

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第1区分

【発行日】平成28年4月7日(2016.4.7)

【公開番号】特開2015-40171(P2015-40171A)

【公開日】平成27年3月2日(2015.3.2)

【年通号数】公開・登録公報2015-014

【出願番号】特願2013-173998(P2013-173998)

【国際特許分類】

C 0 3 C 3/068 (2006.01)

G 0 2 B 1/00 (2006.01)

【F I】

C 0 3 C 3/068

G 0 2 B 1/00

【手続補正書】

【提出日】平成28年2月23日(2016.2.23)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0015】

Si⁴⁺およびB³⁺は、網目形成成分であり、ガラス安定性を維持する働きのある成分である。Si⁴⁺およびB³⁺の合計含有量が5%未満ではガラス安定性が悪化し、液相温度が上昇し、前記合計含有量が55%を超えると所望の屈折率を実現することが困難になる。したがって、Si⁴⁺およびB³⁺の合計含有量は5~55%とする。Si⁴⁺およびB³⁺の合計含有量の好ましい上限は50%、より好ましい上限は45%、さらに好ましい上限は40%、一層好ましい上限は35%、より一層好ましい上限は30%であり、Si⁴⁺およびB³⁺の合計含有量の好ましい下限は10%、より好ましい下限は13%、さらに好ましい下限は15%、一層好ましい下限は18%、より一層好ましい下限は20%である。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺、Ba²⁺は、ガラスの熔融性を改善し、ガラス転移温度T_gを低下させる働きをする。また、硝酸塩、硫酸塩の形でガラスに導入することにより、脱泡効果を得ることもできる。

高屈折率低分散のガラスにおいて、上記アルカリ土類金属成分のうち、Ba²⁺をLa³⁺、Gd³⁺、Y³⁺およびYb³⁺の合計含有量に対して多量に含有させると、ガラス安定性を維持しつつ、さらに高屈折率低分散化することが困難になる。例えば、熔融ガラスの成形は通常、底面および側壁を有し、側面の一方が開口する鋳型に熔融ガラスを鋳込み、鋳型の開口する側面から成形したガラスを連続的に引き出す(Eバー成形法と呼ぶ)ことにより行われる。しかし、Ba²⁺をLa³⁺、Gd³⁺、Y³⁺およびYb³⁺の合計含有量に対して多量に含有させて高屈折率低分散化を図ると、この成形法ではガラスが失透しやすくなる。そのため、貫通孔を有する鋳型を用いて、貫通孔に熔融ガラスを鋳込み、熔融ガラスの単位体積あたりの鋳型との接触面積を増やし、ガラスの冷却速度を極めて速くすることで、失透を防止するという特殊な成形法を用いざるを得ない。貫通孔を有する鋳型を用いた

成形法では、成形したガラスを下方に引き出すため、ガラスをそのままレア炉と呼ばれるトンネル型の連続アニール炉に通してアニールすることは困難である。

Ba^{2+} の含有量と La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} および Yb^{3+} の合計含有量の比を調整し、適正化することにより、一般的なEパー成形法でも、失透を防止しつつ、均質な光学ガラスを成形することができる。そして、成形したガラスをそのままレア炉に通してアニールすることができるので、高い生産性の下にガラスを製造することができる。

このように、高屈折率低分散化によるガラス安定性の低下を防止するために、光学ガラスIでは、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} および Yb^{3+} の合計含有量に対する Ba^{2+} の含有量のカチオン比 $[Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ を0.40以下とする。カチオン比 $[Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ が0.40を超えると、ガラスの失透傾向が増大し、Eパー成形法によって高品質な光学ガラスを生産することが困難になる。カチオン比 $[Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ の上限は上記の通り0.40、好ましい上限は0.30、より好ましい上限は0.25、さらに好ましい上限は0.20、一層好ましい上限は0.10、より一層好ましい上限は0.05である。カチオン比 $[Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ は0でもよい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0045】

Ge^{4+} は、網目形成成分であり、屈折率を高める働きもするため、ガラス安定性を維持しつつ屈折率を高めることができる成分であるが、他の成分と比較して格段に高価な成分であり、その含有量を控えることが望まれる成分である。光学ガラスIでは、上記のように組成を定めているので、 Ge^{4+} の含有量を、例えば10%以下に抑えても、所望の光学特性の実現と優れたガラス安定性の実現を両立することができる。したがって、 Ge^{4+} の含有量を0~10%とすることが好ましい。 Ge^{4+} の含有量のより好ましい範囲は0~8%、さらに好ましい範囲は0~6%、一層好ましい範囲は0~4%、より一層好ましい範囲は0~2%、なお一層好ましい範囲は0~1%である。 Ge^{4+} を含まないこと、すなわちGeフリーガラスであることが特に好ましい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

光学ガラスIIは、光学ガラスIと同様、ガラス安定性を維持しつつ、高屈折率低分散特性を有するガラスであるが、光学ガラスIよりも Ti^{4+} の含有量が多い。光学ガラスIは、 Ti^{4+} の含有量を22%以下とし、可視域における分光透過率を高くし、高次の色収差補正に有利となるよう、部分分散比を低く抑えている。また、アッペ数 d がおおよそ24.28以上の範囲において、屈折率の下限は、光学ガラスIの屈折率の下限よりも高くなっている。

一方、光学ガラスIIは、 Ti^{4+} の含有量を22%超とし、アッペ数 d が光学ガラスIよりも広い範囲において、高屈折率低分散特性を示す。

以下、光学ガラスIIの組成、特性について、光学ガラスIと異なるところについて説明する。したがって、以下に記載のない組成、特性についての説明は、光学ガラスIの組成、特性と同様である。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0077

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0077】

ガラス安定性を良好に維持しつつ、高屈折率低分散化する上から、 $L a^{3+}$ 、 $G d^{3+}$ 、 Y^{3+} および $Y b^{3+}$ の合計含有量に対する $S i^{4+}$ および B^{3+} の合計含有量のカチオン比 $[(S i^{4+} + B^{3+}) / (L a^{3+} + G d^{3+} + Y^{3+} + Y b^{3+})]$ の好ましい下限は0.10、より好ましい下限は0.20、さらに好ましい下限は0.30、一層好ましい下限は0.40、より一層好ましい下限は0.50、さらに一層好ましい下限は0.60であり、好ましい上限は1.05、より好ましい上限は1.0、さらに好ましい上限は0.95、一層好ましい上限は0.90、より一層好ましい上限は0.85、さらに一層好ましい上限は0.83である。

【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

(比重)

光学素子の軽量化のため、光学ガラスIIの比重の好ましい範囲は5.50以下、より好ましい範囲は5.40以下、さらに好ましい範囲は5.30以下、一層好ましい範囲は5.20以下である。ただし、比重を過剰に減少させるとガラスの安定性が低下し、液相温度が上昇する傾向を示すため、比重は4.50以上とすることが好ましい。比重のより好ましい下限は4.60、さらに好ましい下限は4.70、一層好ましい下限は4.80、より一層好ましい下限は4.90である。

【手続補正7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0103

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0103】

(比較例)

比較のため、特許文献1の実施例No.3およびNo.5の組成、特許文献2の実施例No.16の組成について、再現実験を行った。カチオン%表示に換算した特許文献1の実施例No.3およびNo.5の組成を表2に、特許文献2の実施例No.16の組成を表1に示す。

さらに、カチオン比 $T i^{4+} / B^{3+}$ を除き、光学ガラスIの要件を満たし、カチオン比 $T i^{4+} / B^{3+}$ が0.804と光学ガラスIのカチオン比 $T i^{4+} / B^{3+}$ よりも小さい組成について、原料を熔融してガラス化を試みた。この組成を組成Aと呼ぶ。組成Aを表1に示す。

さらに、カチオン比 $T i^{4+} / B^{3+}$ を除き、光学ガラスIIの要件を満たし、カチオン比 $T i^{4+} / B^{3+}$ が0.803と光学ガラスIIのカチオン比 $T i^{4+} / B^{3+}$ よりも小さい組成について、原料を熔融してガラス化を試みた。この組成を組成Bと呼ぶ。組成Bを表2に示す。

特許文献1の実施例No.3およびNo.5の組成、特許文献2の実施例No.16の組成、組成Aについては、熔融物が白濁し、ガラス化しなかった。

組成Bは、ガラス化したものの、上記ガラス製造時に析出する結晶の数密度の測定法により、ガラス中に析出した結晶の数密度を測定したところ、998個/kgであった。

上述の評価方法により求められる結晶の数密度が1000個/kg未満であること、より好ましくは500個/kg未満であること、さらに好ましくは300個/kg未満であること、一層好ましくは200個/kg未満であること、より一層好ましくは100個

／k g 未満であること、さらに一層好ましくは50個／k g 未満であること、なお一層好ましくは20個／k g 未満であること、さらになお一層好ましくは0個／k g であること、を、より一層優れたガラス安定性を有する均質な光学ガラスであることの指標とすることができる。