

(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2014-9112

(P2014-9112A)

(43) 公開日 平成26年1月20日(2014.1.20)

(51) Int. Cl.		F I		テーマコード (参考)	
C03C	3/21	(2006.01)	C03C	3/21	4G062
C03C	3/16	(2006.01)	C03C	3/16	
C03C	3/19	(2006.01)	C03C	3/19	
G02B	1/00	(2006.01)	G02B	1/00	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号	特願2012-145484 (P2012-145484)	(71) 出願人	000113263
(22) 出願日	平成24年6月28日 (2012. 6. 28)		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	藤原 康裕
			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】 光学ガラスおよびその利用

(57) 【要約】

【課題】 高屈折率ガラスでありながら、優れた熔融性を示す光学ガラスを提供すること。

【解決手段】 カチオン成分として、 P^{5+} を10～40カチオン%、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で50カチオン%以上（但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比（ $(Ti^{4+}+Nb^{5+})/(W^{6+}+Bi^{3+})$ ）が1.3以下）、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の1/3以下、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で0%超含む酸化物ガラスであり、屈折率が2.02以上である光学ガラス。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カチオン成分として、

P^{5+} を 10 ～ 40 カチオン %、

Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で 50 カチオン % 以上（但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量の

カチオン比 $((Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+}))$ が 1.3 以下）、

B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の

合計含有量の 1/3 以下、

Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で 0 % 超、

含む酸化物ガラスであり、屈折率が 2.02 以上である光学ガラス。

【請求項 2】

アッベ数 v_d が 18.0 以下である請求項 1 に記載の光学ガラス。

【請求項 3】

ガラス原料を加熱により熔融し、得られた熔融ガラスを清澄し、清澄した熔融ガラスを成形することを含む光学ガラスの製造方法において、

前記ガラス原料を、請求項 1 または 2 に記載の光学ガラスが得られるように調合することを特徴とする光学ガラスの製造方法。

【請求項 4】

前記熔融を、白金、白金合金、金または金合金を用いて作製した熔融ガラス容器を用いて行う請求項 3 に記載の光学ガラスの製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 または 2 に記載の光学ガラスよりなるプレス成形用ガラス素材。

【請求項 6】

請求項 1 または 2 に記載の光学ガラスよりなる光学素子。

【請求項 7】

請求項 1 もしくは 2 に記載の光学ガラスを加工することにより、または請求項 3 もしくは 4 に記載の方法により光学ガラスを作製し、作製した光学ガラスを加工することにより、光学素子を得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、高屈折率の光学ガラスおよびその製造方法、前記光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材および光学素子、ならびに前記光学素子の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

撮像光学系や投射光学系の高機能化、コンパクト化にとって、特許文献 1 に記載されている光学ガラスのように屈折率の高い光学ガラスからなる光学素子は有効である。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2012-91989 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

一般的な光学ガラスの製造工程では、石英製坩堝などの耐火物製熔融容器を用いて化合物原料（バッチ原料）を粗熔融してカレット原料を作製し、次にカレット原料を白金または金などの貴金属製熔融容器を用いて熔融、清澄、均質化し、得られた熔融ガラスを成形して光学ガラスを得る。熔融後に行われる清澄は、熔融ガラス中の泡を除くために行われ

10

20

30

40

50

る工程であり、熔融ガラスを昇温させて粘度を低下させ、ガラス中の泡切れを促進させる。

【0005】

ガラスの屈折率を高めるために高屈折率成分の含有量を増加させていくと、ガラスの熔融性を改善する働きのあるリン酸成分、ホウ酸成分、アルカリ金属成分、2価金属成分などの含有量が相対的に低下する。その結果、ガラスの熔融性は悪化傾向を示す。そのため、従来の高屈折率ガラスでは、ガラス原料を完全に融液化するために、熔融温度を高くする、熔融時間を長くするなどの措置がとられていた。

【0006】

上記の通り、清澄では熔融ガラスを昇温するため、清澄温度は熔融温度より高温になる。したがって、熔融温度を高くすると、それに伴い清澄温度も高くなる。従来の高屈折率ガラスでは、ガラスを泡切れに適した粘度にするため、清澄温度は、通常1100℃超となり、1400℃を超えることも珍しいことではない。しかし、熔融工程や清澄工程においてガラスの温度を高くすると、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} などの高屈折率成分が還元されてガラスの着色（所謂、還元色）が増大したり、ガラス熔融容器を構成する白金、金などの金属材料がイオンとしてガラスに溶解込み、ガラスを着色させたりガラス中の異物を増加させる現象が発生してしまう。

【0007】

かかる状況下、本発明は、高屈折率ガラスでありながら、優れた熔融性を示す光学ガラス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】

光学ガラスの一般的な製造工程では、カレット原料を熔解して融液化した後、融液の温度を上昇させて清澄を行い、清澄後に融液の温度を下げてからガラスを流出、成形する。カレット原料の作製における粗熔解は、バッチ原料が熔融する過程で激しい侵蝕性を示すことから、石英などの耐火物製の熔融器具を用いて行われる。しかし、カレット原料を熔解、清澄、均質化する工程では耐火物製容器を用いると耐火物がガラス中に溶解込み、均質な熔融ガラスを得ることが難しく、屈折率などの光学特性も変動してしまうため、白金、金などの貴金属製の容器を用いることが好ましい。このように貴金属製容器を用いて行う一連の工程のうち、ガラス融液の温度は清澄時が最も高い。清澄はガラス融液の気泡が浮上し融液から排出されやすいよう、熔融ガラスの粘度が1.0 dPa・s程度となる温度で行うことが好ましい。高屈折率ガラス、例えば屈折率 n_d が2.0を超えるガラスは、上記理由から一般に熔融温度および清澄温度が高く、清澄温度が1400℃を超えることも珍しいことではない。しかし、高温で熔融および清澄を行うと、前記したようにガラスを着色させたりガラス中の異物を増加させてしまう。

これに対し本発明者は鋭意検討を重ねた結果、 P^{5+} 含有の酸化物ガラス組成をベースとし、高屈折率化成分 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} 、ガラスの熔融性を改善する働きのある成分 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を所要の配分で含有させることにより、屈折率 n_d を2.0を超える範囲、具体的には2.02以上としつつ、清澄温度が例えば1100℃以下になるような粘性特性を付与することができ、これにより熔融温度および清澄温度の上昇に起因するガラスの着色および異物の増加を抑制しつつ、泡切れ不良のない高屈折率ガラスを得ることができることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】

即ち、上記目的は、下記手段により達成された。

[1] カチオン成分として、

P^{5+} を10～40カチオン%、

Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で50カチオン%以上（但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比（ $(Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+})$ ）が1.3以下）、

10

20

30

40

50

B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の $1/3$ 以下、

Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で 0% 超、

含む酸化物ガラスであり、屈折率が 2.02 以上である光学ガラス。

[2] アッベ数 v_d が 18.0 以下である [1] に記載の光学ガラス。

[3] ガラス原料を加熱により熔融し、得られた熔融ガラスを清澄し、清澄した熔融ガラスを成形することを含む光学ガラスの製造方法において、

前記ガラス原料を、[1] または [2] に記載の光学ガラスが得られるように調合することを特徴とする光学ガラスの製造方法。

[4] 前記熔融を、白金、白金合金、金または金合金を用いて作製した熔融ガラス容器を用いて行う [3] に記載の光学ガラスの製造方法。

[5] [1] または [2] に記載の光学ガラスよりなるプレス成形用ガラス素材。

[6] [1] または [2] に記載の光学ガラスよりなる光学素子。

[7] [1] もしくは [2] に記載の光学ガラスを加工することにより、または [3] もしくは [4] に記載の方法により光学ガラスを作製し、作製した光学ガラスを加工することにより、光学素子を得る光学素子の製造方法。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、光学ガラスの高屈折率化と熔融性の改善を両立することができる。したがって、屈折率 n_d が 2.02 以上でありながら、熔融温度の上昇が抑制された光学ガラスの提供が可能となる。優れた熔融性を有する光学ガラスによれば、ガラス熔融温度を過剰に高くしたり、熔融時間を過剰に長くしなくても均質がガラスを得ることができるので、熔融容器を構成する貴金属などの材料が熔融ガラスに溶け込むことによるガラスの着色や、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} などの高屈折率付与成分が熔融中に還元されることによる着色の増大を抑制することができる。

さらに本発明によれば、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、例えば撮像光学系、投射光学系などの光学系のコンパクト化、高機能化に適した光学素子、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】

【0011】

光学ガラス

本発明の光学ガラスは、カチオン成分として、 P^{5+} を $10 \sim 40$ カチオン%、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で 50 カチオン%以上（但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比（ $(Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+})$ ）が 1.3 以下）、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の $1/3$ 以下、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で 0% 超含む酸化物ガラスであり、屈折率が 2.02 以上である光学ガラスである。

本発明の光学ガラスは、屈折率 n_d が 2.02 以上と屈折率が極めて高いガラスでありながら、優れたガラス熔融性を示すことができる。そのため、熔融温度を過剰に高くする必要がなく、白金、金などのガラス熔融容器材料の侵蝕を軽減することができ、これら金属材料の溶け込みによるガラスの着色を軽減することができる。また、清澄温度を過剰に高くしなくても泡切れが良好なため、均質性の高い光学ガラスを得ることもできる。

【0012】

[ガラス組成]

以下、本発明の光学ガラスのガラス組成について詳説する。

本発明の光学ガラスは酸化物ガラスであり、 O^{2-} がアニオンの主成分である。 O^{2-} の含有量は $90 \sim 100$ アニオン%を目安として考えればよい。 O^{2-} の含有量が上記範

10

20

30

40

50

圈内であれば、他のアニオン成分として F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 N^{3-} 、 NO_3^- 、または SO_4^{2-} などを含有させてもよい。その場合、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 N^{3-} 、 NO_3^- 、および SO_4^{2-} の合計含有量は、例えば、0～10アニオン%とすることができる。 O^{2-} の含有量を100アニオン%としてもよい。

【0013】

次にカチオン成分について説明する。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%表示とする。

【0014】

P^{5+} は、ガラスネットワーク形成成分であり、本発明の光学ガラスにおいては必須成分である。ガラスの熱的安定性改善に効果があり、液相温度を低下させるとともにガラスが泡切れに適した粘度（好ましくは粘度が1.0 dPa・s程度）を示す温度の上昇を抑制する働きをする成分でもある。 P^{5+} の含有量が10%未満であると、前記効果を得ることが困難となり、 P^{5+} の含有量が40%を越えると屈折率が低下し、ガラスの結晶化傾向が増大する傾向を示すため、 P^{5+} の含有量を10～40%とする。 P^{5+} の含有量の好ましい下限は12%であり、さらに14%、16%、18%、20%、22%、24%、26%の順に下限値が大きくなるほど一層好ましい。一方、 P^{5+} の含有量の好ましい上限は38%であり、さらに35%、33%、31%、30%、29%、28%の順に上限値が小さくなるほど一層好ましい。

【0015】

Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} は、いずれも屈折率を高める働きがあり、屈折率 n_d を2.02以上にするために、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量を50%以上とする。より屈折率の高いガラスを得る上から、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の好ましい下限は55%であり、以下、56%、57%、58%、59%、60%の順により大きい値ほど下限値としてより一層好ましい。 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量が過剰になるとガラスの熱的安定性が低下するため、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の上限を75%とすることが好ましい。以下、72%、70%、68%、66%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

【0016】

Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} のうち、ガラス融液の粘度が1.0 dPa・sを示す温度を低くする上で有利な作用が得られる成分は、 W^{6+} 、 Bi^{3+} である。したがって、本発明では、ガラス融液の粘度が1.0 dPa・sを示す温度の上昇を抑制するために、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比（ $(Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+})$ ）を1.3以下とする。カチオン比（ $(Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+})$ ）が1.3を超えると、ガラス熔融時の着色増大の抑制に有効な温度域、例えば、1100℃以下の温度域よりも清澄温度が高くなる。清澄温度の上昇を抑え、ガラスの着色増大を抑制する上から、カチオン比（ $(Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+})$ ）を1.2以下の範囲にすることが好ましい。以下、1.15、1.10、1.05、1.00、0.90の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

【0017】

前述のように、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} は、熔融性への影響に差異があるものの、それぞれが共存することによって、ある成分がガラス化しても、残りの成分が熔解せずガラス中に残存する、または全ての成分をガラス化させようとすると他の成分がガラスの着色を悪化させるなど、全般的にガラスの熔融性を悪化させる傾向がある。

一方、 B^{3+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} は、ガラスの熔融性を改善する働きがある。

本発明では、高屈折率特性を維持するため、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計含有量の上限を、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量との比により規定する。すなわち、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計含有量を、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の $1/3$ 以下とする。その上で、熔融性改善に有効な Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で 0% 超含有させる。このようにすることで、屈折率 n_d が 2.02 以上であり、熔融性に優れた光学ガラスを得ることができる。

なお、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量に対する B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計含有量のカチオン比 $((B^{3+} + Li^{+} + Na^{+} + K^{+} + Rb^{+} + Cs^{+} + Mg^{2+} + Ca^{2+} + Sr^{2+} + Ba^{2+} + Zn^{2+}) / (Ti^{4+} + Nb^{5+} + W^{6+} + Bi^{3+} + Te^{4+}))$ の好ましい上限は $3/10$ 、より好ましい上限は $1/4$ 、さらに好ましい上限は $9/40$ であり、好ましい下限は $1/5$ 、より好ましい下限は $1/6$ 、さらに好ましい下限は $3/20$ 、 $4/30$ である。

【0018】

Ti^{4+} は、ガラスを高屈折率高分散化する働きのある成分であり、 Bi^{3+} および Nb^{5+} と共存することにより、ガラスの熱的安定性を維持する働きのある任意成分である。従って、含有量が 0% であることもできる。また、ガラスの化学的耐久性を高め、ガラスの機械的強度を高める働きをする。 Ti^{4+} の含有量が 15% を超えると熱的安定性が低下し、結晶化傾向が増大するとともに、熔融性が悪化し、液相温度が著しく上昇する。また、分光透過率特性における吸収端が長波長化し、ガラスが褐色に着色する傾向を示す。したがって、 Ti^{4+} の含有量を $0\sim 15\%$ とすることが好ましい。 Ti^{4+} の含有量のより好ましい上限は 14% 、さらに好ましい上限は 13% 、一層好ましい上限は 12% 、より一層好ましい上限は 11% 、さらに一層好ましい上限は 10% である。 Ti^{4+} の含有量のより好ましい下限は 2% 、さらに好ましい下限は 3% 、一層好ましい下限は 4% 、より一層好ましい下限は 5% 、さらに一層好ましい下限は 6% 、 7% 、 8% 、である。

【0019】

Nb^{5+} は、ガラスを高屈折率高分散化する働きのある成分であり、 Bi^{3+} および Ti^{4+} と共存することにより、ガラスの熱的安定性を維持する働きのある任意成分である。また、ガラスの化学的耐久性を高め、ガラスの機械的強度を高める働きをする。熱的安定性を維持しつつ所望の高屈折率高分散特性を得る上から、 Nb^{5+} の含有量が 10% 以上であることが好ましく、 12% 以上であることがより好ましく、 13% 以上、 14% 以上、 15% 以上、であることがさらに好ましい。一方、 Nb^{5+} の含有量が多すぎると、ガラスの熱的安定性が低下し、液相温度が著しく上昇するとともに分光透過率特性における吸収端がやや長波長化する傾向を示す。したがって、 Nb^{5+} の含有量を 24% 以下とすることが好ましい。以下、 23% 、 22% 、 21% 、 20% 、 19% の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

【0020】

W^{6+} は、ガラスを高屈折率高分散化し、ガラスの化学的耐久性、機械的強度を高める働きをする働きのある任意成分である。従って、含有量が 0% であることもできる。 W^{6+} の含有量が多くなりすぎるとガラスの熱的安定性が低下し、液相温度が上昇傾向を示すとともに、ガラスが青灰色を呈し、分光透過率特性における吸収端も長波長化する。したがって、 W^{6+} の含有量を 19% 以下とすることが好ましい。 W^{6+} の含有量のより好ましい上限は 18% である。以下、 17% 、 16% 、 15% 、 14% 、 13% 、 12% の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

【0021】

Bi^{3+} は、高屈折率高分散化成分であり、適量を含有させることによりガラスの熱的安定性を改善する働きをする。 Bi^{3+} の含有量が多すぎると熱的安定性が低下すると

10

20

30

40

50

もに、液相温度が上昇するとともに、ガラスが褐色に着色し、分光透過率特性における吸収端が長波長化する。したがって、 Bi^{3+} の含有量を33%以下とすることが好ましい。以下、32%、31%、30%、29%、28%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。 Bi^{3+} の含有量の好ましい下限は16%であり、以下、17%、18%、19%、20%の順により大きい値ほど下限値としてより一層好ましい。

【0022】

Te^{4+} は、ガラスを高屈折率高分散化し、ガラスの熱的安定性を改善する働きがある。ガラスの熱的安定性を考慮すると Te^{4+} の含有量を0~4%とすることが好ましいが、環境への影響に配慮すると Te^{4+} の含有量は少ないほうが好ましく、その含有範囲を0~2%とすることがより好ましく、0~1%とすることがさらに好ましい。なお Te^{4+} を含有させなくてもよい。

10

【0023】

Li^{+} は、熔融性を改善し、熔融温度を低下させ、ガラスが粘度 $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度を低下させるために有効な成分であり、分光透過率特性における吸収端を短波長化するとともに、ガラス熔融中における上記高屈折率化成分の還元を抑制し、着色を抑制する働きをする。しかし、 Li^{+} の含有量が過剰になると屈折率が低下し、熱的安定性が低下する傾向を示すため、 Li^{+} の含有量を5%以下とすることが好ましい。 Li^{+} の含有量のより好ましい上限は4%、より好ましい上限は3%、さらに好ましい上限は2%、一層好ましい上限は1%である。 Li^{+} の含有量の好ましい下限は0%、より好ましい下限は0.1%である。なお、ガラスの安定性を重要視する場合は、 Li^{+} を含有させなくてもよい。

20

【0024】

Na^{+} は、ガラスの熱的安定性を大きく損なうことなしに、熔融性を改善し、熔融温度を低下させ、分光透過率特性における吸収端を短波長化するとともに、ガラス熔融中における上記高屈折率化成分の還元を抑制し、着色を抑制する働きをする。また、液相温度を低下させる働きもする。しかし、 Na^{+} の含有量が過剰になると屈折率が低下し、熱的安定性が低下する傾向を示す。高屈折率特性を維持しつつガラスの熔融性、熱的安定性を改善する上から、 Na^{+} の含有量を0~15%とすることが好ましい。 Na^{+} の含有量の上限については、13%、10%、8%、6%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。 Na^{+} は、イオン半径が Li^{+} と K^{+} の間にあるため、屈折率を低下させる働きは Li^{+} よりも大きく、 K^{+} よりは小さい。 Na^{+} の含有量の好ましい下限は0%、より好ましい下限は0.5%、さらに好ましい下限は1.0%、一層好ましい下限は1.5%、より一層好ましい下限は2.0%である。

30

【0025】

K^{+} も熔融性を改善し、熔融温度を低下させる働きをする。また、分光透過率特性における吸収端を短波長化するとともに、ガラス熔融中における上記高屈折率化成分の還元を抑制し、着色を抑制する働きもする。さらに、 Li^{+} 、 Na^{+} と比べ熱的安定性を改善し、液相温度を低下させる働きもする。しかし、 K^{+} の含有量が過剰になると屈折率が低下し、熱的安定性が低下する傾向を示すため、 K^{+} の含有量を0~15%とすることが好ましい。 K^{+} の含有量のより好ましい上限は13%、さらに好ましい上限は10%であり、より一層好ましい上限は8%、さらには6%である。

40

【0026】

Rb^{+} も熔融性を改善する働きがあり、任意成分としてガラスに導入することができる。しかし、他のアルカリ金属成分と比較し高価であることから、 Rb^{+} の含有量を0~2%とすることが好ましく、0~1%とすることがより好ましく、0~0.5%とすることがさらに好ましい。

Cs^{+} は少量の導入によりガラスが安定化するため、任意成分としてガラスに導入することができる。しかし、他のアルカリ金属成分と比較し高価であることから、 Cs^{+} の含有量を0~5%とすることが好ましく、0~3%とすることがより好ましく、0~2%、0~1%とすることがさらに好ましい。

50

なお Rb^+ 、 Cs^+ は、含有させなくてもよい。

【0027】

熔融性を改善し、白金、金などの侵蝕を抑制する上から、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ の合計含有量を 0 % 超とすることが好ましく、0.2 % 以上とすることがより好ましく、0.5 % 以上とすることがさらに好ましく、1.0 % 以上とすることが一層好ましく、1.5 % 以上とすることがより一層好ましく、2.0 % 以上とすることがさらに一層好ましく、2.5 % 以上とすることがなお一層好ましい。また、上記アルカリ金属成分の導入は、高屈折率化成分の還元によるガラスの着色を抑制する上からも好ましい。

高屈折率特性、ガラスの熱的安定性を維持する上から、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ の合計含有量を 15 % 以下にすることが好ましく、12 % 以下にすることがより好ましく、10 % 以下にすることがさらに好ましく、8 % 以下にすることが一層好ましく、6 % 以下にすることがより一層好ましく、5 % 以下にすることがさらに一層好ましく、4 % 以下にすることがなお一層好ましい。

【0028】

B^{3+} は、適量の導入によりガラスの熱的安定性、熔融性を改善し、粘性を高め、液相温度を低下させる働きをする。しかし、 B^{3+} の粘性を高める効果によってガラスが清澄可能な温度が上昇し、その結果製造されるガラスの着色度が悪化する傾向にある。また含有量が過剰になると屈折率が低下し、ガラスの再加熱に伴う熱的安定性が低下、液相温度が上昇、高屈折率化成分の還元によるガラスの着色を促進する傾向を示すため、本発明において B^{3+} はできるだけ含有量を少なくすべき成分である。すなわち B^{3+} の含有量を 0 ~ 8 % とすることが好ましい。 B^{3+} の含有量のより好ましい上限は 6 %、さらに好ましい上限は 4 %、一層好ましい上限は 2 %、より一層好ましい上限は 1 % である。 B^{3+} の含有量の好ましい下限は 0 % 以上であり、清澄粘性を低下させる観点からは B^{3+} を含まないことが好ましい。

【0029】

Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} は、いずれもガラスの熔融性を高める働きがある。しかし、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} は、これら成分の含有量を多くすると屈折率が低下傾向を示すため、 Mg^{2+} の含有量を 0 ~ 4 % の範囲にすることが好ましく、0 ~ 2 % の範囲にすることがより好ましく、0 ~ 1 % の範囲にすることがさらに好ましく、 Ca^{2+} の含有量を 0 ~ 4 % の範囲にすることが好ましく、0 ~ 2 % の範囲にすることがより好ましく、0 ~ 1 % の範囲にすることがさらに好ましく、 Sr^{2+} の含有量を 0 ~ 4 % の範囲にすることが好ましく、0 ~ 2 % の範囲にすることがより好ましく、0 ~ 1 % の範囲にすることがさらに好ましく、 Zn^{2+} の含有量を 0 ~ 4 % の範囲にすることが好ましく、0 ~ 2 % の範囲にすることがより好ましく、0 ~ 1 % の範囲にすることがさらに好ましい。

なお、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} を含有させなくてもよい。

【0030】

Ba^{2+} はガラスの熱的安定性を改善し、熔融性を改善し、分光透過率特性における吸収端を短波長化し、高屈折率化成分の還元によるガラスの着色を抑制する働きをする。しかし、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} ほどではないが、高屈折率特性維持の観点からは、その含有量が過剰ではないことが望ましい。この点から、 Ba^{2+} の含有量を 0 ~ 10 % の範囲にすることが好ましい。 Ba^{2+} の含有量の上限はより好ましくは 8 %、さらに好ましくは 7 %、より一層好ましくは 6 %、さらに一層好ましくは 5 % である。 Ba^{2+} の含有量のより好ましい下限は 0 %、さらに好ましい下限は 1 %、一層好ましい下限は 2 %、より一層好ましい下限は 3 %、さらに一層好ましい下限は 4 % である。なお光学特性の観点からは Ba^{2+} を含有させなくてもよい。

【0031】

Si^{4+} は屈折率を低下させる成分である。また、過剰な導入はガラスの液相温度の上昇あるいはガラスの分相を招くため、 Si^{4+} の含有量は 0 ~ 4 % 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 % とすることがさらに好ましい。 Si^{4+}

の導入方法は通常、酸化物原料によるものが主であるが、 SiO_2 を主成分とする材質で作られた坩堝（石英製坩堝）から混入させることもできる。

【0032】

Al^{3+} は屈折率を低下させ、かつガラスの液相温度を上昇させる働きをするため、 Al^{3+} の含有量は0～3%の範囲とすることが好ましく、0～1%の範囲とすることがより好ましい。なお、 Al^{3+} を含有させなくてもよい。

【0033】

2.02を超える屈折率 n_d を維持しつつ、ガラスの熔融性、熱的安定性を維持する上から、 P^{5+} 、 Bi^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 、 W^{6+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 B^{3+} 、 Si^{4+} および Ba^{2+} の合計含有量を90～100%とすることが好ましく、95～100%とすることがより好ましく、98～100%とすることがさらに好ましく、99～100%とすることが一層好ましい。前記合計含有量を100%としてもよい。

10

【0034】

本発明の光学ガラスには清澄剤を添加することもできる。清澄剤の中で好ましいものは Sb_2O_3 である。 Sb_2O_3 を用いる場合は、質量比による Sb_2O_3 の外割り添加量を0～10000ppmの範囲とすることが好ましい。尚、質量比による外割り添加量とは、ガラス成分の質量を基準とした割合で示す添加量である。 Sb_2O_3 は清澄効果があることに加え、ガラス熔融中、前述の高屈折率化成分を酸化状態にするとともに、この酸化状態を安定化する働きをする。しかし、外割り添加量が10000ppmを超えると Sb 自体の光吸収により、ガラスが着色する傾向を示す。ガラスの透過率特性を改善するという観点から、 Sb_2O_3 の外割り添加量の好ましい上限は5000ppm、より好ましい上限は2000ppm、さらに好ましい上限は1100ppm、一層好ましい上限は900ppm、より一層好ましい上限は600ppm、さらに一層好ましい上限は400ppmであり、好ましい下限は0ppm、より好ましい下限は50ppm、さらに好ましい下限は100ppm、一層好ましい下限は150ppm、より一層好ましい下限は200ppmである。なお、 Sb は添加剤であるため、本発明では、ガラス成分とは異なり酸化物換算した値で添加量を示す。

20

【0035】

本発明の光学ガラスにおいて、 Pb 、 As 、 Cd 、 Tl 、 Se のカチオンはいずれも環境への負荷を配慮し、含有、添加しないことが望ましい。また、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Pr 、 Nd 、 Eu 、 Tb 、 Ho 、 Er のカチオンはいずれもガラスを着色したり、紫外光の照射により蛍光を発生するため、含有、添加しないことが望ましい。ただし、上記の含有、添加しないとは、ガラス原料やガラス熔融工程に由来する不純物としての混入までも排除するものではない。

30

Ga^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Hf^{4+} は、少量であれば含有しても構わないが、これら成分により有意義な効果が得られることはなく、いずれも高価な成分であることから、それぞれの含有量を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より好ましく、0%以上0.5%未満とすることがさらに好ましく、0%以上0.1%未満とすることが一層好ましく、ガラスの製造コストを抑える上から含有させないことが望ましい。

40

【0036】

[屈折率、アッベ数]

次に、本発明の光学ガラスのガラス特性について詳述する。

本発明の光学ガラスの屈折率 n_d は2.02以上である。このように高屈折率が極めて高い光学ガラスは、高ズーム比、広角、コンパクトな光学系を構成するための光学素子の材料として好適である。屈折率 n_d の上限は、上記ガラス組成の範囲から自ずと定まるが、3.0を目安とすることができ。

なお、光学系の高機能化、コンパクト化により有効な光学素子に用いられる光学ガラスを提供するという観点から、屈折率 n_d の好ましい下限は2.03、より好ましい下限は2.05、さらに好ましい下限は2.07である。

50

ガラスの熔融性、熱的安定性を維持する上から、屈折率 n_d の好ましい上限は 2.3、より好ましい上限は 2.2、さらに好ましい上限は 2.18、一層好ましい上限は 2.16 である。

【0037】

低分散ガラス製の光学素子との組合せにより色収差補正を行う上から、アッペ数 v_d の好ましい上限は 18.0、より好ましい上限は 17.8、さらに好ましい上限は 17.6、一層好ましい上限は 17.4、より一層好ましい上限は 17.2、さらに一層好ましい上限は 17.1 である。

アッペ数 v_d の下限は、上記ガラス組成の範囲から自ずと定まるが、ガラスの熔融性、熱的安定性を維持する上から、アッペ数 v_d の好ましい下限は 14、より好ましい下限は 15、さらに好ましい下限は 16 である。

10

【0038】

色収差補正に好適なガラスを得る上から、好ましい屈折率 n_d 、アッペ数 v_d の範囲は下記 (1) 式を満たす範囲であり、より好ましい範囲は下記 (2) 式を満たす範囲であり、さらに好ましい範囲は下記 (3) 式を満たす範囲であり、一層好ましい範囲は下記 (4) 式を満たす範囲であり、より一層好ましい範囲は下記 (5) 式を満たす範囲である。

$$v_d < 39.00 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (1)$$

$$v_d < 38.80 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (2)$$

$$v_d < 38.60 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (3)$$

$$v_d < 38.40 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (4)$$

$$v_d < 38.20 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (5)$$

20

【0039】

[粘性特性]

本発明の光学ガラスの好ましい態様において、ガラス融液状態において粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度が 1100°C 以下となる。ガラス製造時、熔融ガラスの清澄温度は、粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度が目安となる。そして、清澄温度はガラス熔融中においてガラスの温度が最も高くなる温度であることから、上記温度が 1100°C 以下であると、ガラス熔融工程を 1100°C 以下で行うことが可能になる。その結果、熔融ガラスの侵蝕性が軽減されて白金、金などの金属製熔融容器がガラスによって侵蝕されにくくなり、白金イオン、金イオンなどの溶け込みによるガラスの着色増大や、Ti、Nb、W、Bi などの高屈折率成分の還元による着色増大を抑制することができる。こうして、泡切れが十分になされ光学的に均質な、着色の少ない光学ガラスを得ることができる。

30

また、清澄温度の上昇を抑制することにより、熔融ガラスからの揮発を抑制し、揮発による組成変化、光学特性の変動を抑制することもできる。

ガラス融液状態において粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度の好ましい範囲は 1080°C 以下、より好ましい範囲は 1060°C 以下、好ましい範囲は 1050°C 以下、さらに好ましい範囲は 1040°C 以下、一層好ましい範囲は 1030°C 以下、より一層好ましい範囲は 1020°C 以下である。 $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度の下限はガラスの組成範囲から自ずと定まるが、 800°C を下限の目安と考えればよい。

【0040】

40

[液相温度]

液相温度はガラスの高屈折率高分散化に伴い上昇傾向を示す。液相温度が上昇すると、ガラス製造時の失透を防止するために、熔融温度、成形温度を上昇させることとなる。本発明の光学ガラスの液相温度の好ましい範囲は 1100°C 以下の範囲である。液相温度を前記範囲にすることで、熔融温度、成形温度の過度な上昇を抑制することができる。ガラス製造時、熔融容器材料である白金や金がガラスに溶け込んでガラスが着色したり、白金や金が異物として混入しガラスの品質を低下することを防止する上から、液相温度を上記範囲にすることが好ましい。液相温度のより好ましい上限は 1050°C 、さらに好ましい上限は 1000°C 、一層好ましい上限は 980°C 、より一層好ましい上限は 960°C 、さらに一層好ましい上限は 950°C 、なお一層好ましい上限は 940°C 、特に好ましい上限

50

は 930℃、最も好ましい上限は 920℃である。

なお、液相温度の下限は、高融点の高屈折率成分を多く含有する観点から 800℃以上、より好ましくは 850℃以上を目安として考えることができる。

なお液相温度におけるガラスの粘度は 1.0 dPa・s 以上であることが好ましく、1.5 dPa・s 以上であることがより好ましく、2.0 dPa・s 以上であることがさらに好ましく、2.5 dPa・s 以上であることがより一層好ましく、3.0 dPa・s 以上であることがさらに一層好ましく、3.5 dPa・s 以上がなお一層好ましい。

液相温度におけるガラスの粘度の上限に特に制限はないが、ガラスの光学特性などの改善を図る上から、100 dPa・s 以下であることが好ましく、30 dPa・s 以下であることがより好ましく、20 dPa・s 以下であることがさらに好ましい。

10

【0041】

[着色度]

一般に、光学ガラスの分光透過率特性において、どこまで短波長の光を透過するかを示す指標として、外部透過率 70%を示す波長である λ_{70} 、外部透過率 5%を示す波長である λ_5 といった特定波長による指標が用いられている。

λ_{70} とは、波長 280~700 nm の範囲において光線透過率が 70%になる波長のことである。ここで、光線透過率とは、10.0 ± 0.1 mm の厚さに研磨された互いに平行な面を有するガラス試料を用い、前記研磨された面に対して垂直方向から光を入射して得られる分光透過率、すなわち、前記試料に入射する光の強度を I_{in} 、前記試料を透過した光の強度を I_{out} としたときの I_{out}/I_{in} のことである。分光透過率には、試料表面における光の反射損失も含まれる。また、上記研磨は測定波長域の波長に対し、表面粗さが十分小さい状態に平滑化されていることを意味する。 λ_5 は、 λ_{70} について前記した方法で測定される光線透過率が 5%となる波長である。

20

前述の通り従来の高屈折率ガラスは熔融、清澄において着色しやすい傾向があるが、本発明の光学ガラスの好ましい態様では、屈折率 n_d が 2.02 以上でありながら、550 nm 以下の λ_{70} を実現することができる。 λ_{70} のより好ましい範囲は 520 nm 以下、さらに好ましい範囲は 500 nm 以下、一層好ましい範囲は 490 nm 以下、より一層好ましい範囲は 480 nm 以下、さらに一層好ましい範囲は 470 nm 以下、なお一層好ましい範囲は 460 nm 以下である。 λ_{70} の下限は特に限定されるものではないが、380 nm を λ_{70} の下限の目安として考えればよい。

30

λ_5 の好ましい範囲は 450 nm 以下、より好ましい範囲は 430 nm 以下、さらに好ましい範囲は 410 nm 以下、一層好ましい範囲は 400 nm 以下、より一層好ましい範囲は 395 nm 以下、さらに一層好ましい範囲は 390 nm 以下である。 λ_5 の下限は特に限定されるものではないが、300 nm を λ_5 の下限の目安として考えればよい。

本発明によれば、着色が少ないというだけでなく、白金や金など熔融容器を構成する金属材料のイオン化による混入や金属粒子としての混入が極めて少ない光学ガラスの提供が可能である。

【0042】

[比重]

本発明において、比重は -30℃/時の徐冷速度で得られたガラスの比重により定義される。本発明の光学ガラスの比重の好ましい上限は 6.5、より好ましい上限は 5.9、さらに好ましい上限は 5.8、一層好ましい上限は 5.7、より一層好ましい上限は 5.65 である。好ましい下限には特に制限はないが、比重を過剰に低くすると、屈折率の低下などの現象が発生するおそれがあるため、比重の好ましい下限は 3.0、より好ましい下限は 4.0、さらに好ましい下限は 4.5、一層好ましい下限は 4.8、より一層好ましい下限は 5.0 である。

40

【0043】

光学ガラスの製造方法

本発明の光学ガラスの製造方法は、ガラス原料を加熱により熔融し、得られた熔融ガラスを清澄し、清澄した熔融ガラスを成形することを含み、前記ガラス原料を、前記した本

50

発明の光学ガラスが得られるように調合する。

以下、本発明の光学ガラスの製造方法の具体的貸与について説明するが、本発明は下記態様に限定されるものではない。

【0044】

例えば、所要の組成を有するガラスとなるように各成分に対応する化合物原料を秤量し、十分混合して調合原料とし、調合原料を坩堝に入れて1050～1250℃で攪拌しながら0.5～3時間熔融を行った後、ガラス融液を所定の容器に流し出し、冷却、粉碎して、カレットを得る。

次に、得られたカレットを白金、白金合金、金、金合金などの貴金属製の坩堝に投入し、液相温度LT～LT+80℃、好ましくは液相温度LT～LT+50℃に加熱し、攪拌して、熔融した。次いでガラスが1.0dPa・sを示す温度±50℃、好ましくはガラスが1.0dPa・sを示す温度±20℃で0.5～3時間かけて熔融ガラスを清澄する。清澄後、ガラスの温度を清澄温度から液相温度LT～LT+80℃、好ましくは液相温度LT～LT+50℃、より好ましくは液相温度LT～LT+40℃、さらに好ましくは液相温度LT～LT+30℃に降温した後、坩堝底部に接続したパイプから熔融ガラスを流出させ、または鑄型に鑄込んで成形し、光学ガラスを得ることができる。なお、金製の貴金属製坩堝を使う際の設定温度は金の融点より低い1050℃以下とする。

上記温度条件、ならびに各工程に要する時間は適宜、調整可能である。

また、光学特性が異なる複数種のカレットを上述の方法で作製し、これらカレットを所要の光学特性が得られるように調合して熔融、清澄、成形し、光学ガラスを作製することもできる。

【0045】

プレス成形用ガラス素材

本発明のプレス成形用ガラス素材（以下、ガラス素材という）は、前記した本発明の光学ガラスからなる。本発明のガラス素材を得るためには、例えば、まず本発明の光学ガラスが得られるように調合したガラス原料を加熱、熔融し、成形する。このようにして作製したガラス成形体を加工し、プレス成形品1個分の量に相当するガラス素材を作製する。このような方法以外でも熔融ガラスからプレス成形用ガラス素材を作る公知の方法を適用することができる。

【0046】

光学素子、光学素子の製造方法

本発明の光学素子は、前記した本発明の光学ガラスからなる。

本発明の光学素子の製造方法は、前記した本発明の光学ガラスを加工することにより、または前記した本発明の光学ガラスの製造方法により光学ガラスを作製し、作製した光学ガラスを加工することにより、光学素子を得る。

光学素子の具体例としては、非球面レンズ、球面レンズ、または平凹レンズ、平凸レンズ、両凹レンズ、両凸レンズ、凸メニスカスレンズ、凹メニスカスレンズなどのレンズ、マイクロレンズ、レンズアレイ、回折格子付きレンズなどの各種レンズ、プリズム、レンズ機能付きプリズムなどを例示することができる。表面には必要に応じて反射防止膜や波長選択性のある部分反射膜などを設けてもよい。

本発明の光学素子は超高屈折率特性を有する光学ガラスからなるので、他のガラスからなる光学素子と組合せることにより、良好な色収差補正を行うことができる。また、撮像光学系を高ズーム比化、広角化、コンパクト化する上でも有効である。さらに、超高屈折率特性を備えながら、組成調整により比重増大を抑制することができるため、光学素子の軽量化が可能となり、振動に対する焦点位置のズレ防止にも有効である。

さらに、分光透過率特性における吸収端が短波長化されたガラスの使用により、可視短波長域の画像情報の欠落を防止ことができ、デジタル式撮像装置の色再現性改善にも有効である。

本発明の光学素子は、デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ、監視カメラ、車載カメラなど各種カメラの撮像光学系、DVD、CDなどの光記録媒体へのデータ書き込

10

20

30

40

50

み、読み出し用の光線を導く光学素子、例えば、光ピックアップレンズやコリメータレンズなどにも好適である。また、光通信用の光学素子としても好適である。

【0047】

光学素子を得るための加工は、精密プレス成形、研削、研磨、等の公知の方法により行うことができる。例えば、本発明の光学ガラスを成形して得られた成形体の表面を研磨する方法、本発明のプレス成形用ガラス素材を加熱しプレス成形して光学素子ブランクを製造し、この光学素子ブランクを研削および研磨する方法、本発明のプレス成形用ガラス素材を加熱し精密プレス成形して光学素子とする方法など、公知の方法により、光学素子を製造することができる。

【実施例】

10

【0048】

以下、実施例により本発明をさらに説明する。ただし本発明は、実施例に示す態様に限定されるものではない。

【0049】

(実施例1)

表1に示すNo. 1～14の組成を有するガラスとなるように各成分に対応する化合物原料を秤量し、十分混合して調合原料とした。なお、表1に示すガラス組成は、カチオン%表示の値が基準である。なお、No. 1～14の組成を有する酸化物ガラスのアニオン成分は、全量、 O^{2-} である。

次に調合原料を石英製坩堝に入れて1100℃～1200℃で攪拌しながら0.5～1.5時間熔解を行った後、急冷、粉碎して、カレットを得た。

20

次に、得られたカレットを白金製または金製の貴金属製坩堝に投入し、液相温度LT+20℃～LT+80℃に加熱し、攪拌して、熔融した。次いで、ガラスが1.0dPa・sを示す温度±50℃、好ましくはガラスが1.0dPa・sを示す温度±20℃で0.5～3時間かけて熔融ガラスを清澄した。清澄後、ガラスの温度を清澄温度から液相温度LT～LT+60℃に降温した後、坩堝底部に接続したパイプから熔融ガラスを流出させ、または鑄型に鑄込んでガラスブロックに成形した。なお、金製の貴金属製坩堝を使う際の設定温度は金の融点より低い1050℃以下とした。

得られた各ガラスブロックに光線を入射させ、ガラス中の前記光線の光路を横から観察したところ、ガラス中に結晶などの異物は認められず、均質性の高い、高品質の光学ガラスが得られたことが確認された。

30

【0050】

得られた光学ガラスNo. 1～14について、屈折率nd、アッペ数vd、液相温度、粘度1.0dPa・sを示す温度、ガラス転移温度、比重、λ70、λ5を、以下のようにして測定した。

(1) 屈折率ndおよびアッペ数vd

日本光学硝子工業会規格JOGIS-01に基づいて測定した。測定結果を表1に示す。

(2) 液相温度LTおよび粘度1.0dPa・sを示す温度

ガラス試料を所定温度に加熱された炉内に入れて2時間保持し、冷却後、ガラス内部を100倍の光学顕微鏡で観察し、結晶の有無から液相温度を決定した。粘度JIS規格Z8803、共軸二重円筒形回転粘度計による粘度測定方法により粘度を測定し、粘度1.0dPa・sを示す温度を求めた。

40

(3) ガラス転移温度Tg

ガラス転移温度は示差走査型熱量計DSC3300SAを用いて固体状態のガラスを昇温したときの吸熱カーブから測定した。この測定方法により測定されるTgは日本光学硝子工業会規格JOGIS-08に基づいて測定したTgと対応関係を示す。測定結果を表1に示す。

(4) 比重

日本光学硝子工業会規格JOGIS-05に基づいて測定した。測定結果を表1に示す

50

°

(5) $\lambda 70$ 、 $\lambda 5$

$\lambda 70$ 、 $\lambda 5$ は次のようにして測定した。厚さ10mmの互いに平行かつ光学研磨された平面を有するガラス試料を用い、波長280nmから700nmまでの波長域における分光透過率を測定する。分光透過率は、光学研磨された一方の平面に垂直に強度Aの光線を入射し、他方の平面から出射する光線の強度Bを測定し、 B/A によって算出される。したがって、分光透過率には試料表面における光線の反射損失も含まれる。分光透過率が70%になる波長が $\lambda 70$ であり、分光透過率が5%になる波長が $\lambda 5$ である。測定結果を表1に示す。

【0051】

【表 1】

No.	P ⁵⁺	B ³⁺	Si ⁴⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺
1	26.83	5.85	0.00	0.00	0.00	3.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.95	0.00
2	26.83	5.85	0.00	0.00	0.00	1.95	0.00	1.95	0.00	0.00	0.00	1.95	0.00
3	26.31	0.00	0.00	0.00	0.00	9.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	26.56	0.00	0.00	0.00	0.00	8.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.97	0.00
5	26.83	0.00	0.00	0.00	0.00	5.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.90	0.00
6	26.58	0.00	0.00	0.00	0.00	5.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.86	0.00
7	26.57	0.00	0.00	0.00	7.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.93	0.00
8	26.59	0.00	0.00	0.00	6.76	1.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.93	0.00
9	27.64	0.00	0.00	0.00	4.02	2.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.01	0.00
10	26.90	0.00	0.00	0.00	1.71	1.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.40	0.00
11	27.10	2.96	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.43	0.00
12	27.09	2.96	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.43	0.00
13	26.81	2.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.93	0.00	0.00	0.00	1.95	0.00
14	26.45	2.88	0.00	0.00	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.33	0.00

No.	La ³⁺	Gd ³⁺	Y ³⁺	Yb ³⁺	Zr ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Bi ³⁺	W ⁶⁺	Te ⁴⁺	Ge ⁴⁺	Al ³⁺	合計
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.76	18.54	0.00	21.46	11.71	0.00	0.00	0.00	100.00
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.76	18.54	0.00	21.46	11.71	0.00	0.00	0.00	100.00
3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.57	16.27	0.00	22.97	15.31	0.00	0.00	0.00	100.00
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.66	17.39	0.00	23.19	13.53	0.00	0.00	0.00	100.00
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.76	17.56	0.00	22.44	13.66	0.00	0.00	0.00	100.00
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.59	17.39	0.00	23.19	11.59	0.00	0.00	0.00	100.00
7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.66	17.39	0.00	23.19	13.53	0.00	0.00	0.00	100.00
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.66	17.39	0.00	24.15	11.59	0.00	0.00	0.00	100.00
9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.05	18.09	0.00	24.12	12.06	0.00	0.00	0.00	100.00
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.02	18.58	0.00	25.43	11.25	0.00	0.00	0.00	100.00
11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.34	19.21	0.00	26.60	8.87	0.00	0.00	0.00	100.00
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.34	18.23	0.00	27.59	8.87	0.00	0.00	0.00	100.00
13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.76	18.54	0.00	25.37	11.71	0.00	0.00	0.00	100.00
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.17	18.27	0.00	25.96	13.46	0.00	0.00	0.00	100.00

10

20

30

40

No.	$Ti^{4+}Nb^{5+}W^{6+}Bi^{3+}Te^{4+}$	$Ti^{4+}Nb^{5+}$	$W^{6+}Bi^{3+}$	$(Ti^{4+}Nb^{5+})/(W^{6+}Bi^{3+})$	(A) $B^{3+}+Li^{+}+Na^{+}+K^{+}+Rb^{+}+Cs^{+}+Mg^{2+}+Ca^{2+}+Sr^{2+}+Ba^{2+}$	(B) $Ti^{4+}Nb^{5+}W^{6+}Bi^{3+}+Te^{4+}$	(A)/(B)	$Li^{+}+Na^{+}+K^{+}+Rb^{+}+Cs^{+}$
1	61.47	28.30	33.17	0.85	11.70	61.47	0.19	3.90
2	61.47	28.30	33.17	0.85	11.70	61.47	0.19	3.90
3	64.12	25.84	38.28	0.68	9.57	64.12	0.15	9.57
4	63.77	27.05	36.72	0.74	9.67	63.77	0.15	8.70
5	63.42	27.32	36.10	0.76	9.75	63.42	0.15	5.85
6	63.76	28.98	34.78	0.83	9.66	63.76	0.15	5.80
7	63.77	27.05	36.72	0.74	9.66	63.77	0.15	7.73
8	62.79	27.05	35.74	0.76	10.62	62.79	0.17	8.69
9	64.32	28.14	36.18	0.78	8.04	64.32	0.13	6.03
10	65.28	28.60	36.68	0.78	7.82	65.28	0.12	3.42
11	65.02	29.55	35.47	0.83	7.88	65.02	0.12	0.49
12	65.03	28.57	36.46	0.78	7.88	65.03	0.12	0.49
13	65.38	28.30	37.08	0.76	7.81	65.38	0.12	2.93
14	65.86	26.44	39.42	0.67	7.69	65.86	0.12	0.48

【0052】

(実施例2)

実施例1と同様にして光学ガラスNo. 1～14が得られるようにガラス原料を加熱、熔融、清澄、均質化し、得られた熔融ガラスを鋳型に流し込んで急冷し、ガラスブラック

No.	ガラス転移温度 $T_g(^{\circ}C)$	液相温度 $(^{\circ}C)$	液相温度における粘度 $(dPa \cdot s)$	粘度 $1.0dPa \cdot s$ となる温度 $(^{\circ}C)$	比重	nd	νd	$\lambda 70(nm)$	$\lambda 5(nm)$
1	556	945	2.8	1030	5.26	2.061	17.4	490	421
2	558	945	2.8	1030	5.27	2.058	17.5	487	419
3	555	935	3.2	1020	5.39	2.067	16.9	502	424
4	558	925	3.8	1020	5.41	2.073	17.0	475	420
5	568	925	4.0	1025	5.44	2.070	17.3	487	422
6	569	965	2.0	1030	5.42	2.077	17.2	493	423
7	549	950	2.4	1025	5.50	2.088	17.0	484	418
8	547	960	2.0	1020	5.44	2.077	17.2	473	417
9	551	950	2.4	1025	5.46	2.082	17.1	477	417
10	565	945	3.0	1030	5.61	2.097	17.1	482	418
11	564	950	3.8	1040	5.59	2.102	17.3	493	422
12	562	950	3.8	1040	5.62	2.102	17.3	491	422
13	559	945	3.8	1045	5.54	2.088	17.1	496	421
14	557	945	4.0	1040	5.70	2.102	17.2	498	421

10

20

30

40

50

に成形した。次にガラスブロックをアニールした後、切断、研削してプレス成形用ガラス素材を作製した。

【0053】

(実施例3)

実施例2において作製したプレス成形用ガラス素材を加熱、軟化し、プレス成形型を用いて公知の方法によりプレス成形し、レンズブランク、プリズムブランクなどの光学素子ブランクを作製した。

得られた光学素子ブランクは精密アニールを施し所要の屈折率になるよう屈折率の精密調整を行った後、公知の研削、研磨法によりレンズやプリズムに仕上げた。

【0054】

(実施例4)

実施例2において作製したプレス成形用ガラス素材の表面を研磨して精密プレス成形用のプレス成形用ガラス素材とし、このガラス素材を加熱し精密プレス成形して非球面レンズを得た。精密プレス成形は公知の方法で行った。

このようにして、各種レンズ、プリズムなどの光学素子を作製した。

【0055】

実施例3、4で得られたレンズを用いて撮像光学系を構成したところ、色再現性のよい撮像装置を得ることができた。

また、得られたレンズを用いて携帯電話搭載の撮像ユニットや光ピックアップユニットを作製したところ、振動に対して焦点位置ズレの極めて少ないユニットを得ることができた。

本実施例の光学素子は、低分散ガラス製光学素子との組合せにより良好な色収差補正を可能にする。また、撮像装置をはじめ各種光学機器の高性能化、コンパクト化に有効である。

【産業上の利用可能性】

【0056】

本発明は、色収差補正用の光学素子材料として好適な高い屈折率を有する光学ガラスを提供することができ、更には当該光学ガラスを用いてプレス成形用ガラス素材および光学素子を提供することができる。

【手続補正書】

【提出日】平成25年6月24日(2013.6.24)

【手続補正1】

【補正対象書類名】特許請求の範囲

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

カチオン成分として、

P^{5+} を10～40カチオン%、

Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で50カチオン%以上（但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比（ $(Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+})$ ）が1.3以下）、

B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の1/3以下、

Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で0%超、

含む酸化物ガラスであり、屈折率が2.02以上である光学ガラス。

【請求項2】

カチオン成分として、 Te^{4+} を0～4カチオン%含む請求項1に記載の光学ガラス。

【請求項3】

10

20

アッベ数 v_d が 18.0 以下である請求項 1 または 2 に記載の光学ガラス。

【請求項 4】

ガラス原料を加熱により熔融し、得られた熔融ガラスを清澄し、清澄した熔融ガラスを成形することを含む光学ガラスの製造方法において、
前記ガラス原料を、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスが得られるように調合することを特徴とする光学ガラスの製造方法。

【請求項 5】

前記熔融を、白金、白金合金、金または金合金を用いて作製した熔融ガラス容器を用いて行う請求項 4 に記載の光学ガラスの製造方法。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスよりなるプレス成形用ガラス素材。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスよりなる光学素子。

【請求項 8】

請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスを加工することにより、または請求項 4 もしくは 5 に記載の方法により光学ガラスを作製し、作製した光学ガラスを加工することにより、光学素子を得る光学素子の製造方法。

【手続補正 2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0009】

即ち、上記目的は、下記手段により達成された。

〔1〕カチオン成分として、

P^{5+} を 10 ～ 40 カチオン%、

Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で 50 カチオン% 以上（但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比（ $(Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+})$ ）が 1.3 以下）、

B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の 1/3 以下、

Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で 0% 超、

含む酸化物ガラスであり、屈折率が 2.02 以上である光学ガラス。

〔2〕カチオン成分として、 Te^{4+} を 0 ～ 4 カチオン% 含む〔1〕に記載の光学ガラス。

〔3〕アッベ数 v_d が 18.0 以下である〔1〕または〔2〕に記載の光学ガラス。

〔4〕ガラス原料を加熱により熔融し、得られた熔融ガラスを清澄し、清澄した熔融ガラスを成形することを含む光学ガラスの製造方法において、
前記ガラス原料を、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の光学ガラスが得られるように調合することを特徴とする光学ガラスの製造方法。

〔5〕前記熔融を、白金、白金合金、金または金合金を用いて作製した熔融ガラス容器を用いて行う〔4〕に記載の光学ガラスの製造方法。

〔6〕〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の光学ガラスよりなるプレス成形用ガラス素材。

〔7〕〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の光学ガラスよりなる光学素子。

〔8〕〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の光学ガラスを加工することにより、または〔4〕もしくは〔5〕に記載の方法により光学ガラスを作製し、作製した光学ガラスを加工することにより、光学素子を得る光学素子の製造方法。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4G062 AA04 BB09 CC10 DA01 DB01 DC01 DC02 DC03 DC04 DD04
DD05 DE01 DE02 DE03 DE04 DF01 EA01 EA02 EA03 EA04
EA10 EB01 EB02 EB03 EB04 EC01 EC02 EC03 EC04 ED01
ED02 ED03 ED04 EE01 EE02 EE03 EE04 EF01 EF02 EF03
EF04 EG01 EG02 EG03 EG04 FA01 FA10 FB01 FB02 FB03
FB04 FB05 FB06 FB07 FC01 FD01 FE01 FF01 FG01 FG02
FG03 FG04 FG05 FG06 FG07 FH01 FJ01 FK01 FL01 GA01
GA02 GA03 GA04 GA05 GA06 GA07 GA10 GB01 GC01 GD01
GD02 GD03 GD04 GD05 GD06 GD07 GE01 HH01 HH02 HH03
HH05 HH07 HH08 HH09 HH11 HH13 HH15 HH17 HH20 JJ01
JJ03 JJ05 JJ07 JJ10 KK01 KK03 KK05 KK07 KK10 MM02
NN02 NN40