

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-59021

(P2010-59021A)

(43) 公開日 平成22年3月18日(2010.3.18)

|                                |               |             |
|--------------------------------|---------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                   | F I           | テーマコード (参考) |
| <b>C O 3 B</b> 1/00 (2006.01)  | C O 3 B 1/00  | 4 G O 1 4   |
| <b>C O 3 C</b> 3/247 (2006.01) | C O 3 C 3/247 | 4 G O 6 2   |
| <b>C O 3 B</b> 5/225 (2006.01) | C O 3 B 5/225 |             |

審査請求 未請求 請求項の数 17 O L (全 26 頁)

|           |                              |          |                      |
|-----------|------------------------------|----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-227618 (P2008-227618) | (71) 出願人 | 000113263            |
| (22) 出願日  | 平成20年9月4日(2008.9.4)          |          | H O Y A 株式会社         |
|           |                              |          | 東京都新宿区中落合2丁目7番5号     |
|           |                              | (74) 代理人 | 100080850            |
|           |                              |          | 弁理士 中村 静男            |
|           |                              | (72) 発明者 | 池西 幹男                |
|           |                              |          | 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O |
|           |                              |          | Y A 株式会社内            |
|           |                              | Fターム(参考) | 4G014 AA00           |

最終頁に続く

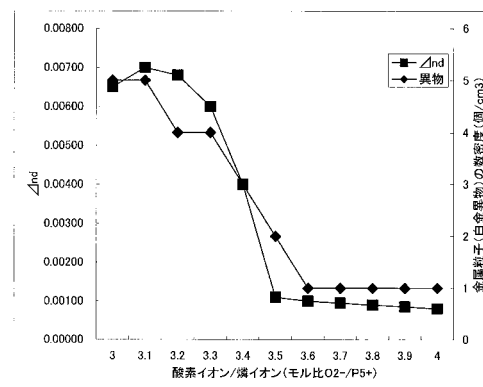
(54) 【発明の名称】 フツリン酸ガラス、プレス成形用ガラス素材、光学素子ブランク、光学素子それぞれの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 高品質のフツリン酸ガラスを安定して供給するガラスの製造方法を提供する。

【解決手段】 未ガラス化原料を含むガラス原料を熔融容器内に導入して、熔融するフツリン酸ガラスの製造方法において、前記未ガラス化原料が少なくともフッ素、酸素、リンを含み、未ガラス化原料中のリン原子の量Pに対する酸素原子の量Oのモル比O/Pを3.5以上にして熔融し、清澄、均質化することを特徴とするフツリン酸ガラスの製造方法である。

【選択図】 図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

未ガラス化原料を含むガラス原料を熔融容器内に導入して、熔融するフツリン酸ガラスの製造方法において、

前記未ガラス化原料が少なくともフッ素、酸素、リンを含み、未ガラス化原料中のリン原子の量 P に対する酸素原子の量 O のモル比  $O/P$  を 3.5 以上にして熔融することを特徴とするフツリン酸ガラスの製造方法。

## 【請求項 2】

ガラス原料を熔融して得た熔融ガラスを清澄、均質化した後、流出して成形する工程を連続的に行う請求項 1 に記載のフツリン酸ガラスの製造方法。

10

## 【請求項 3】

複数のフィーダーから熔融ガラスを流出して成形する請求項 2 に記載のフツリン酸ガラスの製造方法。

## 【請求項 4】

アップベ数  $v_d$  が 70 を超えるようにガラス原料を調合する請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法。

## 【請求項 5】

アップベ数  $v_d$  が 78 を超えるようにガラス原料を調合する請求項 4 に記載のフツリン酸ガラスの製造方法。

## 【請求項 6】

希土類元素の合計含有量が 5 カチオン % 未満であり、 $F^-$  と  $O^{2-}$  の合計含有量に対する  $F^-$  の含有量のモル比  $F^- / (F^- + O^{2-})$  が 0.2 以上、屈折率  $n_d$  が 1.53 を超えるようにガラス原料を調合する請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法。

20

## 【請求項 7】

カチオン % 表示で、

$P^{5+}$  3～50 %、

$Al^{3+}$  5～40 %、

$Mg^{2+}$  0～10 %、

$Ca^{2+}$  0～30 %、

$Sr^{2+}$  0～30 %、

$Ba^{2+}$  0～40 %、

ただし、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$  および  $Ba^{2+}$  の合計量が 10 % 以上、

$Li^+$  0～30 %、

$Na^+$  0～20 %、

$K^+$  0～20 %、

$Y^{3+}$  0～10 %、

$La^{3+}$  0～10 %、

$Gd^{3+}$  0～10 %、

$Yb^{3+}$  0～10 %、

$B^{3+}$  0～10 %、

$Zn^{2+}$  0～20 %、

$In^{2+}$  0～20 %、

を含有するとともに、アニオン % 表示で、

$F^-$  20～95 %、

$O^{2-}$  5～80 %

を含有するフツリン酸ガラスが得られるように未ガラス化原料を調合する請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法。

30

40

## 【請求項 8】

熔融容器が白金、白金合金、金、金合金のいずれかにより構成されている請求項 1～7

50

のいずれか 1 項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法。

【請求項 9】

流出する熔融ガラスを鋳型に鋳込み、成形する請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法。

【請求項 10】

流出する熔融ガラスから熔融ガラス塊を分離し、前記ガラス塊を浮上させながら冷却、固化する過程で成形する請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法。

【請求項 11】

請求項 9 に記載の方法によりフツリン酸ガラスからなるガラス成形体を作製し、前記ガラス成形体を加工してプレス成形用ガラス素材を作製するプレス成形用ガラス素材の製造方法。

10

【請求項 12】

請求項 10 に記載の方法によりプレス成形用ガラス素材を作製するプレス成形用ガラス素材の製造方法。

【請求項 13】

請求項 11 または 12 に記載の方法でプレス成形用ガラス素材を作製し、前記ガラス素材を加熱、軟化し、プレス成形する光学素子ブランクの製造方法。

【請求項 14】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法により熔融ガラスを作製して流出し、熔融ガラス塊を分離し、前記ガラス塊をプレス成形する光学素子ブランクの製造方法。

20

【請求項 15】

請求項 13 または 14 に記載の方法により光学素子ブランクを作製し、前記ブランクを研削、研磨する光学素子の製造方法。

【請求項 16】

請求項 11 または 12 に記載の方法でプレス成形用ガラス素材を作製し、前記ガラス素材を加熱し、精密プレス成形する光学素子の製造方法。

【請求項 17】

請求項 1～9 にいずれか 1 項に記載の方法によりフツリン酸ガラスからなるガラス成形体を作製し、前記ガラス成形体を加工して光学素子を作製する光学素子の製造方法。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明はフツリン酸ガラスの製造方法、プレス成形用ガラス素材、光学素子ブランク、光学素子それぞれの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

フツリン酸ガラスは、超低分散性、異常分散性を示し、レンズ、プリズム、光学フィルタなどの材料として多用されている。こうしたフツリン酸ガラスを生産する方法として特許文献 1 に記載された方法が知られている。

40

【特許文献 1】特開 2002-128528 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

特許文献 1 に記載された方法は、主としてバッチ原料と呼ばれる化合物を調合して得られる未ガラス化原料を熔融容器内に導入しながら加熱、熔融し、得られた熔融ガラスを清澄槽、作業槽へと送り、脱泡、均質化した後にフィーダーから流出して成形するものである。

【0004】

この方法は量産性に優れているが、次のような改善点があった。

50

## 【0005】

熔融状態のフツリン酸ガラスは、非常に揮発性に富み、時間とともに易揮発性物質がガラスから失われ、屈折率変動しやすい。そのため、流出開始より時間の経過とともに屈折率が変化するという問題がおきやすい。屈折率の変動は光学ガラスとしての性能を大幅に低下させてしまう。

## 【0006】

また、熔融状態のフツリン酸ガラスは、反応性に富み、熔融容器や熔融ガラスを流すパイプを侵蝕し、これらを構成する白金などの物質を異物としてガラス中に取り込んでしまう。フツリン酸ガラスは、これら異物をイオンとして溶かしにくいガラスであるため、白金は固形物としてガラス中に残存し、光学ガラスとして要求される均質性を低下させてしまうことがある。

10

## 【0007】

本発明はこうした問題を解決するためになされたものであり、高品質のフツリン酸ガラスを安定して供給するガラスの製造方法、および前記方法により作製したガラスからなるプレス成形用ガラス素材、光学素子ブランク、光学素子それぞれの製造方法を提供することを目的とする。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0008】

上記課題を解決するための手段として本発明は、

(1) 未ガラス化原料を含むガラス原料を熔融容器内に導入して、熔融するフツリン酸ガラスの製造方法において、

20

前記未ガラス化原料が少なくともフッ素、酸素、リンを含み、未ガラス化原料中のリン原子の量Pに対する酸素原子の量Oのモル比O/Pを3.5以上にして熔融することを特徴とするフツリン酸ガラスの製造方法、

(2) ガラス原料を熔融して得た熔融ガラスを清澄、均質化した後、流出して成形する工程を連続的に行う上記(1)項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法、

(3) 複数のフィーダーから熔融ガラスを流出して成形する上記(2)項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法、

(4) アッペ数vdが70を超えるようにガラス原料を調合する上記(1)項～(3)項のいずれか1項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法、

30

(5) アッペ数vdが78を超えるようにガラス原料を調合する上記(4)項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法、

(6) 希土類元素の合計含有量が5カチオン%未満であり、 $F^-$ と $O^{2-}$ の合計含有量に対する $F^-$ の含有量のモル比 $F^-/(F^-+O^{2-})$ が0.2を超え、屈折率ndが1.53を超えるようにガラス原料を調合する上記(1)項～(5)項のいずれか1項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法、

(7) カチオン%表示で、

$P^{5+}$  3～50%、

$Al^{3+}$  5～40%、

$Mg^{2+}$  0～10%、

$Ca^{2+}$  0～30%、

$Sr^{2+}$  0～30%、

$Ba^{2+}$  0～40%、

ただし、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ および $Ba^{2+}$ の合計量が10%以上、

$Li^+$  0～30%、

$Na^+$  0～20%、

$K^+$  0～20%、

$Y^{3+}$  0～10%、

$La^{3+}$  0～10%、

$Gd^{3+}$  0～10%、

40

50

$\text{Yb}^{3+}$  0～10%、

$\text{B}^{3+}$  0～10%、

$\text{Zn}^{2+}$  0～20%、

$\text{In}^{2+}$  0～20%、

を含有するとともに、アニオン%表示で、

$\text{F}^{-}$  20～95%、

$\text{O}^{2-}$  5～80%

を含有するフツリン酸ガラスが得られるように未ガラス化原料を調合する上記(1)項～(6)項のいずれか1項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法、

(8) 熔融容器が白金、白金合金、金、金合金のいずれかにより構成されている上記(1)項～(7)項のいずれか1項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法、

(9) 流出する熔融ガラスを鋳型に鋳込み、成形する上記(1)項～(8)項のいずれか1項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法、

(10) 流出する熔融ガラスから熔融ガラス塊を分離し、前記ガラス塊を浮上させながら冷却、固化する過程で成形する上記(1)項～(8)項のいずれか1項に記載のフツリン酸ガラスの製造方法、

(11) 上記(9)項に記載の方法によりフツリン酸ガラスからなるガラス成形体を作製し、前記ガラス成形体を加工してプレス成形用ガラス素材を作製するプレス成形用ガラス素材の製造方法、

(12) 上記(10)項に記載の方法によりプレス成形用ガラス素材を作製するプレス成形用ガラス素材の製造方法、

(13) 上記(11)項または(12)項に記載の方法でプレス成形用ガラス素材を作製し、前記ガラス素材を加熱、軟化し、プレス成形する光学素子ブランクの製造方法、

(14) 上記(1)項～(8)項のいずれか1項に記載の方法により熔融ガラスを作製して流出し、熔融ガラス塊を分離し、前記ガラス塊をプレス成形する光学素子ブランクの製造方法、

(15) 上記(13)項または(14)項に記載の方法により光学素子ブランクを作製し、前記ブランクを研削、研磨する光学素子の製造方法、

(16) 上記(11)項または(12)項に記載の方法でプレス成形用ガラス素材を作製し、前記ガラス素材を加熱し、精密プレス成形する光学素子の製造方法、

(17) 上記(1)項～(9)項にいずれか1項に記載の方法によりフツリン酸ガラスからなるガラス成形体を作製し、前記ガラス成形体を加工して光学素子を作製する光学素子の製造方法、

を提供するものである。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、高品質のフツリン酸ガラスを安定して供給するガラスの製造方法、および前記方法により作製したガラスからなるプレス成形用ガラス素材、光学素子ブランク、光学素子それぞれの製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

フツリン酸ガラスの原料としては、一般にリン酸塩が用いられているが、アニオン成分としてフッ素( $\text{F}^{-}$ )の導入量をなるべく多くするために、リン酸塩としては、リン( $\text{P}^{5+}$ )1原子に対する酸素( $\text{O}^{2-}$ )原子数の比(酸素原子/リン原子)が小さい、メタリン酸塩(酸素原子/リン原子=3)が用いられている。

しかし、本発明者が検討したところ、上記メタリン酸塩を用いてガラスを作製した場合、熔融ガラス中において、原料に由来するメタリン酸とフッ素が反応することにより、揮発成分としてフッ化ホスホリル( $\text{POF}_3$ )が発生してしまうのに対して、熔融ガラス中のリン1原子当たりの酸素原子の原子比を3.5以上(酸素原子/リン原子 $\geq$ 3.5)に調整すると、揮発成分の発生量が大幅に低減することが判明した。これは、熔融ガラス中

10

20

30

40

50

に存在するリン酸として、リン ( $P^{5+}$ ) 1 原子に対する酸素 ( $O^{2-}$ ) 原子数の比 (酸素原子/リン原子) が 3 であるメタリン酸よりも、リン ( $P^{5+}$ ) 1 原子に対する酸素 ( $O^{2-}$ ) 原子数の比 (酸素原子/リン原子) が 3.5 である 2 リン酸の方が安定であるためと考えられる。

そこで、本発明は、フツリン酸ガラス中の  $P^{5+}$  の含有量に対する  $O^{2-}$  の含有量のモル比  $O^{2-}/P^{5+}$  を 3.5 以上とすることによって、メタリン酸を含まないガラスとし、揮発成分であるフッ化ホスホリルの発生を抑制して、ガラス組成の変動に伴う品質のばらつきを低減するとともに、熔融状態のガラスの侵蝕性を低減、抑制する。

このようにして完成した本発明は、未ガラス化原料を含むガラス原料を熔融容器内に導入して、熔融するフツリン酸ガラスの製造方法において、

前記未ガラス化原料が少なくともフッ素、酸素、リンを含み、未ガラス化原料中のリン原子の量 P に対する酸素原子の量 O のモル比  $O/P$  を 3.5 以上にして熔融することを特徴とするフツリン酸ガラスの製造方法である。

#### 【0011】

未ガラス化原料とは、リン酸塩、フッ化物などの化合物を調合して得られる、所謂、バッチ原料であり、カレットのようにガラス化した原料ではない原料のことである。本発明では、熔融容器内に導入するガラス原料を未ガラス化原料のみとしてもよいし、未ガラス化原料とカレット原料を併用してもよい。

#### 【0012】

熔融容器内に未ガラス化原料を導入すると、熔融反応がおきる。本発明では、未ガラス化原料中のリン原子の量 P に対する酸素原子の量 O のモル比  $O/P$  を 3.5 以上にするにより、前述のようにガラスの揮発性、侵蝕性を低減、抑制する、すなわち、前記モル比  $O/P$  を 3.5 以上にするにより、ガラスの揮発性、侵蝕性を制御して、揮発性、侵蝕性を抑制する。

#### 【0013】

なお、上記酸素の含有量は、ガラスに導入される酸素の量であり、ガラス熔融中に  $CO_x$  ガス、 $NO_x$  ガス、酸素ガス、水蒸気等として熔融物外へ出て行く酸素の量を含まない。

例えば、ガラス原料として、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物などを使用する場合、炭酸塩、硝酸塩、水酸化物はガラス原料の加熱によって分解し、上記ガスを生成し、これらガスがガラス熔融物外へ出て行くため、前記ガス中に含まれる酸素はガラス化反応に寄与しない。また、ガラス原料中に結合水が存在する場合、ガラス原料の加熱によって結合水が脱離し、水蒸気となってガラス熔融物外へ出て行くため、水蒸気中の酸素もガラス化反応に寄与しない。したがって、上記ガスとなってガラス熔融物外へ出て行く酸素は、上記酸素の含有量から除外する。

炭酸塩、硝酸塩、水酸化物を使用する場合、これら化合物に含まれるガラス成分となるカチオンと酸素からなる酸化物を考え、前記酸化物として上記化合物に含まれる酸素の量をガラスに導入される酸素の量と考えればよい。

#### 【0014】

メタリン酸塩とフッ化物のみで未ガラス化原料を構成すると、モル比  $O/P$  は 3 となり 3.5 に達しない。そこで、未ガラス化原料を構成する化合物として酸化物を用いれば、P の導入量とは独立して O の導入量を増加させることができ、モル比  $O/P$  を 3.5 以上にすることができる。あるいは、未ガラス化原料を構成する化合物としてピロリン酸塩を用いることにより、モル比  $O/P$  を高めて前記比を 3.5 にすることもできる。なお、未ガラス化原料を構成する化合物として酸化物とピロリン酸塩を併用してもよい。

#### 【0015】

こうした点を踏まえさえすれば、モル比  $O/P$  を 3.5 以上にしつつ、目的のガラスに応じたガラス原料の調合が可能である。

#### 【0016】

このようにして、ガラスの揮発性を抑制することができるので、時間の経過とともに揮

10

20

30

40

50

発によってガラス組成が変化し、屈折率変動するのを抑制することができる。その結果、好ましくは屈折率 $n_d$ の変動を $\pm 0.00050$ 以内、アッペ数 $v_d$ の変動を $\pm 0.0020$ 以内に抑えることができ、一定の屈折率を有するフツリン酸ガラスを安定して生産することができる。

#### 【0017】

なお、本発明において使用する熔融容器としては、白金ルツボ、白金合金ルツボ、金ルツボ、金合金ルツボなどを使用することができる。

#### 【0018】

従来の方法でフツリン酸ガラスを熔融すると、ガラスによりルツボが侵蝕され、熔融ガラス中に混入するが、フツリン酸ガラスは、白金などのルツボ材料を比較的溶かし込みにくい。そのため、侵蝕によって混入したルツボ材料がガラス中に固形物として残り、異物として光の散乱源になってしまう。本発明によれば、ガラスの侵蝕性が抑制されるので、前記異物の混入を防止することができ、光学的に均質がガラスを安定して生産することができる。

#### 【0019】

本発明の方法により製造されるフツリン酸ガラスの内部に含まれる粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の異物、例えば白金粒子、白金を含む粒子、金粒子、金を含む粒子の数密度が $5\text{個}/\text{cm}^3$ 未満であるガラスが好ましい。前述の粒子は光線、例えば可視光を散乱する異物となり、光学素子の性能を低下させる。本発明によれば、光散乱源となる異物が大幅に低減もしくは存在しないので、高品質な光学ガラスを提供することができる。ガラス内部に含まれる粒径が $10\mu\text{m}$ 以上の異物の好ましい数密度は $5\text{個}/\text{cm}^3$ 未満、より好ましくは $3\text{個}/\text{cm}^3$ 未満、さらに好ましくは $2.5\text{個}/\text{cm}^3$ 以下、一層好ましくは $2\text{個}/\text{cm}^3$ 以下、特に好ましくは $0\text{個}/\text{cm}^3$ である。

#### 【0020】

図1は、モル比 $\text{O}^{2-}/\text{P}^{5+}$ （本発明では、ガラス原料中のリン原子の量 $P$ と酸素原子の量 $O$ のモル比 $O/P$ と等しい。）を $3.0$ から $4.0$ の間で変化させたときの屈折率変化量 $(n_d^{(2)} - n_d^{(1)})$ の絶対値 $\Delta n_d$ 、フツリン酸ガラス中に含まれる粒径 $10\mu\text{m}$ 以上の白金異物の数密度の変化を示したものである。なお、ガラスの熔融は白金坩堝にて行った。

#### 【0021】

図1より、モル比 $\text{O}^{2-}/\text{P}^{5+}$ を $3.5$ 以下とすることにより、フツリン酸ガラスの揮発性が抑制されて $\Delta n_d$ が $0.00300$ 以下になるとともに、フツリン酸ガラスの侵蝕性が抑制されて白金異物の数密度を抑制できることがわかる。

#### 【0022】

なお、本発明によれば熔融ガラスの揮発性が抑制されるので、モル比 $\text{O}^{2-}/\text{P}^{5+}$ とガラス原料中のリン原子の量 $P$ に対する酸素原子の量 $O$ のモル比 $O/P$ は等しい。

#### 【0023】

本発明の好ましい態様は、ガラス原料を熔融して得た熔融ガラスを清澄、均質化した後、流出して成形する工程を連続的に行う方法である。熔融容器内で熔融されたガラスは、清澄槽へと送られて脱泡処理された後、作業槽へ送られて攪拌されて均質化される。作業槽の底部には熔融ガラスを流出するフィーダーへとガラスを流すパイプが接続されており、このパイプの中を流れて清澄、均質化された熔融ガラスがフィーダーから流出する。熔融容器と清澄槽、清澄槽と作業槽はそれぞれパイプで接続され、これらパイプの中を熔融ガラスが流れるようになっている。清澄槽、作業槽、各槽を接続するパイプは白金、白金合金、金、金合金などで構成することができる。

#### 【0024】

本発明によれば、熔融容器同様、ガラスによる清澄槽、作業槽、各パイプの侵蝕を抑制することができ、ガラスへの異物混入を防止することができる。

#### 【0025】

本態様では、熔融ガラスの揮発性が抑制されているので、ガラス原料を熔融、清澄、均

質化し、得られた熔融ガラスを流出、成形する工程を連続して行っても屈折率などの光学特性の変動を抑えることができる。

#### 【0026】

また、上記態様における複数のフィーダーから熔融ガラスを流出して成形する方法でも、屈折率変動を抑えつつ高品質のフツリン酸ガラスを生産することができる。従来の方法では、熔融容器、清澄槽、作業槽などにおけるガラスの滞在時間が変わると各槽内でのガラスの揮発量も変わるため、ガラスの屈折率が変動しやすいという問題があった。複数のフィーダーから熔融ガラスを流出する方法だと、各フィーダーのガラス流出量の変化が、熔融容器、清澄槽、作業槽などにおけるガラスの滞在時間に影響を及ぼす。例えば、第1のフィーダーから単位時間あたり一定量の熔融ガラスを連続的に流出し、第2のフィーダーからのガラス流出を停止してガラスを成形するための型を交換する場合、第2のフィーダーからのガラス流出量が変わることによって、第1のフィーダーから流出するガラスの屈折率が変動することになる。

10

#### 【0027】

しかし、本態様によれば、ガラスの揮発性が抑制され、熔融容器や各槽におけるガラスの滞在時間が変化しても、ガラスの屈折率変動を抑制することができるので、複数のフィーダーから一定の屈折率を有するガラスを流出、成形することができる。その結果、品質の安定したガラスを高い生産性のもとに製造することができる。

#### 【0028】

なお、上記例では、2つのフィーダーを用いてガラスを製造する例を示したが、フィーダーの数が3つ以上の場合にも本態様の有効性を一般化することができる。

20

#### 【0029】

次に、本発明の製造方法に好適なフツリン酸ガラスを例示する。

フツリン酸ガラスのアップベ数  $v_d$  を決める主要因は、ガラス中のフッ素分量である。フッ素分量を多くするとアップベ数  $v_d$  は増加し、逆にフッ素分量を少なくするとアップベ数  $v_d$  は減少する。アップベ数  $v_d$  が大きいガラス、すなわち、より低分散のガラスを得るには、アニオン成分中のフッ素成分の割合を高めざるを得ず、酸素分量が相対的に減少する。その結果、モル比  $O/P$  が小さくなる。特に、アップベ数  $v_d$  が70を超えるガラスでは、モル比  $O/P$  の減少が顕著になるため、ガラスの揮発性、侵蝕性も顕著になる。このようなガラスの製造に本発明を適用することにより、ガラスの揮発性、侵蝕性を抑制することができる。したがって、本発明の方法は、アップベ数  $v_d$  が70を超えるフツリン酸ガラス（以下、フツリン酸ガラスIという。）の製造に好適であり、アップベ数  $v_d$  が75を超えるフツリン酸ガラスの製造により好適であり、アップベ数  $v_d$  が78を超えるフツリン酸ガラスの製造にさらに好適であり、アップベ数  $v_d$  が80を超えるフツリン酸ガラスの製造に一層好適である。

30

これらガラスを製造するには、アップベ数  $v_d$  が70を超えるように、あるいは、75を超えるように、あるいは78を超えるように、または80を超えるように、未ガラス化原料を調合すればよい。

#### 【0030】

フツリン酸ガラスIの中で好ましいガラスは、カチオン成分として含まれる希土類元素の合計含有量が5カチオン%未満であり、アニオン成分として含まれる  $F^-$  と  $O^{2-}$  の合計含有量に対する  $F^-$  の含有量のモル比  $F^- / (F^- + O^{2-})$  が0.2以上、屈折率  $n_d$  が1.53を超えるガラス（フツリン酸ガラスI-aという。）である。モル比  $F^- / (F^- + O^{2-})$  は0.2を超えるのが好ましい。

40

カチオン成分として含まれる希土類元素の含有量が過剰になるとガラスの熔解温度、液相温度、熔融ガラスの流出温度や成形温度が上昇する。特に、屈折率  $n_d$  が1.53を超えるガラスで希土類元素の合計含有量が5カチオン%以上になると、ガラスの熔解温度、液相温度、熔融ガラスの流出温度や成形温度が上昇する。本発明はモル比  $O^{2-} / P^{5+}$  を3.5以上にするので、ガラスの揮発性、侵蝕性を抑制しているが、熔解温度、液相温度、成形温度の上昇を抑制することはガラスの揮発性、侵蝕性をより一層抑制する上で

50



有効である。また、液相温度が高いガラスで、流出温度や成形温度を低下しようとする、流出時や成形時のガラスの粘性が高くなり、熔融ガラスから熔融ガラス塊や熔融ガラス滴を分離することが難しくなったり、成形が難しくなる。こうした理由から、上記希土類元素の合計含有量を5カチオン%未満とすることが好ましく、4カチオン%以下とすることがより好ましく、3カチオン%以下とすることがさらに好ましい。

### 【0031】

なお、ガラスを着色させず、熱的安定性を大幅に低下させないで屈折率を高めることができるという点から、フツリン酸ガラスI-aにおいて、希土類元素を導入する場合は、Y、La、Gd、Ybのいずれか1種以上を導入することが好ましい。すなわち、 $Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ および $Yb^{3+}$ の合計含有量を5カチオン%未満にすることが好ましく、4カチオン%以下にすることがより好ましく、3カチオン%以下にすることがさらに好ましい。中でもYは熱的安定性を維持しつつ、屈折率を高める効果に優れることから、 $Y^{3+}$ の含有量を5カチオン%未満にすることが好ましく、4カチオン%以下にすることがより好ましく、3カチオン%以下にすることがさらに好ましい。

### 【0032】

また、フツリン酸ガラスIにおいて、アニオン成分として含まれる $F^{-}$ と $O^{2-}$ の合計含有量に対する $F^{-}$ の含有量のモル比 $F^{-}/(F^{-}+O^{2-})$ が0.2以上になると、酸素含有量が相対的に低下し、モル比 $O^{2-}/F^{-}$ が減少してガラスの揮発性、侵蝕性が高まりやすくなる。本発明によれば、こうしたガラスでもモル比 $O^{2-}/F^{-}$ を3.5以上にすることにより、ガラスの揮発性、侵蝕性が抑制され、希土類元素の含有量を上記のように制限したこととあいまって、諸特性のばらつきが抑制された高品質のプリフォームからなるプリフォームロットを提供することができる。

なお、フツリン酸ガラスI-aは屈折率 $n_d$ が1.53を超え、フツリン酸ガラスとしては高屈折率のガラスであるため、フツリン酸ガラスI-aからなるプリフォームを使用することにより、同じ焦点距離を有するレンズでも光学機能面の曲率半径の絶対値を大きくすることができ、精密プレス成形性を向上させることができるほか、高屈折率ガラスを使用することで、光学素子の高機能化、小型化や、光学素子を組み込んだ光学系のコンパクト化に有利となる。こうした観点から、フツリン酸ガラスI-aとして、屈折率 $n_d$ が1.54以上のガラスが好ましく、屈折率 $n_d$ が1.55以上のガラスがより好ましい。

### 【0033】

さらに本発明の製造方法が好適なガラスとして、カチオン%表示で、

$P^{5+}$  3~50%、

$Al^{3+}$  5~40%、

$Mg^{2+}$  0~10%、

$Ca^{2+}$  0~30%、

$Sr^{2+}$  0~30%、

$Ba^{2+}$  0~40%、

ただし、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ および $Ba^{2+}$ の合計量が10%以上、

$Li^{+}$  0~30%、

$Na^{+}$  0~20%、

$K^{+}$  0~20%、

$Y^{3+}$  0~10%、

$La^{3+}$  0~10%、

$Gd^{3+}$  0~10%、

$Yb^{3+}$  0~10%、

$B^{3+}$  0~10%、

$Zn^{2+}$  0~20%、

$In^{2+}$  0~20%、

を含有するとともに、アニオン%表示で、

10

20

30

40

50

$F^-$  20～95%、  
 $O^{2-}$  5～80%

を含有するフツリン酸ガラス（以下、フツリン酸ガラスⅠⅠという。）を示すことができる。

#### 【0034】

フツリン酸ガラスⅠⅠを製造するには、上記範囲で組成を定め、前記組成のガラスが得られるように未ガラス化原料を調合すればよい。

以下、特記しない限り、カチオン成分の含有量、合計含有量はカチオン％で表示し、アニオン成分の含有量はアニオン％で表示するものとする。

フツリン酸ガラスⅠⅠにおいて、 $P^{5+}$  はガラス中でネットワークフォーマーとして働く重要な成分であり3%未満ではガラスが極端に不安定になる。また、50%を超えるとモル比 $O^{2-}/P^{5+}$ を3.5以上するために、フッ素の導入量を抑制する必要性が生じ、必要な低分散性が得られなくなる。したがって、 $P^{5+}$ の含有量は3～50%の範囲にすることが好ましい。

$Al^{3+}$ はフツリン酸ガラスにおいて安定性を高めるための重要成分であり、5%未満ではガラスが不安定になる。一方、40%を超えると他成分の合計量が少なくなりすぎるために逆に不安定になる。したがって、 $Al^{3+}$ の含有量は5～40%の範囲にすることが好ましい。

$Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ のようなアルカリ土類金属はガラスの安定性を高め、屈折率を上昇させる成分であり、その合計量を10%以上にすることで安定性に対する効果が高くなる。しかし、特定のアルカリ土類金属成分があまりに多くなると他の成分とのバランスが崩れるため、満遍なく導入することが好ましく、 $Mg^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$ の少なくとも2種以上を導入することが好ましい。各成分の好ましい含有量は、 $Mg^{2+}$ は0～10%、 $Ca^{2+}$ は0～30%、 $Sr^{2+}$ は0～30%、 $Ba^{2+}$ は0～40%である。

$Li^+$ 、 $Na^+$ 、 $K^+$ のようなアルカリ金属はガラスの粘性、ガラス転移温度を低下させ、ガラスの製造を容易にすることができる成分であるが、過剰の導入は安定性を低下させる。そこで $Li^+$ の量を0～30%、 $Na^+$ の量を0～20%、 $K^+$ の量を0～20%とすることが好ましい。アルカリ金属の中でも $Li^+$ は安定性を高める効果も大きいいため、 $Li^+$ を0.5%以上導入することがより好ましく、1%以上導入することがさらに好ましく、2%以上導入することが特に好ましい。

$Y^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Gd^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$ などの希土類元素はガラスの低分散性を保ちつつ屈折率を高める成分であるが、過剰な導入は溶解温度を上昇させガラスの安定性も低下させてしまう。そのため、上記各成分の量をそれぞれ0～10%とすることが好ましい。

$B^{3+}$ はガラスの耐久性を向上させる成分であるが、溶解中にフッ化物として揮発する傾向があるため、生産性を低下させる成分でもある。そのため導入量は0～10%にすることが好ましく、0～5%にすることがより好ましく、導入しないことがさらに好ましい。

$Zn^{2+}$ 、 $In^{3+}$ はアルカリ土類金属と同様に容易にガラス中に導入できる特性を持ち、 $Zn^{2+}$ や $In^{3+}$ を導入して多成分にすることによる安定性の向上効果が期待できるが、過剰の導入は好ましくない。このため、 $Zn^{2+}$ および $In^{3+}$ の導入量は、それぞれ0～20%とすることが好ましく、それぞれ0～10%とすることがより好ましく、0～5%とすることがさらに好ましく、導入しないことが特に好ましい。

次にアニオン成分、アニオン添加物について説明する。フツリン酸ガラスⅠⅠⅠにおいて、 $F^-$ と $O^{2-}$ が主要アニオン成分である。所要の光学特性と優れたガラス安定性を実現する上から、 $F^-$ を20～95%、 $O^{2-}$ を5～80%導入することが好ましい。

また、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ は、少量導入することで、ガラスの製造時または流出時に使用する白金容器や白金製ノズル等の白金製品に、フツリン酸ガラスが濡れにくくなるために、ガラスの製造を容易に行うことが可能になる。 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ の過剰の導入は、成分揮発による屈折率変動と白金異物の発生を招くため、導入量は合計で0～3%と

することが好ましく、0.1～3%とすることがより好ましい。

なお、発明の目的を達成する上から、 $F^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ および $I^-$ の合計量を98アニオン%以上とすることが望ましく、99アニオン%以上とすることがより望ましく、100アニオン%とすることがさらに望ましい。

#### 【0035】

なお、フツリン酸ガラスIかつフツリン酸ガラスIIであるガラスも本発明の製造方法が好適なガラスである。

なお、フツリン酸ガラスIおよびIIは、低分散性、異常部分分散性などに加え、可視域において短波長から長波長にかけての広い範囲で光線透過率が高いという性質を有している。このような性質を利用してレンズ、プリズムなどの各種光学素子を得るための材料として適しているが、このような用途においては可視域に吸収を有するイオン、例えば、Fe、Cu、Ni、Co、Cr、Mn、V、Nd、Ho、Erといった金属元素のイオンを添加しないことが望ましい。

一方、 $Cu^{2+}$ を添加することにより近赤外線吸収特性を付与することができるため、外割り添加で $Cu^{2+}$ を0.5～13%添加することが望ましい。 $Cu^{2+}$ 含有ガラスはCCDやCMOSなどの半導体撮像素子の色補正フィルター材料として好適である。 $Cu^{2+}$ の添加量は、前記フィルターの厚さを考慮し、前記範囲内で適宜定めればよい。 $Cu^{2+}$ 含有ガラスの場合も、吸収特性を調整する場合を除き、 $Cu^{2+}$ 以外の可視域に吸収を有するイオンを添加しないことが望ましい。

#### 【0036】

フツリン酸ガラスIおよびIIをはじめとするフツリン酸ガラスに、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ を、少量導入することで、ガラスの製造時または流出時に使用する容器やフィーダー等の白金製物品、白金合金製物品、金製物品、金合金製物品に、フツリン酸ガラスが濡れにくくなり、ガラスの製造を容易に行うことが可能になる。 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $I^-$ の過剰の導入は、成分揮発による屈折率変動と白金異物の発生を招くため、導入量は合計で0～3%とすることが好ましく、0.1～3%とすることがより好ましい。

なお、発明の目的を達成する上から、上記いずれのガラスにおいても、 $F^-$ 、 $O^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ および $I^-$ の合計量を98アニオン%以上とすることが望ましく、99アニオン%以上とすることがより望ましく、100アニオン%とすることがさらに望ましい。

ガラス原料の加熱、熔融は、窒素ガス等の不活性ガスや乾燥ガスの雰囲気下で行うことが好ましい。このような雰囲気で熔融することにより、ガラスの品質を一層高めることができる。

本発明によれば、ガラスの侵蝕性を抑制することができるので、ガラスに溶け込みにくい白金、白金合金、金、金合金のいずれかの材料からなる熔融容器を用いても、異物としてこれら材料が混入することを防止することができ、また、これら材料が溶け込むことによるガラスの着色も防止することができる。

#### 【0037】

こうして得た熔融ガラスを流出、成形する際の成形方法について説明する。

第1の方法は、流出する熔融ガラスを鋳型に鋳込み、成形する方法である。鋳型に鋳込んで成形する方法自体は公知の方法を用いることができる。

#### 【0038】

この方法で得たガラス成形体をアニールして歪を低減した後、切断、割断などの分割加工、研削、研磨加工を施すことによりプレス成形用ガラス素材を作製することもできるし、前記ガラス成形体を分割加工、研削、研磨加工して球面レンズやプリズムなどの光学素子を製造することもできる。

第2の方法は、流出する熔融ガラスから熔融ガラス塊を分離し、前記ガラス塊を浮上させながら冷却、固化する過程で成形する方法である。この方法は、精密プレス成形用プリフォームの成形などに好適である。例えば、プリフォーム1個分に相当する熔融ガラス塊を分離する。分離方法としては、フィーダーから熔融ガラス滴を滴下する方法、フィーダ

ーから流出する熔融ガラス流の下端を支持体で支持し、表面張力によって熔融ガラス流にくびれを形成し、支持体を降下したり、支持を取り除くことにより、前記くびれよりも下の熔融ガラスを熔融ガラス塊として分離する方法などがある。熔融ガラス塊は成形型上で浮上状態で冷却、固化する過程でプレス成形用ガラス素材などのガラス成形体に成形される。

#### 【0039】

熔融ガラス塊を浮上状態で成形することにより、ガラス表面に成形型との接触による急冷で生じるシワの発生を防止することができる。このようにして表面が滑らかなガラス成形体を得ることができる。

#### 【0040】

前述の各方法でプレス成形用ガラス素材を作製し、このガラス素材を加熱、軟化し、プレス成形して光学素子ブランクを製造することもできる。光学素子ブランクは光学素子の形状に近似する形状を有する中間製品であり、研削、研磨を施すことにより光学素子に仕上げられる。

#### 【0041】

光学素子ブランクは、以下の方法によっても製造することができる。前記本発明の方法により熔融ガラスを作製して流出し、熔融ガラス塊を分離し、前記ガラス塊をプレス成形して光学素子ブランクを製造する。

#### 【0042】

上記プレス成形は公知の方法を用いることができる。

#### 【0043】

前記各方法により光学素子ブランクを作製し、前記ブランクを研削、研磨して光学素子を製造することもできる。

#### 【0044】

さらに上記各方法でプレス成形用ガラス素材を作製し、前記ガラス素材を加熱し、精密プレス成形して光学素子を製造することもできる。

#### 【0045】

光学素子ブランクを研削、研磨して光学素子を製造する方法は、研磨加工が比較的容易な球面レンズ、プリズムなどの製造に好適であるのに対し、精密プレス成形して光学素子を製造する方法は、非球面レンズ、マイクロレンズ、回折格子付き光学素子などの製造に好適である。

#### 【0046】

こうして得られる光学素子には反射防止膜などをコーティングしてもよい。

#### 【0047】

また、前述のようにフッリン酸ガラスにCuを添加することにより作製した近赤外線吸収ガラスを用いれば、CCD、CMOSなどの半導体撮像素子の色感度補正用フィルタ機能を有する光学素子も製造することができる。

#### 【0048】

以上の各方法によれば、屈折率などの光学特性のばらつきが極めて小さい、高品質のフッリン酸ガラスからなる光学素子を効率よく生産することができる。

#### 【0049】

このようなメリットを享受する上から、上記各方法によりプレス成形用ガラス素材、光学素子ブランク、光学素子を量産することが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0050】

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、これらの実施例は、上記説明に基づき本発明の全範囲に拡張、一般化することができる。

#### (実施例1)

表1-1～表1-6に示す各組成を有するガラスを作製するために、各ガラス成分に対応する、2リン酸塩などのリン酸塩や、フッ化物といった原料を秤量し、十分に混合した

10

20

30

40

50

。このような調合により得られたガラス原料は、未ガラス化原料であり、バッチ原料と呼ばれる粉体状のガラス原料である。

#### 【0051】

各混合原料中の、リン原子の合計含有量に対する酸素原子の合計含有量のモル比  $O/P$ 、 $F^-$  と  $O^{2-}$  の合計含有量に対する  $F^-$  の含有量の比 ( $F^- / (F^- + O^{2-})$ ) を表 1-1～表 1-6 に併記する。

#### 【0052】

次に上記混合原料を白金坩堝に投入して、 $900^{\circ}C$  の電気炉内で、攪拌しながら 1～3 時間かけて原料を加熱熔解し、清澄、均質化して得た熔融ガラスを鋳型に鋳込んで表 1-1～表 1-6 に組成および特性を示すフツリン酸ガラス No. 1～No. 59 の各フツリン酸ガラスからなるブロック状のガラスを得た。

10

#### 【0053】

なお、ガラス原料の調合にあたり、光学特性をはじめとする所望に諸特性が得られるように、かつ、ガラス原料中に含まれるリン原子の量に対する酸素原子の量のモル比  $O/P$  が 3.5 以上になるようにガラス原料の調合を行った。ガラスの熔解、清澄、均質化において、雰囲気との交換は行っていない。

#### 【0054】

ガラス原料中に含まれる酸素原子の量は、ガラスに導入される酸素の量である。炭酸塩、硝酸塩、水酸化物を使用する場合、これら化合物に含まれるガラス成分となるカチオンと酸素からなる酸化物を考え、前記酸化物として上記化合物に含まれる酸素の量をガラスに導入される酸素の量と考えればよい。

20

#### 【0055】

このようにして得た 59 種のフツリン酸ガラス、すなわち、フツリン酸ガラス No. 1～No. 59 のガラスにはいずれも脈理は認められなかった。

#### 【0056】

フツリン酸ガラス No. 1～No. 59 の各ガラスは、表 1-1～表 1-6 に示すように  $P^{5+}$  の合計含有量に対する  $O^{2-}$  の合計含有量のモル比 ( $O^{2-} / P^{5+}$ ) が 3.5 になっている。各ガラスともモル比  $O^{2-} / P^{5+}$  を 3.5 以上に制御することによって、揮発性が大幅に低減された所望特性を有する光学ガラスとなっている。また、上記製造例では、2リン酸塩などのリン酸塩や、フッ化物といった未ガラス化原料を使用したのが、カレットを用いてもよいし、未ガラス化原料とカレットを併用してもよい。

30

#### 【0057】

このようにして成形したフツリン酸ガラス No. 1～No. 59 を徐冷降温速度  $-30^{\circ}C/時$  で冷却し、各種ガラスからなる試料を得、各試料の屈折率  $n_d$  を測定した。こうして得られた屈折率  $n_d$  を表 1-1～表 1-6 中に  $n_d^{(1)}$  として示す。次に、各資料を窒素雰囲気中において  $900^{\circ}C$ 、1 時間再熔融し、ガラス転移温度まで冷却し、その後、徐冷降温速度  $-30^{\circ}C/時$  で  $25^{\circ}C$  まで冷却した後の屈折率  $n_d$  を測定した。得られた屈折率  $n_d$  の値を表 1 に  $n_d^{(2)}$  として示す。表 1-1～表 1-6 には、 $n_d^{(1)}$  と  $n_d^{(2)}$  との差  $n_d^{(2)} - n_d^{(1)}$  とその絶対値を示す。

#### (1) アッペ数 ( $v_d$ )

40

徐冷降温速度を  $-30^{\circ}C/時$  にして得られたガラスについて測定した。

#### (2) ガラス転移温度 ( $T_g$ )

理学電機株式会社の熱機械分析装置 (サーモ プラス TMA 8310) により昇温速度を  $4^{\circ}C/分$  にして測定した。

#### (3) ガラス中の金属製異物の数

光学顕微鏡でガラス内部を 100 倍に拡大観察し、粒径  $10\mu m$  以上の異物をカウントし、異物の数と観察エリアの体積から単位体積中の異物の数を算出した。

#### 【0058】

なお、上記フツリン酸ガラス No. 1～No. 59 に外割りで 0.5～13 カチオン % の  $Cu^{2+}$  を添加し、近赤外線吸収ガラスとしてもよく、得られる近赤外線吸収ガラスに

50

は脈理、金属製異物は認められなかった。

【0059】

また、図1に示すようにモル比 $O^{2-}/P^{5+}$ （本実施例では、ガラス原料中のリン原子の量Pと酸素原子の量Oのモル比 $O/P$ と等しい。）が3.4、3.3、3.2、3.1、3.0の5種類のフツリン酸ガラスを作製し、 $nd^{(1)}$ 、 $nd^{(2)}$ 、ガラス中の粒径 $10\mu m$ 以上の金属粒子の数密度を測定した。その結果、いずれのガラスも $nd^{(2)} - nd^{(1)}$ の絶対値が0.00300を超え、金属粒子の数密度も増大した。また、これらのガラスにはいずれも脈理が認められた。

【0060】

次に、白金もしくは白金合金製の熔融槽と、熔融槽とパイプで接続されている清澄槽と、清澄槽とパイプで接続されている作業槽と、作業槽に接続するフィーダー（流出パイプ）と、作業槽内の熔融ガラスを攪拌、均質化するための攪拌棒と攪拌棒を回転する回転装置と、熔融槽、清澄槽、作業槽、各槽間を接続する前記パイプ、フィーダーを加熱するとともに、内部のガラスの温度を調整するための機構を備えるガラス熔融装置を用い、フツリン酸ガラスの熔融、成形を行った。清澄槽、作業槽ならびに上記各パイプ、フィーダーも白金もしくは白金合金製である。なお、上記ガラス熔融装置のフィーダーは1本である。

10

【0061】

まず、フツリン酸ガラスNo. 1～No. 59の各ガラスについて、前述のようにガラス原料を調合し、熔融槽内に導入し、加熱、熔融する。熔融槽内で熔融された熔融ガラスは、パイプの中を通り清澄槽内へと流入する。清澄槽内の熔融ガラスは、熔融槽内の熔融ガラスよりも高温になっており、脱泡が促進される。清澄槽内で十分脱泡された熔融ガラスはパイプの中を通過して作業槽内へと流入する。作業槽内の熔融ガラスの温度は熔融槽内や清澄槽内の熔融ガラスの温度よりも低くなるように温度調整されている。作業槽内の熔融ガラスは回転する攪拌棒で攪拌、均質化された後、フィーダー内を通過して流出する。

20

【0062】

本実施例では、まず、熔融槽へのガラス原料の導入および熔融ガラスの流出を連続して行ってガラスを成形し、次いで前記ガラス原料の導入を間欠的に行うとともに、熔融ガラスの流出を連続的に行ってガラスを成形し、次に前記ガラス原料の導入を連続的に行うとともに、熔融ガラスの流出を間欠的に行ってガラスを成形し、最後に前記ガラス原料の導入および熔融ガラスの流出を間欠的に行いガラスを成形した。

30

【0063】

そして、各方法で成形したガラスを流出開始から流出終了までの24時間の間、一定の時間間隔でサンプリングし、各方法で24個の試料を作製し、屈折率 $nd$ を測定し、測定結果から屈折率変動を算出した。いずれの方法、ガラスとも、屈折率 $nd$ の変動は $\pm 0.00020$ 以内であった。

【0064】

さらに、各試料の内部を目視観察および光学顕微鏡による倍率100倍の拡大観察をしたところ、試料内部に白金粒子などの異物は認められなかった。

【0065】

40

【表 1 - 1】

|                                                                        | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7      | 8       | 9        | 10       |
|------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|----------|----------|
| カチオン成分<br>(カチオン%)                                                      |         |         |         |         |         |         |        |         |          |          |
| P <sup>5+</sup>                                                        | 19      | 20.3    | 20      | 19.7    | 32.6    | 29      | 31.9   | 30      | 11.67    | 11.17    |
| Al <sup>3+</sup>                                                       | 22.7    | 22.3    | 22.4    | 22.5    | 11.6    | 9       | 11.7   | 12      | 31.59    | 32.08    |
| Mg <sup>2+</sup>                                                       | 6.8     | 6.7     | 6.7     | 6.8     | 6.3     | 6       | 6.4    | 6.6     | 4.07     | 4.07     |
| Ca <sup>2+</sup>                                                       | 8.5     | 8.4     | 8.4     | 8.5     | 6.3     | 4       | 6.4    | 6.6     | 23.26    | 25.00    |
| Sr <sup>2+</sup>                                                       | 14.5    | 14.3    | 14.3    | 14.4    | 5.3     | 5       | 5.3    | 5.5     | 15.09    | 16.09    |
| Ba <sup>2+</sup>                                                       | 10.1    | 10      | 10      | 10      | 16.9    | 25      | 17     | 17.5    | 8.52     | 5.79     |
| Mg <sup>2+</sup> +Ca <sup>2+</sup> +Sr <sup>2+</sup> +Ba <sup>2+</sup> | 39.9    | 39.4    | 39.4    | 39.7    | 34.8    | 40      | 35.1   | 36.2    | 50.94    | 50.95    |
| Li <sup>+</sup>                                                        | 17.3    | 17      | 17.1    | 17.1    | 20      | 21      | 20.2   | 20.8    | 3.12     | 3.12     |
| Na <sup>+</sup>                                                        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0.00     | 0.00     |
| K <sup>+</sup>                                                         | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0.00     | 0.00     |
| Y <sup>3+</sup>                                                        | 1.1     | 1       | 1.1     | 1       | 1       | 1       | 1.1    | 1       | 2.68     | 2.68     |
| La <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0        | 0        |
| Gd <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0        | 0        |
| Yb <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0        | 0        |
| Y <sup>3+</sup> +La <sup>3+</sup> +Gd <sup>3+</sup> +Yb <sup>3+</sup>  | 1.1     | 1       | 1.1     | 1       | 1       | 1       | 1.1    | 1       | 2.68     | 2.68     |
| B <sup>3+</sup>                                                        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0        | 0        |
| Zn <sup>2+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0        | 0        |
| In <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0        | 0        |
| カチオン合計                                                                 | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100    | 100     | 100      | 100      |
| アニオン成分<br>(アニオン%)                                                      |         |         |         |         |         |         |        |         |          |          |
| F <sup>-</sup>                                                         | 62.9    | 62      | 61.8    | 61.7    | 35.1    | 41.3    | 34.6   | 39.4    | 81.60    | 82.00    |
| O <sup>2-</sup>                                                        | 37.1    | 38      | 38.2    | 38.3    | 64.9    | 58.7    | 65.4   | 60.6    | 18.20    | 17.80    |
| Cl <sup>-</sup>                                                        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0      | 0       | 0.20     | 0.20     |
| アニオン合計                                                                 | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100     | 100    | 100     | 100      | 100      |
| F <sup>-</sup> /(F <sup>-</sup> +O <sup>2-</sup> )                     | 0.629   | 0.62    | 0.618   | 0.617   | 0.351   | 0.413   | 0.346  | 0.394   | 0.817635 | 0.821643 |
| モル比O <sup>2-</sup> /P <sup>5+</sup>                                    | 3.74    | 3.61    | 3.67    | 3.72    | 3.5     | 3.51    | 3.56   | 3.54    | 3.50     | 3.59     |
| 屈折率nd                                                                  | 1.49817 | 1.49504 | 1.49649 | 1.49671 | 1.55021 | 1.54837 | 1.5533 | 1.55439 | 1.45886  | 1.45599  |
| nd <sup>(1)</sup>                                                      | 1.49817 | 1.49504 | 1.49649 | 1.49671 | 1.55021 | 1.54837 | 1.5533 | 1.55439 | 1.45886  | 1.45599  |
| nd <sup>(2)</sup>                                                      | 1.49867 | 1.49565 | 1.49704 | 1.49719 | 1.55131 | 1.54942 | 1.5542 | 1.55534 | 1.45996  | 1.45699  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.0005  | 0.00061 | 0.00055 | 0.00048 | 0.0011  | 0.00105 | 0.0009 | 0.00095 | 0.0011   | 0.001    |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.0005  | 0.00061 | 0.00055 | 0.00048 | 0.0011  | 0.00105 | 0.0009 | 0.00095 | 0.0011   | 0.001    |
| アッペ数nd                                                                 | 81.3    | 81.7    | 81.4    | 81.7    | 71.8    | 71.2    | 71.7   | 72.49   | 90       | 90.5     |
| ガラス転移温度(°C)                                                            | 405     | 406     | 410     | 400     | 390     | 385     | 392    | 395     |          |          |
| 液相温度(°C)                                                               | 580     | 600     | 600     | 600     | 590     | 600     | 300    | 600     | 620      | 610      |
| 金属粒子の数密度(個/cm <sup>3</sup> )                                           | 1以下     | 1以下     | 1以下     | 1以下     | 3       | 2       | 1以下    | 1       | 2        | 1        |

【0066】

【表 1 - 2】

|                                                                        | 11       | 12       | 13      | 14       | 15       | 16       | 17       | 18       | 19       | 20       |
|------------------------------------------------------------------------|----------|----------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| カチオン成分<br>(カチオン%)                                                      |          |          |         |          |          |          |          |          |          |          |
| P <sup>5+</sup>                                                        | 11.17    | 11.17    | 11.44   | 11.17    | 11.17    | 11.17    | 6.80     | 6.17     | 6.00     | 5.67     |
| Al <sup>3+</sup>                                                       | 32.09    | 32.09    | 31.82   | 32.09    | 34.09    | 32.09    | 35.80    | 36.09    | 35.80    | 34.59    |
| Mg <sup>2+</sup>                                                       | 4.07     | 4.07     | 4.20    | 4.07     | 4.07     | 4.07     | 4.30     | 3.07     | 4.30     | 4.07     |
| Ca <sup>2+</sup>                                                       | 23.26    | 23.26    | 23.13   | 23.26    | 23.26    | 23.26    | 23.70    | 25.38    | 24.50    | 23.26    |
| Sr <sup>2+</sup>                                                       | 15.09    | 15.09    | 15.09   | 15.09    | 15.09    | 15.09    | 18.40    | 15.09    | 18.40    | 15.09    |
| Ba <sup>2+</sup>                                                       | 8.52     | 8.52     | 8.52    | 8.52     | 8.52     | 8.52     | 6.00     | 8.52     | 6.00     | 8.52     |
| Mg <sup>2+</sup> +Ca <sup>2+</sup> +Sr <sup>2+</sup> +Ba <sup>2+</sup> | 50.94    | 50.94    | 50.94   | 50.94    | 50.94    | 50.94    | 52.4     | 52.06    | 53.2     | 50.94    |
| Li <sup>+</sup>                                                        | 3.12     | 3.12     | 3.12    | 3.12     | 3.12     | 3.12     | 2.30     | 2.00     | 2.30     | 6.12     |
| Na <sup>+</sup>                                                        | 0.00     | 0.00     | 0.00    | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     |
| K <sup>+</sup>                                                         | 0.00     | 0.00     | 0.00    | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     |
| Y <sup>3+</sup>                                                        | 2.68     | 2.68     | 2.68    | 2.68     | 0.68     | 2.68     | 2.70     | 3.68     | 2.70     | 2.68     |
| La <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| Gd <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| Yb <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| Y <sup>3+</sup> +La <sup>3+</sup> +Gd <sup>3+</sup> +Yb <sup>3+</sup>  | 2.68     | 2.68     | 2.68    | 2.68     | 0.68     | 2.68     | 2.7      | 3.68     | 2.7      | 2.68     |
| B <sup>3+</sup>                                                        | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| Zn <sup>2+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| In <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| カチオン合計                                                                 | 100      | 100      | 100     | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      |
| アニオン成分<br>(アニオン%)                                                      |          |          |         |          |          |          |          |          |          |          |
| F <sup>-</sup>                                                         | 82.00    | 82.00    | 82.06   | 82.50    | 82.50    | 82.50    | 89.61    | 90.62    | 90.82    | 91.12    |
| O <sup>2-</sup>                                                        | 17.80    | 17.80    | 17.76   | 17.32    | 17.32    | 17.32    | 10.22    | 9.21     | 9.01     | 8.70     |
| Cl <sup>-</sup>                                                        | 0.20     | 0.20     | 0.18    | 0.18     | 0.18     | 0.18     | 0.17     | 0.17     | 0.17     | 0.18     |
| アニオン合計                                                                 | 100      | 100      | 100     | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      |
| F/(F+O <sup>2-</sup> )                                                 | 0.821643 | 0.821643 | 0.82208 | 0.826488 | 0.826488 | 0.826488 | 0.897626 | 0.907743 | 0.909747 | 0.912843 |
| モル比O <sup>2-</sup> /P <sup>5+</sup>                                    | 3.59     | 3.59     | 3.50    | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     |
| 屈折率nd                                                                  | 1.45869  | 1.45936  | 1.45832 | 1.45729  | 1.45305  | 1.45762  | 1.43915  | 1.43821  | 1.43696  | 1.43761  |
| nd <sup>(1)</sup>                                                      | 1.45869  | 1.45936  | 1.45832 | 1.45729  | 1.45305  | 1.45762  | 1.43915  | 1.43821  | 1.43696  | 1.43761  |
| nd <sup>(2)</sup>                                                      | 1.45989  | 1.46026  | 1.45945 | 1.45834  | 1.45395  | 1.4586   | 1.44007  | 1.43924  | 1.4381   | 1.43886  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.0012   | 0.0009   | 0.00113 | 0.00105  | 0.0009   | 0.00098  | 0.00092  | 0.00103  | 0.00114  | 0.00125  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.0012   | 0.0009   | 0.00113 | 0.00105  | 0.0009   | 0.00098  | 0.00092  | 0.00103  | 0.00114  | 0.00125  |
| アッペ数νd                                                                 | 90.1     | 90.6     | 90.4    | 90.4     | 91.2     | 90.4     | 94.9     | 95.5     | 95.2     | 94.9     |
| ガラス転移温度(°C)                                                            | 424      |          |         |          |          | 422      |          | 410      |          | 395      |
| 液相温度(°C)                                                               | 620      | 620      | 610     | 620      | 650      | 600      | 650      | 650      | 670      | 650      |
| 金属粒子の数密度(個/cm <sup>3</sup> )                                           | 1        | 1        | 3       | 2        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        | 1        |

【 0 0 6 7 】



【表 1 - 3】

|                                                                        | 21      | 22      | 23      | 24       | 25       | 26      | 27      | 28      | 29      | 30       |
|------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|---------|---------|---------|----------|
| カチオン成分<br>(カチオン%)                                                      |         |         |         |          |          |         |         |         |         |          |
| P <sup>5+</sup>                                                        | 5.42    | 5.42    | 5.42    | 5.42     | 5.42     | 5.52    | 5.42    | 5.42    | 5.42    | 5.17     |
| Al <sup>3+</sup>                                                       | 33.70   | 33.69   | 33.70   | 33.20    | 33.20    | 33.90   | 33.70   | 33.70   | 33.70   | 35.09    |
| Mg <sup>2+</sup>                                                       | 6.83    | 6.83    | 6.83    | 7.83     | 6.83     | 5.93    | 6.83    | 5.83    | 6.83    | 4.07     |
| Ca <sup>2+</sup>                                                       | 28.72   | 30.52   | 28.72   | 28.22    | 29.22    | 27.92   | 28.72   | 27.72   | 28.72   | 27.26    |
| Sr <sup>2+</sup>                                                       | 17.16   | 17.16   | 17.16   | 17.16    | 17.16    | 17.36   | 17.16   | 18.16   | 16.16   | 15.09    |
| Ba <sup>2+</sup>                                                       | 4.70    | 2.91    | 4.70    | 4.70     | 4.70     | 5.90    | 4.70    | 5.70    | 4.70    | 4.52     |
| Mg <sup>2+</sup> +Ca <sup>2+</sup> +Sr <sup>2+</sup> +Ba <sup>2+</sup> | 57.41   | 57.42   | 57.41   | 57.91    | 57.91    | 57.11   | 57.41   | 57.41   | 56.41   | 50.94    |
| L <sup>+</sup>                                                         | 1.00    | 1.00    | 1.00    | 1.00     | 1.00     | 1.00    | 1.00    | 1.00    | 1.00    | 6.12     |
| Na <sup>+</sup>                                                        | 1.20    | 1.20    | 1.20    | 1.20     | 1.20     | 1.20    | 1.20    | 1.20    | 1.20    | 0.00     |
| K <sup>+</sup>                                                         | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00     | 0.00     | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00     |
| Y <sup>3+</sup>                                                        | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 1.27     | 1.27     | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 2.68     |
| La <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        |
| Gd <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        |
| Yb <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        |
| Y <sup>3+</sup> +La <sup>3+</sup> +Gd <sup>3+</sup> +Yb <sup>3+</sup>  | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 1.27     | 1.27     | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 2.68     |
| B <sup>3+</sup>                                                        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0        |
| Zn <sup>2+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 1.00    | 0        |
| In <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0        |
| カチオン合計                                                                 | 100     | 100     | 100     | 100      | 100      | 100     | 100     | 100     | 100     | 100      |
| アニオン成分<br>(アニオン%)                                                      |         |         |         |          |          |         |         |         |         |          |
| F <sup>-</sup>                                                         | 91.57   | 91.59   | 91.59   | 91.66    | 91.66    | 91.72   | 91.76   | 91.76   | 91.76   | 91.92    |
| O <sup>2-</sup>                                                        | 8.43    | 8.24    | 8.24    | 8.17     | 8.17     | 8.28    | 8.24    | 8.24    | 8.24    | 7.91     |
| Cl <sup>-</sup>                                                        | 0.00    | 0.17    | 0.17    | 0.17     | 0.17     | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.17     |
| アニオン合計                                                                 | 100     | 100     | 100     | 100      | 100      | 100     | 100     | 100     | 100     | 100      |
| F <sup>-</sup> /(F+O <sup>2-</sup> )                                   | 0.9157  | 0.91746 | 0.91746 | 0.918161 | 0.918161 | 0.9172  | 0.9176  | 0.9176  | 0.9176  | 0.920765 |
| モル比O <sup>2-</sup> /P <sup>5+</sup>                                    | 3.57    | 3.50    | 3.50    | 3.50     | 3.50     | 3.50    | 3.50    | 3.50    | 3.50    | 3.50     |
| 屈折率nd                                                                  | 1.43284 | 1.43062 | 1.43295 | 1.43128  | 1.43256  | 1.43252 | 1.43229 | 1.4345  | 1.43224 | 1.43165  |
| nd <sup>(1)</sup>                                                      | 1.43284 | 1.43062 | 1.43295 | 1.43128  | 1.43256  | 1.43252 | 1.43229 | 1.4345  | 1.43224 | 1.43165  |
| nd <sup>(2)</sup>                                                      | 1.4338  | 1.43193 | 1.43435 | 1.43238  | 1.43355  | 1.4335  | 1.43328 | 1.43553 | 1.43304 | 1.43279  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.00096 | 0.00131 | 0.0014  | 0.0011   | 0.00099  | 0.00098 | 0.00099 | 0.00103 | 0.0008  | 0.00114  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.00096 | 0.00131 | 0.0014  | 0.0011   | 0.00099  | 0.00098 | 0.00099 | 0.00103 | 0.0008  | 0.00114  |
| アッペ数nd                                                                 | 93.2    | 95.9    | 96      | 96.3     | 95.9     | 95.9    | 96.9    | 95.9    | 96.1    | 95.7     |
| ガラス転移温度(°C)                                                            |         |         | 415     |          |          | 417     | 418     | 419     |         |          |
| 液相温度(°C)                                                               | 650     | 650     | 650     | 650      | 650      | 650     | 650     | 650     | 650     | 650      |
| 金属粒子の数密度(個/cm <sup>3</sup> )                                           | 1以下     | 1       | 1       | 1        | 1        | 1       | 2       | 1       | 1       | 1        |

10

20

30

【0068】

【表 1 - 4】

|                                                                        | 31       | 32       | 33       | 34       | 35       | 36       | 37       | 38       | 39      | 40       |
|------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|
| カチオン成分<br>(カチオン%)                                                      |          |          |          |          |          |          |          |          |         |          |
| P <sup>5+</sup>                                                        | 5.17     | 5.17     | 5.17     | 4.87     | 11.67    | 11.17    | 11.17    | 11.17    | 11.44   | 11.17    |
| Al <sup>3+</sup>                                                       | 35.09    | 36.09    | 35.09    | 35.59    | 31.59    | 32.08    | 32.09    | 32.09    | 31.82   | 32.09    |
| Mg <sup>2+</sup>                                                       | 4.07     | 4.07     | 4.07     | 4.07     | 4.07     | 4.07     | 4.07     | 4.07     | 4.20    | 4.07     |
| Ca <sup>2+</sup>                                                       | 25.38    | 25.38    | 25.38    | 23.28    | 23.26    | 25.00    | 23.26    | 23.28    | 23.13   | 23.26    |
| Sr <sup>2+</sup>                                                       | 15.09    | 15.09    | 15.09    | 15.09    | 15.09    | 18.09    | 15.09    | 15.09    | 15.09   | 15.09    |
| Ba <sup>2+</sup>                                                       | 9.52     | 8.52     | 8.52     | 8.52     | 8.52     | 5.79     | 8.52     | 8.52     | 8.52    | 8.52     |
| Mg <sup>2+</sup> +Ca <sup>2+</sup> +Sr <sup>2+</sup> +Ba <sup>2+</sup> | 54.06    | 53.06    | 53.06    | 50.94    | 50.94    | 50.95    | 50.94    | 50.94    | 50.94   | 50.94    |
| Li <sup>+</sup>                                                        | 3.00     | 3.00     | 3.00     | 6.12     | 3.12     | 3.12     | 3.12     | 3.12     | 3.12    | 3.12     |
| Na <sup>+</sup>                                                        | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00    | 0.00     |
| K <sup>+</sup>                                                         | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00    | 0.00     |
| Y <sup>3+</sup>                                                        | 2.68     | 2.68     | 3.68     | 2.68     | 2.68     | 2.68     | 2.68     | 2.68     | 2.68    | 2.68     |
| La <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        |
| Gd <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        |
| Yb <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        |
| Y <sup>3+</sup> +La <sup>3+</sup> +Gd <sup>3+</sup> +Yb <sup>3+</sup>  | 2.68     | 2.68     | 3.68     | 2.68     | 2.68     | 2.68     | 2.68     | 2.68     | 2.68    | 2.68     |
| B <sup>3+</sup>                                                        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        |
| Zn <sup>2+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        |
| In <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0        |
| カチオン合計                                                                 | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100     | 100      |
| アニオン成分<br>(アニオン%)                                                      |          |          |          |          |          |          |          |          |         |          |
| F <sup>-</sup>                                                         | 92.03    | 92.06    | 92.06    | 92.71    | 81.67    | 82.00    | 82.00    | 82.00    | 82.06   | 82.50    |
| O <sup>2-</sup>                                                        | 7.80     | 7.77     | 7.77     | 7.12     | 18.15    | 17.82    | 17.82    | 17.82    | 17.76   | 17.32    |
| Cl <sup>-</sup>                                                        | 0.17     | 0.17     | 0.17     | 0.17     | 0.18     | 0.18     | 0.18     | 0.18     | 0.18    | 0.18     |
| アニオン合計                                                                 | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100     | 100      |
| F/(F+O <sup>2-</sup> )                                                 | 0.921867 | 0.922168 | 0.922168 | 0.928679 | 0.818173 | 0.821479 | 0.821479 | 0.821479 | 0.82208 | 0.826488 |
| モル比O <sup>2-</sup> /P <sup>5+</sup>                                    | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.59     | 3.59     | 3.59     | 3.50    | 3.50     |
| 屈折率nd                                                                  | 1.43795  | 1.43644  | 1.43811  | 1.43382  | 1.45886  | 1.45599  | 1.45869  | 1.45936  | 1.45832 | 1.45729  |
| nd <sup>(1)</sup>                                                      | 1.43795  | 1.43644  | 1.43811  | 1.43382  | 1.45886  | 1.45599  | 1.45869  | 1.45936  | 1.45832 | 1.45729  |
| nd <sup>(2)</sup>                                                      | 1.43903  | 1.43769  | 1.43929  | 1.43489  | 1.45989  | 1.45693  | 1.45951  | 1.46018  | 1.45931 | 1.45843  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.00108  | 0.00125  | 0.00118  | 0.00107  | 0.00103  | 0.00094  | 0.00082  | 0.0008   | 0.00099 | 0.00114  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.00108  | 0.00125  | 0.00118  | 0.00107  | 0.00103  | 0.00094  | 0.00082  | 0.0008   | 0.00099 | 0.00114  |
| アッペ数νd                                                                 | 95.4     | 95.7     | 95.7     | 95.8     | 90       | 90.5     | 90.1     | 90.6     | 90.4    | 90.4     |
| ガラス転移温度(°C)                                                            | 407      | 410      | 409      | 390      |          |          | 424      |          |         |          |
| 液相温度(°C)                                                               | 650      | 650      | 650      | 670      | 620      | 610      | 620      | 620      | 610     | 620      |
| 金属粒子の数密度(個/cm <sup>3</sup> )                                           | 1        | 1        | 1        | 1        | 2        | 1        | 1以下      | 1        | 1       | 1        |

【0069】

【表 1 - 5】

|                                                                        | 41       | 42       | 43       | 44       | 45       | 46      | 47      | 48      | 49       | 50       |
|------------------------------------------------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|
| カチオン成分<br>(カチオン%)                                                      |          |          |          |          |          |         |         |         |          |          |
| P <sup>5+</sup>                                                        | 11.17    | 11.17    | 6.80     | 6.17     | 6.00     | 5.42    | 5.42    | 5.42    | 5.42     | 5.42     |
| Al <sup>3+</sup>                                                       | 34.09    | 32.09    | 35.80    | 36.09    | 35.80    | 33.70   | 33.69   | 33.70   | 33.20    | 33.20    |
| Mg <sup>2+</sup>                                                       | 4.07     | 4.07     | 4.30     | 3.07     | 4.30     | 6.83    | 6.83    | 6.83    | 7.83     | 6.83     |
| Ca <sup>2+</sup>                                                       | 23.26    | 23.26    | 23.70    | 25.38    | 24.50    | 28.72   | 30.52   | 28.72   | 28.22    | 29.22    |
| Sr <sup>2+</sup>                                                       | 15.09    | 15.09    | 18.40    | 15.09    | 18.40    | 17.16   | 17.16   | 17.16   | 17.16    | 17.16    |
| Ba <sup>2+</sup>                                                       | 8.52     | 8.52     | 6.00     | 8.52     | 6.00     | 4.70    | 2.91    | 4.70    | 4.70     | 4.70     |
| Mg <sup>2+</sup> +Ca <sup>2+</sup> +Sr <sup>2+</sup> +Ba <sup>2+</sup> | 50.94    | 50.94    | 52.4     | 52.06    | 53.2     | 57.41   | 57.42   | 57.41   | 57.91    | 57.91    |
| Li <sup>+</sup>                                                        | 3.12     | 3.12     | 2.30     | 2.00     | 2.30     | 1.00    | 1.00    | 1.00    | 1.00     | 1.00     |
| Na <sup>+</sup>                                                        | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 1.20    | 1.20    | 1.20    | 1.20     | 1.20     |
| K <sup>+</sup>                                                         | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00     | 0.00     |
| Y <sup>3+</sup>                                                        | 0.68     | 2.68     | 2.70     | 3.68     | 2.70     | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 1.27     | 1.27     |
| La <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        |
| Gd <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        |
| Yb <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        |
| Y <sup>3+</sup> +La <sup>3+</sup> +Gd <sup>3+</sup> +Yb <sup>3+</sup>  | 0.68     | 2.68     | 2.7      | 3.68     | 2.7      | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 1.27     | 1.27     |
| B <sup>3+</sup>                                                        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        |
| Zn <sup>2+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        |
| In <sup>3+</sup>                                                       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        |
| カチオン合計                                                                 | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100     | 100     | 100     | 100      | 100      |
| アニオン成分<br>(アニオン%)                                                      |          |          |          |          |          |         |         |         |          |          |
| F <sup>-</sup>                                                         | 82.50    | 82.50    | 89.61    | 90.62    | 90.82    | 91.57   | 91.59   | 91.59   | 91.66    | 91.66    |
| O <sup>2-</sup>                                                        | 17.32    | 17.32    | 10.22    | 9.21     | 9.01     | 8.43    | 8.24    | 8.24    | 8.17     | 8.17     |
| Cl <sup>-</sup>                                                        | 0.18     | 0.18     | 0.17     | 0.17     | 0.17     | 0.00    | 0.17    | 0.17    | 0.17     | 0.17     |
| アニオン合計                                                                 | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      | 100     | 100     | 100     | 100      | 100      |
| F <sup>-</sup> /(F+O <sup>2-</sup> )                                   | 0.826488 | 0.826488 | 0.897626 | 0.907743 | 0.909747 | 0.9157  | 0.91746 | 0.91746 | 0.918161 | 0.918161 |
| モル比O <sup>2-</sup> /P <sup>5+</sup>                                    | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.57    | 3.50    | 3.50    | 3.50     | 3.50     |
| 屈折率nd                                                                  | 1.45305  | 1.45762  | 1.43915  | 1.43821  | 1.43696  | 1.43284 | 1.43062 | 1.43295 | 1.43128  | 1.43256  |
| nd <sup>(1)</sup>                                                      | 1.45305  | 1.45762  | 1.43915  | 1.43821  | 1.43696  | 1.43284 | 1.43062 | 1.43295 | 1.43128  | 1.43256  |
| nd <sup>(2)</sup>                                                      | 1.4544   | 1.45877  | 1.44051  | 1.43926  | 1.43828  | 1.43379 | 1.43175 | 1.43419 | 1.43231  | 1.43363  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.00135  | 0.00115  | 0.00136  | 0.00105  | 0.00132  | 0.00095 | 0.00113 | 0.00124 | 0.00103  | 0.00107  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.00135  | 0.00115  | 0.00136  | 0.00105  | 0.00132  | 0.00095 | 0.00113 | 0.00124 | 0.00103  | 0.00107  |
| アッペ数ν <sub>d</sub>                                                     | 91.2     | 90.4     | 94.9     | 95.5     | 95.2     | 93.2    | 95.9    | 96      | 96.3     | 95.9     |
| ガラス転移温度(°C)                                                            |          | 422      |          | 410      |          | 418     |         |         |          |          |
| 液相温度(°C)                                                               | 650      | 600      | 650      | 650      | 670      | 650     | 650     | 650     | 650      | 650      |
| 金属粒子の数密度(個/cm <sup>3</sup> )                                           | 1        | 3        | 1        | 1        | 1        | 1以下     | 1       | 1       | 1        | 2        |

10

20

30

【0070】

【表 1 - 6】

|                                                                        | 51      | 52      | 53      | 54      | 55       | 56       | 57       | 58       | 59       |
|------------------------------------------------------------------------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| カチオン成分<br>(カチオン%)                                                      |         |         |         |         |          |          |          |          |          |
| P <sup>5+</sup>                                                        | 5.42    | 5.42    | 5.42    | 5.42    | 5.17     | 5.17     | 5.17     | 5.17     | 4.87     |
| Al <sup>3+</sup>                                                       | 33.70   | 33.70   | 33.70   | 33.70   | 35.09    | 35.09    | 36.09    | 35.09    | 35.59    |
| Mg <sup>2+</sup>                                                       | 5.83    | 6.83    | 5.83    | 6.83    | 4.07     | 4.07     | 4.07     | 4.07     | 4.07     |
| Ca <sup>2+</sup>                                                       | 27.72   | 28.72   | 27.72   | 28.72   | 27.26    | 25.38    | 25.38    | 25.38    | 23.26    |
| Sr <sup>2+</sup>                                                       | 17.16   | 17.16   | 18.16   | 18.16   | 15.09    | 15.09    | 15.09    | 15.09    | 15.09    |
| Ba <sup>2+</sup>                                                       | 5.70    | 4.70    | 5.70    | 4.70    | 4.52     | 9.52     | 8.52     | 8.52     | 8.52     |
| Mg <sup>2+</sup> +Ca <sup>2+</sup> +Sr <sup>2+</sup> +Ba <sup>2+</sup> | 56.41   | 57.41   | 57.41   | 56.41   | 50.94    | 54.06    | 53.06    | 53.06    | 50.94    |
| Li <sup>+</sup>                                                        | 1.00    | 1.00    | 1.00    | 1.00    | 6.12     | 3.00     | 3.00     | 3.00     | 6.12     |
| Na <sup>+</sup>                                                        | 1.20    | 1.20    | 1.20    | 1.20    | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     |
| K <sup>+</sup>                                                         | 1.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     | 0.00     |
| Y <sup>3+</sup>                                                        | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 2.68     | 2.68     | 2.68     | 3.68     | 2.68     |
| La <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| Gd <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| Yb <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| Y <sup>3+</sup> +La <sup>3+</sup> +Gd <sup>3+</sup> +Yb <sup>3+</sup>  | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 1.27    | 2.68     | 2.68     | 2.68     | 3.68     | 2.68     |
| B <sup>3+</sup>                                                        | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| Zn <sup>2+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 1.00    | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| In <sup>3+</sup>                                                       | 0       | 0       | 0       | 0.00    | 0        | 0        | 0        | 0        | 0        |
| カチオン合計                                                                 | 100     | 100     | 100     | 100     | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      |
| アニオン成分<br>(アニオン%)                                                      |         |         |         |         |          |          |          |          |          |
| F <sup>-</sup>                                                         | 91.72   | 91.76   | 91.76   | 91.76   | 91.92    | 92.03    | 92.06    | 92.06    | 92.71    |
| O <sup>2-</sup>                                                        | 8.28    | 8.24    | 8.24    | 8.24    | 7.91     | 7.80     | 7.77     | 7.77     | 7.12     |
| Cl <sup>-</sup>                                                        | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.00    | 0.17     | 0.17     | 0.17     | 0.17     | 0.17     |
| アニオン合計                                                                 | 100     | 100     | 100     | 100     | 100      | 100      | 100      | 100      | 100      |
| F <sup>-</sup> /(F <sup>-</sup> +O <sup>2-</sup> )                     | 0.9172  | 0.9176  | 0.9176  | 0.9176  | 0.920765 | 0.921867 | 0.922168 | 0.922168 | 0.928679 |
| モル比O <sup>2-</sup> /P <sup>5+</sup>                                    | 3.50    | 3.50    | 3.50    | 3.50    | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     | 3.50     |
| 屈折率nd                                                                  | 1.43252 | 1.43229 | 1.4345  | 1.43224 | 1.43165  | 1.43795  | 1.43644  | 1.43811  | 1.43382  |
| nd <sup>(1)</sup>                                                      | 1.43252 | 1.43229 | 1.4345  | 1.43224 | 1.43165  | 1.43795  | 1.43644  | 1.43811  | 1.43382  |
| nd <sup>(2)</sup>                                                      | 1.43362 | 1.43361 | 1.43574 | 1.43357 | 1.43275  | 1.43908  | 1.43774  | 1.43928  | 1.43502  |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.0011  | 0.00132 | 0.00124 | 0.00133 | 0.0011   | 0.00113  | 0.0013   | 0.00117  | 0.0012   |
| nd <sup>(2)</sup> -nd <sup>(1)</sup>                                   | 0.0011  | 0.00132 | 0.00124 | 0.00133 | 0.0011   | 0.00113  | 0.0013   | 0.00117  | 0.0012   |
| アッペ数νd                                                                 | 95.9    | 96.9    | 95.9    | 96.1    | 95.7     | 95.4     | 95.7     | 95.7     | 95.8     |
| ガラス転移温度(°C)                                                            | 417     | 418     | 419     |         |          | 407      | 410      | 409      | 390      |
| 液相温度(°C)                                                               | 650     | 650     | 650     | 650     | 650      | 650      | 650      | 650      | 670      |
| 金属粒子の数密度(個/cm <sup>3</sup> )                                           | 1       | 1       | 1以下     | 1       | 1        | 1        | 1以下      | 1        | 1        |

## (実施例 2)

次に、上記ガラス熔融装置で、作業槽に接続するフィーダーを 2 本とした以外は実施例 1 と同様にしてフツリン酸ガラス No. 1 ~ No. 59 の各ガラスを作製した。

## 【0071】

実施例 2 でも、まず、熔融槽へのガラス原料の導入および 2 本のフィーダーからの熔融ガラスの流出を連続して行ってガラスを成形し、次いで前記ガラス原料の導入を間欠的に行うとともに、2 本のフィーダーからの熔融ガラスの流出を連続的に行ってガラスを成形し、次に前記ガラス原料の導入を連続的に行うとともに、2 本のフィーダーからの熔融ガラスの流出を間欠的に行ってガラスを成形し、最後に前記ガラス原料の導入および 2 本のフィーダーからの熔融ガラスの流出を間欠的に行い、ガラスを成形した。

## 【0072】

そして、各方法で 2 本のフィーダーの各々から流出、成形したガラスを流出開始から流出終了までの 24 時間の間、一定の時間間隔でサンプリングし、各方法で 24 個の試料を作製し、屈折率 nd を測定し、測定結果から屈折率変動を算出した。いずれの方法、ガラスとも、屈折率 nd の変動は ±0.00020 以内であった。なお、2 本のフィーダーの内径は互いに等しく、同時にガラスを流出する場合は、各フィーダーから単位時間あたりのガラス流出量を等しくした。

## 【0073】

各試料の内部を目視観察および光学顕微鏡による倍率 100 倍の拡大観察をしたところ

、試料内部に白金粒子などの異物は認められなかった。

(実施例 3)

次に、実施例 2 で使用したガラス熔融装置を用い、熔融槽へのガラス原料の導入を連続して行うとともに、2 本のフィーダーから熔融ガラスを一定流量で流出し、成形し、1 時間経過した時点で、2 本のフィーダーのうち 1 本のフィーダーの温度を低下させてガラスの流出を停止した。

【0074】

そして、連続してガラスを流出し続けたフィーダーから流出、成形したガラスから、ガラス流出開始から終了までの 24 時間の間、一定の時間間隔で 24 個の試料を取得し、屈折率  $n_d$  を測定し、測定結果から屈折率変動を算出した。いずれのガラスとも屈折率  $n_d$  の変動は  $\pm 0.00020$  以内であった。

10

【0075】

さらに、各試料の内部を目視観察および光学顕微鏡による倍率 100 倍の拡大観察をしたところ、試料内部に白金粒子などの異物は認められなかった。

【0076】

さらに、作業槽に接続するフィーダーを 3 本、4 本、5 本、6 本以上にし、同様に屈折率の変動を評価したところ、いずれの場合も屈折率  $n_d$  の変動は  $\pm 0.00020$  以内であり、各試料の内部を目視観察および光学顕微鏡による倍率 100 倍の拡大観察をしたところ、試料内部に白金粒子などの異物は認められなかった。

20

【0077】

なお、複数のフィーダーから同時にガラスを流出する場合、各フィーダーからの単位時間あたりのガラス流出量を等しくした。

(実施例 4)

次に、底部に 1 本のフィーダーを接続した白金もしくは白金合金製のルツボを用い、実施例 1～3 と同様にしてガラス原料を調合し、フィーダーを閉じた状態で得られたガラス原料を上記ルツボ内に導入し、加熱、熔融した後、ルツボの温度を上昇してガラスを清澄し、清澄終了後にルツボの温度を降下してから熔融ガラスを攪拌、均質化した。泡を含まず、十分均質化された熔融ガラスが得られた時点でフィーダーを開いて熔融ガラスを流出、成形した。そして、ガラス流出開始から終了までの 10 時間の間、一定の時間間隔で 10 個の試料を取得し、屈折率  $n_d$  を測定し、測定結果から屈折率変動を算出した。フツリン酸ガラス No. 1～No. 59 の各ガラスで屈折率  $n_d$  の変動は  $\pm 0.00020$  以内であった。

30

(実施例 5)

次に底部に 2 本のフィーダーを接続した白金もしくは白金合金製のルツボを用い、2 本のフィーダーから熔融ガラスを一定流量で流出し、成形し、1 時間経過した時点で、2 本のフィーダーのうち 1 本のフィーダーの温度を低下させてガラスの流出を停止した。

【0078】

そして、連続してガラスを流出し続けたフィーダーから流出、成形したガラスから、ガラス流出開始から終了までの 9 時間の間、一定の時間間隔で 9 個の試料を取得し、屈折率  $n_d$  を測定し、測定結果から屈折率変動を算出した。いずれのガラスとも屈折率  $n_d$  の変動は  $\pm 0.00020$  以内であった。

40

【0079】

さらに、各試料の内部を目視観察および光学顕微鏡による倍率 100 倍の拡大観察をしたところ、試料内部に白金粒子などの異物は認められなかった。

【0080】

さらに、ルツボに接続するフィーダーを 3 本、4 本、5 本、6 本以上にし、同様に屈折率の変動を評価したところ、いずれの場合も屈折率  $n_d$  の変動は  $\pm 0.00020$  以内であり、各試料の内部を目視観察および光学顕微鏡による倍率 100 倍の拡大観察をしたところ、試料内部に白金粒子などの異物は認められなかった。

【0081】

50

なお、複数のフィーダーから同時にガラスを流出する場合、各フィーダーからの単位時間あたりのガラス流出量を等しくした。

(実施例 6)

次に実施例 2、3、5において、複数のフィーダーから同時にガラスを流出する場合、連続したガラスを流出し続けるフィーダーからの単位時間あたりのガラス流出量を、途中で流出を停止するフィーダーの単位時間あたりのガラス流出量の 2 倍とし、各ガラスについての屈折率変動を実施例 2、3、5と同様に評価したところ、各々、実施例 2、3、5と同様の結果を得た。いずれの場合も、目視、拡大観察によりガラス中に白金粒子などの異物は認められなかった。

(実施例 7)

次に、実施例 1～6において、白金もしくは白金合金が使用されているガラスを蓄積する容器を金もしくは金合金製としたほか、実施例 1～6と同様にして上記各ガラスを成形し、屈折率  $n_d$  の変動を評価した。いずれの結果も実施例 1～6と同様であった。

【0082】

なお、いずれの場合も、目視、拡大観察によりガラス中に金粒子などの異物は認められなかった。

(実施例 8)

次に、実施例 1～7において、流出するガラスを鋳型に連続して鋳込みながら、鋳型側面に設けたガラス取り出し口から水平方向に成形したガラスを連続的に取り出し、連続式アニール炉内を通過させた後、所望の長さに切断して、上記各ガラスについてそれぞれ複数のガラス板を作製した。

【0083】

こうして得たガラス板を賽の目状に切断してカットピースと呼ばれるガラス片を複数作製し、カットピースを研削、研磨して多数個の精密プレス成形用ガラス素材を作製した。

(実施例 9)

実施例 8で作製したカットピースをバレル研磨し、多数個のプレス成形用ガラス素材を作製した。

(実施例 10)

次に、実施例 1～7において、流出する熔融ガラスから熔融ガラス塊を次々に分離し、得られたガラス塊を順次、浮上させながら精密プレス成形用ガラス素材に成形し、多数個のガラス素材を得た。

【0084】

熔融ガラス塊の分離は、流出する熔融ガラスの下端を成形型で支持し、フィーダーと成形型の間で熔融ガラスにくびれを形成し、成形型を急降下することによりガラスの表面張力で前記くびれから下の熔融ガラスを熔融ガラス塊として分離する。分離した熔融ガラス塊は上記成形型上で成形型から噴出するガスにより上向きの風圧を受けて浮上状態で精密プレス成形用ガラス素材に成形される。

(実施例 11)

次に、実施例 1～7において、流出する熔融ガラスをプレス成形型を構成する下型の成形面上で受け、フィーダーと下型成形面との間に所望に位置でシアと呼ばれる切断刃を用いて切断し、下型成形面上に熔融ガラス塊を得る。次いで、熔融ガラス塊を載せた下型をフィーダーの下方からプレス成形型を構成する上型が上方で待機する位置に移動し、上型を下降して上下型で熔融ガラス塊をプレス成形し、成形品をアニールして、レンズ形状に近似する形状の光学素子ブランクを作製した。

(実施例 12)

実施例 9で作製したプレス成形用ガラス素材の表面に粉末状の窒化ホウ素を均一に塗布し、加熱、軟化した後、プレス成形型内に導入し、プレス成形し、成形品をアニールしてレンズ形状に近似する形状の光学素子ブランクを作製した。

(実施例 13)

実施例 11および実施例 12で作製した光学素子ブランクの表面を研削、研磨して両凸

10

20

30

40

50

レンズ、平凸レンズ、凸メニスカスレンズ、凹メニスカスレンズ、両凹レンズ、平凹レンズなどの各種球面レンズを作製した。

#### 【0085】

こうして得た光学素子の内部には脈理や、白金粒子、金粒子などの異物は認められなかった。なお、光学素子の光学機能面には必要に応じて反射防止膜などのコーティングを施してもよい。

#### （実施例14）

次に、実施例8で作製したガラス板を切断、研削、研磨して両凸レンズ、平凸レンズ、凸メニスカスレンズ、凹メニスカスレンズ、両凹レンズ、平凹レンズなどの各種球面レンズやプリズムを作製した。

#### 【0086】

こうして得た光学素子の内部には脈理や、白金粒子、金粒子などの異物は認められなかった。なお、光学素子の光学機能面には必要に応じて反射防止膜などのコーティングを施してもよい。

#### （実施例15）

次に各フツリン酸ガラスにCuを添加した近赤外線吸収ガラスからなるガラス板を実施例8と同様にして作製し、ガラス板をスライスして薄板化し、この薄板の所望の大きさにカットし、対向する一对の主表面を研削、研磨してCCDやCMOSなどの半導体撮像素子の色感度を補正するフィルターを作製した。

#### 【0087】

こうして得たフィルターの内部には脈理や、白金粒子、金粒子などの異物は認められなかった。なお、フィルター表面には必要に応じて反射防止膜などのコーティングを施してもよい。

#### （実施例16）

次に、実施例8および実施例10で作製した精密プレス成形用ガラス素材を精密プレス成形して各種光学素子を作製した。

#### 【0088】

具体的には、図2に示すように、実施例8および実施例10で作製した精密プレス成形用ガラス素材（プリフォーム4）4を、上型1、下型2および胴型3からなるプレス成形型の下型2と上型1の間に設置した後、石英管11内を窒素雰囲気としてヒーター12に通電して石英管11内を加熱した。プレス成形型内部の温度を、成形されるガラスが $10^8 \sim 10^{10}$  dPa・sの粘度を示す温度に設定し、同温度を維持しつつ、押し棒13を降下させて上型1を押して成形型内にセットされたプリフォームをプレスした。プレスの圧力は8MPa、プレス時間は30秒とした。プレスの後、プレスの圧力を解除し、プレス成形されたガラス成形品を下型2及び上型1と接触させたままの状態の前記ガラスの粘度が $10^{12}$  dPa・s以上になる温度まで徐冷し、次いで室温まで冷却してガラス成形品を成形型から取り出し非球面レンズを得た。

#### 【0089】

このようにして、凸メニスカスレンズ、凹メニスカスレンズ、両凹レンズ、両凸レンズ、平凸レンズ、平凹レンズなどの各種非球面レンズを作製した。

#### 【0090】

なお図2において、参照数字9は支持棒、参照数字10は下型・胴型ホルダー、参照数字14は熱電対である。

#### 【0091】

このようにして得られた光学素子には脈理などの光学的に不均質な部分は認められず、白金粒子や金粒子などの異物も認められなかった。

#### 【0092】

このようにして、異物を含まず、脈理のない光学的に均質なガラスからなる光学素子を生産性よく、しかも高精度に得ることができた。

#### 【0093】

なお、本実施例で得られた光学素子の光学機能面に反射防止膜などのコーティングを施してもよい。

(実施例 17)

次に、実施例 16 において、プリフォームを浮上しながら、プリフォームを構成するガラスの粘度が  $10^8 \text{ dPa} \cdot \text{s}$  になる温度にプリフォームを予熱し、一方で上型、下型、胴型を備えるプレス成形型を加熱して、前記プリフォームを構成するガラスが  $10^9 \sim 10^{12} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  の粘度を示す温度にし、上記予熱したプリフォームをプレス成形型のキャビティ内に導入して、 $10 \text{ MPa}$  で精密プレス成形し、プレス開始とともにガラスとプレス成形型の冷却を開始し、成形されたガラスの粘度が  $10^{12} \text{ dPa} \cdot \text{s}$  以上となるまで冷却した後、成形品を離型して非球面レンズを得るという点を除き、実施例 2 と同様にしてコート済み非球面レンズを量産した。得られた各非球面レンズは、屈折率のばらつきがなく、極めて高い面精度を有するものであった。

10

【0094】

本実施例でも実施例 16 と同様、プレス成形型の成形面の形状を適宜、変更することにより、凸メニスカスレンズ、凹メニスカスレンズ、両凹レンズ、両凸レンズ、平凸レンズ、平凹レンズなどの各種非球面レンズを作ることができる。

【0095】

このようにして、異物を含まず、脈理のない光学的に均質なガラスからなる光学素子を生産性よく、しかも高精度に得ることができた。

【0096】

20

なお、本実施例で得られた光学素子の光学機能面に反射防止膜などのコーティングを施してもよい。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図 1】フツリン酸ガラスのモル比  $\text{O}^{2-} / \text{P}^{5+}$ 、 $n_d^{(2)} - n_d^{(1)}$  の絶対値、ガラス中に含まれる粒径  $10 \mu\text{m}$  以上の白金異物の数密度の関係を示すグラフである。

【図 2】本発明の実施例で用いた精密プレス成形装置の概略図である。

【符号の説明】

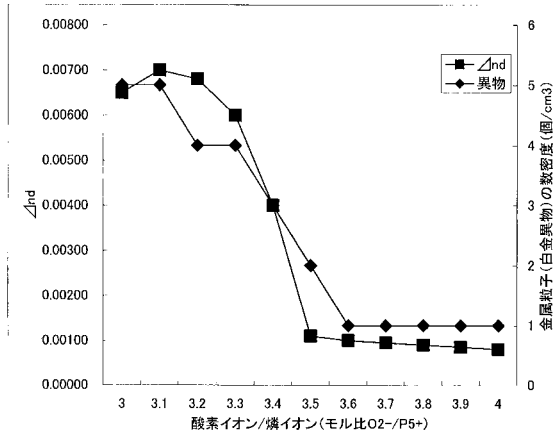
【0098】

- 1・・・上型
- 2・・・下型
- 3・・・胴型
- 4・・・プリフォーム
- 9・・・支持棒
- 10・・・下型・胴型ホルダー
- 11・・・石英管
- 12・・・ヒーター
- 13・・・押し棒
- 14・・・熱電対

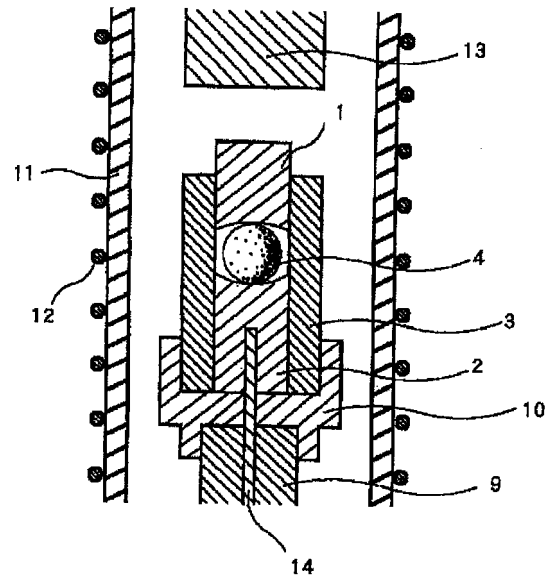
30



【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA04 BB09 DA01 DB03 DB04 DB05 DC01 DC02 DC03 DD05  
DE01 DE02 DE03 DE04 DF01 EA01 EA02 EA03 EA04 EA10  
EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04 ED01 ED02  
ED03 EE01 EE02 EE03 EE04 EF01 EF02 EF03 EF04 EG01  
EG02 EG03 EG04 FA01 FA10 FB01 FC01 FD01 FE01 FF01  
FG01 FH01 FJ01 FJ02 FJ03 FK01 FK02 FK03 FL01 GA01  
GB01 GC01 GD01 GE04 GE05 GE06 GE07 GE08 HH01 HH03  
HH05 HH06 HH07 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01  
JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK04 KK05 KK07 KK08  
KK10 MM02 NN01 NN03