

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6635667号
(P6635667)

(45) 発行日 令和2年1月29日(2020.1.29)

(24) 登録日 令和1年12月27日(2019.12.27)

(51) Int.Cl. F 1
C O 3 C 3/21 (2006.01)
G O 2 B 1/00 (2006.01)

請求項の数 4 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2015-60571 (P2015-60571)	(73) 特許権者	000128784
(22) 出願日	平成27年3月24日 (2015.3.24)		株式会社オハラ
(65) 公開番号	特開2016-179918 (P2016-179918A)		神奈川県相模原市中央区小山1丁目15番
(43) 公開日	平成28年10月13日 (2016.10.13)		30号
審査請求日	平成29年12月7日 (2017.12.7)	(74) 代理人	100137589
			弁理士 右田 俊介
		(72) 発明者	傅 杰
			神奈川県相模原市中央区小山1-15-3
			〇 株式会社オハラ内
		審査官	吉川 潤

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学ガラス、レンズプリフォーム及び光学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸化物換算組成のガラス全物質量に対して、モル%で P_2O_5 を 10.0 ~ 40.0 %、 TiO_2 を 0.5 ~ 40.0 %、 Nb_2O_5 を 5.0 ~ 50.0 %、 Li_2O を 0 ~ 4.0 %、 Rn_2O を 17.0 % 以下、 Al_2O_3 を 1.0 % 以下、 ZnO と MO の含有量の和として 20.0 ~ 45.0 % 含有し、 Bi_2O_3 を含有せず、

酸化物換算組成のガラス全物質量に対して、モル%の比で ZnO/MO が 0.3 ~ 10.0 であり、 ZnO/TiO_2 が 0.2 以上であることを特徴とする光学ガラス。(Mは Mg、Ca、Sr 及び Ba からなる群より選択される1種以上である。)

【請求項2】

請求項1に記載の光学ガラスからなる光学素子。

【請求項3】

請求項1に記載の光学ガラスからなる研磨加工用及び/又は精密プレス成形用のプリフォーム。

【請求項4】

請求項3に記載のプリフォームを精密プレスしてなる光学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、光学ガラス、レンズプリフォーム及び光学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、光学系を使用する機器のデジタル化や高精細化が急速に進んでおり、デジタルカメラやビデオカメラ等の撮影機器をはじめ、各種光学機器に用いられるレンズ等の光学素子に対する高精度化、軽量、及び小型化の要求は、ますます強まっている。

【0003】

光学素子を作製する光学ガラスの中でも特に、光学素子の軽量化及び小型化を図ることが可能な、 1.80 を超えるような高い屈折率(n_d)を有しながらも、より低いアッペ数(ν_d)を有するガラス(高屈折高分散ガラス)の需要が非常に高まっている。高い屈折率と低いアッペ数を有するガラスとしては、例えば、特許文献1～3に開示されているようなガラスが知られている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開2011-001259号公報

【特許文献2】特開平08-104537号公報

【特許文献3】特開2006-111499号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

20

こうしたガラスを用いて光学素子を作製する場合には、ガラスを加熱軟化してプレス成形(リヒートプレス成形)して得られたガラス成形品を研削研磨する方法や、ゴブ又はガラスブロックを切断し研磨したプリフォーム材、若しくは公知の浮上成形等により成形されたプリフォーム材を加熱軟化して、高精度な成形面を持つ金型でプレス成形する方法(精密プレス成形)が用いられている。

【0006】

しかしながら、特許文献1～3で開示されたガラスでは、可視光の短波長側の光についての透過率が低いため、ガラスが黄色や橙色に着色している。そのため、特許文献1～3で開示されたガラスは、可視領域の光を透過させる用途には適さない場合がある。

【0007】

30

本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは、高い屈折率(n_d)と低いアッペ数(ν_d)を有しながらも、高い可視光透過率を有する光学ガラスと、これを用いたレンズプリフォーム及び光学素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために、鋭意試験研究を重ねた結果、 P_2O_5 成分、 TiO_2 及び Nb_2O_5 成分を含有し、且つ所定以上の ZnO 成分並びにアルカリ金属及びアルカリ土類金属酸化物の含有量を所定量に調整することにより、ガラスの高屈折高分散領域を維持しつつ、かつ可視光についての透過率の高い光学ガラスを実現できることを見出し、本発明を完成するに至った。具体的には、本発明は以下のようなものを提供する。

40

【0009】

(1) 酸化基準のガラス全物質質量に対して、モル%で P_2O_5 を $10.0 \sim 40.0\%$ 、 TiO_2 を $0.5 \sim 40.0\%$ 、 Nb_2O_5 を $5.0 \sim 50.0\%$ 、 Rn_2O を 25.0% 以下、 ZnO と MO の含有量の和が $6.0 \sim 45.0\%$ 含有することを特徴とする光学ガラス。(式中、 M は Mg 、 Ca 、 Sr 及び Ba からなる群より選択される1種以上である。)

【0010】

(2) 酸化物換算組成のガラス全物質質量に対して、モル%の比で ZnO/MO が 0 を超え 10.0 以下であることを特徴とする(1)の光学ガラス。

50

【 0 0 1 1 】

(3) 酸化物換算組成のガラス全物質量に対して、モル%の比で ZnO / TiO_2 が 0 超であることを特徴とする (1) 又は (2) の光学ガラス。

【 0 0 1 2 】

(4) 屈折率 (n_d) が 1 . 8 0 以上、アッペ数 (v_d) 2 8 以下である (1) ~ (3) いずれかの光学ガラス。

【 0 0 1 3 】

(5) 酸化物換算組成のガラス全物質量に対して、モル%で、

BaO 成分 0 ~ 4 0 . 0 %

ZnO 成分 0 ~ 3 0 . 0 %

B₂O₃ 成分 0 ~ 1 5 . 0 %

Li₂O 成分 0 ~ 1 5 . 0 %

Na₂O 成分 0 ~ 2 5 . 0 %

K₂O 成分 0 ~ 2 5 . 0 %

MgO 成分 0 ~ 2 5 . 0 %

CaO 成分 0 ~ 2 5 . 0 %

SrO 成分 0 ~ 2 5 . 0 %

Bi₂O₃ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

WO₃ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

Y₂O₃ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

La₂O₃ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

Gd₂O₃ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

Yb₂O₃ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

SiO₂ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

GeO₂ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

Al₂O₃ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

TeO₂ 成分 0 ~ 1 5 . 0 %

ZrO₂ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

Ta₂O₅ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

Ga₂O₃ 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

SnO 成分 0 ~ 1 0 . 0 %

Sb₂O₃ 成分 0 ~ 3 . 0 %

である (1) ~ (4) いずれかの光学ガラス。

【 0 0 1 4 】

(6) (1) ~ (5) のいずれかの光学ガラスからなる光学素子。

【 0 0 1 5 】

(7) (1) ~ (5) いずれかの光学ガラスからなる研磨加工用及び / 又は精密プレス成形用のプリフォーム。

【 0 0 1 6 】

(8) (7) のプリフォームを精密プレスしてなる光学素子。

【 発明の効果 】

【 0 0 1 7 】

本発明によれば、高い屈折率 (n_d) と低いアッペ数 (v_d) を有しながらも、可視光についての透過率を高めた光学ガラス、これを用いたレンズプリフォーム及び光学素子を提供できる。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 1 8 】

以下、本発明の光学ガラスの実施形態について詳細に説明するが、本発明は、以下の実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の目的の範囲内において、適宜変更を加えて実施することができる。

【 0 0 1 9 】

[ガラス成分]

本発明の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。本明細書中で特に断りがない場合、各成分の含有量は、全て酸化物基準のガラス全物質量に対するモル%で表示されるものとする。ここで、「酸化物基準」とは、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を100モル%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。

【 0 0 2 0 】

< 必須成分、任意成分について >

10

P_2O_5 成分は、ガラス形成成分であり、且つガラス原料の溶解温度を下げる必須成分である。特に、 P_2O_5 成分の含有量を10.0%以上にすることで、ガラスの安定性及び可視域における透過率を高めることができる。従って、 P_2O_5 成分の含有量は、好ましくは10.0%、より好ましくは15.0%、さらに好ましくは22.0%を下限とする。

他方で、 P_2O_5 成分の含有量を40.0%以下にすることで、高屈折率を得ることができる。従って、 P_2O_5 成分の含有量は、好ましくは40.0%、より好ましくは37.0%、さらに好ましくは35.0%を上限とする。

P_2O_5 成分は、原料として $Al(PO_3)_3$ 、 $Ca(PO_3)_2$ 、 $Ba(PO_3)_2$ 、 BPO_4 、 H_3PO_4 等を用いることができる。

20

【 0 0 2 1 】

TiO_2 成分は、耐失透性及び屈折率を高められ、アッペ数を低くでき、且つ化学的耐久性を高められる必須成分である。従って好ましくは0.5%、より好ましくは1.0%、さらに好ましくは3.0%を下限として含有する。

他方で、 TiO_2 成分の含有量を40.0%以下にすることで、可視光についての透過率の低下を抑えられ、耐失透性の低下を抑えられる。従って、 TiO_2 成分の含有量は、好ましくは40.0%、より好ましくは35.0%、さらに好ましくは32.0%、最も好ましくは28.0%を上限とする。

TiO_2 成分は、原料として TiO_2 等を用いることができる。

【 0 0 2 2 】

30

Nb_2O_5 成分は、ガラスの屈折率を高めてアッペ数を低くする必須成分である。特に、 Nb_2O_5 成分を5.0%以上含有することで、高屈折率を得ることができ、且つ所望の低いアッペ数を得ることができる。従って、 Nb_2O_5 成分の含有量は、好ましくは5.0%、より好ましくは10.0%、さらに好ましくは12.0%を下限とする。

他方で、 Nb_2O_5 成分の含有量を50.0%以下にすることで、ガラスの耐失透性を高めることができる。従って、 Nb_2O_5 成分の含有量は、好ましくは50.0%、より好ましくは45.0%、さらに好ましくは35.0%を上限とする。

Nb_2O_5 成分は、原料として Nb_2O_5 等を用いることができる。

【 0 0 2 3 】

Li_2O 成分は、ガラス原料の溶解温度及びガラス転移点を下げられる任意成分である。

40

他方で、 Li_2O 成分の含有量を15.0%以下にすることで、屈折率の低下やアッペ数の上昇を抑えられ、且つ耐失透性を高められる。従って、 Li_2O 成分の含有量は、好ましくは15.0%、より好ましくは10.0%、さらに好ましくは4.0%を上限とする。

Li_2O 成分は、原料として Li_2CO_3 、 $LiPO_3$ 、 $LiNO_3$ 、 LiF 等を用いることができる。

【 0 0 2 4 】

Na_2O 成分は、ガラス原料の溶解温度及びガラス転移点を下げられ、耐失透性を高められる任意成分である。

50

他方で、 Na_2O 成分の含有量を25.0%以下にすることで、屈折率の低下やアップ数の上昇を抑えられる。従って、 Na_2O 成分の含有量は、好ましくは25.0%、より好ましくは23.0%、さらに好ましくは20.0%を上限とする。

Na_2O 成分は、原料として Na_2CO_3 、 NaH_2PO_4 、 NaNO_3 、 NaF 、 Na_2SiF_6 等を用いることができる。

【0025】

K_2O 成分は、ガラス原料の溶解温度及びガラス転移点を下げられる成分であるとともに、上述の Na_2O 成分よりさらに耐失透性を高められる任意成分である。

他方で、 K_2O 成分の含有量を25.0%以下にすることで、屈折率の低下やアップ数の上昇を抑えられる。従って、 K_2O 成分の含有量は、好ましくは25.0%、より好ましくは20.0%、さらに好ましくは15.0%を上限とする。

K_2O 成分は、原料として K_2CO_3 、 KH_2PO_4 、 KNO_3 、 KF 、 KHF_2 、 K_2SiF_6 等を用いることができる。

【0026】

R_2O 成分（ R は Li 、 Na 及び K からなる群より選択される1種以上である）の合計含有量は、25.0%以下が好ましい。これにより、ガラスの屈折率の低下やアップ数の上昇を抑えられる。また、ガラスの耐失透性も高められる。従って、 R_2O 成分の合計含有量は、好ましくは25.0%、より好ましくは20.0%、さらに好ましくは17.0%を上限とする。

【0027】

ZnO 成分は、ガラスの耐失透性を高める任意成分である。また、 ZnO 成分を含有させることにより、ガラスの原料の溶融性及び耐失透性を高められ、ガラス転移点を下げられ、ガラスの可視光についての透過率を高められ、比重を低減でき、且つ屈折率を高められる。また、 ZnO 成分は熱膨張係数を低くする成分であるため、精密プレス等の温度変化を伴う加工工程でのガラス割れを防ぐ効果がある。従って、 ZnO 成分の含有量は、好ましくは0%超、より好ましくは1.0%、さらに好ましくは3.0%を下限とする。他方で、過剰に含有させると、所望の光学定数を実現することが難しくなり、かつ却って安定性を下げることとなる。従って、 ZnO 成分は、好ましくは30.0%、より好ましくは26.0%、さらに好ましくは23.0%を上限として含有させることができる。

ZnO 成分は、原料として ZnO 、 $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$ 、 ZnSO_4 、 ZnF_2 等を用いることができる。

【0028】

本発明者は、本発明のような P_2O_5 成分、 TiO_2 及び Nb_2O_5 成分を含有する高屈折率高分散ガラスにおいて、 ZnO と TiO_2 との含有量の比を所定の範囲に制限することにより、高屈折率化に伴う透過率の低下を大幅に緩和できることを見出した。具体的には、モル%の比 ZnO/TiO_2 の値が、好ましくは0超、より好ましくは0.05、さらに好ましくは0.1、最も好ましくは0.2を下限とする。一方、屈折率の大きい低下を抑えるため、モル%の比 ZnO/TiO_2 の値が、好ましくは10.0、より好ましくは7.0、さらに好ましくは5.0を下限とする。

【0029】

MO 成分（ M は Mg 、 Ca 、 Sr 及び Ba からなる群より選択される1種以上である）は、0%超とすることで、ガラスの耐失透性を高めることができる。従って、 MO 成分の含有量は、好ましくは0%超、より好ましくは1.0%超、さらに好ましくは3.0%超を下限とする。

他方で、 MO 成分の含有量を45.0%以下とすることで、ガラス転移点の上昇や、過剰な含有による耐失透性の低下を抑えられる。従って MO 成分は、好ましくは45.0%、より好ましくは40.0%、さらに好ましくは38.0%、最も好ましくは30.0%を上限とする。

【0030】

また、本発明者は前述のような P_2O_5 、 Nb_2O_5 及び TiO_2 により高屈折率化を図

10

20

30

40

50

る場合に伴う透過率低減の不利益を、ZnOとMOとの含有量を所定量に制限することにより、緩和できることを見出した。

ここで、上記効果を奏するため、ZnOとMOの合計量が、好ましくは6.0%、より好ましくは11.0%、さらに好ましくは13.0%を下限とする。他方、両成分の総量が大きくなり過ぎると、所望の屈折率を得るための調整が困難になる。よって好ましくは45.0%、より好ましくは40.0%、さらに好ましくは38.0%を上限とする。

【0031】

MO成分のうち、特にBaOとZnOとの含有量を所定の範囲に制限することにより、耐失透性が大幅に向上する。BaOとZnOの合計量は、好ましくは6.0%、より好ましくは11.0%、最も好ましくは13.0%を下限とし、好ましくは45.0%、より好ましくは40.0%、最も好ましくは38.0%を上限とする。

10

【0032】

また、上記効果を奏するため、モル%の比でZnO/MOの値が、好ましくは0超、より好ましくは0.1、さらに好ましくは0.2、最も好ましくは0.3を下限とする。

他方、当該比が大きくなり過ぎると、却ってガラスの安定性を阻害する。したがって好ましくは10.0、より好ましくは7.0、さらに好ましくは5.0を上限とする。

【0033】

MgO成分、CaO成分、SrO成分及びBaO成分には、ガラス原料の溶融性及び耐失透性を高められる任意成分である。特にMgO成分は、ガラスの熱膨張係数を小さくできる成分である。

20

他方で、MgO成分の含有量を25.0%以下にすることで、耐失透性の低下及びガラス転移点の上昇を抑えられる。従って、MgO成分の含有量は、好ましくは25.0%、より好ましくは20.0%、さらに好ましくは15.0%を上限とする。

また、CaO成分及びSrO成分の各々の含有量を25.0%以下にすることで、耐失透性の低下及びガラス転移点の上昇を抑えられ、且つガラスの熱的安定性も高められる。従って、CaO成分及びSrO成分の各々の含有量は、好ましくは25.0%、より好ましくは20.0%を上限とし、さらに好ましくは15.0%、さらに好ましくは10.0%を上限とする。

MgO成分、CaO成分及びSrO成分は、原料としてMgO、 $MgCO_3$ 、 $Mg(PO_3)_2$ 、 MgF_2 、 $CaCO_3$ 、 $Ca(PO_3)_2$ 、 CaF_2 、 $SrCO_3$ 、 $Sr(NO_3)_2$ 、 SrF_2 等を用いることができる。

30

【0034】

BaO成分は、0%超含有する場合に、ZnO成分と併用することで屈折率及び可視光についての透過率をより一層高められ、且つ、ガラスの耐失透性を高められる任意成分である。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%超、さらに好ましくは3.0%超を下限とする。

他方で、BaO成分は40.0%以下にすることで、ガラス転移点及び比重の上昇を抑えられ、且つ、過剰な含有による耐失透性の低下を抑えられる。従って、BaO成分の含有量は、好ましくは40.0%、より好ましくは35.0%、さらに好ましくは30.0%を上限とする。

40

BaO成分は、原料として $BaCO_3$ 、 $Ba(PO_3)_2$ 、 $BaSO_4$ 、 $Ba(NO_3)_2$ 、 BaF_2 等を用いることができる。

【0035】

Bi_2O_3 成分は、ガラスの屈折率とガラス原料の溶融性を高められる任意成分である。

他方で、 Bi_2O_3 成分の含有量を10.0%以下にすることで、耐失透性の低下を抑えられ、且つ可視光についての透過率の低下を抑えることができる。また、 Bi_2O_3 成分の還元によってポットが侵される問題を抑えられる。従って、 Bi_2O_3 成分の含有量は、好ましくは10.0%、より好ましくは7.0%、さらに好ましくは5.0%を上限とする。

50

【0036】

WO₃成分は、ガラスの屈折率及び耐失透性を高められ、アッペ数を低くでき、且つガラス原料の溶融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、耐失透性を高め、且つ可視光についての透過率の低下を抑えられる。従って、WO₃成分の含有量は、好ましくは10.0%、より好ましくは7.0%、さらに好ましくは5.0%を上限とする。

WO₃成分は、原料としてWO₃等を用いることができる。

【0037】

Y₂O₃成分は、ガラスの屈折率及び化学的耐久性を高められる任意成分である。

他方で、Y₂O₃成分の含有量を10.0%以下にすることで、耐失透性の低下や、ガラス転移点の上昇を抑えることができる。従って、Y₂O₃成分の含有量は、好ましくは10.0%、より好ましくは7.0%、さらに好ましくは5.0%を上限とする。

Y₂O₃成分は、原料としてY₂O₃、YF₃等を用いることができる。

【0038】

La₂O₃成分、Gd₂O₃成分及びYb₂O₃成分は、ガラスの屈折率及び化学的耐久性を高められる任意成分である。

他方で、La₂O₃成分、Gd₂O₃成分及びYb₂O₃成分の含有量を各々10.0%以下にすることで、ガラスのアッペ数の上昇を抑えられ、且つ耐失透性の低下を抑えられる。従って、La₂O₃成分、Gd₂O₃成分及びYb₂O₃成分の各々の含有量は、好ましくは10.0%、より好ましくは5.0%、さらに好ましくは3.0%を上限とする。

La₂O₃成分、Gd₂O₃成分及びYb₂O₃成分は、原料としてLa₂O₃、La(NO₃)₃・XH₂O(Xは任意の整数)、Gd₂O₃、GdF₃、Yb₂O₃等を用いることができる。

【0039】

Ln₂O₃成分(Lnは、Y、La、Gd及びYbからなる群より選択される1種以上である)の含有量の和(モル和)は、15.0%以下が好ましい。これにより、ガラスの耐失透性の低下や、ガラス転移点の上昇を抑えられる。従って、Ln₂O₃成分のモル和(例えば、Y₂O₃成分、La₂O₃成分、Gd₂O₃成分及びYb₂O₃成分の合計含有量)は、好ましくは10.0%、よりに好ましくは5.0%未満、さらに好ましくは3.0%未満、さらに好ましくは1.0%未満とする。

【0040】

SiO₂成分は、ガラスの可視光についての透過率を高めて着色を低減できるとともに、安定なガラス形成を促すことでガラスの耐失透性を高められる任意成分である。

他方で、SiO₂成分の含有量を10.0%以下にすることで、SiO₂成分による耐失透性の低下が抑えられるため、安定性の高いガラスを得易くすることができる。従って、SiO₂成分の含有量は、好ましくは10.0%、より好ましくは5.0%、さらに好ましくは3.0%、最も好ましくは2.0%を上限とする。

SiO₂成分は、原料としてSiO₂、K₂SiF₆、Na₂SiF₆等を用いることができる。

【0041】

B₂O₃成分は、ガラス原料の溶融性を高め、安定なガラスの形成を促すことで耐失透性を高められる成分であり、ガラス中の任意成分である。

他方で、B₂O₃成分の含有量を15.0%以下にすることで、耐失透性の低下を抑えられ、且つ可視光についての透過率を高められる。従って、B₂O₃成分の含有量は、好ましくは15.0%、より好ましくは10.0%、さらに好ましくは8.0%、最も好ましくは6.0%を上限とする。

B₂O₃成分は、原料としてH₃BO₃、Na₂B₄O₇、Na₂B₄O₇・10H₂O、BPO₄等を用いることができる。

【0042】

10

20

30

40

50

GeO_2 成分は、ガラスの屈折率及び耐失透性を高められる任意成分である。

他方で、 GeO_2 成分の含有量を 10 % 以下にすることで、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 %、より好ましくは 5 . 0 %、さらに好ましくは 3 . 0 % を上限とする。

GeO_2 成分は、原料として GeO_2 等を用いることができる。

【0043】

Al_2O_3 成分は、ガラスの熔融性、耐失透性及び化学的耐久性を高められ、ガラス熔融時の粘度を高められる任意成分である。

特に、 Al_2O_3 成分の含有量を 10 . 0 % 以下にすることで、ガラス原料の熔融性を高められ、耐失透性を高められる。従って、 Al_2O_3 成分の含有量は、好ましくは 10 . 0 %、より好ましくは 5 . 0 %、さらに好ましくは 1 . 0 % を上限とする。

Al_2O_3 成分は、原料として Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlF_3 等を用いることができる。

【0044】

TeO_2 成分は、ガラス原料の溶解性を高められ、ガラスの屈折率を高められ、アッベ数を低くでき、且つ可視光についての透過率を高められる任意成分である。

他方で、 TeO_2 成分の含有量を 15 . 0 % 以下にすることで、ガラスの耐失透性を高められ、且つ、 TeO_2 成分の還元によってポットが侵される問題を抑えられる。従って、 TeO_2 成分の含有量は、好ましくは 15 . 0 %、より好ましくは 13 . 0 %、さらに好ましくは 10 . 0 % を上限とする。

TeO_2 成分は、原料として TeO_2 等を用いることができる。

【0045】

ZrO_2 成分は、ガラスの屈折率及び耐失透性を高められ、且つ、可視光についての透過率を高められる任意成分である。

他方で、 ZrO_2 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る。従って、 ZrO_2 成分の含有量は、好ましくは 10 . 0 %、より好ましくは 5 . 0 %、さらに好ましくは 3 . 0 % を上限とする。

ZrO_2 成分は、原料として ZrO_2 、 ZrF_4 等を用いることができる。

【0046】

Ta_2O_5 成分は、ガラスの屈折率を高められる任意成分である。

他方で、 Ta_2O_5 成分の含有量を 10 . 0 % 以下にすることで、ガラスの耐失透性を高められる。従って、 Ta_2O_5 成分の含有量は、好ましくは 10 . 0 %、より好ましくは 5 . 0 %、さらに好ましくは 3 . 0 % を上限とする。

Ta_2O_5 成分は、原料として Ta_2O_5 等を用いることができる。

【0047】

Ga_2O_3 成分は、0 % 超含有する場合に、ガラスの屈折率を高められる任意成分である。

他方で、 Ga_2O_3 成分の含有量を 10 . 0 % 以下にすることで、ガラスの耐失透性を高めつつ、ガラスの摩耗度を大きくして研磨加工し易くできる。従って、 Ga_2O_3 成分の含有量は、好ましくは 10 . 0 %、より好ましくは 5 . 0 %、さらに好ましくは 3 . 0 % を上限とする。

Ga_2O_3 成分は、原料として Ga_2O_3 、 GaF_3 を用いることができる。

【0048】

SnO_2 成分は、熔融ガラスの酸化を低減することで熔融ガラスを清澄でき、且つガラスの可視光についての透過率を悪化し難くできる任意成分である。

他方で、 SnO_2 成分の含有量を 10 . 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、ガラスの失透を抑えられる。また、 SnO_2 成分と溶解設備（特に Pt 等の貴金属）との合金化が低減されるため、溶解設備の長寿命化を図ることができる。従って、 SnO_2 成分の含有量は、好ましくは 10 . 0 %、より好ましくは 5 . 0 %、さらに好ましくは 3 . 0 % を上限とする。

SnO_2 成分は、原料として SnO 、 SnO_2 、 SnF_2 、 SnF_4 を用いることができる。

【0049】

Sb_2O_3 成分は、可視光についてのガラスの透過率を高められ、且つ、熔融ガラスに対して脱泡効果を奏する任意成分である。

他方で、 Sb_2O_3 成分の含有量を 3.0% 以下にすることで、ガラス熔融時における過度の発泡が生じ難くなり、且つ、 Sb_2O_3 成分と溶解設備（特に Pt 等の貴金属）の合金化を抑えられる。また、金型に付着していた不純物の主成分となっていた Sb_2O_3 成分の含有量を低減することで、金型に付着する不純物が低減されるため、ガラス成形体の表面に形成される凹凸及び曇りを低減できる。従って、 Sb_2O_3 成分の含有量は、好ましくは 3.0%、より好ましくは 1.0%、さらに好ましくは 0.5% を上限とする。

10

Sb_2O_3 成分は、原料として Sb_2O_3 、 Sb_2O_5 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等を用いることができる。

【0050】

本発明のガラスには、ガラスを清澄し脱泡するため脱泡剤を含有させることができる。脱泡剤は Sb_2O_3 成分や F 成分、S 成分以外にも、ガラス製造の分野における公知の清澄剤、脱泡剤或いはそれらの組み合わせを用いることができる。

【0051】

<含有すべきでない成分について>

次に、本発明の光学ガラスに含有すべきでない成分、及び含有することが好ましくない成分について説明する。

20

【0052】

上述されていない他の成分を、本願発明のガラスの特性を損なわない範囲で必要に応じ、添加することができる。ただし、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ag 及び Mo 等の各遷移金属成分は、それぞれを単独又は複合して少量含有した場合でもガラスが着色し、可視域の特定の波長に吸収を生じることで、本願発明の可視光透過率を高める効果を減殺する性質があるため、特に可視領域の波長を透過させる光学ガラスでは、実質的に含まないことが好ましい。

【0053】

また、PbO 等の鉛化合物及び As_2O_3 等の砒素化合物は、環境負荷が高い成分であるため、実質的に含有しないこと、すなわち、不可避な混入を除いて一切含有しないことが望ましい。

30

【0054】

さらに、Th、Cd、Tl、Os、Be、及び Se の各成分は、近年有害な化学物資として使用を控える傾向にあり、使用した場合には、ガラスの製造工程のみならず、加工工程、及び製品化後の処分に至るまで環境対策上の措置が必要になる。従って、環境上の影響を重視する場合には、これらを実質的に含有しないことが好ましい。

【0055】

[製造方法]

本発明の光学ガラスは、例えば以下のように作製される。すなわち、上記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、作製した混合物を石英坩堝又はアルミナ坩堝に投入して粗熔融した後、白金坩堝、白金合金坩堝又はイリジウム坩堝に入れて 1000 ~ 1400 の温度範囲で 2 ~ 10 時間熔融し、攪拌均質化して泡切れ等を行った後、1300 以下の温度に下げてから仕上げ攪拌を行って脈理を除去し、金型に鋳込んで徐冷することにより作製される。そして、作製されたガラスについて、組成に応じて 500 ~ 750 の範囲で 1 ~ 100 時間アニールすることで、後述するような優れた物性を有するガラスを得ることができる。

40

【0056】

[物性]

本発明の光学ガラスは、高い屈折率を有しながらも、より高い分散（低いアッペ数）を

50

有する。

本発明の光学ガラスの屈折率 (n_d) は、好ましくは 1.80、より好ましくは 1.81 を下限とする。屈折率 (n_d) の上限は、好ましくは 2.20、より好ましくは 2.10、さらに好ましくは 2.00、より好ましくは 1.97、最も好ましくは 1.95 であってもよい。このような高い屈折率を有することで、さらに素子の薄型化を図っても大きな光の屈折量を得ることができる。

また、本発明の光学ガラスのアッベ数 (ν_d) は、好ましくは 28、より好ましくは 26、さらに好ましくは 25 を上限とする。アッベ数 (ν_d) の下限は、好ましくは 10、より好ましくは 15、さらに好ましくは 17 であってもよい。このような低いアッベ数を有することで、例えば高いアッベ数を有する光学素子と組み合わせた場合に、高い結像特性等を図ることができる。

10

従って、このような高屈折率高分散の光学ガラスを、例えば光学素子の用途に用いることで、高い結像特性等を図りながらも、光学設計の自由度を広げることができる。

【0057】

本発明の光学ガラスは、可視光についての透過率、特に可視光のうち短波長側の光についての透過率が高く、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では、厚み 1.0 mm のサンプルで分光透過率 70 % を示す最も短い波長 (λ_0) は、好ましくは 450 nm、より好ましくは 445 nm、さらに好ましくは 440 nm を上限とする。これにより、ガラスの吸収端が紫外領域やその近傍に位置するようになり、可視領域の特に短波長側の光についてのガラスの透明性がより高められることで、ガラスの黄色や橙色への着色が低減されるため、この光学ガラスをレンズ等の可視光を透過させる光学素子の材料に好ましく用いることができる。

20

【0058】

本発明の光学ガラスは、ガラス作製時における耐失透性（明細書中では、単に「耐失透性」という場合がある。）が高いことが好ましい。これにより、ガラス作製時におけるガラスの結晶化等による透過率の低下が抑えられるため、この光学ガラスをレンズ等の可視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。なお、ガラス作製時における耐失透性が高いことを示す尺度としては、例えば液相温度が低いことが挙げられる。

【0059】

〔プリフォーム及び光学素子〕

30

作製された光学ガラスから、例えばリヒートプレス成形や精密プレス成形等のモールドプレス成形の手段を用いて、ガラス成形体を作製することができる。すなわち、光学ガラスからモールドプレス成形用のプリフォームを作製し、このプリフォームに対してリヒートプレス成形を行った後で研磨加工を行ってガラス成形体を作製したり、研磨加工を行って作製したプリフォームや、公知の浮上成形等により成形されたプリフォームに対して精密プレス成形を行ってガラス成形体を作製したりすることができる。なお、ガラス成形体を作製する手段は、これらの手段に限定されない。

【0060】

このようにして作製されるガラス成形体は、様々な光学素子及び光学設計に有用である。特に、本発明の光学ガラスから、精密プレス成形等の手段を用いて、レンズやプリズム、ミラー等の光学素子を作製することが好ましい。これにより、カメラやプロジェクタ等のような光学素子に可視光を透過させる光学機器に用いたときに、高精細で高精度な結像特性等を実現しつつ、これら光学機器における光学系の小型化を図ることができる。

40

【実施例】

【0061】

本発明の実施例（No. 1 ~ No. 30）及び比較例のガラスの組成、屈折率 (n_d)、アッベ数 (ν_d)、分光透過率が 70 % を示す波長、並びに、を表 1 ~ 表 3 に示す。なお、以下の実施例はあくまで例示の目的であり、これらの実施例のみ限定されるものではない。

【0062】

50

これら実施例及び比較例のガラスは、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、水酸化物、メタリン酸化合物等の通常の光学ガラスに使用される高純度原料を選定し、表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均一に混合した後、作製した混合物を石英坩堝に投入してガラス組成の熔融難易度に応じて電気炉で1200～1350の温度範囲で粗熔融した後、白金坩堝に入れて1200～1350の温度範囲で2～10時間熔融し、攪拌均質化して泡切れ等を行った後、1300以下に温度を下げて攪拌均質化してから金型に鋳込み、徐冷してガラスを作製した。そして、得られたガラスについて、組成に応じて550～730の範囲で2～96時間アニールを行った。

【0063】

ここで、実施例及び比較例のガラスの屈折率及びアッペ数は、日本光学硝子工業会規格JOGIS01-2003に基づいて測定した。

【0064】

また、実施例及び比較例のガラスの可視光透過率は、日本光学硝子工業会規格JOGIS02に準じて測定した。なお、本発明においては、ガラスの可視光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 1.0 ± 0.1 mmの対面平行研磨品をJISZ8722に準じ、200～800 nmの分光透過率を測定し、70（透過率70%時の波長）を求めた。

【0065】

【表 1】

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
P ₂ O ₅	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8
SiO ₂										
B ₂ O ₃	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2	5.2
TiO ₂	20.6	25.8	30.9	25.8	10.3	25.8	20.6	20.6	15.5	25.8
Nb ₂ O ₅	22.7	17.5	17.5	17.5	27.8	15.5	22.7	22.7	25.8	20.6
ZnO	10.3	10.3	10.3	15.5	10.3	20.4	15.5	12.2	10.3	10.3
BaO	15.5	15.5	10.3	10.3	20.6	7.2	10.3	8.2	17.5	12.4
CaO										
MgO										
Li ₂ O										
Na ₂ O								5.2		
K ₂ O										
Sb ₂ O ₃						0.2		0.2		
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MO	15.5	15.5	10.3	10.3	20.6	7.2	10.3	8.2	17.5	12.4
ZnO+MO	25.8	25.8	20.6	25.8	30.9	27.6	25.8	20.6	27.8	22.7
ZnO/MO	0.67	0.67	1.0	1.5	0.5	2.83	1.5	1.49	0.59	0.83
ZnO/TiO ₂	0.5	0.4	0.33	0.6	1.0	0.75	0.75	0.6	0.67	0.4
n d	1.936	1.918	1.936	1.917	1.929	1.903	1.934	1.924	1.935	1.938
ν d	20.2	20.5	19.4	20.4	21.2	20.8	20.1	19.9	20.5	19.7
λ 70	422	423	431	433	428	438	426	430	422	424

10

20

30

【 0 0 6 6 】

【表 2】

	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
P ₂ O ₅	25.8	25.8	25	25.8	25	25	30	29.9	26	26
SiO ₂										
B ₂ O ₃	5.2	5.2	4.9	5.2	3	3				
TiO ₂	12.4	12.4	30	20.6	12	12	10	15	12	12
Nb ₂ O ₅	22.7	22.7	20	25.8	25	25	30	25	28	28
ZnO	12.4	12.4	10	10.2	12	12	12	12	12	12
BaO	21.6	16.5	5	7.2	8	8	8	8	9	9
CaO										5
MgO									5	
Li ₂ O		2.1								
Na ₂ O					15	5				
K ₂ O		3.1	5	5.2		10	10	10	8	8
Sb ₂ O ₃			0.1	0.1				0.1		
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MO	21.6	16.5	5	7.2	8	8	8	8	14	14
ZnO+MO	34	28.9	15	17.5	20	20	20	20	26	26
ZnO/MO	0.57	0.75	2	1.42	1.5	1.5	1.5	1.5	0.86	0.86
ZnO/TiO ₂	1.0	1.0	0.33	0.5	1.0	1.0	1.2	0.8	1.0	1.0
n d	1.898	1.887	1.933	1.937	1.889	1.875	1.895	1.879	1.912	1.915
ν d	22.4	22.2	19.0	19.3	21.2	21.4	20.6	20.9	20.5	20.6
λ70	420	419	430	423	415	410	420	412	417	418

10

20

30

【 0 0 6 7 】

【表 3】

	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	比較例
P ₂ O ₅	30.0	30.0	27.0	28.0	28.0	25.0	25.0	27.0	27.0	27.0	22.7
SiO ₂				0.5	0.5	0.4	0.4				
B ₂ O ₃			3.0	1.5	1.5	1.5	1.5	3.0			
TiO ₂	5.0	5.0	7.0	7.0	7.0	15.0	20.0	20.0	12.0	15.0	26.9
Nb ₂ O ₅	25.0	25.0	25.0	24.0	20.0	25.0	23.0	25.0	25.0	25.0	20.2
ZnO	15.0	20.0	13.0	14.0	20.0	10.0	7.0	5.0	15.0	8.0	
BaO	10.0	5.0	10.0	10.0	5.0	8.0	8.0	10.0	21.0	25.0	2.2
CaO											
MgO											
Li ₂ O											4.6
Na ₂ O	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	10.0			13.2
K ₂ O											5.8
WO ₃											4.4
Sb ₂ O ₃						0.1	0.1				
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
MO	10	5	10	10	5	8	8	10	21	25	2.2
ZnO+MO	25	25	23	24	25	18	15	15	36	33	2.2
ZnO/MO	1.5	4	1.3	1.4	4	1.25	0.88	0.33	0.71	0.32	0
ZnO/TiO ₂	3	4	1.86	2	2.86	0.67	0.35	0.25	1.25	0.53	0
n d	1.839	1.844	1.859	1.849	1.818	1.906	1.913	1.927	1.920	1.926	1.929
v d	23.5	22.8	22.7	23.1	24.0	20.4	19.9	19.5	21.6	21.3	18.5
λ 70	399	410	403	401	401	422	425	431	424	419	458

10

20

30

40

50

【 0 0 6 8 】

表 1 ~ 表 3 に表されるように、いずれも λ_0 (透過率 70 % 時の波長) が 450 nm 以下、より詳細には 440 nm 以下であり、所望の範囲内であった。

他方で、比較例のガラスは λ_0 が 458 nm であった。

そのため、本発明の実施例の光学ガラスは、比較例のガラスに比べて、可視光について高い透過率を有していることが明らかになった。

【 0 0 6 9 】

10

本発明の実施例の光学ガラスは、いずれも屈折率 (n_d) が 1.80 以上、より詳細には 1.81 以上であるため、所望の高い屈折率を有していることが明らかになった。

また、本発明の実施例の光学ガラスは、いずれもアッペ数 (A_d) が 30 以下、より詳細には 25 以下であるため、所望の低いアッペ数 (A_d) を有していることが明らかになった。

加えて、本発明の実施例の光学ガラスは、いずれも失透していない安定なガラスであった。

【 0 0 7 0 】

従って、本発明の実施例の光学ガラスは、高い屈折率 (n_d) を有しながらも、より低いアッペ数 (A_d) を有しており、耐失透性が高く、且つ、可視光に対する高い透過率を有していることが明らかになった。

20

【 0 0 7 1 】

さらに、本発明の実施例の光学ガラスを用いてレンズプリフォームを形成し、このレンズプリフォームに対してモールドプレス成形したところ、安定に様々なレンズ形状に加工することができた。

【 0 0 7 2 】

以上、本発明を例示の目的で詳細に説明したが、本実施例はあくまで例示の目的のみであって、本発明の思想及び範囲を逸脱することなく多くの改変を当業者により成し得ることが理解されよう。

フロントページの続き

(56)参考文献 特開平 08 - 104537 (JP, A)
特開 2014 - 047095 (JP, A)
特開 2014 - 047094 (JP, A)
特開 2007 - 051055 (JP, A)
特開 2010 - 083701 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C 3/16 - 3/21
G02B 1/00
INTERGLAD