

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6471894号  
(P6471894)

(45) 発行日 平成31年2月20日(2019.2.20)

(24) 登録日 平成31年2月1日(2019.2.1)

(51) Int.Cl.	F 1
CO3C 3/12 (2006.01)	CO3C 3/12
CO3C 3/155 (2006.01)	CO3C 3/155
CO3C 3/062 (2006.01)	CO3C 3/062
CO3C 3/068 (2006.01)	CO3C 3/068
CO3B 5/235 (2006.01)	CO3B 5/235

請求項の数 2 (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2014-210435 (P2014-210435)  
 (22) 出願日 平成26年10月15日 (2014.10.15)  
 (65) 公開番号 特開2016-79055 (P2016-79055A)  
 (43) 公開日 平成28年5月16日 (2016.5.16)  
 審査請求日 平成29年9月5日 (2017.9.5)

(73) 特許権者 000232243  
 日本電気硝子株式会社  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号  
 (72) 発明者 山田 朋子  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
 気硝子株式会社内  
 (72) 発明者 佐藤 史雄  
 滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電  
 気硝子株式会社内  
 審査官 永田 史泰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学ガラス及びその製造方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

モル%で、 $\text{La}_2\text{O}_3$  3.5 ~ 6.3%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 ~ 6.5%、 $\text{ZrO}_2$  0 ~ 1.6% (ただし0%、1.6%を含まない)、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0 ~ 6.5%、 $\text{SiO}_2$  0 ~ 10%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0 ~ 1.0%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0 ~ 2.0%、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0 ~ 2.0%、 $\text{TiO}_2$  0 ~ 2.0%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0 ~ 2.0%、及び $\text{Yb}_2\text{O}_3$  0 ~ 2.0%を含有し、屈折率(n d)が1.80 ~ 2.25、アッベ数(d)が20 ~ 45であることを特徴とする光学ガラス。

## 【請求項2】

請求項1に記載の光学ガラスを製造するための方法であって、  
 ガラス原料を浮遊させて保持した状態で、前記ガラス原料を加熱融解させて溶融ガラスを得た後に、前記溶融ガラスを冷却することによりガラス材を得る工程を備えることを特徴とする、光学ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は光学ガラスに関し、特に高屈折率かつ低分散の光学特性を有する光学ガラスに関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、カメラ、顕微鏡及び内視鏡等に用いられる光学系の小型化や軽量化に伴い、使用される光学レンズに用いられるガラスの光学特性として、より高屈折率、低分散（高アッペ数）が求められている。

【0003】

ガラスをより高屈折率、低分散にするためには、ガラス骨格成分である  $\text{SiO}_2$  や  $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量を少なくし、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  等の希土類酸化物を多量に含有させる必要がある。しかしながら、この場合、ガラス化が困難になる。これは、一般に、光学ガラスは原料を坩堝等の溶融容器内で溶融し、冷却することで作製されるため、ネットワーク成分が少ないガラス系では、溶融容器との接触界面を起点として結晶化が進行しやすくなるからである。

10

【0004】

ガラス化しにくい組成であっても、溶融容器との界面での接触をなくすことによりガラス化が可能となる。このような方法として、原料を浮遊させた状態で溶融、冷却する無容器凝固法（無容器浮遊法）が知られている。当該方法を用いると、溶融ガラスが溶融容器にほとんど接触することができないため、溶融容器との界面を起点とする結晶化を防止することができ、ガラス化が可能となる。例えば、特許文献1では、無容器凝固法により、ガラス組成として  $\text{TiO}_2$  と  $\text{BaO}$  のみを含有するガラスが作製されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

20

【特許文献1】特許第4789086号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

特許文献1に記載のガラスは  $\text{TiO}_2$  を多量に含有している。 $\text{TiO}_2$  は屈折率を高くする効果が大きいが、アッペ数を顕著に低下させるため、低分散特性を得ることが困難である。

【0007】

以上に鑑み、本発明は、高屈折率かつ低分散特性を有する新規な光学ガラスを提供することを目的とする。

30

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の光学ガラスは、モル%で、 $\text{La}_2\text{O}_3$  30～63%（ただし30%を含まない）、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1～65%、 $\text{ZrO}_2$  0～16%（ただし0%、16%を含まない）、及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0～65%を含有することを特徴とする。

【0009】

本発明の光学ガラスは、さらに、モル%で、 $\text{SiO}_2$  0～10%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  0～10%、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  0～20%、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0～20%、 $\text{TiO}_2$  0～20%、 $\text{Y}_2\text{O}_3$  0～20%、または $\text{Yb}_2\text{O}_3$  0～20%を含有することが好ましい。

【0010】

40

本発明の光学ガラスは、屈折率（nd）が1.80～2.25、アッペ数（d）が20～45であることが好ましい。

【0011】

本発明の光学ガラスは、ガラス原料を浮遊させた状態で溶融する工程を経て製造されてなるものであることが好ましい。

【0012】

本発明の光学ガラスの製造方法は、前記いずれかの光学ガラスを製造するための方法であって、ガラス原料を浮遊させて保持した状態で、前記ガラス原料を加熱融解させて溶融ガラスを得た後に、前記溶融ガラスを冷却することによりガラス材を得る工程を備えることを特徴とする。

50

## 【発明の効果】

## 【0013】

本発明によれば、高屈折率かつ低分散特性を有する新規な光学ガラスを提供することが可能となる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0014】

【図1】本発明の光学ガラスを製造するための装置の一実施形態を示す模式的断面図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0015】

本発明の光学ガラスは、モル%で、 $\text{La}_2\text{O}_3$  30 ~ 63% (ただし30%を含まない)、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 ~ 65%、 $\text{ZrO}_2$  0 ~ 16% (ただし0%、16%を含まない)、及び $\text{Nb}_2\text{O}_5$  0 ~ 65%を含有することを特徴とする。ガラス組成範囲をこのように限定した理由を以下に説明する。

## 【0016】

$\text{La}_2\text{O}_3$ はアッペ数をほとんど低下させることなく屈折率を高める成分である。また、耐候性を向上させる効果もある。 $\text{La}_2\text{O}_3$ の含有量は30 ~ 63% (ただし30%を含まない)であり、好ましくは31 ~ 60%であり、より好ましくは33 ~ 55%、さらに好ましくは35 ~ 50%である。 $\text{La}_2\text{O}_3$ の含有量が少なすぎると、上記効果が得られにくくなる。一方、 $\text{La}_2\text{O}_3$ の含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなる。

## 【0017】

$\text{Al}_2\text{O}_3$ はガラス骨格を形成し、ガラス化範囲を広げる成分である。また、アッペ数を高め、化学的耐久性を向上させる効果もある。ただし、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量が多すぎると、屈折率が低下して所望の光学特性が得られにくくなる。従って、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ の含有量は1 ~ 65%であり、好ましくは1 ~ 60%、より好ましくは5 ~ 55%、さらに好ましくは10 ~ 50%である。

## 【0018】

$\text{ZrO}_2$ はアッペ数をほとんど低下させることなく屈折率を高める成分である。また、中間酸化物としてガラス骨格を形成するため、ガラス化範囲を広げる効果がある。ただし、 $\text{ZrO}_2$ の含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなり、また溶融温度が高くなりすぎる。従って、 $\text{ZrO}_2$ の含有量は $\text{ZrO}_2$  0 ~ 16% (ただし0%、16%を含まない)であり、好ましくは1 ~ 15%、より好ましくは5 ~ 15%、さらに好ましくは10 ~ 15%である。

## 【0019】

$\text{Nb}_2\text{O}_5$ は屈折率を高める効果が大きい成分である。ただし、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ はアッペ数を低下させやすいため、その含有量が多すぎると、所望の光学特性が得られにくくなる。従って、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ の含有量は0 ~ 65%であり、好ましくは1 ~ 60%、より好ましくは5 ~ 50%、さらに好ましくは5 ~ 40%である。

## 【0020】

本発明の光学ガラスには、上記成分以外にも、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Gd}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ または $\text{Yb}_2\text{O}_3$ を含有させることができる。これらの成分を導入することで、所望の屈折率及びアッペ数を有するガラスを容易に作製することができる。

## 【0021】

$\text{SiO}_2$ はガラス骨格となり、ガラス化範囲を広げる成分である。また、耐候性を向上させる効果もある。ただし、 $\text{SiO}_2$ の含有量が多すぎると、屈折率が低下して所望の光学特性が得られにくくなる。従って、 $\text{SiO}_2$ の含有量は、好ましくは0 ~ 10%、より好ましくは0 ~ 5%である。

## 【0022】

$\text{B}_2\text{O}_3$ はガラス骨格となり、ガラス化範囲を広げる成分である。ただし、 $\text{B}_2\text{O}_3$ の

10

20

30

40

50

含有量が多すぎると、屈折率が低下して所望の光学特性が得られにくくなる。従って、 $B_2O_3$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 10 %、より好ましくは 0 ~ 5 % である。

【0023】

$Ta_2O_5$  は屈折率を高める効果が大きい成分である。ただし、 $Ta_2O_5$  の含有量が多すぎると、アッペ数が低下して所望の光学特性が得られにくくなる。また、原料コストが高くなる傾向がある。従って、 $Ta_2O_5$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 20 %、より好ましくは 0 ~ 10 % である。

【0024】

$Gd_2O_3$  はアッペ数をほとんど低下させることなく屈折率を高める成分である。ただし、その含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなる。従って、 $Gd_2O_3$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 20 %、より好ましくは 0 ~ 15 % である。

10

【0025】

$TiO_2$  は屈折率を高める効果が大きい成分である。ただし、アッペ数を低下させやすいため、その含有量が多すぎると、所望の光学特性が得られにくくなる。従って、 $TiO_2$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 20 %、より好ましくは 0 ~ 10 %、さらに好ましくは 0 ~ 5 % である。

【0026】

$Y_2O_3$  はアッペ数をほとんど低下させることなく屈折率を高める成分である。ただし、 $Y_2O_3$  の含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなる。従って、 $Y_2O_3$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 20 %、より好ましくは 0 ~ 15 % である。

20

【0027】

$Yb_2O_3$  はアッペ数をほとんど低下させることなく屈折率を高める成分である。ただし、 $Yb_2O_3$  の含有量が多すぎると、ガラス化しにくくなる。また、原料コストが高くなる傾向がある。従って、 $Yb_2O_3$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 20 %、より好ましくは 0 ~ 15 % である。

【0028】

本発明の光学ガラスには、上記成分以外にも、下記の成分を含有させることができる。

【0029】

$GeO_2$  は屈折率を高める成分であり、ガラス化範囲を広げる効果もある。ただし、 $GeO_2$  の含有量が多すぎると、アッペ数が低下して所望の光学特性が得られにくくなる。また、原料コストが高くなる傾向がある。従って、 $GeO_2$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 30 %、より好ましくは 0 ~ 15 % である。

30

【0030】

$WO_3$  は屈折率を高める効果がある。また、中間酸化物としてガラス骨格を形成するため、ガラス化範囲を広げる効果もある。ただし、 $WO_3$  の含有量が多すぎると、アッペ数が低下して所望の光学特性が得られにくくなる。従って、 $WO_3$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 10 %、より好ましくは 0 ~ 5 % である。

【0031】

$SnO_2$  は屈折率を高める効果が大きい成分である。ただし、アッペ数を低下させやすいため、その含有量が多すぎると、所望の光学特性が得られにくくなる。従って、 $SnO_2$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 10 %、より好ましくは 0 ~ 5 % である。

40

【0032】

$P_2O_5$  はガラス骨格を構成する成分であり、ガラス化範囲を広げる効果がある。ただし、 $P_2O_5$  の含有量が多すぎると、分相しやすくなる。従って、 $P_2O_5$  の含有量は、好ましくは 0 ~ 10 %、より好ましくは 0 ~ 3 % である。

【0033】

$ZnO$ 、 $MgO$ 、 $CaO$ 、 $SrO$  及び  $BaO$  はガラスの安定性と化学的耐久性を高める効果がある。ただし、その含有量が多すぎると、屈折率が低下して、所望の光学特性が得られにくくなる。従って、これらの成分の含有量は、好ましくは各々 0 ~ 10 %、より好ましくは各々 0 ~ 5 % である。

50

## 【0034】

$\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 及び $\text{Cs}_2\text{O}$ は溶融温度を低下させる効果があるが、屈折率が低下しやすくなるため、含量で0～10%であることが好ましく、0～5%であることがより好ましい。

## 【0035】

清澄剤として $\text{Sb}_2\text{O}_3$ を添加することができる。ただし、着色を避けるため、あるいは環境への負荷を考慮して、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ の含有量は0.1%以下であることが好ましく、実質的に含有しないことがより好ましい。

## 【0036】

$\text{PbO}$ は環境への負荷を考慮し、実質的に含有しないことが好ましい。

10

## 【0037】

なお、本発明において「実質的に含有しない」とは、意図的に原料として含有させないことを意味し、不可避的不純物の混入までをも排除するものではない。より客観的には、含有量が0.1%未満であることを意味する。

## 【0038】

本発明の光学ガラスの屈折率は、好ましくは1.80以上、より好ましくは1.82以上、さらに好ましくは1.85以上である。例えば、本発明の光学ガラスをレンズとして使用する場合、屈折率を高めるほどレンズを薄くすることが可能となり、光学デバイスを小型化する上で有利となる。なお、屈折率の上限は、ガラスの安定性を考慮して、好ましくは2.25以下、より好ましくは2.23以下である。

20

## 【0039】

本発明の光学ガラスのアッペ数は、好ましくは20以上、より好ましくは23以上、さらに好ましくは25以上である。アッペ数が高いほど屈折率の波長分散が小さくなるため好ましいが、高屈折率特性の維持とガラスの安定性の観点から、上限は45以下が好ましく、43以下がより好ましく、41以下がさらに好ましい。

## 【0040】

本発明の光学ガラスは例えば無容器凝固法により作製することができる。図1は、無容器凝固法によりガラス材を作製するための製造装置の一例を示す模式的断面図である。以下、図1を参照しながら、本発明の光学ガラスの製造方法について説明する。

## 【0041】

30

ガラス材の製造装置1は、成形型10を有する。成形型10は溶融容器としての役割も果たす。成形型10は、成形面10aと、成形面10aに開口している複数のガス噴出孔10bとを有する。ガス噴出孔10bは、ガスボンベなどのガス供給機構11に接続されている。このガス供給機構11からガス噴出孔10bを経由して、成形面10aにガスが供給される。ガスの種類は特に限定されず、例えば、空気や酸素であってもよいし、窒素ガス、アルゴンガス、ヘリウムガス等の不活性ガスであってもよい。

## 【0042】

製造装置1を用いてガラス材を製造するに際しては、まず、上記組成のガラスとなるよう調整したガラス原料塊12を成形面10a上に配置する。ガラス原料塊12としては、例えば、原料粉末をプレス成形等により一体化したものや、原料粉末をプレス成形等により一体化した後に焼結させた焼結体や、目標ガラス組成と同等の組成を有する結晶の集合体等が挙げられる。結晶の集合体は、例えば原料粉末を溶融し、溶融ガラスを冷却して結晶化させる方法により作製することができる。

40

## 【0043】

次に、ガス噴出孔10bからガスを噴出させることにより、ガラス原料塊12を成形面10a上で浮遊させる。すなわち、ガラス原料塊12を、成形面10aに接触していない状態で保持する。その状態で、レーザー光照射装置13からレーザー光をガラス原料塊12に照射する。これによりガラス原料塊12を加熱溶融してガラス化させ、溶融ガラスを得る。その後、溶融ガラスを冷却することにより、ガラス材を得ることができる。ガラス原料塊12を加熱溶融する工程と、溶融ガラス、さらにはガラス材の温度が少なくとも軟

50

化点以下となるまで冷却する工程とにおいては、少なくともガスの噴出を継続し、ガラス原料塊 12、溶融ガラス、さらにはガラス材と成形面 10aとの接触を抑制することが好ましい。なお、加熱溶融する方法としては、レーザー光を照射する方法以外にも、輻射加熱であってもよい。

【実施例】

【0044】

以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0045】

表 1 ~ 3 は本発明の実施例及び比較例をそれぞれ示している。

【0046】

【表 1】

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
ガラス組成 (モル%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35	35	40	40	31	50	35	40
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	55	60	45	50	60	35	50	20
	ZrO <sub>2</sub>	10	5	15	10	9	15	5	15
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>							10	25
屈折率(nd)		1.83821	1.81943	1.87411	1.85694	1.81326	1.90487	1.89444	2.04603
アッベ数(νd)		41.3	41.8	39.7	40.5	42.1	38.5	36.4	30.3

【0047】

【表 2】

		実施例							
		9	10	11	12	13	14	15	16
ガラス組成 (モル%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60	40	40	40	39.5	49	50	50
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	50	50	29.9	20	40	27	9.9
	ZrO <sub>2</sub>	2	0.2	5	0.1	0.5	1	2	0.1
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	18	9.8	5	30	40	10	21	40
屈折率(nd)		2.03630	1.89693	1.88795	2.04591	2.11060	1.93722	2.01182	2.13709
アッベ数(νd)		30.5	35.65	38.9	28.56	26.39	34.34	30.62	26.25

【0048】

10

20

30

40

【表3】

		実施例			比較例			
		17	18	19	1	2	3	4
ガラス組成 (モル%)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	31	31	32	65	58	27	25
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	10	28	25	12	1	70
	ZrO <sub>2</sub>	1	5	10	10	20	2	5
	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	58	50	18		10	70	
	Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2						
	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4					
	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			12				
屈折率(nd)		2.21100	2.16511	1.97231	ガラス化	ガラス化	2.25281	1.76785
アッベ数(νd)		21.21	23.22	32.01	せず	せず	19.89	45.13

## 【0049】

各試料は次のようにして調製した。まず表に示すガラス組成になるように調合した原料粉末を用いてガラス原料塊を作製した。ガラス原料塊は、原料粉末をプレス成型して1100～1400で12時間焼結する方法により作製した。なお、ガラス原料塊は、乳鉢を用いて粗粉碎し、0.1～0.5gの小片にした状態で用いた。

## 【0050】

上記で得られたガラス原料塊を用いて、図1に準じた装置を用いた無容器凝固法によってガラス材(直径約2～8mm)を作製した。なお、熱源としては100W CO<sub>2</sub>レーザー発振器を用いた。また、原料塊を浮遊させるためのガスとして酸素ガスを用い、流量1～15L/minで供給した。

## 【0051】

得られたガラス材について、屈折率(nd)及びアッベ数(νd)を測定した。結果を表1～3に示す。

## 【0052】

屈折率は、ガラス材を厚さ5mmのソーダ板基板上に接着後、直角研磨を行い、島津製作所製KPR-2000用いて、ヘリウムランプのd線(587.6nm)に対する測定値で評価した。

## 【0053】

アッベ数は上記d線の屈折率と、水素ランプのF線(486.1nm)及びC線(656.3nm)の屈折率の値を用い、アッベ数(νd) = { (nd - 1) / (nF - nC) }の式から算出した。

## 【0054】

表1～3に示すように、実施例1～19のガラス材は、屈折率が1.81326～2.21100と高く、アッベ数も21.21～42.1と高かった。

## 【0055】

一方、比較例1及び2の試料はガラス化しなかった。比較例3のガラス材はアッベ数が19.89と低く、比較例4のガラス材は屈折率が1.76785と低かった。

## 【符号の説明】

## 【0056】

1：ガラス材の製造装置

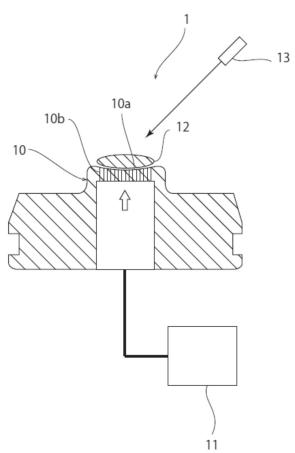
10：成形型

10a：成形面

10b：ガス噴出孔

- 1 1 : ガス供給機構  
1 2 : ガラス原料塊  
1 3 : レーザー光照射装置

【図1】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
**G 0 2 B 1/00 (2006.01)** G 0 2 B 1/00

(56)参考文献 米国特許出願公開第2008/0280034(US, A1)  
国際公開第2010/071143(WO, A1)  
特開昭52-63920(JP, A)  
特公昭47-16811(JP, B1)  
特開昭60-131845(JP, A)  
特表2007-505815(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0  
I N T E R G L A D