



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111683910 A

(43)申请公布日 2020.09.18

(21)申请号 201980011005.5

(22)申请日 2019.01.30

(30)优先权数据

2018-015905 2018.01.31 JP

2018-186777 2018.10.01 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.07.30

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/003151 2019.01.30

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/151321 JA 2019.08.08

(71)申请人 AGC株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 赤尾安彦 藤原晃男

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 李书慧 赵青

(51)Int.Cl.

G03C 17/34(2006.01)

G03C 3/064(2006.01)

G03C 3/097(2006.01)

G03C 17/245(2006.01)

G02B 1/115(2006.01)

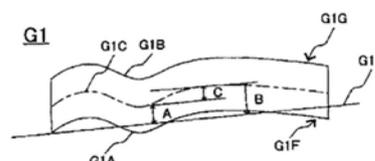
权利要求书2页 说明书20页 附图1页

(54)发明名称

带防反射膜的玻璃基板和光学部件

(57)摘要

本发明提供使用了高折射率的玻璃且具有优异的强度的带防反射膜的玻璃基板以及使用其的光学部件。上述带防反射膜的玻璃基板具备由折射率( $n_d$ )为1.68~2.00的玻璃构成的板厚为0.01~2mm的玻璃基板和设置于该玻璃基板的至少一个主表面上的防反射膜。



1. 一种带防反射膜的玻璃基板,其特征在于,具备由折射率 $n_d$ 为1.68~2.00的玻璃构成的板厚为0.01~2mm的玻璃基板、和设置于该玻璃基板的至少一个主表面上的防反射膜。

2. 根据权利要求1所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述防反射膜的利用纳米压痕法使用玻氏压头以负载100 $\mu$ N测定的硬度为3.0GPa~6.0GPa。

3. 根据权利要求1或2所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,具有所述防反射膜的面的由环上环试验即Ring on Ring试验测定的面强度以换算为玻璃基板厚度0.5mm的值为600N~1200N。

4. 根据权利要求1~3中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述防反射膜是含有选自氧化钛、氧化铌和氧化钽中的1种以上的高折射率膜与由选自氧化硅、氧化铝和氧化镁中的1种以上构成的低折射率膜交替层叠而成的。

5. 根据权利要求1~4中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃的密度 $d$ 为4.0g/cm<sup>3</sup>以下,

并且玻璃的粘度成为 $\log \eta = 2$ 的温度 $T_2$ 为800~1200℃。

6. 根据权利要求1~5中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃以氧化物基准的质量%表示,具有下述组成:

Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>:5%~65%,

选自BaO、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>和Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub>中的至少1种:0%~30%,其中,Ln为选自Y、La、Gd、Yb和Lu中的至少1种,

SiO<sub>2</sub>:15%~50%,

Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O:2%~20%,

Li<sub>2</sub>O/(Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O):0.45以下。

7. 根据权利要求1~6中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃以氧化物基准的质量%表示,具有下述组成:

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0%~10%,

MgO:0%~10%,

CaO:0%~15%,

SrO:0%~15%,

BaO:0%~15%,

Li<sub>2</sub>O:0%~9%,

Na<sub>2</sub>O:0%~10%,

K<sub>2</sub>O:0%~10%,

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0%~5%,

TiO<sub>2</sub>:0%~15%,

WO<sub>3</sub>:0%~15%,

ZrO<sub>2</sub>:0%~15%,

ZnO:0%~15%。

8. 根据权利要求1~7中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃的失透温度为1200℃以下。

9. 根据权利要求1~8中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃在制成厚

度1mm的玻璃板时的在波长360nm处的光的透射率 $T_{360}$ 为30%以上。

10. 根据权利要求1~9中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃的杨氏模量 $E$ 为60GPa以上。

11. 根据权利要求1~10中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃的根据日本光学玻璃工业协会标准测定的耐水性为等级2以上,耐酸性为等级1以上。

12. 根据权利要求1~11中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃的玻璃化转变温度 $T_g$ 为500~700℃,阿贝数 $v_d$ 为50以下,并且50~350℃的热膨胀系数 $\alpha$ 为 $50\sim 150\times 10^{-7}/K$ 。

13. 根据权利要求1~12中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃基板的一个主表面的面积为 $8\text{cm}^2$ 以上。

14. 根据权利要求1~13中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,对所述玻璃基板的对置的主表面在两面实施研磨而将所述玻璃基板制成一个主表面的面积为 $25\text{cm}^2$ 的玻璃板时,该玻璃板的LTV为 $2\mu\text{m}$ 以下。

15. 根据权利要求1~14中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃制成直径8英寸的圆形的玻璃板时,至少一个主表面的翘曲为 $50\mu\text{m}$ 以下。

16. 根据权利要求1~15中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板,其中,所述玻璃基板的至少一个主表面的表面粗糙度 $R_a$ 为 $2\text{nm}$ 以下。

17. 一种光学部件,其特征在于,具有权利要求1~16中任1项所述的带防反射膜的玻璃基板。

## 带防反射膜的玻璃基板和光学部件

### 技术领域

[0001] 本发明涉及带防反射膜的玻璃基板和使用其的光学部件。

### 背景技术

[0002] 作为在可穿戴设备,例如带投影仪的眼镜、眼镜型或护目镜型显示器、虚拟现实增强现实显示装置、虚像显示装置等中使用的玻璃,从图像的广角化、高亮度·高对比度化、导光特性提高、衍射光栅的加工容易性等方面考虑,要求高折射率(例如,折射率 $n_d$ 为1.68以上),另外,为了实现轻型化而要求玻璃的薄板化。另外,以往在车载用照相机、机器人用视觉传感器等用途中使用小型且拍摄视角宽的拍摄玻璃透镜,对于这样的拍摄玻璃透镜,为了更小型且拍摄宽的范围,要求高折射率。

[0003] 另外,一般的玻璃中出于减少外光反射、提高透光率的目的,还在玻璃表面、特别是对置的一对主表面的至少一个面设置防反射膜。

[0004] 另一方面,已知如果在玻璃板的一个面形成薄膜,则与具有薄膜的玻璃板的面相反的一侧的面强度降低,为了防止其强度的降低,提出了在玻璃板与薄膜之间形成由有机化合物构成的绝缘膜(例如,专利文献1)。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:国际公开2014/030599

### 发明内容

[0008] 已知即便具有低反射膜的玻璃板,与低反射膜相反的一侧的面强度降低。面强度的降低程度因膜的材料而有所不同,但是其程度显著的情况下,存在成膜后的面强度为成膜前的一半左右的情况。

[0009] 另外,上述的可穿戴设备、虚拟现实增强现实显示装置、虚像显示装置等的用途中,有时在玻璃的主表面进行利用压印形成图案等的加工。上述的用途中使用的玻璃中,期望不发生玻璃板的开裂,但使用强度低的玻璃板的情况下,进行上述加工时可能发生开裂等。

[0010] 另外,通常折射率高的组成的玻璃有强度容易变低的趋势。因此,预测例如在折射率1.68以上的高折射率玻璃成膜而提高光学特性的带膜的玻璃的制造变得困难,提供这样的部件令人担心。

[0011] 本发明是为了解决上述的课题而进行的,目的在于提供一种高折射率且具有优异的强度的带防反射膜的玻璃基板,以及使用其的光学部件。

[0012] 本发明发现通过组合具有特定的特性(例如,折射率为1.68以上)的玻璃和防反射膜,得到所希望的低反射特性,并且不降低面强度反而提高面强度,解决了上述课题。

[0013] 本发明的带防反射膜的玻璃基板,其特征在于,具备由折射率( $n_d$ )为1.68~2.00的玻璃构成的板厚为0.01~2mm的玻璃基板和设置于该玻璃基板的至少一个主表面上的防

反射膜。

[0014] 本发明的光学部件的特征在于,具有本发明的带防反射膜的玻璃基板。

[0015] 本发明的带防反射膜的玻璃基板为高折射率,具有优异的强度。因此,能够得到高折射率且高强度的光学部件。

### 附图说明

[0016] 图1是用于说明光学玻璃的翘曲的光学玻璃的示意截面图。

[0017] 图2是表示本发明的一实施方式的带防反射膜的玻璃基板的反射特性的图。

[0018] 图3是示意性表示用于测定本发明的实施例的各样品的面强度的试验方法的图,图3(A)为俯视图,图3(B)为侧视图。

### 具体实施方式

[0019] 以下,对本发明的带防反射膜的玻璃基板和光学部件的实施方式进行说明。

[0020] 本发明的带防反射膜的玻璃基板具备由折射率( $n_d$ )为1.68~2.00的玻璃构成的板厚为0.01mm~2mm的玻璃基板和防反射膜。该防反射膜配置于玻璃基板的至少一个主表面上。防反射膜可以配置于玻璃基板的两个主表面上。

[0021] 本发明的带防反射膜的玻璃基板优选防反射膜的硬度(以下,也称为膜硬度)为3.0GPa~6.0GPa,更优选为3.5GPa~5.0GPa以下。该膜硬度是利用纳米压痕法使用玻氏(Berkovich)压头在具有防反射膜的面以100 $\mu$ N的负载进行测定的值。通过膜硬度为上述的范围,能够抑制会成为带防反射膜的玻璃基板的开裂的起点的防反射膜面的破损,能够抑制带防反射膜的玻璃基板的加工和使用时的破损、开裂等。另外,后述的组成的玻璃中,容易实现下述优选的面强度。

[0022] 本发明的带防反射膜的玻璃基板的具有防反射膜的面上的环上环(ROR:Ring on Ring)试验中测定的面强度以换算为玻璃基板的厚度0.5mm的值计,优选为600N~1200N。面强度的0.5mm换算值更优选为700N~1100N,进一步优选为750N~950N。该面强度是带防反射膜的玻璃基板的具有防反射膜的面上的破坏强度(负载)的平均值。ROR试验的面强度可以如下测定:将带防反射膜的玻璃基板以使彼此的中心一致且使具有防反射膜的面面向环状的支承部的方式载置在环状的支承部(以中心为基准的直径30mm)上,从带防反射膜的玻璃基板的中心上方将直径10mm(以中心为基准)的环状的负载部以其中心与支承部的中心一致的方式进行按压而施加负载,作为带防反射膜的玻璃基板发生破坏的时刻的负载进行测定。应予说明,ROR试验的面强度的测定方法是基于ASTM C1499-01或DIN52292的方法。

[0023] 面强度的对玻璃基板厚度0.5mm的换算通过实测的带防反射膜的玻璃基板的玻璃基板厚度与基准厚度(0.5mm)之比的平方按比例计算。本发明的带防反射膜的玻璃基板通过具有防反射膜的面上的面强度的0.5mm厚换算的值为上述的范围,带防反射膜的玻璃基板具有优异的强度,能够抑制加工或使用时的破损、开裂等。

[0024] 本发明的带防反射膜的玻璃基板的视感反射率优选为2%以下,更优选为1%以下。如果视感反射率在上述的范围,则能够充分防止映入。视感反射率基于JIS Z8701进行规定。应予说明,作为光源可以使用D65光源。

[0025] 本发明的带防反射膜的玻璃基板的防反射膜表面的表面粗糙度(Ra)优选为2.0nm

以下。如果Ra为2.0nm以下,则防反射膜表面的漫反射被抑制而能够防止重影现象、变形。Ra更优选为1.7nm以下,进一步优选为1.4nm以下,更进一步优选为1.2nm以下,特别优选为1nm以下。这里,Ra是由JIS B0601(2001年)定义的算术平均粗糙度,本说明书中,是使用原子力显微镜(AFM)测定 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ 的正方形的区域而得的值。

[0026] <玻璃基板>

[0027] 本发明的带防反射膜的玻璃基板中,玻璃基板由折射率( $n_d$ )为1.68~2.00的玻璃构成。因为 $n_d$ 为1.68以上,所以本发明的带防反射膜的玻璃基板用于可穿戴设备时,能够实现图像的广角化、高亮度·高对比度化、导光特性提高、衍射光栅的加工容易性等,因此优选。另外,作为车载用照相机、机器人用视觉传感器等用途中使用的小型且拍摄视角宽的拍摄透镜,更小型且拍摄宽的范围,因而优选。 $n_d$ 优选为1.70以上,更优选为1.73以上,进一步优选为1.74以上,更进一步优选为1.75以上。

[0028] 另一方面,存在 $n_d$ 超过2.00的玻璃的密度容易变高,另外,失透温度变高的趋势。因此, $n_d$ 为2.00以下,优选为1.90以下,更优选为1.85以下,进一步优选为1.83以下,更进一步优选为1.82以下,特别优选为1.81以下,最优选为1.80以下。

[0029] 玻璃的折射率可以通过将测定对象的玻璃加工成例如一边为30mm、厚度为10mm的三角形状棱镜,利用折射率计(Kalnew公司制,机器名:KPR-2000等)进行测定。

[0030] 本发明的带防反射膜的玻璃基板中,玻璃基板的厚度为0.01~2.0mm。如果厚度为0.01mm以上,则抑制玻璃基板或者带防反射膜的玻璃基板的操作时、加工时的破损。另外,抑制带防反射膜的玻璃基板的自重所致的挠曲。厚度更优选为0.1mm以上,进一步优选为0.3mm以上,更进一步优选为0.5mm以上。另一方面,如果厚度为2.0mm以下,则使用带防反射膜的玻璃基板的光学元件为轻型。厚度更优选为1.5mm以下,进一步优选为1.0mm以下,更进一步优选为0.8mm以下。

[0031] 另外,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃的密度( $d$ )优选为 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。由此,本发明的带防反射膜的玻璃基板在用于可穿戴设备时用户的穿着感较佳,用于车载用照相机、机器人用视觉传感器等时,能够减轻装置整体的重量。 $d$ 优选为 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,进一步优选为 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$ 以下,更进一步优选为 $3.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0032] 另一反面,为了不易划伤玻璃基板表面, $d$ 优选为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。更优选为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,进一步优选为 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 以上,更进一步优选为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。玻璃的密度( $d$ )可以根据JIS Z8807(1976,溶液中称量的测定方法)进行测定。

[0033] 另外,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃优选具有 $\log\eta=2$ 的温度 $T_2$ 为 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ 的范围的玻璃的粘度。这里, $\log$ 表示常用对数( $\log_{10}$ ), $\eta$ 是剪切应力为0时的粘度。 $T_2$ 为熔解性的基准温度,如果玻璃的 $T_2$ 过高,则需要高温下熔解,因此高折射率玻璃的情况下,特别是短波长侧的可见光透射率可能降低。 $T_2$ 优选为 $1180^\circ\text{C}$ 以下,更优选为 $1150^\circ\text{C}$ 以下,进一步优选为 $1130^\circ\text{C}$ 以下,更进一步优选为 $1110^\circ\text{C}$ 以下。

[0034] 另一方面,如果 $T_2$ 过低,则存在粘度曲线变陡峭,进行制造时粘度的控制变难的问题。本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃通过具有上述的范围的 $T_2$ ,能够使制造特性良好。 $T_2$ 优选为 $970^\circ\text{C}$ 以上,更优选为 $990^\circ\text{C}$ 以上,进一步优选为 $1010^\circ\text{C}$ 以上,更进一步优选为 $1030^\circ\text{C}$ 以上。

[0035] 粘度 $\eta$ 成为 $\log\eta=2$ 的温度 $T_2$ 可以通过加热样品,使用旋转粘度计测定粘度,使用

该粘度的测定结果而求出。

[0036] 另外,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃的失透温度优选为1200℃以下。如果具有该特性,则能够抑制成型时的玻璃的失透,成型性良好。失透温度更优选为1175℃以下,进一步优选为1150℃以下,更进一步优选为1125℃以下,特别优选为1100℃以下。

[0037] 这里,失透温度是将加热、熔融的玻璃通过自然放冷进行冷却时,在玻璃表面和内部看不到长边或者长径为1 $\mu$ m以上的结晶的最低温度。失透温度的测定具体如下:在铂皿中加入样品约5g,将1000℃~1400℃以10℃为区间各自保持1小时,通过自然放冷将它们冷却后,通过显微镜观察有无结晶析出,测定看不到长边或者长径为1 $\mu$ m以上的结晶的最低温度,可以判断为失透温度。

[0038] 另外,可穿戴设备中,要求抑制可见光线的透射率的降低,但本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃在高温下溶解而有时在比400nm短的波长侧透射率降低。另外,车载用照相机、机器人的视觉传感器中,为了能够识别以可见光难以辨别的对象物,有时使用近紫外线图像,对其光学系统中使用的玻璃要求近紫外区的透射率高。

[0039] 因此,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃制成厚度1mm的玻璃板时的波长360nm处的光的透射率( $T_{360}$ )优选为30%以上。如果具有该特性,适合作为可穿戴设备、车载照相机中使用的玻璃。特别是在可穿戴设备中显示图像、影像的导光体中,导波的光路长度变长,因此短波长侧的光量损失变大。本发明中,使用的玻璃的短波长侧的透射率高达30%以上,因此如上所述的短波长侧的光量损失得到抑制,因此容易在不降低可见光区域整体的透射率的情况下再现所希望的颜色。另外,影像、图像的亮度不会降低。 $T_{360}$ 更优选为40%以上,进一步优选为50%以上,更进一步优选为60%以上,特别优选为65%以上,最优选为70%以上。 $T_{360}$ 可以针对例如厚度1mm的两表面经镜面研磨的玻璃板,使用分光光度计(Hitachi High-Technologies公司制U-4100等)进行测定。

[0040] 另外,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃的杨氏模量(E)优选为60GPa以上。如果具有该特性,作为薄的玻璃基板用于可穿戴设备中时,作为透镜用于车载用照相机、机器人用视觉传感器等时,有挠曲较少的优点。特别是导光体中安装于眼镜的框架、显示装置时,能够防止图像、影像的重影现象或形变。E更优选为70GPa以上,进一步优选为80GPa以上,更进一步优选为85GPa以上,特别优选为90GPa以上。玻璃的杨氏模量例如可以使用纵20mm×横20mm×厚度1mm的板状的样品,使用超声波精密板厚计(OLYMPAS公司制,MODEL 38DL PLUS等)进行测定(单位:GPa)。

[0041] 本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃中,根据日本光学玻璃工业协会标准的JOGIS06-2008光学玻璃的化学耐久性的测定方法(粉末法)测定的耐水性(RW)优选为等级2以上。具体而言,RW如下测定。对粒径为420~600 $\mu$ m的玻璃粉末,测定在100℃的纯水80mL中浸渍1小时时的质量减少比例(%)。根据质量减少比例,给出规定的等级。具体而言,如果质量减少比例小于0.05%,则为等级1,如果为0.05%以上且小于0.10%,则为等级2,如果为0.10%以上且小于0.25%,则为等级3,如果为0.25%以上且小于0.60%,则等级为4,如果为0.60%以上且小于1.10%,则为等级5,如果为1.10%以上,则为等级6。等级的数值越小,表示RW越好。

[0042] 另外,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃中,根据JOGIS06-2008光学

玻璃的化学耐久性的测定方法(粉末法)测定的耐酸性(RA)优选为等级1以上。具体而言,RA如下测定。对粒径为420~600 $\mu\text{m}$ 的玻璃粉末,测定在100 $^{\circ}\text{C}$ 的0.01当量的硝酸水溶液80mL中浸渍1小时时的质量减少比例(%)。根据质量减少比例给出规定的等级。具体而言,如果质量减少比例小于0.20%,则为等级1,如果为0.20%以上且小于0.35%,则为等级2,如果为0.35%以上且小于0.65%,则为等级3,如果为0.65%以上且小于1.20%,则为等级4,如果为1.20%以上且小于2.20%,则为等级5,如果为2.20%以上,则为等级6。等级的数值越小,表示RA越好。

[0043] 应予说明,耐水性(RW)和耐酸性(RA)中规定的等级“以上”表示比该等级优异,表示小于该等级的值的等级。

[0044] 另外,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃的玻璃化转变温度( $T_g$ )优选为500~700 $^{\circ}\text{C}$ 的范围。本发明的光学玻璃通过具有上述的范围的 $T_g$ ,则加压成型和再拉伸成型的成型性良好。 $T_g$ 更优选为520 $^{\circ}\text{C}$ ~680 $^{\circ}\text{C}$ ,进一步优选为540 $^{\circ}\text{C}$ ~660 $^{\circ}\text{C}$ ,更进一步优选为560 $^{\circ}\text{C}$ ~640 $^{\circ}\text{C}$ ,特别优选为570 $^{\circ}\text{C}$ ~620 $^{\circ}\text{C}$ 。 $T_g$ 可以通过使用例如示差热膨胀计(TMA)根据JIS R3103-3(2001年)来测定。

[0045] 另外,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃的阿贝数( $v_d$ )优选为50以下。具体而言,将本发明的带防反射膜的玻璃基板用于导光板的用途时,通过具有上述的范围的低的 $v_d$ ,可穿戴设备的光学设计变得容易,容易改善色差,因此能够再现美观的图像、影像。 $v_d$ 更优选为46以下,进一步优选为42以下,更进一步优选为38以下,特别优选为34以下。玻璃的阿贝数的下限没有特别限定,但大体为10以上,具体而言为15以上,更具体而言大多为20以上。

[0046] 玻璃的阿贝数例如使用上述折射率测定中使用的样品,通过 $v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C)$ 计算。 $n_d$ 为相对于氦d线的折射率、 $n_F$ 为相对于氢F线的折射率、以及 $n_C$ 为相对于氢C线的折射率。这些折射率也可以使用上述的折射率计进行测定。

[0047] 另外,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃的50~350 $^{\circ}\text{C}$ 的热膨胀系数( $\alpha$ )优选为50~150( $\times 10^{-7}/\text{K}$ )的范围。本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃通过具有上述的范围的 $\alpha$ ,与周边部件的膨胀匹配良好。 $\alpha$ 更优选为60~135( $\times 10^{-7}/\text{K}$ ),进一步优选为70~120( $\times 10^{-7}/\text{K}$ ),更进一步优选为80~105( $\times 10^{-7}/\text{K}$ ),特别优选为90~100( $\times 10^{-7}/\text{K}$ )。

[0048] 热膨胀系数( $\alpha$ )可以通过使用示差热膨胀计(TMA)测定30~350 $^{\circ}\text{C}$ 的范围的线热膨胀系数,根据JIS R3102(1995年)求出30~350 $^{\circ}\text{C}$ 的范围的平均线热膨胀系数。

[0049] 本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃基板的一个主表面的面积优选为8 $\text{cm}^2$ 以上。如果该面积为8 $\text{cm}^2$ 以上,则能够配置大量的光学元件,生产率提高。该面积更优选为30 $\text{cm}^2$ 以上,进一步优选为170 $\text{cm}^2$ 以上,更进一步优选为300 $\text{cm}^2$ 以上,特别优选为1000 $\text{cm}^2$ 以上。另一方面,如果面积为6500 $\text{cm}^2$ 以下,则玻璃基板的操作变得容易,能够抑制玻璃基板或带防反射膜的玻璃基板的操作时、加工时的破损。该面积更优选为4500 $\text{cm}^2$ 以下,进一步优选为4000 $\text{cm}^2$ 以下,更进一步优选为3000 $\text{cm}^2$ 以下,特别优选为2000 $\text{cm}^2$ 以下。

[0050] 本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃基板的一个主表面的25 $\text{cm}^2$ 的LTV(Local Thickness Variation,局部厚度变动)优选为2 $\mu\text{m}$ 以下。通过具有该范围的平坦度,能够在玻璃基板的该一个主表面使用压印技术等形成所希望形状的纳米结构,另外能够得

到所希望的导光特性。特别是在导光体中能够防止由光路长度的差异所致的重影现象、形变。LTV更优选为 $1.8\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1.6\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $1.4\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $1.2\mu\text{m}$ 以下。

[0051] 玻璃基板的LTV可以如下测定。利用非接触激光位移计(例如,黑田精工制Nano Metro公司制)对 $50\text{mm}\times 50\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的板状的样品以 $3\text{mm}$ 间隔测定玻璃基板的板厚,计算LTV。

[0052] 将本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃制成直径8英寸的圆形的玻璃板时的翘曲优选为 $50\mu\text{m}$ 以下。如果玻璃板的翘曲为 $50\mu\text{m}$ 以下,则能够在一个主表面使用压印技术等形成所希望形状的纳米结构,另外,得到所希望的导光特性。要得到多个导光体时,得到品质稳定的导光体。玻璃板的翘曲更优选为 $40\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $30\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0053] 另外,将玻璃制成直径6英寸的圆形的玻璃板时的翘曲优选为 $30\mu\text{m}$ 以下。如果玻璃板的翘曲为 $30\mu\text{m}$ 以下,则能够在一个主表面使用压印技术等形成所希望形状的纳米结构,另外,得到所希望的导光特性。要得到多个导光体时,得到品质稳定的导光体。玻璃板的翘曲更优选为 $20\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $15\mu\text{m}$ 以下,特别优选为 $10\mu\text{m}$ 以下。

[0054] 图1是将本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃制成玻璃板G1时的截面图。“翘曲”是通过玻璃板G1的一个主表面G1F的中心在与该一个主表面G1F正交的任意的截面中,玻璃板G1的基准线G1D与玻璃板G1的中心线G1C的垂直方向的距离的最大值B与最小值A之差C。

[0055] 将上述正交的任意的截面与玻璃板G1的一个主表面G1F的交线作为底线G1A。将上述正交的任意的截面与玻璃板G1的另一个主表面G1G的交线作为上线G1B。这里,中心线G1C是连结玻璃板G1的板厚方向的中心的线。中心线G1C通过求出底线G1A与上线G1B的相对于后述的激光照射的方向的中点而计算。

[0056] 基准线G1D如下求出。首先,基于消除自重的影响的测定方法,计算底线G1A。从该底线G1A利用最小二乘法求出直线。求出的直线为基准线G1D。作为消除自重的影响的测定方法可使用公知的方法。

[0057] 例如,3点支承玻璃板G1的一个主表面G1F,利用激光位移仪对玻璃板G1照射激光,测定玻璃板G1的一个主表面G1F和另一个主表面G1G距任意的基准面的高度。

[0058] 接下来,使玻璃板G1翻转,支承与支承一个主表面G1F的3点对置的另一个主表面G1G的3点,测定玻璃基板G1的一个主表面G1F和另一个主表面G1G距任意的基准面的高度。

[0059] 通过求出翻转前后的各测定点的高度的平均而消除自重的影响。例如,翻转前,如上测定一个主表面G1F的高度。翻转玻璃板G1后,在与一个主表面G1F的测定点对应的位置测定另一个主表面G1G的高度。同样地,翻转前,测定另一个主表面G1G的高度。翻转玻璃板G1后,在与另一个主表面G1G的测定点对应的位置测定一个主表面G1F的高度。翘曲例如利用激光位移计(例如,黑田精工制Nano Metro公司制的非接触激光位移计)进行测定。

[0060] 另外,本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃基板中,一个主表面的表面粗糙度Ra优选为 $2\text{nm}$ 以下。通过具有该范围的Ra,能够在一个主表面使用压印技术等形成所希望形状的纳米结构,另外,得到所希望的导光特性。特别是在导光体中抑制界面的漫反射而能够防止重影现象、变形。Ra更优选为 $1.7\text{nm}$ 以下,进一步优选为 $1.4\text{nm}$ 以下,更进一步优选为 $1.2\text{nm}$ 以下,特别优选为 $1\text{nm}$ 以下。这里,表面粗糙度Ra是由JIS B0601(2001年)定义的

算术平均粗糙度,本说明书中,是使用原子力显微镜(AFM)对 $2\mu\text{m}\times 2\mu\text{m}$ 的正方形的区域测定的值。这里,带防反射膜的玻璃基板仅在一个主表面具有防反射膜时,形成纳米结构的是与具有防反射膜的主表面相反的一侧的主表面,因此主表面的表面粗糙度Ra优选为上述范围。

[0061] [玻璃成分]

[0062] 接下来,对本实施方式的玻璃可含有的各成分的组成范围的一实施方式详细进行说明。本说明书中,各成分的含量只要没有特别说明,就以相对于氧化物基准的玻璃母组成的总质量的质量%表示。另外,本发明中使用的玻璃中,“实质上不含有”是指除了不可避免的杂质以外不含有。不可避免的杂质的含量在本发明中为0.1%以下。

[0063] 作为满足本发明中使用的玻璃的高折射率并且透光率良好而且熔解性高的特性的母组成,例如,可举出以氧化物基准的质量%表示含有如下成分的组成:5~80质量%作为玻璃形成成分的选自 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 和 $\text{P}_2\text{O}_5$ 中的至少1种,合计5~70质量%作为修饰氧化物的选自 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  ( $\text{Ln}$ 为选自Y、La、Gd、Yb和Lu中的至少1种)中的至少1种的氧化物,合计0~50质量%作为中间氧化物的选自 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 中的至少1种的氧化物。

[0064] 作为这样的玻璃的组成,具体而言,可举出(1)La-B系、(2) $\text{SiO}_2$ 系、(3) $\text{P}_2\text{O}_5$ 系的玻璃。应予说明,玻璃组成的含量的说明中,单独“%”的表述除了进行特别说明之外,表示“质量%”。

[0065] (1)作为La-B系,例如,可以例示将母组成的合计作为100%时,含有 $\text{La}_2\text{O}_3$  5~70%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5~70%的玻璃。

[0066] 通过含有5%以上的 $\text{La}_2\text{O}_3$ 成分,能够得到所希望的高折射率,且能够减小分散(增大阿贝数)。 $\text{La}_2\text{O}_3$ 成分的含量优选为10%以上,更优选为15%,进一步优选为20%以上,进一步优选为25%以上。

[0067] 另一方面,通过使 $\text{La}_2\text{O}_3$ 成分的含量为70%以下,从而抑制玻璃的熔融性的降低,提高玻璃的耐失透性。 $\text{La}_2\text{O}_3$ 成分的含量优选为60%以下,更优选为50%以下,进一步优选为40%以下,进一步优选为30%以下。

[0068]  $\text{B}_2\text{O}_3$ 是玻璃形成成分, $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含量在将母组成的合计设为100%时,优选为5~70%。

[0069] 通过含有5%以上的 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分,从而提高玻璃的耐失透性,且能够减少玻璃的分散。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分的含量优选为10%以上,更优选为15%以上,进一步优选为20%以上。

[0070] 另一方面,通过使 $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分的含量为70%以下,能容易得到更大的折射率,抑制化学耐久性的恶化。因此, $\text{B}_2\text{O}_3$ 成分的含量优选为50%以下,更优选为40%以下,进一步优选为30%以下,进一步优选为25%以下。

[0071]  $\text{SiO}_2$ 是玻璃形成成分。 $\text{SiO}_2$ 的含量在将母组成的合计设为100%时,为0~15%。通过含有 $\text{SiO}_2$ ,对玻璃赋予高的强度和耐裂纹性,能够提高玻璃的稳定性和化学耐久性。 $\text{SiO}_2$ 的含量优选为2%以上,更优选为4%以上,进一步优选为6%以上。另一方面, $\text{SiO}_2$ 的含量为15%以下时,能够含有用于得到高折射率的成分。 $\text{SiO}_2$ 的含量优选为10%以下,更优选为8%以下。

[0072]  $\text{MgO}$ 是任意成分。 $\text{MgO}$ 的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0~20%。通过

含有MgO成分,则能够提高玻璃的机械强度。MgO的含量更优选为1%以上,进一步优选为3%以上。如果MgO的含量为20%以下,则降低失透温度,得到优选的制造特性。MgO的含量更优选为15%以下,进一步优选为10%以下,进一步优选为5%以下。

[0073] CaO是任意成分。CaO的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0~30%。通过含有CaO成分,能够提高玻璃的化学耐久性。CaO的含量,更优选为1%以上,进一步优选为3%以上,进一步优选为5%以上,特别优选为10%以上。如果CaO的含量为30%以下,则失透温度变低,得到理想的制造特性。CaO的含量更优选为20%以下,进一步优选为15%以下。

[0074] SrO是任意成分。SrO的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0~30%。通过含有SrO成分,能够提高玻璃的折射率。SrO的含量更优选为1%以上,进一步优选为3%以上。如果SrO的含量为30%以下,则失透温度变低,得到理想的制造特性。SrO的含量更优选为20%以下,进一步优选为15%以下,进一步优选为10%以下,特别优选为5%以下。

[0075] BaO是任意成分。BaO的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0~40%。通过含有BaO成分,能够提高玻璃的折射率。BaO的含量更优选为1%以上,进一步优选为3%以上,进一步优选为5%以上。如果BaO的含量为40%以下,则失透温度变低,得到理想的制造特性。BaO的含量更优选为30%以下,进一步优选为20%以下,进一步优选为15%以下,特别优选为10%以下。

[0076] ZnO是任意成分。ZnO的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0~30%。通过含有ZnO成分,能够提高玻璃的折射率。ZnO的含量更优选为1%以上,进一步优选为3%以上。如果ZnO的含量为30%以下,则失透温度变低,得到理想的制造特性。ZnO的含量更优选为20%以下,进一步优选为15%以下,进一步优选为10%以下,特别优选为5%以下。

[0077] Li<sub>2</sub>O是任意成分。Li<sub>2</sub>O的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0~15%。通过含有Li<sub>2</sub>O,能够提高强度(Kc)和耐裂纹性(CIL)。Li<sub>2</sub>O的含量更优选为0.5%以上,进一步优选为1%以上,进一步优选为3%以上。另一方面,如果Li<sub>2</sub>O的含量为15%以下,则失透温度变低,得到理想的制造特性。Li<sub>2</sub>O的含量优选为10%以下,更优选为7%以下,进一步优选为5%以下,特别优选为4%以下。

[0078] Na<sub>2</sub>O是任意成分。Na<sub>2</sub>O的含量在将母组成的合计设为100%时为0~20%。如果Na<sub>2</sub>O的含量为20%以下,则得到良好的耐裂纹性。Na<sub>2</sub>O的含量优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为7%以下,特别优选为5%以下。本实施方式的玻璃含有Na<sub>2</sub>O时,失透温度变低,得到理想的制造特性,其含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为2%以上,特别优选为3%以上。

[0079] K<sub>2</sub>O是任意成分。K<sub>2</sub>O的含量在将母组成的合计设为100%时为0~20%。如果K<sub>2</sub>O的含量为20%以下,则得到良好的耐裂纹性。K<sub>2</sub>O的含量优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为7%以下。含有K<sub>2</sub>O时,失透温度变低,得到理想的制造特性。其含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为2%以上,特别优选为3%以上。

[0080] 另外,本实施方式的玻璃中,可以含有作为任意成分的碱金属成分(Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O)。Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O的含量在将母组成的合计设为100%时为0~20%。如果Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O为2%以上,则T<sub>2</sub>容易变低,熔解温度变低,抑制着色。Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O优选为4%以上,更优选为6%以上。另外,通过使Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O的含量为20%以下,降低失透温度,得到理想的制造特性。Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O的含量优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为8%以下。

“ $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ ”表示选自 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 以及 $\text{K}_2\text{O}$ 中的至少1种的碱金属氧化物成分的总量。

[0081] 本实施方式的玻璃中,碱金属成分中 $\text{Li}_2\text{O}$ 是提高玻璃的强度的成分,但其量多时, $T_2$ 容易变低容易失透。因此,本实施方式的玻璃中,以氧化物基准的质量%的比的值计 $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 优选为0.45以下。通过使该比例为0.45以下,则 $T_2$ 容易变高,不易失透,玻璃的易成型性提高。该比例更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下,特别优选为0.3以下。

[0082]  $\text{Cs}_2\text{O}$ 是任意成分。 $\text{Cs}_2\text{O}$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~20%。如果 $\text{Cs}_2\text{O}$ 的含量超过0%,则失透温度变低,得到理想的制造特性。本实施方式的玻璃含有 $\text{Cs}_2\text{O}$ 时,其含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为2%以上,特别优选为3%以上。另一方面,如果 $\text{Cs}_2\text{O}$ 的含量为20%以下,则得到良好的耐裂纹性。 $\text{Cs}_2\text{O}$ 的含量优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为7%以下。

[0083]  $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln为选自Y、La、Gd、Yb以及Lu中的至少1种)是任意成分。作为 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 的总量的含量在将母组成的合计设为100%时为5~55%。如果含有 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ,则能够提高玻璃的折射率。作为 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 的总量的含量优选为10%以上,更优选为15%以上,进一步优选为20%以上,特别优选为25%以上。

[0084] 另外,如果 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 的含量为55%以下,则能够降低失透温度,而且降低原料成本。因此,作为总量的含量优选为55%以下,更优选为45%以下,进一步优选为35%以下,特别优选为30%以下。

[0085]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是任意成分。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~35%。通过含有 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,则能够提高玻璃的强度,并且提高玻璃的稳定性。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量优选为1%以上,更优选为3%以上,进一步优选为5%以上。

[0086] 另外,如果 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量为35%以下,则失透温度变低,得到理想的制造特性。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量优选为20%以下,更优选 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量10%以下,进一步优选 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含量8%以下。

[0087]  $\text{TiO}_2$ 是任意成分。 $\text{TiO}_2$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~35%。如果含有 $\text{TiO}_2$ ,则能够提高玻璃的折射率,并且提高玻璃的稳定性。 $\text{TiO}_2$ 的含量优选为1%以上,更优选为5%以上,进一步优选为7%以上,特别优选为10%以上。

[0088] 另外,如果 $\text{TiO}_2$ 的含量为35%以下,则失透温度变低,抑制玻璃的着色。 $\text{TiO}_2$ 的含量优选为25%以下,更优选为20%以下,进一步优选为15%以下。

[0089]  $\text{ZrO}_2$ 是任意成分。 $\text{ZrO}_2$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~30%。如果含有 $\text{ZrO}_2$ ,则能够提高玻璃的折射率,并且提高化学耐久性。 $\text{ZrO}_2$ 的含量优选为1%以上,更优选为5%以上,进一步优选为10%以上,特别优选为15%以上。

[0090] 另外,如果 $\text{ZrO}_2$ 的含量为30%以下,则失透温度变低,得到理想的制造特性。 $\text{ZrO}_2$ 的含量优选为20%以下,更优选为15%以下。

[0091]  $\text{WO}_3$ 是任意成分。 $\text{WO}_3$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~30%。如果含有 $\text{WO}_3$ ,则能够提高玻璃的折射率。 $\text{WO}_3$ 的含量优选为1%以上,更优选为3%以上,进一步优选为5%以上,特别优选为10%以上。

[0092] 另外,如果 $\text{WO}_3$ 的含量为30%以下,则失透温度变低,抑制玻璃的着色。 $\text{WO}_3$ 的含量优选为20%以下,更优选为15%以下。

[0093]  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 是任意成分。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~55%。含有

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,能够提高玻璃的折射率。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的含量优选为1%以上,更优选为5%以上,进一步优选为5%以上,特别优选为10%以上。

[0094] 另外,如果 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的含量为55%以下,则失透温度变低,抑制玻璃的着色。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 的含量优选为35%以下,更优选为25%以下,进一步优选为15%以下。

[0095]  $\text{TeO}_2$ 是任意成分。 $\text{TeO}_2$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~30%。如果含有 $\text{TeO}_2$ ,则能够提高玻璃的折射率。 $\text{TeO}_2$ 的含量优选为1%以上,更优选为5%以上。

[0096] 另外,如果 $\text{TeO}_2$ 的含量为30%以下,则能够降低失透温度,而且降低原料成本。 $\text{TeO}_2$ 的含量优选为20%以下,更优选为10%以下。

[0097]  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 是任意成分。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~30%。如果含有 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,则能够提高玻璃的折射率。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的含量优选为1%以上,更优选为5%以上。

[0098] 另外,如果 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的含量为30%以下,则能够降低失透温度,而且降低原料成本。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的含量优选为25%以下,更优选为10%以下。

[0099]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 是任意成分。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~35%。如果含有 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,则能够提高玻璃的折射率。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量优选为5%以上,更优选为10%以上,进一步优选为15%以上。

[0100] 另外,如果 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量为35%以下,则能够降低失透温度,而且降低原料成本。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量优选为30%以下,更优选为25%以下。

[0101] 作为La-B系的优选的组成,可以例示以氧化物基准的质量%表示,含有 $\text{La}_2\text{O}_3$ :20~35%、 $\text{B}_2\text{O}_3$ :10~20%、 $\text{SiO}_2$ :0~10%、 $\text{CaO}$ :5~15%、 $\text{ZnO}$ :0~5%、 $\text{TiO}_2$ :5~15%、 $\text{ZrO}_2$ :5~10%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :15~25%、 $\text{As}_2\text{O}_3$ :0~2%、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ :0~2%的高折射率玻璃组合物。

[0102] (2) 作为 $\text{SiO}_2$ 系,例如可以例示含有 $\text{SiO}_2$ :10~50%、作为高折射率成分的选自 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 以及 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln选自Y、La、Gd、Yb以及Lu中的至少1种)中的至少1种:30%以上的玻璃。

[0103]  $\text{SiO}_2$ 是玻璃形成成分。 $\text{SiO}_2$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为10~50%。 $\text{SiO}_2$ 的含量为10%以上时,可将玻璃的粘度成为 $\log \eta = 2$ 的温度 $T_2$ 置于优选的范围,对玻璃赋予高的强度和耐裂纹性,能够提高玻璃的稳定性和化学耐久性。 $\text{SiO}_2$ 的含量优选为15%以上,更优选为20%以上,进一步优选为25%以上,更进一步优选为29%以上。另一方面, $\text{SiO}_2$ 的含量为45%以下,可以含有用于得到高折射率的成分。 $\text{SiO}_2$ 的含量优选为40%以下,更优选为35%以下,进一步优选为30%以下。

[0104]  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 是任意成分。通过 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为5%以上,能够提高玻璃的折射率,并且能够减小阿贝数( $v_d$ )。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量优选为15%以上,更优选为20%以上,进一步优选为25%以上,特别优选为30%以上。

[0105] 另外,如果 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量为70%以下,则能够降低失透温度,而且降低原料成本。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的含量优选为65%以下,更优选为60%以下,进一步优选为55%以下,更进一步优选为50%以下。

[0106]  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 是任意成分。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为0~30%。通过 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的含量为1%以上,能够提高折射率。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的含量更优选为5%以上。

[0107] 另外,如果 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的含量为30%以下,则能够降低失透温度,而且降低原料成本。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 的含量优选为25%以下,更优选为10%以下。

[0108] 另外,本实施方式的玻璃中,作为任意成分可以含有碱金属成分(Li<sub>2</sub>O,Na<sub>2</sub>O,K<sub>2</sub>O)。Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O的含量在将母组成的合计设为100%时为0~20%。如果Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O为2%以上,则T<sub>2</sub>容易变低,熔解温度变低抑制着色。Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O的含量优选为4%以上,更优选为6%以上。另外,通过使Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O的含量为20%以下而降低失透温度,得到理想的制造特性。Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O的含量优选为15%以下,更优选为10%以下,进一步优选为8%以下。

[0109] 本实施方式的玻璃中,碱金属成分中,Li<sub>2</sub>O是提高玻璃的强度的成分,但其量多时,则T<sub>2</sub>容易变低容易失透。因此,本实施方式的玻璃中,以氧化物基准的质量%的比的值计,Li<sub>2</sub>O/(Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)优选为0.45以下。通过使该比例为0.45以下,T<sub>2</sub>容易变高,不易失透而玻璃的易成型性提高。该比例更优选为0.4以下,进一步优选为0.35以下,特别优选为0.3以下。

[0110] 以下所示的碱土金属成分(MgO,CaO,SrO,BaO)的总量(R<sub>0</sub>)与碱金属成分(Li<sub>2</sub>O,Na<sub>2</sub>O,K<sub>2</sub>O)的总量(R'<sub>2</sub>O)的关系满足R<sub>0</sub>>2×R'<sub>2</sub>O的情况下,Li<sub>2</sub>O/(Li<sub>2</sub>O+Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O)也可以为0.75以上。

[0111] 另外,本实施方式的玻璃中含有Li<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O的碱金属氧化物可以通过将Li离子置换为Na离子或者K离子,将Na离子置换为K离子进行化学强化。即,如果进行化学强化处理,则能够提高光学玻璃的强度。

[0112] Li<sub>2</sub>O是任意成分。Li<sub>2</sub>O的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0~15%。如果含有Li<sub>2</sub>O,则能够提高强度(Kc)和耐裂纹性(CIL)。Li<sub>2</sub>O的含量更优选为0.5%以上,进一步优选为1%以上,进一步优选为3%以上。另一方面,如果Li<sub>2</sub>O的含量为15%以下,则失透温度变低,得到理想的制造特性。Li<sub>2</sub>O的含量优选为10%以下,更优选为9%以下,进一步优选为7%以下,更进一步优选为5%以下,特别优选为4%以下。

[0113] 将本实施方式的玻璃化学强化时,Li<sub>2</sub>O的含有比例优选为1.0%以上,更优选为1.5%以上,进一步优选为2.5%以上,特别优选为3.5%以上。

[0114] Na<sub>2</sub>O是任意成分,是抑制失透、降低T<sub>g</sub>的成分。Na<sub>2</sub>O的含量在将母组成的合计设为100%时为0%~10%。如果含有Na<sub>2</sub>O,则得到优异的失透抑制效果。另一方面,如果Na<sub>2</sub>O过多,则强度和耐裂纹性容易降低。本发明的玻璃含有Na<sub>2</sub>O时,其含量优选为0.5%以上,更优选为1%以上,进一步优选为2%以上,特别优选为3%以上。另外,Na<sub>2</sub>O的含量优选为9%以下,更优选为8%以下,进一步优选为7%以下。

[0115] 对本实施方式的玻璃进行化学强化时,Na<sub>2</sub>O的含有比例优选为1.0%以上,更优选为1.5%以上,进一步优选为2.5%以上,特别优选为3.5%以上。

[0116] K<sub>2</sub>O是任意成分,是提高玻璃的熔融性的成分,并且是抑制失透的成分。K<sub>2</sub>O的含量在将母组成的合计设为100%时为0%~10%。如果含有K<sub>2</sub>O,则提高失透抑制效果。另一方面,K<sub>2</sub>O过多时,密度容易增加。K<sub>2</sub>O的含量优选为0.3%以上,更优选为0.5%以上,进一步优选为1%以上。另外,K<sub>2</sub>O的含量优选为10%以下,更优选为8%以下,进一步优选为6%以下。

[0117] MgO是任意成分。MgO是提高玻璃的熔融性、抑制失透、调整玻璃的阿贝数、折射率等光学常数的成分。另一方面,MgO的量变多时,反而促进失透。因此,MgO的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0%~10%。MgO的含量更优选为8%以下,特别优选为6%以下。另外,MgO的含有比例优选为0.3%以上,更优选为0.5%以上,进一步优选为1%以上。

[0118] CaO是任意成分。CaO是抑制失透的成分,但CaO的量多时,耐裂纹性容易降低。因

此, CaO的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0%~15%。CaO的含量更优选为12%以下, 特别优选为10%以下。另外, CaO的含量更优选为0.3%以上, 进一步优选为0.5%以上, 特别优选为1%以上。

[0119] SrO是任意成分。SrO的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0~30%。通过含有SrO成分, 能够提高玻璃的折射率。SrO的含量更优选为1%以上, 进一步优选为3%以上。如果该含量为30%以下, 则失透温度变低, 得到理想的制造特性。SrO的含量更优选为20%以下, 进一步优选为15%以下, 进一步优选为10%以下, 特别优选为5%以下。

[0120] BaO是任意成分。BaO的含量在将母组成的合计设为100%时优选为0~50%。通过含有BaO成分, 能够提高玻璃的折射率。更优选为1%以上, 进一步优选为3%以上, 进一步优选为5%以上。该含量为50%以下如果, 则失透温度变低, 得到理想的制造特性。BaO的含量更优选为35%以下, 进一步优选为20%以下, 进一步优选为15%以下, 特别优选为10%以下。

[0121] TiO<sub>2</sub>是任意成分。TiO<sub>2</sub>的含量在将母组成的合计设为100%时为0~35%。如果含有TiO<sub>2</sub>, 则能够提高玻璃的折射率, 提高玻璃的稳定性。TiO<sub>2</sub>的含量优选为1%以上, 更优选为1.5%以上, 进一步优选为2.0%以上, 更进一步优选为5%以上, 特别优选为7%以上, 最优选为10%以上。

[0122] 另外, 如果TiO<sub>2</sub>的含量为35%以下, 则失透温度变低, 抑制玻璃的着色。TiO<sub>2</sub>的含量优选为25%以下, 更优选为20%以下, 进一步优选为15%以下。

[0123] ZrO<sub>2</sub>是任意成分。ZrO<sub>2</sub>的含量在将母组成的合计设为100%时为0~30%。如果含有ZrO<sub>2</sub>, 则能够提高玻璃的折射率, 提高化学耐久性。ZrO<sub>2</sub>的含量优选为1%以上, 更优选为3.0%以上, 进一步优选为3.5%以上, 更进一步优选为5%以上, 特别优选为10%以上。

[0124] 另外, 如果ZrO<sub>2</sub>的含量为30%以下, 则失透温度变低, 得到理想的制造特性。ZrO<sub>2</sub>的含量优选为30%以下, 更优选为20%以下, 进一步优选为15%以下。

[0125] WO<sub>3</sub>是任意成分。WO<sub>3</sub>的含量在将母组成的合计设为100%时为0~30%。如果含有WO<sub>3</sub>, 则能够提高玻璃的折射率。WO<sub>3</sub>的含量优选为1%以上, 更优选为3%以上, 进一步优选为5%以上, 特别优选为10%以上。

[0126] 另外, 如果WO<sub>3</sub>的含量为30%以下, 则失透温度变低, 抑制玻璃的着色。WO<sub>3</sub>的含量优选为20%以下, 更优选为15%以下。

[0127] Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>是任意成分。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量在将母组成的合计设为100%时为0~55%。如果含有Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 则能够提高玻璃的折射率。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量优选为1%以上, 更优选为5%以上, 进一步优选为5%以上, 特别优选为10%以上。

[0128] 另外, 如果Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量为55%以下, 则失透温度变低, 抑制玻璃的着色。Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的含量优选为45%以下, 更优选为42%以下, 进一步优选为35%以下, 更进一步优选为25%以下, 特别优选为15%以下。

[0129] TeO<sub>2</sub>是任意成分。TeO<sub>2</sub>的含量在将母组成的合计设为100%时为0~30%。如果含有TeO<sub>2</sub>, 则能够提高玻璃的折射率。TeO<sub>2</sub>的含量优选为1%以上, 更优选为5%以上, 进一步优选为10%以上, 特别优选为15%以上。

[0130] 另外, 如果TeO<sub>2</sub>的含量为30%以下, 则能够降低失透温度, 而且降低原料成本。TeO<sub>2</sub>的含量优选为20%以下, 更优选为10%以下。

[0131] 通过含有 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln为选自Y、La、Gd、Yb和Lu中的1种以上), 能够提高玻璃的折射率。 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 的含量在将母组成的合计设为100%时优选为1%以上, 更优选为3%以上, 进一步优选为5%以上, 特别优选为10%以上。另一方面, 如果 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 的含量在将母组成的合计设为100%时为55%以下, 则失透温度变低, 得到理想的制造特性。 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ 的含量合计优选为35%以下, 进一步优选为20%以下, 特别优选为15%以下。

[0132]  $\text{B}_2\text{O}_3$ 是任意成分。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 是降低 $T_g$ 、提高玻璃的强度、耐裂纹性等机械特性的成分, 但 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的量多时, 则折射率容易降低。因此,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含有比例优选为0%~10%。 $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含有比例更优选为8.5%以下, 进一步优选为6.5%以下, 特别优选为5%以下。另外,  $\text{B}_2\text{O}_3$ 的含有比例更优选为0.3%以上, 进一步优选为0.5%以上, 特别优选为1%以上。

[0133]  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是任意成分。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是提高化学耐久性的成分, 但 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 变多时, 玻璃容易失透。因此,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含有比例优选为0%~5%。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含有比例更优选为3%以下, 特别优选为2%以下。另外,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的含有比例更优选为0.3%以上, 进一步优选为0.5%以上, 特别优选为1%以上。

[0134] ZnO是任意成分, 是提高玻璃的强度、耐裂纹性等机械特性的成分。另一方面, ZnO的量多时, 容易失透, 因此其含有比例优选为0%~15%。ZnO的含有比例更优选为13%以下, 进一步优选为12%以下, 特别优选为10%以下。另外, ZnO的含有比例更优选为0.3%以上, 进一步优选为0.5%以上, 特别优选为1%以上。

[0135]  $\text{La}_2\text{O}_3$ 是任意成分。 $\text{La}_2\text{O}_3$ 是提高玻璃的折射率的成分, 但 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的量过多时, 机械特性降低。因此,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 的含有比例优选为0%~30%。 $\text{La}_2\text{O}_3$ 的含有比例更优选为20%以下, 进一步优选为12%以下, 更进一步优选为10%以下, 再进一步优选为8%以下。 $\text{La}_2\text{O}_3$ 优选实质上不含有。

[0136]  $\text{As}_2\text{O}_3$ 是有害的化学物质, 因此近年来存在控制使用的趋势, 需要环境对策上的处置。因此, 重视环境上的影响的情况下, 除了不可避免的混入, 优选实质上不含有。

[0137] 此外, 本实施方式的玻璃中优选含有 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 和 $\text{SnO}_2$ 中的至少一种。这些不是必需的成分, 但可出于调整折射率特性、提高熔融性、抑制着色、提高透射率、清澈、提高化学耐久性等目的而添加。含有这些成分时, 合计优选为10%以下, 更优选为5%以下, 进一步优选为3%以下, 特别优选为1%以下。

[0138] 此外, 本实施方式的玻璃中优选含有F。F不是必需的, 但可以出于提高熔解性、提高透射率、提高清澈性等目的而添加。含有F时, 优选为5%以下, 更优选为3%以下。

[0139] 作为 $\text{SiO}_2$ 系的优选的组成( $\text{SiO}_2$ 系组成A), 可以例示以氧化物基准的质量%表示, 含有 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : 5%~65%、选自BaO、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 和 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln为选自Y、La、Gd、Yb以及Lu中的至少1种) 中的至少1种: 0%~30%、 $\text{SiO}_2$ : 15%~50%、 $\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 为2%~20%,  $\text{Li}_2\text{O}/(\text{Li}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$ 为0.45以下的高折射率玻璃组合物。作为该高折射率玻璃的具体的组成,  $\text{B}_2\text{O}_3$ : 0%~10%、MgO: 0%~10%、CaO: 0%~15%、SrO: 0%~15%、BaO: 0%~15%、 $\text{Li}_2\text{O}$ : 0%~9%、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 0%~10%、 $\text{K}_2\text{O}$ : 0%~10%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 0%~5%、 $\text{TiO}_2$ : 0%~15%、 $\text{WO}_3$ : 0%~15%、 $\text{ZrO}_2$ : 0%~15%、ZnO: 0%~15%。

[0140] 另外, 作为 $\text{SiO}_2$ 系另外优选的其他组成( $\text{SiO}_2$ 系组成B), 可以例示以氧化物基准的质量%表示, 含有 $\text{SiO}_2$ : 25~40%、 $\text{R}_2\text{O}$ : 0~10%、 $\text{R}'_2\text{O}$ : 0~20%、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{R}'_2\text{O} \leq 0.45$ 、 $\text{Ln}_2\text{O}_3$ : 0~30%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ : 20~55%的高折射率玻璃组合物。另外, 作为 $\text{SiO}_2$ 系的其它优选组成( $\text{SiO}_2$ 组成

C), 可以例示以氧化物基准的质量%表示,  $\text{SiO}_2$ :15~30%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :40~65%、 $\text{R}_2\text{O}$ :0~10%、 $\text{R}'_2\text{O}$ :0~20%、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{R}'_2\text{O} \leq 0.45$ 的高折射率玻璃组合物。作为其它的优选组成 ( $\text{SiO}_2$ 系组成 D), 可以例示以氧化物基准的质量%表示, 含有 $\text{SiO}_2$ :25~40%、 $\text{CaO}$ :0~5%、 $\text{SrO}$ :3~10%、 $\text{BaO}$ :5~15%、 $\text{Li}_2\text{O}$ :4~8%、 $\text{Na}_2\text{O}$ :0.3~3%、 $\text{R}_2\text{O} > 2 \times \text{R}'_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}/\text{R}'_2\text{O}$ :0.65~0.95、 $\text{TiO}_2$ :3~15%、 $\text{ZrO}_2$ :3~8%、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ :10~30%的高折射率玻璃组合物。

[0141] (3) 作为 $\text{P}_2\text{O}_5$ 系, 例如可以例示含有 $\text{P}_2\text{O}_5$ :10~70质量%, 含有作为高折射率成分的选自 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TeO}_2$ 以及 $\text{Ln}_2\text{O}_3$  (Ln为选自Y、La、Gd、Yb以及Lu中的至少1种) 中的至少1种:1%以上的玻璃。

[0142]  $\text{P}_2\text{O}_5$ 是构成玻璃的玻璃形成成分, 使玻璃具有可制造的稳定性、减小玻璃化转变温度和液相温度的作用大。但是, 如果 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量在将母组成的合计设为100%时小于10%, 则得不到充分的效果。 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量优选为12%以上, 优选为15%以上, 更优选为20%以上, 进一步优选为30%以上, 特别优选为40%以上。另外, 如果 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量为70%以下, 则得到良好的化学耐久性。 $\text{P}_2\text{O}_5$ 的含量优选为65%以下, 更优选为60%以下, 进一步优选为55%以下, 特别优选为50%以下。

[0143] 应予说明, 高折射率成分与上述(2)  $\text{SiO}_2$ 系玻璃相同, 所以省略重复的说明。

[0144] 例示本发明中使用的玻璃的组成和特性而得到表1。表1所示是符合上述 $\text{SiO}_2$ 系组成的玻璃。应予说明, 表1的各玻璃的物性是利用上述的方法测定的值, 失透粘度是利用旋转粘度计测定失透温度的玻璃的粘度而得的值。

[0145] [表1]

[0146]

质量%	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6	No.7	No.8	No.9	No.10	No.11	No.12	No.13	No.14	No.15
SiO <sub>2</sub>	26.9	30.9	34.1	30.4	31.0	25.2	34.3	24.1	20.5	21.3	17.7	21.2			
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>													14.2	15.0	14.5
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.7	1.7	0.4	0.3	0.3	0.3	0.4	0.3	0.3	0.3	3.2	0.3	1.8	1.8	1.7
Li <sub>2</sub> O	2.9	3.0	3.0	2.9	3.2	3.2	3.3	3.4	3.8	3.9	3.0	4.0			
Na <sub>2</sub> O	4.2	4.3	4.3	4.1	5.1	4.5	4.2	4.9	4.4	4.6	5.2	4.4	4.4	4.6	4.5
K <sub>2</sub> O	4.2	4.3	4.4	4.1	4.4	4.6	4.1	4.9	4.3	4.5	5.1	5.1	0.6	0.6	0.6
TiO <sub>2</sub>												2.1		2.0	1.9
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>													44.9	41.6	40.3
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	23.1	52.0	50.1	34.8	52.2	58.7	50.2	58.7	63.5	58.9	62.6	59.5	19.9	23.3	18.2
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.3			19.8											
WO <sub>3</sub>													14.2	11.1	18.3
ZrO <sub>2</sub>	3.7	3.7	3.7	3.6	3.8	3.6	3.5	3.6	3.2	6.5	3.1	3.3			
折射率(n <sub>d</sub> )	1.74	1.80	1.78	1.77	1.81	1.86	1.78	1.86	1.90	1.88	1.90	1.89	1.99	2.00	1.99
密度(d)[g/cm <sup>3</sup> ]	3.5	3.4	3.3	3.6	3.4	3.6	3.3	3.6	3.7	3.7	3.7	3.6			
失透温度[°C]	1200	1060	1060	1200	1050		1065		1075		1075	1075			
温度T <sub>2</sub> [°C]	966	1036	1078	1050	1042	962	1072	937	1075	913	924	883			
失透粘度	0.8	1.9	2.2	1.2	2.0		2.1		876		0.8	1.0			
透光率(T <sub>350</sub> )[%]					67		64		34	42		34			
玻璃化转变温度(T <sub>g</sub> )[°C]	576	612	590	606	600	599	612	583	579	576	572	567	485	504	498
杨氏模量(E)[GPa]									100	98		101			
阿贝数(v <sub>d</sub> )	32	26	27	33	26	24	31	24	23	24	23	23	19.1	18.9	18.9
热膨胀系数α (50-350°C)[×10 <sup>-7</sup> /K]	103	80	81	96	85	87	80	92	92	94	94	96	104		

[0147] <防反射膜>

[0148] 本发明的带防反射膜的玻璃基板在玻璃基板的至少一个主表面上具有防反射膜。防反射膜可以仅在玻璃基板的一个主表面上具备,也可以在两个主表面上具备。玻璃基板的强度根据各种要素而变化,但本发明中也随着重要的折射率而变化。一般,如果玻璃的折射率高,则存在其强度降低的趋势。但是,在本发明中折射率1.68以上的玻璃基板被覆防反

射膜,通过制成带防反射膜的玻璃基板,可使其强度比仅为玻璃基板的强度更强。特别是通过控制膜硬度,也可以调整为优选的强度。

[0149] 防反射膜的材料没有特别限定,只要是能够抑制光的反射的材料,就可以使用各种材料。例如,作为防反射膜,可以使用将折射率比玻璃基板低的材料以单层成膜而得的防反射膜。通过成为将高折射率膜和低折射率膜交互层叠的构成,能够实现更低的反射性。这里所说的高折射率膜是指波长550nm的折射率为1.9以上的膜,低折射率层膜是指波长550nm的折射率为1.6以下的膜。

[0150] 高折射率膜和低折射率膜可以是分别包含1层的形态,也可以是分别包含2层以上的构成。分别包含2层以上的高折射率膜和低折射率膜的情况下,优选将高折射率膜与低折射率膜交替层叠的形态。防反射膜除了高折射率膜和低折射率膜以外,还可以具有波长550nm的折射率超过1.6且小于1.9的中折射率膜。

[0151] 特别是为了提高防反射性能,防反射膜优选为层叠多个层的层叠体,例如该层叠体优选整体层叠有2层~8层的层,更优选层叠有2层~6层的层。这里的层叠体优选像上述那样层叠了高折射率膜和低折射率膜的层叠体,优选高折射率层、低折射率层各自的层数合计的层数在上述范围。

[0152] 作为高折射率膜的材料,可举出铟、锆,铈、钛、钽、铌、锡等的氧化物。具体而言,可以使用 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{SnO}$ 等。

[0153] 作为低折射率膜的材料,可以使用二氧化硅、铝或者镍的氧化物( $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{NiO}$ 等)、钙、镁或钇的氟化物( $\text{MgF}_2$ 、 $\text{CaF}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等)、硫化镁( $\text{MgS}_2$ 等)。

[0154] 高折射率膜和低折射率膜的材料可以以各自的折射率为上述的优选范围的方式适当地选择上述材料的1种或者2种以上来使用。如果高折射率膜和低折射率膜分别在上述的折射率的范围,则也可以含有添加物。另外,将高折射率膜的材料和低折射率膜的材料按规定的比率混合使用,可以形成所希望的折射率的膜。另外,中折射率膜的材料也可以按其折射率为上述的优选的范围的方式例如适当地选择上述材料中的1种或者2种以上来使用。

[0155] 其中,从生产率、折射率的程度方面考虑,上述高折射率膜更优选为由选自氧化钛、氧化铌和氧化钽中的1种以上构成的膜,上述低折射率膜为由选自氧化硅、氧化铝和氧化镁中的1种以上构成的膜。

[0156] 防反射膜的膜厚优选为 $0.01\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 。由此能够实现上述的面强度和膜硬度,能够对带防反射膜的玻璃基板赋予优异的强度。应予说明,本发明的带防反射膜的玻璃基板在其两主表面具有防反射膜时,防反射膜的膜厚优选为两主表面的防反射膜的膜厚的合计在上述范围。

[0157] 防反射膜可以利用真空蒸镀法、使用等离子体的离子辅助气相沉积法、溅射法、离子束溅射法、离子镀法等进行成膜。

[0158] 真空蒸镀法是例如使用真空槽等在真空中使用电阻加热、电子枪加热、高频感应加热等使膜材料蒸发,层叠于透镜、基板的方法。离子辅助气相沉积法是在利用电阻加热、电子枪加热、高频感应加热而蒸发的膜材料的原子、分子物理吸附于基板上时,使用离子枪照射离子,使膜材料的原子、分子更有能量地活化的方法。例如,使用蒸镀法时,玻璃基板保持于旋转鼓一边旋转一边蒸镀,得到更均匀的膜。并且,玻璃基板优选利用护套加热器等进行加热。

[0159] 通过蒸镀形成的膜的膜厚可以利用晶体振荡膜厚监测仪等测定。蒸镀法中,例如,可以通过成膜温度(基板的温度)、电阻加热或电子枪的输出功率(成膜功率)、真空槽内的气压等调节膜硬度。另外,离子辅助气相沉积法中,也可以通过调节由离子枪照射的离子的照射量来调节膜硬度。

[0160] 作为使用等离子体的成膜方法,离子镀膜是将通过电阻加热、电子枪加热、高频感应加热而蒸发的膜材料的原子、分子利用等离子体而离子化,且施加电场而使该离子与基板碰撞的方法。

[0161] 溅射法是通过使几百eV~几十keV的能量的粒子与靶原子进行核碰撞并使靶原子溅出而将该原子输送到基板、透镜的方法。溅射法一般具有容易形成比真空蒸镀法更高的密度的膜的优点以及膜与基板、与透镜的密合性高的优点。用溅射法将防反射膜成膜时,也可以利用成膜条件来调节膜硬度。

[0162] 其中,为了得到所希望的光学特性(控制性)、膜硬度、耐久性,优选使用真空蒸镀法、离子辅助气相沉积法或溅射法。

[0163] [带防反射膜的玻璃基板的制造方法]

[0164] 本发明的带防反射膜的玻璃基板中使用的玻璃基板例如如下制造。即,首先,以上述规定的玻璃组成的方式称量原料,均匀混合。将制成的混合物投入铂坩埚、石英坩埚或者氧化铝坩埚进行粗熔融。其后,放入金坩埚、铂坩埚、铂合金坩埚、强化铂坩埚或者铱坩埚中在1200~1400℃的温度范围熔融2~10小时,利用脱泡、搅拌等均质化进行消泡等后,浇铸到模具中缓慢冷却。由此得到玻璃。

[0165] 并且,将该玻璃熔融,利用浮法、熔融法、辊压(rollout)法之类的成型方法将熔融玻璃成型为板状而得到玻璃基板。

[0166] 如上述那样制造的玻璃的残留气泡优选每1kg中10个(10个/kg)以下,更优选7个/kg以下,进一步优选5个/kg以下,特别优选3个/kg以下。用上述的方法成型玻璃基板时,如果残留气泡为10个/kg以下,则能够高效地成型不含气泡的玻璃基板。另外,将内部包含残留气泡的最小尺寸的圆的直径作为残留气泡的各个大小时,残留气泡的各个大小优选80 $\mu\text{m}$ 以下,更优选60 $\mu\text{m}$ 以下,进一步优选40 $\mu\text{m}$ 以下,特别优选20 $\mu\text{m}$ 以下。

[0167] 另外,将上述直径设为残留气泡的纵向的长度 $L_1$ ,将与该直径垂直相交的直线上残留气泡的最大长度的直线的长度设为残留气泡的横向的长度 $L_2$ 时,用纵横比表示残留气泡的形状时, $L_2/L_1$ 优选为0.90以上,更优选为0.92以上,进一步优选为0.95以上。如果 $L_2/L_1$ 为0.90以上,则残留气泡为接近正圆(正球)的状态,例如即便含有残留气泡,与椭圆的残留气泡相比,能够抑制玻璃的强度降低,制成玻璃基板时,能够抑制残留气泡为起点的开裂的产生。另外,即便玻璃基板存在残留气泡,与椭圆的残留气泡相比,也具有抑制向玻璃基板入射的光的各向异性散射的效果。残留气泡的大小、形状可以由利用激光显微镜(KEYENCE公司制:VK-X100)测定的值而得到。

[0168] 接着,在上述得到的玻璃基板的至少一个主表面上用上述的蒸镀法、溅射法等的方法形成防反射膜,得到带防反射膜的玻璃基板。

[0169] 实施例

[0170] (实施例1)

[0171]  $\text{SiO}_2$ 系的玻璃中含有 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 作为高折射率成分,使用玻璃成分中的 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的合

计含量为50质量%以上的Si-Nb系的玻璃如下制成玻璃基板。将上述Si-Nb系的玻璃的氧化物等原料熔融,成型为板状得到玻璃基板(厚度:0.3mm)。接着,按以下的顺序在玻璃基板的一个主表面利用离子辅助气相沉积法形成防反射膜,得到带防反射膜的玻璃基板。应予说明,由上述的方法测定的玻璃的各物性如下。

[0172] 折射率( $n_d$ ):1.78,密度( $d$ ):3.3g/cm<sup>3</sup>,玻璃的粘度成为 $\log\eta=2$ 的温度 $T_2$ :1080°C,失透温度:1065°C,制成厚度1mm的玻璃板时的波长360nm的光的透射率( $T_{360}$ ):74%,杨氏模量( $E$ ):60GPa,耐水性:等级1级,耐酸性:等级1级,玻璃化转变温度( $T_g$ ):592°C,阿贝数( $v_d$ ):27,50~350°C的热膨胀系数 $\alpha$ : $80 \times 10^{-7}/K$ ,LTV:1.1,翘曲(作为直径8英寸的圆形的玻璃板):45 $\mu$ m。

[0173] 本实施例1中制造的防反射膜是防止可见光区域光线的反射的宽带域的防反射膜,由6层的多层膜构成,即在玻璃基板上将由SiO<sub>2</sub>构成的薄膜(低折射率膜)和由TiO<sub>2</sub>构成的薄膜(高折射率膜)从玻璃基板侧起从第1层交替层叠到第6层。利用HitachiHigh-Technologies公司制U-4100等)测定得到的带防反射膜的玻璃基板的反射特性(视感反射率)。其结果示于图2。其中,测定反射特性时,除去不具有防反射膜的非膜面侧的反射。另外,形成防反射膜的各高折射率膜和低折射率膜的膜厚如表2所示。

[0174] [表2]

[0175]	材料	膜厚 (nm)
第1层	TiO <sub>2</sub>	18
第2层	SiO <sub>2</sub>	23
第3层	TiO <sub>2</sub>	68
第4层	SiO <sub>2</sub>	11
第5层	TiO <sub>2</sub>	38
第6层	SiO <sub>2</sub>	100

[0176] 用以下的装置和方法对上述得到的带防反射膜的玻璃基板的防反射膜的膜硬度、带防反射膜的玻璃基板的具有防反射膜的主表面的面强度和耐酸性进行测定。另外,利用上述的方法对带防反射膜的玻璃基板的防反射膜的膜表面粗糙度(Ra)和带防反射膜的玻璃基板的翘曲进行测定。其中,表面粗糙度(Ra)的测定区域为2 $\mu$ m $\times$ 2 $\mu$ m,翘曲是制成直径8英寸的圆形的玻璃板来进行测定。

[0177] 将这些测定结果示于表3。

[0178] [膜硬度]

[0179] 膜硬度是利用纳米压痕法使用玻氏(Berkovich)压头在具有防反射膜的面上使上述玻氏压头以负载100 $\mu$ N接触来进行测定。测定使用纳米压痕机(型号:ESF-5000Plus,ELIONIX公司制)进行。

[0180] [面强度]

[0181] 图3(A)和图3(B)是示意性地表示称为ROR(环对环,Ring on Ring)的玻璃板的面强度试验方法的图,图3(A)是俯视图,图3(B)是侧视图。如图3(A)和3(B)所示,使中心一致而将带防反射膜的玻璃基板的样品G以使具有防反射膜的面朝向支承部S侧的方式载置在环状的支承部S上。而且,从带防反射膜的玻璃基板上,将直径10mm(以中心为基准)的环状的负载部L以其中心与支承部S的中心一致的方式按压而施加负载,测定在带防反射膜的玻

璃基板破坏的时刻的负载。支承部S的直径为30mm(以支承部S的中心为基准)。对相同的厚度且相同的构成的20~30张带低反射膜的玻璃基板进行这样的测定,将这些破坏负载的平均值作为各样品G的面强度。并且,使用得到的面强度的平均值,利用下述式得到0.5mm换算的值(面强度)。应予说明,面强度的测定装置使用Minebea公司制的拉伸压缩试验机。

$$[0182] \quad 0.5\text{mm换算的面强度 (N)} = B_{\text{av}} \times (0.5/T)^2$$

[0183] 其中,上述式中, $B_{\text{av}}$ 表示带防反射膜的玻璃基板破坏的时刻的负载的平均值(N), $T$ 表示上述实测的带防反射膜的玻璃基板的玻璃基板的板厚(mm)。

[0184] [耐酸性]

[0185] 带防反射膜的玻璃基板的耐酸性是将基板在加热到80℃的piranha清洗液( $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{H}_2\text{O}_2=4:1$ (质量比))中浸渍10分钟,将浸渍后看不到膜的剥离、变色的情况评价为○,将看到剥离或者变色的情况评价为×。

[0186] (实施例2)

[0187] 按离子辅助气相沉积法中的辅助的离子的照射量为实施例1中的2/3倍进行照射,除此以外,与实施例1完全相同地实施,由此得到带防反射膜的玻璃基板。用与实施例1相同的方法测定得到的带防反射膜的玻璃基板的反射特性(视感反射率),结果与实施例1同等。

[0188] (实施例3)

[0189] 按离子辅助气相沉积法的辅助的离子的照射量为实施例1的1/3倍进行照射,除此以外,与实施例1完全相同地实施,由此得到带防反射膜的玻璃基板。用与实施例1相同的方法测定得到的带防反射膜的玻璃基板的反射特性,结果与实施例1同等。

[0190] 对实施例2、3中得到的带防反射膜的玻璃基板,与实施例1同样地测定膜硬度、面强度(0.5mm厚换算值)、耐酸性、翘曲以及膜表面粗糙度(Ra),将这些结果示于表3。

[0191] (比较例)

[0192] 对未形成防反射膜的与实施例1相同的玻璃基板,用与实施例1相同的方法测定面强度(0.5mm厚换算值)、耐酸性、翘曲以及表面粗糙度(Ra),将这些结果示于表3。

[0193] [表3]

	辅助离子的照射量	膜硬度 (GPa)	面强度的0.5mm厚换算值(N)	耐酸性	翘曲 ( $\mu\text{m}$ )	膜表面粗糙度 Ra (nm)
[0194] 实施例1	强	4.5	885	○	50(膜面凸)	0.85
实施例2	中	4.0	755	○	12(膜面凸)	0.79
实施例3	弱	3.8	923	○	20(膜面凸)	0.93
比较例	无	—	338	—	11(非膜面凸)	0.23

[0195] (实施例4~6)

[0196] 在与实施例1相同的玻璃基板的一个主表面利用溅射法形成防反射膜,得到带防反射膜的玻璃基板。防反射膜以层叠数、材料和膜厚与表2记载相同的方式进行成膜。实施例4~6中,按低、中、高改变成膜压力进行成膜。以实施例4的成膜压力为基准时,实施例5为实施例4的2倍的成膜压力,实施例6为实施例4的2.67倍的成膜压力。

[0197] 对实施例4~6中得到的带防反射膜的玻璃基板与实施例1同样地测定膜硬度、面强度(0.5mm厚换算值)、耐酸性、翘曲以及膜表面粗糙度(Ra),将这些结果示于表4。

[0198] [表4]

	成膜压力	膜硬度 (GPa)	面强度的0.5mm 厚换算值(N)	耐酸性	翘曲 ( $\mu\text{m}$ )	膜表面粗糙度 Ra ( $\text{nm}$ )
[0199] 实施例4	低	4.0	1015	○	50(膜面凸)	1.32
实施例5	中	3.4	712	○	30(膜面凸)	1.21
实施例6	高	2.9	665	×	10(膜面凸)	1.12

[0200] 上述实施例1~6中,在合计含有50质量%的 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 的 $\text{SiO}_2$ 系的玻璃组成的玻璃基板上覆盖防反射膜,但即便在表1中记载的玻璃组成的玻璃基板形成防反射膜,也得到了同样的结果。

[0201] 产业上的可利用性

[0202] 本发明的带防反射膜的玻璃基板尽管使用高折射率玻璃,但具备优异的强度,因此适合作为可穿戴设备、车载用、机器人搭载用的导光板、滤光器等的光学部件。

[0203] 应予说明,将2018年1月31日申请的日本专利申请2018-15905号和2018年10月1日申请的日本专利申请2018-186777号的说明书、请求保护的范围、附图以及摘要的全部内容引用于此,作为本发明的说明书的公开而并入。

[0204] 符号说明

[0205] G1:玻璃板,G1F:玻璃板的一个主表面,G1G:玻璃板的另一个主表面,G1C:玻璃板的中心线,G1D:玻璃板的基准线,G1A:与主表面G1F正交的任意的截面与主表面G1F的交线,G1B:与主表面G1G正交的任意的截面与主表面G1G的交线,A:基准线G1D与中心线G1C的垂直方向的距离的最小值,B:基准线G1D与中心线G1C的垂直方向的距离的最大值,C:最大值B与最小值A之差

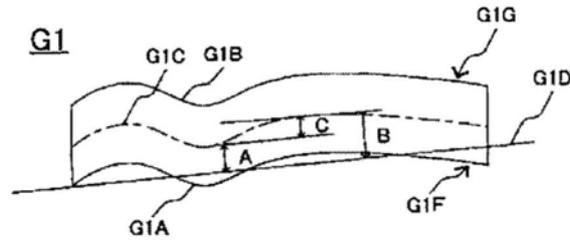


图1

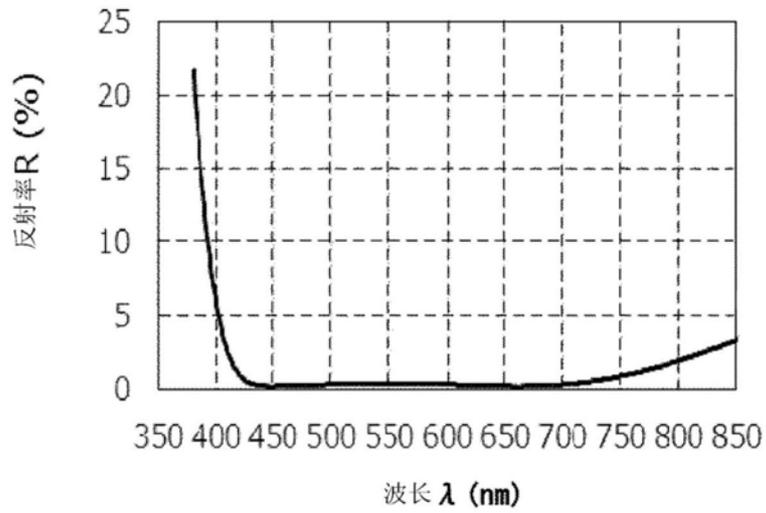


图2

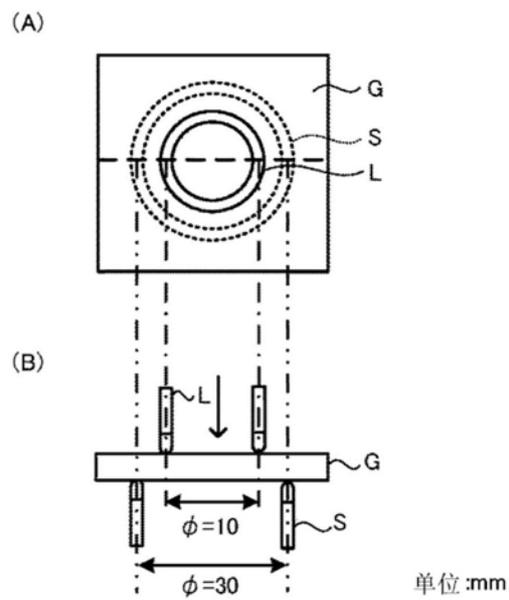


图3