理条件	730°C 2 hr	720°C 2 hr	710°C
平均粒径	95 nm	-	-
熱処理後外観	白	黄	青 ※
AgCl _x Br _{1-x}	-	-	-
900°C 熱処理	濁り ※	濁り ※	濁り ※
延伸温度	675°C	-	580~ 610°C
延伸応力	200 kgf/cm ²	-	-
還元条件	430°C 8 hr	-	100 atm 350°C 1 hr
1550 nm 消光比	50 dB	-	40 dB 以下
1550 nm 挿入損失	0.03 dB	-	-
1310 nm 消光比	56 dB	-	50~60 dB
1310 nm 挿入損失	0.03 dB	-	-

10

20

30

40

50

【 0 0 8 7 】

〔 実施例 1 8 ～ 2 1 〕

表 4 に示す実施例 1 8 ～ 2 1 の組成からなる母材ガラスを作製した。すなわち，それぞれの組成を与えるように混合した原料を 5 0 0 c c の白金坩堝にて 1 4 5 0 ～ 1 6 0 0 で溶解した後，鋳型に流し込み，ガラス転移点以下まで一旦冷却し，母材ガラスブロックを得，表に示した条件で実施例 1 ～ 1 7 と同様に処理し，評価を行った。

【 0 0 8 8 】

【表 4】

表 4.

	実施例 18	実施例 19	実施例 20	実施例 21
SiO ₂	49.8	49.8	49.8	49.8
B ₂ O ₃	21.3	21.3	21.3	21.3
Al ₂ O ₃	6.9	6.9	6.9	6.9
ZrO ₂	8.5	8.5	8.5	8.5
TiO ₂	-	-	-	-
Li ₂ O	5.0	5.0	5.0	5.0
Na ₂ O	5.0	5.0	5.0	5.0
K ₂ O	4.2	4.2	4.2	4.2
MgO	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-
BaO	-	-	-	-
ZnO	-	-	-	-
Ag	0.43	0.43	0.43	0.43
Cl	0.30	0.30	0.30	0.22
Br	0.13	0.13	0.13	0.13
F	0.00	0.00	0.00	0.04
CuO		-	-	-
CeO ₂	-	-	-	-
Ag×(Br-F)	0.06	0.06	0.06	0.04
mol 比 Ag/(Cl+Br)	0.36	0.36	0.36	0.45
mol 比 Cl/(Cl+Br+F)	0.85	0.85	0.85	0.65
mol 比 Br/(Cl+Br+F)	0.15	0.15	0.15	0.15
mol 比 F/(Cl+Br+F)	0.00	0.00	0.00	0.20
失透	無	無	無	無
熱処理条件	680°C 4 hr	680°C 4 hr	680°C 4 hr	680°C 4 hr
平均粒径	60 nm	60 nm	60 nm	50 nm
熱処理後外観	白	白	白	白
AgCl _x Br _{1-x}	x = 0.74	x = 0.74	x = 0.74	x = 0.74
900°C 熱処理	濁り	濁り	濁り	濁り
延伸温度	630°C	630°C	620°C	620°C
延伸応力	270 kgf/cm ²	170 kgf/cm ²	300 kgf/cm ²	310 kgf/cm ²
延伸後断面積比率 ^{*1}	1/25	1/24	1/25	1/25
還元条件	480°C 2 hr	480°C 2 hr	480°C 2 hr	480°C 2 hr
633 nm 消光比	36.5 dB	3.4 dB	52 dB	16 dB
633 nm 挿入損失	0.5 dB	0.5 dB	0.5 dB	0.3 dB
532 nm 消光比	25 dB	34.5 dB	26 dB	40 dB
532 nm 挿入損失	1.5 dB	2.4 dB	1.2 dB	1.2 dB

* 1 : 延伸後の断面積／延伸前の断面積

【 0 0 8 9 】

表 4 に示すとおり，実施例 18～21 のガラスは，何れも可視領域において優れた偏光

10

20

30

40

50

特性を示した。実施例 20 及び 21 の偏光ガラスの分光透過率曲線を図 7 及び 8 にそれぞれ示す。図より、それらの偏光ガラスが、可視領域内において広範囲にわたり偏光特性を有していることが明らかである。

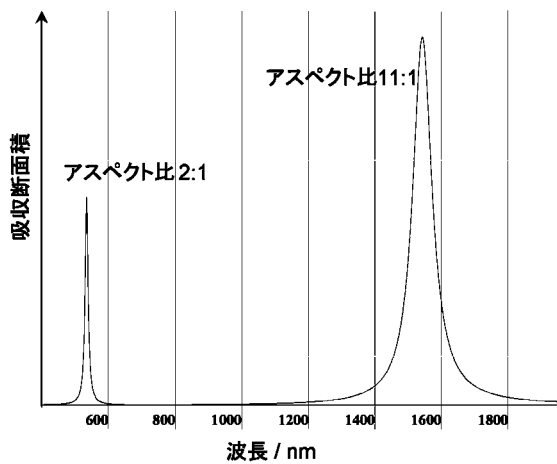
【産業上の利用可能性】

【0090】

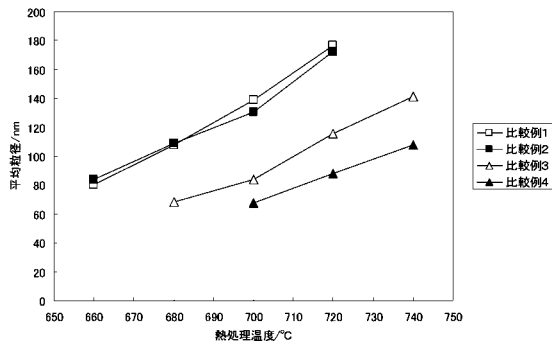
本発明は、高い消光比を示す偏光ガラスを、従来のような高圧ではなく常圧の水素ガスを用いた還元により容易に得ることを可能にする。当該方法は、従って相対的に安全性が高くコスト効率に優れる。また、これにより得られる偏光ガラスは、光アイソレータやプロジェクター等、偏光を生じさせ或いは偏光を使用する機器において、高消光比の偏光ガラスとして利用することができる。

10

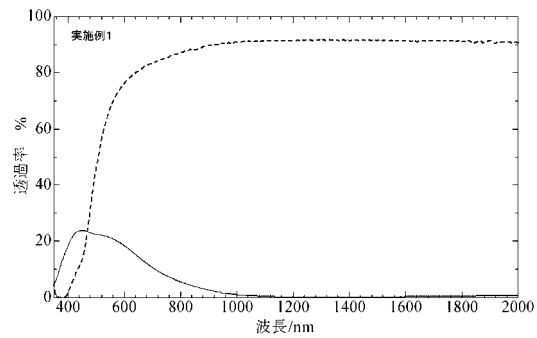
【図 2】



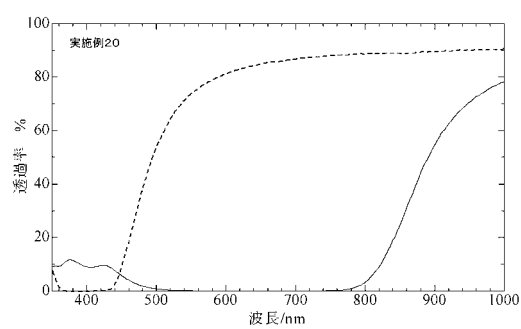
【図 3】



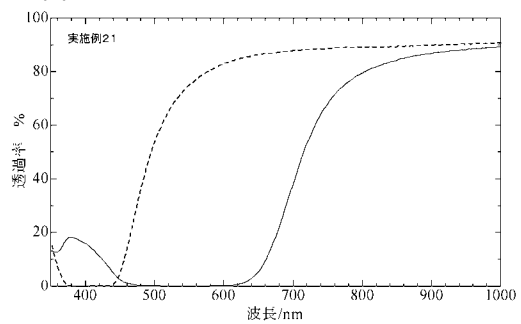
【図 6】



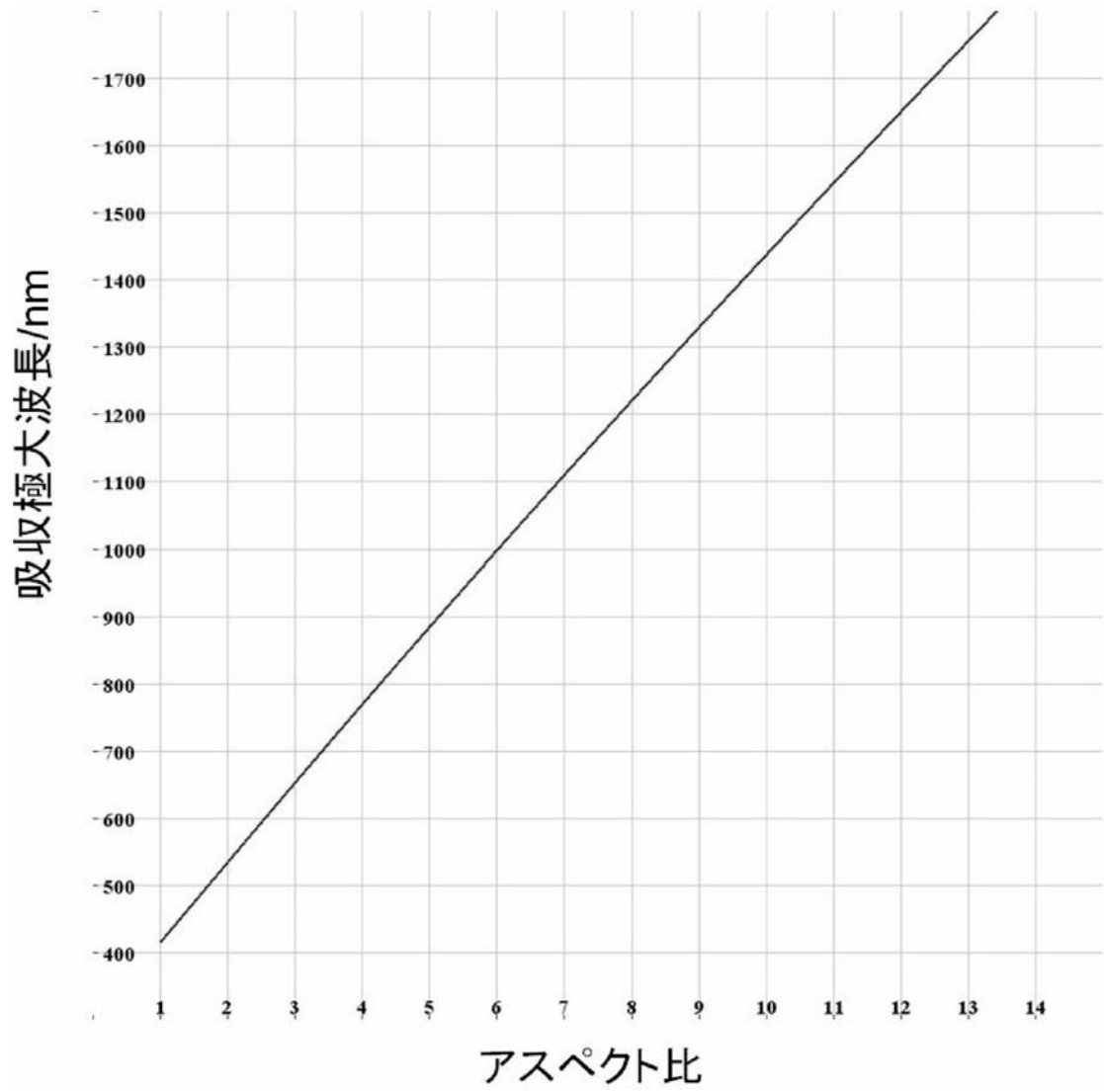
【図 7】



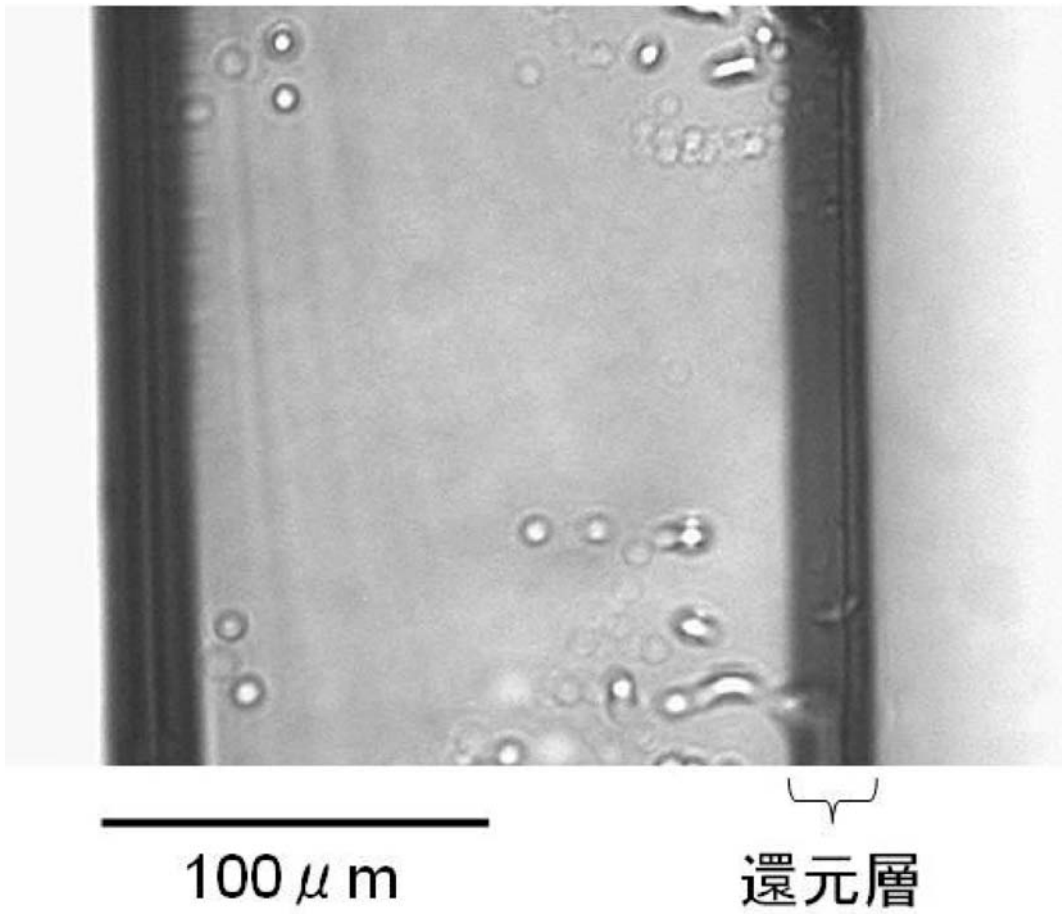
【図 8】



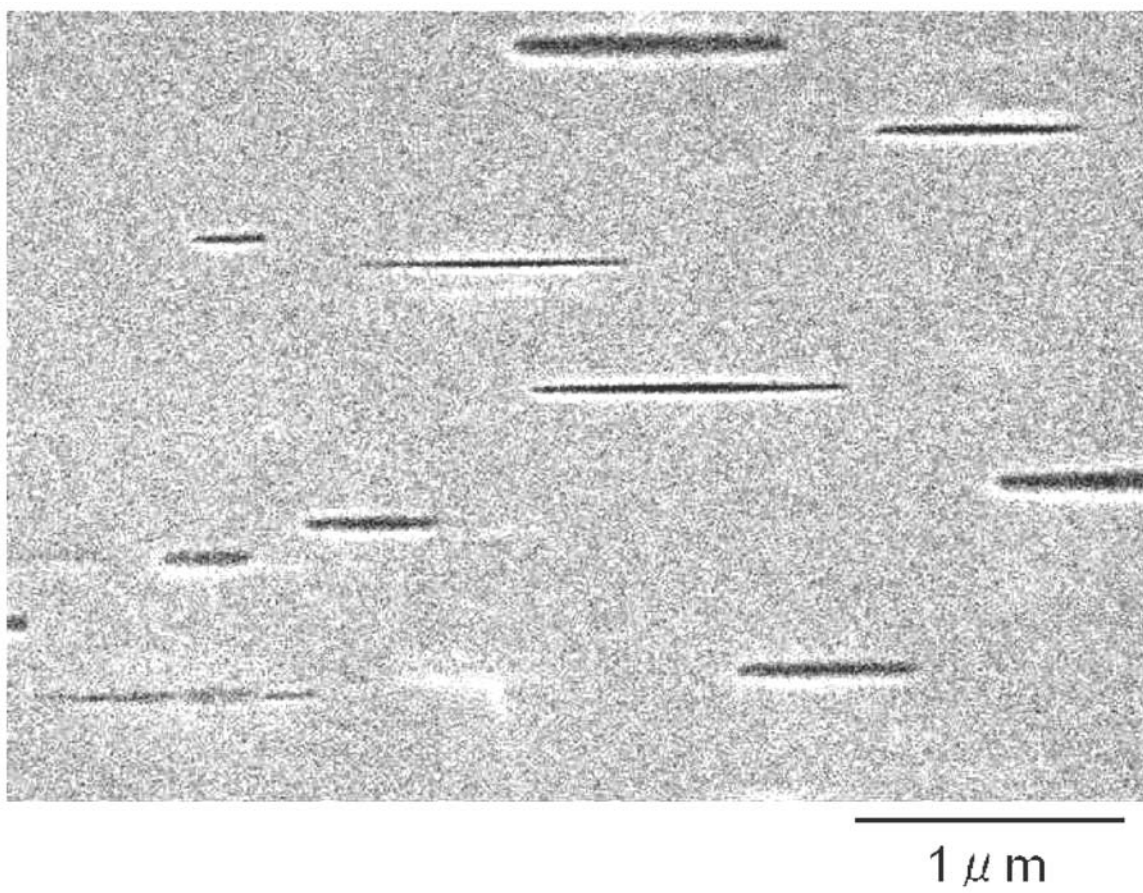
【図 1】



【図 4】



【図 5】



フロントページの続き

(72)発明者 松本 ひとみ
兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内

審査官 藤代 佳

(56)参考文献 特開昭59-083951(JP,A)
特開2006-169098(JP,A)
特開昭55-020299(JP,A)
特開昭56-169139(JP,A)
特許第2628014(JP,B2)
特開平02-248341(JP,A)
特表2001-505671(JP,A)
特表2003-517634(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C1/00-14/00
C03B23/047
C03B32/00-32/02
G02B5/30
INTERGLAD