

(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2010-248057

(P2010-248057A)

(43) 公開日 平成22年11月4日(2010.11.4)

(51) Int.Cl.

**C03C 3/068 (2006.01)**  
**C03C 3/15 (2006.01)**  
**G02B 1/00 (2006.01)**

F 1

C03C 3/068  
C03C 3/15  
G02B 1/00

テーマコード(参考)

4 G 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 14 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2010-39643 (P2010-39643)  
(22) 出願日 平成22年2月25日 (2010.2.25)  
(31) 優先権主張番号 特願2009-72817 (P2009-72817)  
(32) 優先日 平成21年3月24日 (2009.3.24)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000113263  
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 110000109  
特許業務法人特許事務所サイクス  
(72) 発明者 金山 雄之進  
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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学ガラス、ならびにプレス成形用ガラス素材、光学素子ブランク、光学素子およびそれらの製造方法

## (57) 【要約】

【課題】着色が低減されたホウ酸ランタン系ガラスを提供すること。

【解決手段】酸化物換算のガラス組成において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を除くガラス質量に対して、2～50質量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ および10～60質量%の $\text{La}_2\text{O}_3$ を含み、かつ $\text{TiO}_2$ 含有量が0～1質量%であり $\text{WO}_3$ 含有量が0～4質量%である光学ガラスであって、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0 ppm超20 ppm以下の $\text{Fe}$ を含み、かつ外割で $\text{SnO}_2$ を0.01～3質量%および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を0～0.1質量%含む光学ガラス。

【選択図】なし

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

酸化物換算のガラス組成において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を除くガラス質量に対して、2～50質量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ および10～60質量%の $\text{La}_2\text{O}_3$ を含み、かつ $\text{TiO}_2$ 含有量が0～1質量%であり $\text{WO}_3$ 含有量が0～4質量%である光学ガラスであって、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0 ppm超20 ppm以下のFeを含み、かつ外割で $\text{SnO}_2$ を0.01～3質量%および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を0～0.1質量%含む光学ガラス。

**【請求項 2】**

酸化物換算のガラス組成において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を除くガラス質量に対する質量%表示で、

$\text{B}_2\text{O}_3$	2～50%
$\text{SiO}_2$	0～30%
$\text{La}_2\text{O}_3$	10～60%
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0～30%
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0～20%
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0～19%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0～20%
$\text{TiO}_2$	0～1%
$\text{WO}_3$	0～4%
$\text{ZrO}_2$	0～15%
$\text{ZnO}$	0～40%

$\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ を合計で0～30%、

を含む請求項1に記載の光学ガラス。

**【請求項 3】**

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.05 ppm以上20 ppm以下のFeを含む請求項1または2に記載の光学ガラス。

**【請求項 4】**

波長200～700 nmの範囲において、厚さ10 nmにおける外部透過率が70%となる波長 $\lambda_0$ は400 nm以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の光学ガラス。

**【請求項 5】**

請求項1～4のいずれか1項に記載の光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材。

**【請求項 6】**

請求項1～4のいずれか1項に記載の光学ガラスからなる光学素子ブランク。

**【請求項 7】**

請求項1～4のいずれか1項に記載の光学ガラスからなる光学素子。

**【請求項 8】**

請求項1～4のいずれか1項に記載の光学ガラスをプレス成形用ガラス素材に成形するプレス成形用ガラス素材の製造方法。

**【請求項 9】**

請求項5に記載のプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態で、プレス成形型を用いてプレス成形することにより光学素子ブランクを作製する光学素子ブランクの製造方法。

**【請求項 10】**

請求項8に記載の方法によりプレス成形用ガラス素材を作製し、作製したプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態でプレス成形型を用いてプレス成形することにより光学素子ブランクを作製する光学素子ブランクの製造方法。

**【請求項 11】**

請求項6に記載の光学素子ブランクを研削および/または研磨することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法。

**【請求項 12】**

10

20

30

40

50

請求項 10 に記載の方法により光学素子プランクを作製し、作製した光学素子プランクを研削および／または研磨することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法。

【請求項 13】

請求項 5 に記載のプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態で、プレス成形型を用いて精密プレス成形することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法。

【請求項 14】

請求項 8 に記載の方法によりプレス成形用ガラス素材を作製し、作製したプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態で、プレス成形型を用いて精密プレス成形することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種光学素子用の材料として好適な光学ガラスに関するものである。

更に本発明は、上記光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材、光学素子プランク、光学素子ならびにこれらの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

レンズ、プリズム等の光学素子用の材料として使用される光学ガラスには、高い透明性を有すること、即ち着色が少ないことが求められる。

【0003】

ガラスの着色低減に関し、例えば特許文献 1 には、 $TiO_2$ を含むホウ酸塩系の光学ガラスにおける着色を低減するために、 $Sc_2O_3$ および／または $As_2O_3$ を添加することが提案されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献 1】特開 2007-112697 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

上記特許文献 1 では、 $TiO_2$ を含有するガラスにおける着色低減に関する技術が開示されている。これに対し、本発明者の検討により、ホウ酸ランタン系ガラスでは、 $TiO_2$ 含有量を低減し  $TiO_2$  を含まないガラスとしたときにもガラスの着色が発生することがあること、そしてこの着色は特許文献 1 に開示された技術では十分抑制できないことが判明した。

【0006】

そこで本発明の目的は、着色が低減されたホウ酸ランタン系ガラスを提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、以下の知見を得た。

特許文献 1 では、ガラスの着色機構について、ネットワーク形成成分が少なく  $TiO_2$  を多量に含むホウ酸塩系ガラスでは、 $Ti$  イオンによる発色機能が高められることがガラスの着色の原因であると記載されている。しかし本発明者の検討の結果、高屈折率低分散のホウ酸ランタン系ガラスでは、特許文献 1 に記載されている着色機構とは別に、 $Fe$  に起因する波長 360 nm ~ 370 nm 近辺での光吸収が強まることによる着色機構が存在することが明らかとなった。即ち、 $TiO_2$  含有量を低減したとしても、特許文献 1 に記載の技術では、着色抑制が困難な組成系が存在するのである。

そこで本発明者は上記知見に基づき更に検討を重ねた結果、上記組成系における着色所定量の  $SnO_2$  を添加することにより低減できることを新たに見出し、本発明を完成す

10

20

30

40

50

るに至った。

【0008】

即ち、上記目的は、下記手段によって達成された。

[1] 酸化物換算のガラス組成において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を除くガラス質量に対して、2～50質量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ および10～60質量%の $\text{La}_2\text{O}_3$ を含み、かつ $\text{TiO}_2$ 含有量が0～1質量%であり $\text{WO}_3$ 含有量が0～4質量%である光学ガラスであって、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0ppm超20ppm以下のFeを含み、かつ外割で $\text{SnO}_2$ を0.01～3質量%および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を0～0.1質量%含む光学ガラス。

[2] 酸化物換算のガラス組成において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を除くガラス質量に対する質量%表示で、

10

$\text{B}_2\text{O}_3$	2～50%
$\text{SiO}_2$	0～30%
$\text{La}_2\text{O}_3$	10～60%
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0～30%
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0～20%
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0～19%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0～20%
$\text{TiO}_2$	0～1%
$\text{WO}_3$	0～4%
$\text{ZrO}_2$	0～15%
$\text{ZnO}$	0～40%

20

$\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ を合計で0～30%、

を含む[1]に記載の光学ガラス。

[3]  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0.05ppm以上20ppm以下のFeを含む[1]または[2]に記載の光学ガラス。

[4] 波長200～700nmの範囲において、厚さ10nmにおける外部透過率が70%となる波長 $\lambda_0$ は400nm以下である[1]～[3]のいずれかに記載の光学ガラス。

[5] [1]～[4]のいずれかに記載の光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材。

30

[6] [1]～[4]のいずれかに記載の光学ガラスからなる光学素子プランク。

[7] [1]～[4]のいずれかに記載の光学ガラスからなる光学素子。

[8] [1]～[4]のいずれかに記載の光学ガラスをプレス成形用ガラス素材に成形するプレス成形用ガラス素材の製造方法。

[9] [5]に記載のプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態で、プレス成形型を用いてプレス成形することにより光学素子プランクを作製する光学素子プランクの製造方法。

[10] [8]に記載の方法によりプレス成形用ガラス素材を作製し、作製したプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態でプレス成形型を用いてプレス成形することにより光学素子プランクを作製する光学素子プランクの製造方法。

[11] [6]に記載の光学素子プランクを研削および/または研磨することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法。

40

[12] [10]に記載の方法により光学素子プランクを作製し、作製した光学素子プランクを研削および/または研磨することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法。

[13] [5]に記載のプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態で、プレス成形型を用いて精密プレス成形することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法。

[14] [8]に記載の方法によりプレス成形用ガラス素材を作製し、作製したプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態で、プレス成形型を用いて精密プレス成形することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法。

【発明の効果】

【0009】

50

本発明によれば、着色が低減された高屈折率低分散のホウ酸ランタン系光学ガラス、ならびに前記光学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、光学素子およびそれら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形態】

【0010】

[光学ガラス]

本発明は、酸化物換算のガラス組成において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を除くガラス質量に対して、2～50質量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ および10～60質量%の $\text{La}_2\text{O}_3$ を含む光学ガラスに関する。本発明の光学ガラスは、 $\text{TiO}_2$ 含有量が0～1質量%であり $\text{WO}_3$ 含有量が0～4質量%あり、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0 ppm超20 ppm以下の $\text{Fe}$ を含み、かつ外割で $\text{SnO}_2$ を0.01～3質量%および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を0～0.1質量%含むものである。  
10

【0011】

本発明において「酸化物換算のガラス組成」とは、ガラス原料が熔融時にすべて分解されて光学ガラス中で酸化物として存在するものとして換算することにより得られるガラス組成をいうものとする。また、本発明において「外割」とは、酸化物換算のガラス組成において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を除くガラス質量を100%とした場合の相対質量%をいうものとする。また、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算した $\text{Fe}$ の含有量は、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を含むガラス全質量に対する含有量をppm単位で表示する。  
20

【0012】

酸化物換算のガラス組成において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を除くガラス質量に対して、2～50質量%の $\text{B}_2\text{O}_3$ および10～60質量%の $\text{La}_2\text{O}_3$ を含む光学ガラスは、低分散性を維持しつつ屈折率を高めることができる。本発明者の検討によれば、上記組成系では、 $\text{TiO}_2$ を低減したとしても、 $\text{Fe}$ に起因する波長360 nm～370 nm近辺での光吸収が強まることによって着色が発生する。一方、特許文献1に記載の技術は、 $\text{Ti}$ に起因する着色を抑制するものであるため、特許文献1に記載の技術によって上記 $\text{Fe}$ に起因する着色を低減することは困難である。  
20

【0013】

これに対し本発明の光学ガラスは、 $\text{Sn}$ 化合物を必須成分として含有することにより、上記着色を抑制することができる。その外割含有量は、 $\text{SnO}_2$ 換算で0.01～3質量%の範囲である。上記含有量が0.01質量%未満では、十分な着色抑制効果を得ることが困難となり、3質量%を超えると溶け残りが生じて均質なガラスを得ることができなくなる。上記含有量は、ガラスの均質化と着色低減を両立する観点から、好ましくは0.01～2質量%、より好ましくは0.01～1質量%の範囲である。  
30

【0014】

更に本発明の光学ガラスは、任意成分として $\text{Sb}$ 化合物を含有する。その外割含有量は、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ 換算で0～0.1質量%の範囲である。上記含有量が0.1質量%を超えると、 $\text{Sn}$ 化合物の添加による着色抑制効果を十分に得ることができない。また、熔融容器や熔融ガラスを流すパイプを構成する白金などの耐熱性金属あるいは耐熱性合金が侵蝕され、金属イオンとしてガラスに溶け込むことによりガラスの着色が強まったり、侵蝕物がガラス中に異物として混入して光の散乱源になるなどの問題を引き起こす。上記含有量は、好ましくは0～0.05質量%、より好ましくは0.02質量%未満、さらに好ましくは0～0.01質量%、一層好ましくは0～0.005質量%、より一層好ましくは0～0.001質量%であり、 $\text{Sb}$ 化合物を添加しないことがさらに好ましい。  
40

【0015】

本発明の光学ガラスは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ に換算して0 ppm超20 ppm以下の $\text{Fe}$ を含むガラスである。上記 $\text{Fe}$ 量が20 ppmを超えると、 $\text{Sn}$ 化合物の添加による着色抑制効果を得ることが困難となる。上記 $\text{Fe}$ 量は、好ましくは15 ppm以下、より好ましくは10 ppm以下、さらに好ましくは7 ppm以下である。なお、ガラス原料の不純物としてガラスに導入される $\text{Fe}$ の量、および高純度原料を使用したとしても光学ガラスを大量生  
50

産する場合、不可避的に混入する Fe の量は上記 Fe 量として、通常 0.05 ppm 以上である。原料コストのアップを許容し、超高純度原料または高純度原料を使用して Fe のガラスへの混入を抑制すると、上記 Fe 量は、通常 0.05 ppm 以上かつ 2 ppm 未満となる。また、原料コストを抑えるため、汎用の光学ガラス原料を用いると、上記 Fe 量は、通常 2 ppm 以上 20 ppm 以下となり、この範囲でさらに Fe の混入量を抑制すると、上記 Fe 量は、通常 2 ppm 以上 7 ppm 以下となる。本発明では、Sn 化合物を所定量添加することにより、Fe 不純物を実質的に含まない高純度ガラス原料のようにグレードがさほど高くない原料を使用しても着色が抑制されたガラスを得ることができる。このように本発明によれば原料の制限を受けにくいため、高品質な光学ガラスを安定して供給することができるとともに、原料コストを抑制することもできる。

また、ステンレスのように鉄を含む材料で作られた装置を用いてガラス原料を調合したり、原料を熔融装置に供給する場合、上記材料の摩耗によって Fe が原料に混入することがある。本発明によれば、こうした場合でもガラスの着色を抑制し、均質な光学ガラスを提供することができる。また、ガラス製造装置にステンレスのような鉄を含む耐久性の高い材料を使用してもガラスの品質に悪影響を及ぼすおそれがなくなるため、装置の耐久性向上による生産性向上を図ることもできる。

更に本発明によれば、Sn 化合物および任意に添加される Sb 化合物の清澄作用により、残留泡のない均質な光学ガラスを得ることができる。特に、Sn 化合物は Sb 化合物と比べてルツボの侵蝕性が少ないとから、Sn 化合物を必須成分として着色を抑制しつつ十分な清澄効果が得られる量を添加してもルツボの侵蝕が促進されることもない。

#### 【0016】

次に、本発明の光学ガラスについて、更に詳細に説明する。なお、以下に記載の含有量は、特に断りのない限り、酸化物換算のガラス組成において、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SnO<sub>2</sub>およびSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を除くガラス質量に対する含有量を示すものとする。

#### 【0017】

前述のように、2～50 質量% の B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および 10～60 質量% の La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む光学ガラスは、低分散性を維持しつつ屈折率を高めることができる。この組成系のガラスにおいて、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、ガラスネットワーク形成成分として機能し、その含有量が 2 質量% 未満ではガラス安定性が低下し、ガラス製造中に失透するなどの不具合が生じ、50 質量% を超えると屈折率を高める成分である La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を導入しても光学ガラスとして有用な屈折率を得ることが困難となる。そのため、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量を 2～50 質量% とする。好ましい含有量については後述する。

#### 【0018】

La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、屈折率を高める働きをする成分の中では、比較的分散を低く保つ成分であり、比較的多量に導入してもガラス安定性を損なわない成分である。La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量が 10 質量% 未満では光学ガラスとして有用な屈折率を得ることが困難となり、その含有量が 60 質量% を超えるとガラス安定性が低下し、ガラス製造中に失透するなどの不具合が生じやすくなる。したがって、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量は 10～60 質量% とする。好ましい含有量については後述する。

#### 【0019】

上記含有量で B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含むガラスの熔解温度は、概ね 1200～1500 の範囲となる。上記量の Sn 化合物を添加したガラスの着色抑制効果と清澄効果は、上記熔解温度において特に優れたものとなる。

#### 【0020】

B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は、前述の機能とともにガラスの熔融性、流動粘性の温度低下に効果的な成分である。その含有量は、上記理由により 2～50 % とする。B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の含有量の好ましい範囲は 10～45 % である。

#### 【0021】

SiO<sub>2</sub> は、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様、ガラスネットワーク形成機能を有する成分であり、耐失透性の改善に効果がある。しかし、SiO<sub>2</sub> を 30 % より多く含有させると、ガラスの熔解

性が低下し、ガラス原料が溶け残ったり、溶け残りを防止するために熔解温度を高めることにより白金などの耐熱性金属ルツボが侵蝕されて白金異物がガラスに混入したり、白金がイオンとしてガラスに溶け込むことによりガラスの着色が著しくなることがあるため、 $\text{SiO}_2$ の含有量は0～30%とすることが好ましい。下限値は、好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.5%以上、更に好ましくは1%以上であり、上限値は、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下、更に好ましくは15%以下、より一層好ましくは10%以下、なお一層好ましくは7%以下である。

## 【0022】

$\text{La}_2\text{O}_3$ は、前述のとおり、高屈折率、低分散ガラスを得るために必須成分であり、上記理由から、その含有量は10～60%とする。下限値は、好ましくは15%以上、より好ましくは20%以上、更に好ましくは25%以上である。上限値は、好ましくは55%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは45%以下である。

10

## 【0023】

$\text{TiO}_2$ は、屈折率やアッペ数などの光学的特性を調整しつつ、化学的耐久性、耐失透性を向上させるための成分であるが、上記の通り着色の原因となるため、本発明の光学ガラスでは、その含有量を1%以下とする。ただしFeに起因する着色は、単に $\text{TiO}_2$ を低減するのみでは抑制することはできない。これに対し本発明では、所定量の $\text{SnO}_2$ を添加することにより、Feに起因する着色を抑制することができる。 $\text{Sn}$ 化合物の添加による着色改善効果は、 $\text{TiO}_2$ の含有量が比較的小ないガラスのほうが顕著に現れる。こうした理由から $\text{TiO}_2$ の含有量の好ましい範囲は0～0.5%、さらに好ましい範囲は0～0.1%であり、 $\text{TiO}_2$ を含有しないガラスがなお一層好ましい。

20

## 【0024】

$\text{WO}_3$ は少量の添加によって耐失透性を良化させる成分であるが、 $\text{WO}_3$ の含有量が4%よりも多くなるとガラスの短波長域の吸収が強まり着色を生じる傾向が強くなり、 $\text{Sn}$ 化合物の添加によっても着色を改善することが困難となる。したがって本発明の光学ガラスでは、 $\text{WO}_3$ の含有量は0～4%とする。 $\text{Sn}$ 化合物の添加による着色改善効果の点から、 $\text{WO}_3$ の含有量は0～3%とすることが好ましく、0～2%とすることがより好ましく、0～1%とすることが更に好ましく、0～0.5%とすることがより一層好ましく、0～0.1%とすることが更に一層好ましく、 $\text{WO}_3$ を含有しないガラスがなお一層好ましい。

30

## 【0025】

$\text{Gd}_2\text{O}_3$ は、 $\text{La}_2\text{O}_3$ と同様の作用を發揮することができる成分であり $\text{La}_2\text{O}_3$ と置換し得る成分である。ただしその含有量が30%を超えると耐失透性が悪化し、安定生産可能なガラスが得られにくくなる。したがって、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ の含有量は0～30%とすることが好ましく、0～25%の範囲とすることがより好ましい。

## 【0026】

$\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ もまた、 $\text{La}_2\text{O}_3$ との置換により0～20%を含有させることも可能である。しかし、これらの量を上回ると耐失透性が悪化し、安定生産可能なガラスが得られにくくなるため、含有量は上記範囲内とすることが好ましい。 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ は特に赤外線吸収作用があるため、暗視カメラ用レンズなどの赤外光を透過することが望まれる場合などにおいて、その含有量を0～5%の範囲とすることが好ましく、0～2%の範囲とすることがより好ましく、0～1%の範囲とすることがさらに好ましく、0～0.5%の範囲とすることが一層好ましく、0～0.1%の範囲とすることがより一層好ましく、含有しないことがなお一層好ましい。一般的の撮像レンズなどにおいても、広い波長域にわたり高い透過率を示すガラスが望ましいことから、 $\text{Yb}_2\text{O}_3$ の含有量の好ましい範囲は上記のとおりである。

40

## 【0027】

$\text{Ta}_2\text{O}_5$ は、高屈折率、低分散特性を付与するための成分であり、ガラスの低分散化に有用であるが、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の含有量が19%を超えると熔融性が悪化する傾向がある。したがって $\text{Ta}_2\text{O}_5$ の含有量は0～19%が適当である。

50

## 【0028】

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ は、高屈折率を付与するための成分であり、耐失透性を改善する効果も有する。 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の含有量は、0～20%（好ましくは0～15%、より好ましくは0～10%、更に好ましくは0～7%、より一層好ましくは0～5%）とすることが適當である。

## 【0029】

$\text{ZrO}_2$ は、高屈折率をもたらす成分であり、少量の添加で耐失透性を改善する効果を有する。しかし、15%を上回ると逆に耐失透性が低下し、熔解性も悪化する。したがって、 $\text{ZrO}_2$ の含有量は0～15%とすることが好ましく、0～10%とすることがより好ましく、0～7%とすることが更に好ましい。

## 【0030】

$\text{ZnO}$ は、ガラスに高屈折率を付与するとともに、耐失透性の良化、粘性流動の温度を低下させる効果を有する成分である。しかし、その含有量が40%を超えると耐失透性が低下して、ガラスを安定して製造しにくくなる。したがって、 $\text{ZnO}$ の含有量は0～40%とすることが好ましく、0～35%とすることがより好ましく、0～30%とすることが更に好ましい。

10

## 【0031】

$\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ はガラス原料として炭酸塩、硝酸塩を用いることにより脱泡を促進する効果があり、屈折率やアッペ数の調整効果も有するが、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ の合計含有量が30%を超えると耐失透性が低下して、安定生産可能な光学ガラスが得られにくくなる。したがって、 $\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ の合計含有量は0～30%とすることが好ましく、0～25%とすることがより好ましく、0～20%とすることが更に好ましく、0～15%とすることがより一層好ましく、0～10%とすることがなお一層好ましい。

20

## 【0032】

以上説明したように、本発明の光学ガラスの好ましい態様としては、酸化物換算のガラス組成において、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ および $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を除くガラス質量に対する質量%表示で、

$\text{B}_2\text{O}_3$	2～50%
$\text{SiO}_2$	0～30%
$\text{La}_2\text{O}_3$	10～60%
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	0～30%
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0～20%
$\text{Ta}_2\text{O}_5$	0～19%
$\text{Nb}_2\text{O}_5$	0～20%
$\text{TiO}_2$	0～1%
$\text{WO}_3$	0～4%
$\text{ZrO}_2$	0～15%
$\text{ZnO}$	0～40%

30

$\text{BaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{CaO}$ および $\text{MgO}$ を合計で0～30%、を含む光学ガラスを挙げることができる。

40

## 【0033】

次に、上記成分とともに本発明の光学ガラスに添加可能な任意成分について説明する。

## 【0034】

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ は、ガラス転移温度の低下に効果的な成分である。特に $\text{Li}_2\text{O}$ 含有の効果が極めて高い。しかし、耐失透性の低下や屈折率が低下するため、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ および $\text{K}_2\text{O}$ の合計含有量は0～10%とすることが好ましく、0～5%とすることがより好ましく、0～1%とすることが更に好ましく、0～0.5%とすることがより一層好ましく、0～0.1%とすることが更に一層好ましい。

## 【0035】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ は、少量の添加で耐失透性を改善する作用を有する場合があるが、同時に屈折

50

率が低下するため、その含有量は0～8%とすることが好ましく、0～5%とすることがより好ましく、0～2%とすることがさらに好ましく、0～1%とすることが一層好ましく、0～0.5%とすることがより一層好ましい。

#### 【0036】

なお、 $Ga_2O_3$ 、 $In_2O_3$ もそれぞれ、例えば0～10%程度の範囲で含有させることはできるが、添加によって、耐失透性が悪化するおそれがあること、高価な原料であることから、 $Ga_2O_3$ および $In_2O_3$ の合計含有量は0～1%とすることが望ましく、0～0.5%の範囲にすることがより望ましく、 $Ga_2O_3$ 、 $In_2O_3$ を導入しないことがさらに望ましい。

#### 【0037】

$GeO_2$ は、 $SiO_2$ と同様の効果を有するが、 $GeO_2$ の含有量が3%を上回ると耐失透性が低下する傾向がある。したがって $GeO_2$ の含有量は0～3%が適当であり、0～2%の範囲とすることが好ましく、0～1%の範囲とすることがさらに好ましい。上記組成系のガラスでは $GeO_2$ を添加しない場合にも所望の特性、性質を得ることができるので、 $GeO_2$ は高価であるため導入しないことが一層好ましい。

#### 【0038】

$Bi_2O_3$ は、少量の添加でガラス転移温度を低下させる効果を有するが、20%を超えると耐失透性が低下し、また着色を生じる傾向がある。したがって $Bi_2O_3$ の含有量を0～20%とすることが好ましく、0～15%とすることがより好ましく、0～10%とすることが更に好ましく、0～5%とすることがより好ましく、0～1%とすることがより一層好ましく、0～0.5%とすることが更に一層好ましく、0～0.1%とすることがなお一層好ましい。

#### 【0039】

なお、清澄剤として強力な作用を有する $As_2O_3$ は毒性があるため、ガラスに添加しないことが望ましい。 $As_2O_3$ は、 $Sb_2O_3$ よりも酸化力が強く、白金などの耐熱性金属を侵蝕し、侵蝕された白金粒子が異物としてガラス中に混入するなどの問題を引き起す。さらに、 $As_2O_3$ は毒性が強く環境への負荷が大きいため、本発明の光学ガラスとしては、 $As$ を添加しないこと、すなわち、 $As$ フリーガラスであることが好ましい。

#### 【0040】

その他、導入しないことが望ましいものとしては、鉛およびその化合物、UやThなどの放射性物質などが挙げられる。また、ガラスの着色を低減するという観点から、Cu、Cr、V e、Ni、Coなどの着色原因となる物質の導入も避けるべきである。また、Te、Se、Cdの添加も避けるべきである。 $Lu_2O_3$ や $HfO_2$ も高価な成分であり、本発明において必須成分ではないから、コスト低減の観点から $Lu_2O_3$ や $HfO_2$ を含有させないことが好ましい。本発明においては $Lu_2O_3$ や $HfO_2$ を用いなくても所望の光学ガラスを得ることができる。

#### 【0041】

本発明の光学ガラスは、前述のようにFeによる波長360nmから370nm近辺での光吸収に起因する着色を抑制することができる。このように着色が抑制されたガラスであることは、波長200～700nmの範囲において、厚さ10nmにおける外部透過率が70%となる波長 $\tau_0$ または80%となる波長 $\delta_0$ を指標として評価することができる。本発明の光学ガラスは、例えば400nm以下の $\tau_0$ を示すことができ、更には395nm以下、380nm以下の $\tau_0$ を示すこともできる。 $\tau_0$ の下限は特に限定されるものではないが、例えば300nm程度である。また、 $\delta_0$ は460nm以下であることが好ましい。 $\delta_0$ の下限は特に限定されるものではないが、例えば330nm程度である。

#### 【0042】

本発明における $\tau_0$ および $\delta_0$ は、後述の実施例に示す方法によって測定される値とする。なお、後述の実施例に示す方法によって測定される $\tau_5$ は、上記外部透過率が5%となる波長であり、光の透過量が少ない波長における数値であるため着色に与える影響は少ないが、着色をよりいっそう抑制する観点からは $\tau_5$ は360nm以下であることが好ま

10

20

30

40

50

しい。<sub>5</sub>の下限は特に限定されるものではないが、例えば230nm程度である。

#### 【0043】

本発明の光学ガラスは、必須添加剤としてSn化合物を添加し、任意添加剤としてSb化合物を添加したガラス原料を熔融容器内で加熱、熔融することにより製造（以下、「製法1」という）することができる。ガラス原料、Sn化合物およびSb化合物としては、酸化物、水酸化物、炭酸塩、硝酸塩等を適宜用いることが可能である。これらの原料および添加剤を所定の割合に秤取し、混合して調合原料とし、これを熔解・清澄・攪拌し、均質化することにより、泡や未熔解物を含まず均質な熔融ガラスを得ることができる。

#### 【0044】

製法1は、所謂、バッチ原料を調合し、熔融して光学ガラスを生産する方法、バッチダイレクトメルト法である。一方、本発明の光学ガラスは、原料を一旦、熔融、ガラス化してカレット原料とし、カレット原料を調合、熔融することにより製造（以下、「製法2」という）することもできる。より詳しくは、製法2は、粗熔解用ガラス原料とSn化合物（および任意にSb化合物）を熔融容器内で一緒に加熱、粗熔解し、得られた熔解物を急冷してカレット原料を作製し、このカレット原料を用いてガラスを熔融、清澄および均質化し、得られた熔融ガラスを成形することで、本発明の光学ガラスを製造する方法である。製法1、製法2のいずれにおいても、Snの量がSnO<sub>2</sub>に換算して外割で0.01～3質量%、Sbの量がSb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算して外割で0～0.1質量%となるように、Sn化合物およびSb化合物の添加量を調整することにより、上記組成系にFeが混入した光学ガラスにおける着色を低減することができる。

#### 【0045】

本発明の光学ガラスは、前述の量のFeを含むものである。Fe混入の態様としては、以下の態様を挙げることができる。本発明によれば、いずれの態様によりFeが混入したガラスであっても着色を抑制することができる。

(1) ガラス原料にFe化合物を意図的に混合する。

(2) Feが混入したガラス原料を使用する。

(3) 光学ガラス製造工程における装置からFeが混入する。

#### 【0046】

以下、上記(3)についてより詳細に説明する。

例えば、ガラス成分に対応する粉体状の複数種の化合物と添加剤としてSn化合物（例えばSnO<sub>2</sub>）を秤量し、ステンレス製容器に入れて、ステンレス製の攪拌具を用いて十分混合することにより、調合原料を得ることができる。この調合原料を用いて熔融ガラスを調製し、流出する熔融ガラスを鋳型に流し込んで成形し、得られたガラス成形品をアニールすることにより光学ガラスを得ることができる。熔融ガラスの調製は、例えば以下のように行うことができる。まず調合原料を原料供給装置にセットし、次いで原料を適量ずつガラス熔融容器に投入し、加熱、熔融、清澄、均質化、流出する。原料の投入はガラス熔融容器内のガラスが概ね一定量に保たれるよう、連続的にもしくは間欠的に行うことができる。

上記工程では、例えば原料調合時に用いられるステンレス製容器、攪拌具の原料に接触する面は、僅かながら原料との摩擦によって削られ、ステンレスの微粉末が原料に混入することがある。ステンレス中には鉄が含まれてあり、こうして原料にFeが混入する。また、原料供給装置でも鉄またはステンレスなどの鉄を含む合金で作られた部分が削れ、原料に鉄が混入ことがある。予めガラス原料または添加剤に不純物として含まれる鉄の量から算出されるガラス中の鉄不純物量より、実測したガラス中の鉄不純物量が多くなる場合があるが、その差はガラス製造中に上記理由によって原料に混入した鉄に起因すると考えられる。超高純度原料を使用しても上記のように原料に鉄が混入することがあるが、こうした場合でも、本発明によれば所定量のSn化合物を原料に加えることによりガラスの着色を低減、抑制することができる。

上記の例では粉体状化合物を用いて原料を調合したが、粉体状化合物を用いる代わりにカレットを調合し、ガラスを熔融する場合も、Sn化合物の添加により同様の効果を得る

10

20

30

40

50

ことができる。

【0047】

製法1、製法2のいずれにおいても、熔融ガラスを成形、徐冷することにより、本発明の光学ガラスを得ることができる。成形方法としては、鋳込み成形、棒材成形、プレス成形などの公知の技術が使用できる。成形されたガラスは、通常、予めガラスの転移点付近に加熱されたアニール炉に移し、室温まで徐冷される。得られたガラスは適宜、切断、研削、研磨が施される。必要に応じて、ガラスを切断し加熱プレスを行うこともできるし、精密なゴブを作製し、加熱し非球面レンズなどに精密プレス成形をすることもできる。本発明の光学ガラスの用途については後述する。

【0048】

[プレス成形用ガラス素材およびその製造方法]

本発明のプレス成形用ガラス素材は、上記本発明の光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材である。上記ガラス素材は、着色が抑制され、均質性が高いガラスからなるため、高品質な光学素子をプレス成形によって作製する際、非常に有用なものである。

【0049】

本発明のプレス成形用ガラス素材の製造方法は、本発明の光学ガラスをプレス成形用ガラス素材に成形するものである。本発明のプレス成形用ガラス素材の製造方法の第一の態様としては、光学ガラスを加工する下記態様を挙げることができる。

例えば、清澄、均質化した熔融ガラスを鋳型に流し込んで急冷、成形して得たガラス成形体をアニールし、その成形体を切断または割断してガラス片に分割し、ガラス片を研削、研磨してプレス成形用ガラス素材とする。研磨によって表面を滑らかに仕上げたガラス素材は精密プレス成形用プリフォームとすることもできる。ガラス片をバレル研磨することにより、プレス成形後に成形品の表面を研削、研磨して光学素子とするための研磨用プレス成形品を作るためのガラス素材にすることもできる。

【0050】

第二の態様としては、前記ガラス素材1個分の熔融ガラス塊を調製し、前記熔融ガラス塊に風圧を加え、浮上状態でプレス成形用ガラス素材に成形する態様を挙げることができる。第二の態様によれば、熔融ガラス塊を浮上状態で成形するため、自由表面からなる滑らかでシワのない表面を備えたガラス素材を作製することができる。こうしたプレス成形用ガラス素材は精密プレス成形用プリフォームに好適である。

精密プレス成形用プリフォームの場合、表面に炭素含有膜など精密プレス成形時に成形型成形面に沿ってガラスの延びをよくするコートを形成してもよい。

【0051】

[光学素子プランクおよびその製造方法]

本発明の光学素子プランクは、上記本発明の光学ガラスからなる光学素子プランクである。

光学素子プランクとは、目的とする光学素子の形状に近似し、前記光学素子の形状に研削、研磨しろを加えたガラス物品であり、表面を研削、研磨することにより光学素子に仕上げられる光学素子母材である。本発明の光学素子プランクは、本発明の光学素子プランクの製造方法によって製造することができるが、熔融ガラスをプレス成形型を用いてプレス成形することにより得ることもできる。この場合、プレス成形型の成形面には窒化硼素などの粉末状離型剤を均一に塗布しておき、そこに熔融ガラスを供給してプレス成形することが、ガラスと成形型の融着を確実に防止できるほか、プレス成形型の成形面に沿ってガラスをスムーズに延ばすことができるため好ましい。

【0052】

本発明の光学素子プランクの製造方法は、

(1) 本発明のプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態で、プレス成形型を用いてプレス成形することにより光学素子プランクを作製する光学素子プランクの製造方法；

(2) 本発明のプレス成形用ガラス素材の製造方法によりプレス成形用ガラス素材を作製

10

20

30

40

50

し、作製したプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態でプレス成形型を用いてプレス成形することにより光学素子プランクを作製する光学素子プランクの製造方法、の2つの態様を含む。

#### 【0053】

いずれの態様においても、ガラス素材の加熱、プレス成形はともに大気中で行うことができる。ガラス素材の表面に、窒化硼素などの粉末状離型剤を均一に塗布し、加熱、プレス成形すると、ガラスと成形型の融着を確実に防止できるほか、プレス成形型の成形面に沿ってガラスをスムーズに延ばすことができる。プレス成形して得られた光学素子プランクを成形型から取り出し、アニールして内部の歪を低減するとともに、屈折率などの光学特性が所望の値になるように微調整することが好ましい。本発明において、所要量のSn化合物（および任意にSb化合物）の添加によって、ガラス加熱時の耐失透性が悪化することはないため、本発明の光学ガラスは上記光学素子プランクの製造に好適である。10

#### 【0054】

本発明の光学素子プランクおよびその製造方法によれば、着色が低減され、残留泡を含まない光学的に均質な内部品質を有する光学素子プランクを提供することができ、この光学素子プランクを研削、研磨することにより、高品質な光学素子を得ることができる。

#### 【0055】

##### [光学素子およびその製造方法]

本発明の光学素子は、上記本発明の光学ガラスからなる光学素子である。本発明の光学素子は、着色が低減され、残留泡を含まない均質なガラスからなるため、撮像用光学素子や投影用光学素子、光信用光学素子、光記録媒体へのデータ書き込みや光記録媒体からにデータ読み出しに使用する光ピックアップレンズ、その他の光学素子として好適である。20

撮像用光学素子、投影用光学素子としては、球面凸メニスカスレンズ、球面凹メニスカスレンズ、球面両凹レンズ、球面両凸メニスカスレンズ、球面平凸レンズ、球面平凹レンズ、非球面凸メニスカスレンズ、非球面凹メニスカスレンズ、非球面両凹レンズ、非球面両凸メニスカスレンズ、非球面平凸レンズ、非球面平凹レンズ、プリズムなどを例示することができる。これらの光学素子は、一眼レフカメラの交換レンズ、デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ、携帯電話搭載の撮像レンズ、パソコン搭載の撮像レンズ、監視カメラの撮像レンズ、車載カメラの撮像レンズ、液晶プロジェクタ搭載の投影レンズやプリズムなどに好適である。30

光信用光学素子としては光ファイバー同士、あるいは光ファイバーと光部品のカップリングレンズなどを例示することができる。

その他光学素子としては、回折格子、フレネルレンズ、光フィルターなどを例示することができる。

これら光学素子の表面には、必要に応じて反射防止膜や部分反射膜、高反射膜、波長依存性を有する反射膜などをコートすることもできる。

#### 【0056】

本発明の光学素子の製造方法は、

(1) 本発明の光学素子プランクを研削および／または研磨することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法；40

(2) 本発明の光学素子プランクの製造方法により光学素子プランクを作製し、作製した光学素子プランクを研削および／または研磨することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法；

(3) 本発明のプレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態で、プレス成形型を用いて精密プレス成形することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法；

(4) 本発明のプレス成形用ガラス素材の製造方法によりプレス成形用ガラス素材を作製し、作製したレス成形用ガラス素材を加熱により軟化した状態で、プレス成形型を用いて精密プレス成形することにより光学素子を作製する光学素子の製造方法、

の4つの態様を含む。50

## 【0057】

態様(1)および(2)において、研削、研磨は公知の方法を適用すればよく、加工後に光学素子表面を十分洗浄、乾燥させるなどすることにより、内部品質および表面品質の高い光学素子を得ることができる。態様(1)および(2)は、各種球面レンズ、プリズムなどの光学素子を製造する方法として好適である。

## 【0058】

態様(3)および(4)における精密プレス成形とは、周知のようにモールドオプティクス成形とも呼ばれ、光学素子の光学機能面をプレス成形型の成形面を転写することにより形成する方法である。なお、光学機能面とは光学素子において、制御対象の光を屈折したり、反射したり、回折したり、入出射させる面を意味し、レンズにおけるレンズ面などがこの光学機能面に相当する。精密プレス成形には、公知の方法を用いればよく、プレス成形用ガラス素材として予めプリフォームを用意し、このプリフォームを加熱して精密プレス成形する。態様(3)および(4)では、ガラスを再度、加熱するため、ガラス素材を構成するガラスには優れた耐失透性が求められる。本発明によれば、所要量のSn化合物およびSb化合物の添加によってガラスの耐失透性が損なわれることはないので、本態様によって、失透のない光学素子を高生産性のもとに量産することができる。態様(3)および(4)は、各種非球面レンズ、光ピックアップレンズ、光信用のカップリングレンズの製造に好適である。

10

## 【実施例】

## 【0059】

20

以下、本発明を実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

## 【0060】

## 1. 光学ガラス成形体の実施例・比較例

## 【0061】

30

ホウ酸、酸化物、炭酸塩などの化合物を用い、表1に記載されている実施例1～21の組成を有する光学ガラスおよび比較例1～22の組成を有する光学ガラスが得られるように前記化合物を秤量、混合し、ガラス原料を調合した。

なお、実施例11および比較例6を除く実施例、比較例の光学ガラスを得るためのガラス原料は汎用の光学ガラス原料用化合物を用いて調合した。実施例5～7、9、10および比較例2～4では、ガラス原料に表1記載の量のFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を添加した。実施例11および比較例6の光学ガラス原料は高純度の化合物を用いて調合した。すなわち、実施例11および比較例6の光学ガラス原料は高純度原料とした。

30

次いで、これらガラス原料をガラス熔融槽に導入しながら加熱、熔融し、得られた熔融ガラスを熔融槽と連結パイプで連結した清澄槽に流し、清澄を行った後、清澄槽に連結パイプで連結した作業槽に流し、攪拌して均質化した後、作業槽の底部に取り付けた流出パイプから流出させて鋳型に鋳込み、成形した。上記熔融槽、清澄槽、作業槽、各連結パイプ、流出パイプは白金合金製とした。

また、ガラス原料の混合装置、ガラス原料の熔融槽への投入装置は、耐久性に優れるステンレス製装置を用い、ガラス原料による摩耗を抑制するようにしたため、装置からのFe混入はないとみなすことができる。したがって、実施例5～7、9、10および比較例2～4以外の実施例および比較例については、ガラス原料中のFe量を測定し、測定値から算出した光学ガラス中のFe量(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算)を表1に示す。実施例5～7、9、10および比較例2～4については、添加したFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>量および上記と同様にガラス原料中のFe量から算出したFe量(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算)を表1に示す。

40

また、上記ガラスの作製において、熔融槽内のガラスの熔融温度を1100～1400℃、熔融時間を1～5時間、清澄槽内のガラスの温度(清澄温度)を1200～1500℃、清澄時間を1～6時間、作業槽内におけるガラスの温度を1000～1300℃、ガラスの流出温度を900～1300℃とした。なお、上記ガラス製造装置は、熔融槽から清澄槽へ、清澄槽から作業槽へ熔融ガラスが連続的に流れようになっている。そのため

50

、上記熔融時間、清澄時間は、それぞれ熔融槽、清澄槽にガラスが滞在する平均時間である。

成形して得られた光学ガラスをガラス転移温度付近で保持した後、-30 / 時の冷却スピードで徐冷した後、着色度<sub>80</sub>、<sub>70</sub>、<sub>5</sub>、屈折率n<sub>d</sub>、アッベ数d、ガラス転移温度T<sub>g</sub>、屈伏点T<sub>s</sub>を測定するための試料を採取し、前記各特性を測定した。測定結果を表1に示す。

なお、得られた光学ガラスには、結晶や残留泡は認められなかった。

#### 【0062】

以下に、上記各特性の測定方法を示す。

##### (1) 着色度<sub>80</sub>、<sub>70</sub>、<sub>5</sub>

厚さ10±0.1mmで光学研磨された互いに平行な平面を有するガラス試料を作製し、このガラス試料に、上記平面に対して垂直な方向から強度I<sub>in</sub>の光線を入射し、透過光線の強度I<sub>out</sub>を測定し、強度比I<sub>out</sub>/I<sub>in</sub>をガラスの外部透過率と呼ぶ。波長200~700nmの範囲において、外部透過率が80%となる波長を<sub>80</sub>、外部透過率が70%となる波長を<sub>70</sub>、外部透過率が5%となる波長を<sub>5</sub>とした。波長200~700nmの範囲において、<sub>80</sub>以上の波長域で80%以上の外部透過率が得られ、<sub>70</sub>以上の波長域で70%以上の外部透過率が得られ、<sub>5</sub>以上の波長域で5%以上の外部透過率が得られる。なお、屈折率が高い光学ガラスでは、ガラス試料の表面における光線の反射率が高くなり、外部透過率が80%に達しない場合がある。こうした場合、<sub>80</sub>は測定できない、あるいは精度よく測定できないため、表1には示していない。

##### (2) 屈折率n<sub>d</sub>、アッベ数d

日本光学硝子工業会規格JOGIS「光学ガラスの屈折率の測定方法」に従い測定した。

##### (3) ガラス転移温度T<sub>g</sub>、屈伏点T<sub>s</sub>

熱機械分析装置を用いて、昇温速度4 / 分の条件下で測定した。

#### 【0063】

10

20

【表1】

(16)

	比較例4	実施例8	実施例9	実施例10	比較例5	実施例11	比較例6	実施例12	実施例13	実施例14
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	37.5	11	11	11
SiO <sub>2</sub>	4	4	4	4	4	4	4	6.5	6.5	6.5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	41.5	42	42	42
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	9.5	9.5	9.5
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	4	4	4
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	0	16	16	16
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	0	1.5	1.5	1.5
ZrO <sub>2</sub>	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	5	5	5
ZnO	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4.5	4.5	4.5
BaO	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CaO	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
WO <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
添加剤 (外割 質量%)										
SnO <sub>2</sub>	0	0.5	0.5	0.5	0	0.2	0	0.2	0.5	1
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(a)添加したFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	17.2	0	5.1	2.3	0	0	0	0	0	0
(b)原料中に含有するFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	2.8	10.1	5	7.8	10.1	0.9	0.9	3.8	3.8	3.8
光学ガラス中のFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) (a)+(b)	20	10.1	10.1	10.1	10.1	0.9	0.9	3.8	3.8	3.8
着色度 (nm)	λ80	390	367	367	393	328	336	—	—	—
	λ70	370	348	348	348	369	298	308	375	373
屈折率nd	λ.5	311	273	273	273	307	251	250	312	310
アツベ数νd	53.94	53.94	53.94	53.94	53.94	53.94	53.94	40.8	40.8	40.8
ガラス転移温度T <sub>g</sub> (°C)	636	636	636	636	636	636	636	695	695	695
屈伏点T <sub>s</sub> (°C)	671	671	671	671	671	671	671	736	736	736

(17)

JP 2010-248057 A 2010.11.4

	比較例7	実施例15	比較例8	実施例16	比較例9	実施例17	比較例10	実施例18	比較例11	実施例19	実施例20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11	27.5	27.5	31	31	31	31	36.5	36.5	40.5	40.5
SiO <sub>2</sub>	6.5	2	2	2	3	3	3	3	4	4	4
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42	37	37	41.5	41.5	36.5	36.5	42.5	42.5	38.5	38.5
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.5	21	21	2	2	0	0	2	2	0	0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	2	2	11	11	0	0	13	13	0	0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	16	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.5	4	4	1	1	1	0	0	0	0	0
ZrO <sub>2</sub>	5	6.5	6.5	6.5	3.5	3.5	0	0	1.5	1.5	1.5
ZnO	4.5	0	0	5	5	25	0	0	6	6	6
BaO	0	0	0	0	0	0	3	3	0	0	0
SrO	0	0	0	0	0	0	0	0	2	2	2
CaO	0	0	0	0	0	0	0	0	7.5	7.5	7.5
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
WO <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
添加剤 (外割 質量%)											
SnO <sub>2</sub>	0	0.2	0	0.2	0	0.2	0	0	0.2	0	0.6
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(a)添加したFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(b)原料中に含有するFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	3.8	3.2	3.2	2.9	2.9	2.5	2.5	3.1	3.1	2.7	2.7
光学ガラス中のFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) (a)+(b)	3.8	3.2	3.2	2.9	2.9	2.5	2.5	3.1	3.1	2.7	2.7
着色度 (nm)											
λ80	-	382	402	360	389	359	371	347	384	346	342
λ70	395	352	363	336	357	337	348	320	349	323	314
λ5	314	314	315	299	301	297	299	249	251	240	254
屈折率nd	1.883	1.8042	1.8042	1.7725	1.7725	1.7433	1.7433	1.72916	1.72916	1.6968	1.6968
アッペ数nd	40.8	46.5	46.5	49.62	49.62	49.22	49.22	54.67	54.67	55.46	55.46
ガラス転移温度Tg (°C)	695	680	680	660	660	590	590	680	680	637	637
屈伏点Ts (°C)	736	710	710	695	695	625	625	710	710	672	672

(18)

JP 2010-248057 A 2010.11.4

	実施例21	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16	比較例17	比較例18	比較例19	比較例20
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.5	40.5	40.5	18.5	18.5	18.5	17	17	17	26.26
SiO <sub>2</sub>	4	4	4	5	5	5	5	5	5	2.5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	38.5	38.5	38.5	35.5	35.5	35.5	30	30	30	39.64
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0	0	7	7	7	10.5	10.5	10.5	10.2
ZrO <sub>2</sub>	1.5	1.5	1.5	2.5	2.5	2.5	4	4	4	5
ZnO	6	6	6	23.5	23.5	23.5	32	32	32	9
BaO	0	0	0	0	0	0	0	0	0	2
SO	2	2	2	0	0	0	0	0	0	0
CaO	7.5	7.5	7.5	0	0	0	0	0	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0	0	3	3	3	1.5	1.5	1.5	0
WO <sub>3</sub>	0	0	0	5	5	5	0	0	0	4.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1
合計	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
添加剤 (外割 質量 %)										
SnO <sub>2</sub>	2	0	4	0	0	0.2	0	0	0.2	0
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0	0	0	0.02	0	0	0.02	0	0
(a)添加したFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
(b)原料中に含有するFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	2.7	2.7	2.7	2.9	2.9	2.9	2.6	2.6	2.6	3.7
光学ガラス中のFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm) (a)+(b)	2.7	2.7	2.7	2.9	2.9	2.9	2.6	2.6	2.6	3.7
着色度 (nm)										
λ80	379	382	426	418	421	452	414	417	417	400
λ70	345	345	379	383	385	390	378	380	380	373
λ5	272	250	288	348	348	339	339	339	339	338
屈折率nd	1.6968	1.6968	1.6968	1.834	1.834	1.834	1.834	1.834	1.834	1.8061
アベ数νd	55.46	55.46	55.46	37.34	37.34	37.34	37.34	37.34	37.34	40.73
ガラス転移温度T <sub>g</sub> (°C)	637	637	637	590	590	577	577	577	577	625
屈伏点T <sub>s</sub> (°C)	672	672	672	625	625	618	618	618	618	665

	比較例21	比較例22
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	26.26	26.26
SiO <sub>2</sub>	2.5	2.5
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	39.64	39.64
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	0
Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0	0
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	10.2	10.2
ZrO <sub>2</sub>	5	5
ZnO	9	9
BaO	2	2
SrO	0	0
CaO	0	0
TiO <sub>2</sub>	0	0
WO <sub>3</sub>	4.4	4.4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	1
合計	100	100
(外割 添 加 剂 質 量 %)		
SnO <sub>2</sub>	0	0.2
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.02	0
(a)添加したFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	0	0
(b)原料中に含有するFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	3.7	3.7
光学ガラス中のFe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ppm)	3.7	3.7
(a)+(b)		
着色度 (nm)		
λ80	414	440
λ70	379	382
屈折率nd 屈折率nd	1.8061	1.8061
アッペルダ ガラス転移温度T <sub>g</sub> (°C)	625	625
屈伏点T <sub>s</sub> (°C)	665	665

## 【0064】

実施例1～11、比較例1～6の光学ガラスの組成は、S<sub>n</sub>添加量、S<sub>b</sub>添加量、Fe混入量を除き、同じ組成である。表1より明らかのように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に換算したFeの量が一定の実施例と比較例の光学ガラスを比較すると、S<sub>n</sub>を添加した実施例の光学ガラスのほうが、S<sub>n</sub>を添加しない比較例の光学ガラスより、<sub>80</sub>および<sub>70</sub>が小さな値となっている。ただしS<sub>b</sub>添加の有無以外同じ組成である実施例2と実施例4とを対比すると、S<sub>b</sub>の添加によりS<sub>n</sub>添加による着色抑制効果が低下する傾向が見られる。この傾向はS<sub>b</sub>添加量が多くなるほど高まりS<sub>b</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算のS<sub>b</sub>添加量が0.1質量%を超えると、S<sub>n</sub>添加による着色抑制効果を得ることが困難となるため、本発明では、S<sub>b</sub>を添加する場合には、その添加量をS<sub>b</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>換算で0.1質量%以下とする。

同様に、表1中のS<sub>n</sub>添加量、Fe混入量を除き、同じ組成である他の実施例と比較例との対比においても、S<sub>n</sub>を添加した実施例の光学ガラスのほうが、S<sub>n</sub>を添加しない比較例の光学ガラスより、<sub>80</sub>および/または<sub>70</sub>が小さな値となり着色が抑制されていることが確認できる。

一方、比較例14～16はTiO<sub>2</sub>含有量が1質量%超かつWO<sub>3</sub>含有量が4質量%超であり、S<sub>n</sub>添加量、S<sub>b</sub>添加量を除き同じ組成の光学ガラス、比較例17～19はTiO<sub>2</sub>含有量が1質量%超でありS<sub>n</sub>添加量、S<sub>b</sub>添加量を除き同じ組成の光学ガラス、比較例20～22はWO<sub>3</sub>含有量が4質量%超でありS<sub>n</sub>添加量、S<sub>b</sub>添加量を除き同じ組成の光学ガラスである。これら比較例では、S<sub>n</sub>化合物の添加による<sub>80</sub>ないし<sub>70</sub>の低下は確認されなかった。

以上の結果から、TiO<sub>2</sub>含有量が1質量%以下かつWO<sub>3</sub>含有量が4質量%以下である組成系において、S<sub>n</sub>を添加することによりFeに起因する着色を抑制する効果が得られることがわかる。

## 【0065】

以上は、化合物を調合して得たガラス原料を熔融、成形し、直接、光学ガラスを作製する例であるが、化合物を調合して粗熔解用ガラス原料を用意し、S<sub>n</sub>O<sub>2</sub>、S<sub>b</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>を適宜添加したものを熔融容器内で加熱、粗熔解し、得られた熔融物を急冷してカレット原料を作製して複数種のカレット原料を作製し、目的とする光学特性を有する光学ガラスが得られるようにこれらカレット原料を調合し、調合したカレット原料を白金合金製のルツボ内に導入して、加熱、熔融、清澄および均質化、成形して表1に示す組成、特性を有する光学ガラスを得ることもできる。

## 【0066】

## 2. プレス成形用ガラス素材の実施例

下記方法 1 - 1 または方法 1 - 2 により、上記各実施例の光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材、光学素子プランク、および光学素子を作製した。

【0067】

(方法 1 - 1)

表 1 に示す組成を有する光学ガラスを熔融し、鑄型に流し込んで急冷、成形して得たガラス成形体をアニールし、その成形体を切断または割断してガラス片に分割し、ガラス片を研削、研磨してプレス成形用ガラス素材を作製した。

【0068】

(方法 1 - 2)

表 1 に示す組成を有する光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材 1 個分の熔融ガラス塊を調製し、熔融ガラス塊に風圧を加え、浮上状態でプレス成形用ガラス素材に成形した。

【0069】

3. 光学素子プランクの実施例

下記方法 2 - 1 または方法 2 - 2 により、上記各実施例の光学ガラスからなる光学素子プランクを作製した。

【0070】

(方法 2 - 1)

上記方法 1 - 1 または 1 - 2 により得られた各プレス成形用ガラス素材を加熱し、プレス成形型を用いてプレス成形し、光学素子プランクを作製した。ガラス素材の加熱、プレス成形はともに大気中で行った。ガラス素材の表面には、窒化硼素などの粉末状離型剤を均一に塗布し、加熱、プレス成形した。プレス成形して得られた光学素子プランクを成形型から取り出し、アニールして内部の歪を低減するとともに、屈折率などの光学特性が所望の値になるように微調整した。

【0071】

(方法 2 - 2)

表 1 に示す組成を有する光学ガラスからなる均質化した熔融ガラスを、プレス成形型を用いてプレス成形し、光学素子プランクを作製した。プレス成形型の成形面には窒化硼素などの粉末状離型剤を均一に塗布しておき、そこに熔融ガラスを供給してプレス成形した。

【0072】

4. 光学素子の実施例

下記方法 3 - 1 ~ 方法 3 - 3 により、上記各実施例の光学ガラスからなる光学素子を作製した。

【0073】

(方法 3 - 1)

上記方法 2 - 1 または 2 - 2 により得られた各光学素子プランクを研削、研磨して各種球面レンズやプリズムを作製した。

【0074】

(方法 3 - 2)

表 1 に示す組成を有する光学ガラスを熔融し、鑄型に流し込んで急冷、成形して得たガラス成形体を切断、研削、研磨して作製した表面が滑らかな精密プレス成形用プリフォーム、または表 1 に示す組成を有する光学ガラスからなる熔融ガラス塊を調製し、浮上させながら成形した精密プレス成形用プリフォームを加熱して、プレス成形型を用いて精密プレス成形し、非球面レンズやマイクロレンズなどの各種光学素子を作製した。

【0075】

(方法 3 - 3)

表 1 に示す組成を有する光学ガラスを熔融し、鑄型に流し込んで急冷、成形して得たガラス成形体を切断、研削、研磨して各種球面レンズやプリズムを作製した。

【0076】

10

20

30

40

50

上記いずれの光学素子とも Fe 不純物を含むにもかかわらず、着色が低減され、しかも残留泡や失透の認められない高品質な光学ガラス製光学素子であることを確認した。

なお、各光学素子の表面には必要に応じて反射防止膜などの光学多層膜を形成してもよい。

【産業上の利用可能性】

【0077】

本発明の光学ガラスは、各種光学素子の作製に好適である。

---

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G062 AA04 BB05 DA01 DA02 DA03 DA04 DB01 DC03 DC04 DC05  
DD01 DE01 DE02 DE03 DE04 DE05 DF01 EA01 EA10 EB01  
EC01 ED01 ED02 ED03 ED04 EE01 EE02 EE03 EE04 EF01  
EF02 EF03 EF04 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01 FB01 FB02  
FC01 FC02 FC03 FC04 FD01 FE02 FE03 FF01 FG01 FG02  
FG03 FG04 FH01 FH02 FH03 FH04 FJ01 FJ02 FJ03 FJ04  
FK04 FK05 FK06 FL01 GA01 GA10 GB01 GC01 GD01 GE01  
HH01 HH03 HH05 HH07 HH08 HH09 HH11 HH12 HH13 HH15  
HH17 HH20 JJ01 JJ03 JJ04 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03  
KK05 KK07 KK10 MM02 NN01