

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 4 月 2 日(02.04.2015)



(10) 国際公開番号
WO 2015/046428 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/21 (2006.01) *C03C 3/064* (2006.01)
C03B 5/193 (2006.01) *G02B 1/02* (2006.01)
C03B 25/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/075631
- (22) 国際出願日: 2014 年 9 月 26 日(26.09.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-205170 2013 年 9 月 30 日(30.09.2013) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): H O Y A 株式会社 (HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1610032 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (71) 出願人 (米国についてのみ): 三上 修平 (MIKAMI, Shuhei) [JP/JP]; 〒1610032 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 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 前田・鈴木国際特許業務法人(MAEDA & SUZUKI); 〒1010003 東京都千代田区一ツ橋 2 丁

目 5 番 5 号 岩波書店一ツ橋ビル 8 階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: OPTICAL GLASS AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称: 光学ガラスおよびその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide an optical glass with which high refractive index and exceptional transmittance may be achieved in a phosphate based glass. [Solution] Provided is an optical glass which is a phosphate based glass containing at least any one of oxides selected from TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , and Bi_2O_3 , wherein the total content (HR) of the TiO_2 , Nb_2O_5 , WO_3 , and Bi_2O_3 is 35 mol% or above, the noble metal content is less than 2.0 ppm, and the βOH value, given by the following general formula (1), is 0.1 mm^{-1} or above. $\beta\text{OH} = -[\ln(B/A)]/t \dots (1)$

(57) 要約: 【課題】 リン酸塩系ガラスにおいて、高屈折率で透過率に優れた光学ガラスを提供することを目的とする。【解決手段】 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 から選択される少なくとも一種の酸化物を含むリン酸塩系ガラスであって、前記 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量 (HR) が 35 モル%以上であり、貴金属含有量が 2.0 ppm 未満であり、下記式 (1) に示す βOH の値が、0.1 mm^{-1} 以上である、光学ガラス。 $\beta\text{OH} = -[\ln(B/A)]/t \dots (1)$



WO 2015/046428 A1

明 細 書

発明の名称：光学ガラスおよびその製造方法

背景技術

- [0001] 近年、撮像光学系、投射光学系等の装置の高機能化、コンパクト化に伴い、有効な光学素子の材料として、高屈折率の光学ガラスの需要が高まってきている。
- [0002] 高屈折率の光学ガラス（以下、単に「ガラス」ということがある。）は、通常、ガラス成分としてTi、Nb、W、Bi等の高屈折率成分を多量に含有している。これらの成分は、ガラスの熔融過程で還元されやすく、還元されたこれらの成分は、可視光域の短波長側の光を吸収するため、ガラスの着色（以下、「還元色」ということがある）が増加する問題がある。
- [0003] このような問題を解決する手段として、着色したガラスを再度熱処理し、還元色を低減する技術が知られている。しかし、この方法では、熱処理前のガラスの着色が濃すぎると、熱処理を施しても還元色が十分に低減されない問題があった。そのため、高屈折率成分を多量に含むガラス組成ほど、還元色を低減するのが困難であった。
- [0004] これに対し、特許文献1では、熔融工程においてガラス原料から酸化性ガスを発生させて高屈折率成分の還元を抑制することで、熔融工程でガラスの還元色を低減する技術が提案されている。このような技術によれば、ホウ酸ピスマス系ガラスのように高屈折率成分を多量に含むガラス組成であっても、還元色を低減した光学ガラスを製造できる。
- [0005] しかし、このような技術を用いてリン酸塩系の光学ガラスを製造する場合には、熔融容器を構成する貴金属材料が、熔融ガラス中に溶け込む問題が顕著となる。
- [0006] 一般に、坩堝等の熔融容器を構成する材料としては、耐熱性や耐蝕性に優れる白金等の貴金属材料が広く用いられる。貴金属製の熔融器具は、光学ガラスのように均質性の極めて高いガラスを多量に製造する上で必要とされている。しかし、熔融時の高温により、白金等の貴金属は、熔融雰囲気中（例

えば大気中）に含まれる酸素と反応し、貴金属酸化物（例えば PtO_2 等）を生じることがある。このような貴金属酸化物は、熔融物の表面を介してガラス中に溶け込む。また、高屈折率成分を多量に含むガラスを熔融する際には、貴金属材料は、酸化されて貴金属イオン（例えば Pt^{4+} 等）として熔融ガラス中に溶け込むことがある。

[0007] 熔融ガラス中に溶け込んだ貴金属イオン（貴金属酸化物を含む）は、可視光を吸収するため、最終製品である光学ガラスにおいて着色（貴金属イオンに由来する着色）の増加を招く。また、白金等の貴金属を含む光学ガラスは、紫外線照射に伴いガラスの透過率の劣化を招く（ソラリゼーション）。そのため、光学ガラスの製造においては、熔融ガラス中への貴金属の溶出を抑制することが求められる。

[0008] 通常、熔融ガラス中への貴金属の溶け込み量は、ガラスの熔融温度が高くなるほど、多くなる傾向にあるため、ホウ酸ビスマス系ガラスに比べて熔融温度を高く設定する必要がある（ガラス転移温度 T_g が高い）リン酸塩系の光学ガラスの製造の際には、熔融ガラスへの貴金属の溶け込みは、より深刻な問題となる。

[0009] このようなリン酸塩系の光学ガラスの製造の場合には、特許文献 1 の技術（熔融工程においてガラス原料から酸化性ガスを発生させること）により、ガラスの還元色を低減できても、熔融ガラスへの貴金属の溶け込みは助長されるため、十分な透過率改善は望めない。

[0010] これに対して、特許文献 2 では、リン酸塩系の光学ガラスの製造において、還元色の低減と、貴金属の溶け込み量の低減を両立させる技術が提案されている。この方法によれば、熔解したガラス中で非酸化性ガスをバブリングすることで、熔融雰囲気中の余分な酸素成分の排出を促進でき、熔融容器を構成する貴金属がガラス中に溶出することを防止できる。さらに、この方法によれば、熔融ガラス中の酸素成分の濃度を適度に調節できるため、熔融ガラスから酸素成分が過剰に排出されることを防止でき、高屈折率成分の還元も抑制できる。

[0011] しかし、非酸化性ガスとして還元ガス（一酸化炭素等）を用いる場合には、熔融ガラス中のTi、Nb、W、Bi等の金属イオンが過剰に還元され、還元された金属と熔融容器を構成する貴金属とが合金化し、熔融容器の強度、耐久性が著しく低下する問題ある。また、Ar等の不活性ガスは他のガスに比べて高価であるため、非酸化性ガスとして不活性ガスを用いる場合には、コストの増大を招く問題がある。

[0012] さらに、このような方法では、熔融ガラス中への貴金属の溶解込み量の低減は可能であるが、酸素分圧の低い熔融雰囲気中で熔融するために、高屈折率成分の還元が進行し、ガラスの着色が濃くなり、このようなガラスに熱処理を施しても着色を十分に改善できない。

[0013] そのため、貴金属含有量を低く維持しつつ、ガラスの還元色を大幅に低減できるガラス（ひいては、優れた透過率を有する高屈折率の光学ガラス）およびその製造方法が求められていた。

先行技術文献

特許文献

[0014] 特許文献1：特開2011-042556号公報

特許文献2：特開2011-246344号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、リン酸塩系ガラスにおいて高屈折率で透過率に優れた光学ガラスおよびそ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

[0016] 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、高屈折率成分を多量に含むリン酸塩系ガラスにおいて、熔融工程において、熔融雰囲気に水蒸気を付加する処理および熔融物内に水蒸気をバブリングする処理の少なくとも一方を行うことにより、熔融容器に由来する貴金属の溶解込みを

有効に防止できると共に、熱処理後のガラスの着色改善効果を向上できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

[0017] すなわち、本発明の要旨は以下の通りである。

[1] TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 から選択される少なくともいずれか1種の酸化物を含むリン酸塩系ガラスであって、

上記 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量(HR)が35モル%以上であり、

貴金属含有量が2.0ppm未満であり、

下記式(1)に示す βOH の値が、 0.1mm^{-1} 以上である、光学ガラス。

$$\beta\text{OH} = -[\ln(B/A)]/t \quad \dots (1)$$

[式(1)中、 t は外部透過率の測定に用いる上記ガラスの厚み(mm)を表し、 A は上記ガラスに対してその厚み方向と平行に光を入射した際の波長 2500nm における外部透過率(%)を表し、 B は上記ガラスに対してその厚み方向と平行に光を入射した際の波長 2900nm における外部透過率(%)を表す。また、式(1)中、 $\ln$ は自然対数である。]

[0018] [2] リンを含むガラス原料と、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の少なくとも一種以上の成分を含むガラス原料とを、貴金属製の熔融容器内にて加熱、熔融し、熔融ガラスを得る熔融工程を有し、

上記ガラス原料における、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量(HR)が35モル%以上であり、

上記熔融工程において、熔融雰囲気の水蒸気を付加する処理(i a)、および、熔融物内に水蒸気をバブリングする処理(i b)、の少なくともいずれか一方を行う、光学ガラスの製造方法。

[0019] [3] 上記処理(i a)および処理(i b)のいずれかまたは両方において、水蒸気と共に非酸化性ガスを供給する、上記[2]に記載の光学ガラスの製造方法。

[0020] [4] 上記非酸化性ガスは、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、

水素、ヘリウムおよびヨウ素からなる群から選択される少なくとも１種以上である、上記〔３〕に記載の光学ガラスの製造方法。

[0021] 〔５〕 供給するガス中における、水蒸気が占める割合が３体積％以上、１００体積％未満であり、かつ非酸化性ガスが占める割合が０体積％を超え、９７体積％以下である、上記〔３〕または〔４〕に記載のガラスの製造方法。

[0022] 〔６〕 上記光学ガラスがリン酸塩系ガラスである、上記〔２〕～〔５〕のいずれかに記載の光学ガラスの製造方法。

[0023] 〔７〕 上記光学ガラスを、酸化性雰囲気下で熱処理する工程をさらに有する上記〔２〕～〔６〕のいずれかに記載の光学ガラスの製造方法。

発明の効果

[0024] 本発明によれば、熔融容器に由来する貴金属含有量が極めて少なく、さらに、熱処理後の透過率改善効果が非常に大きい、リン酸塩系ガラスからなる高屈折率の光学ガラスが得られる。このような本発明の光学ガラスは、特に熱処理後において、極めて優れた透過率を有する。

発明を実施するための形態

[0025] 光学ガラス

本発明に係る光学ガラス（以下、単に「ガラス」ということがある。）は、ガラス成分として、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 から選択される少なくともいずれか１種の酸化物（以下、単に「高屈折率成分」ということがある）を含むリン酸塩系ガラスであって、上記 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量（以下、単に「HR」ということがある）が３５モル％以上であり、貴金属の含有量は２ppm未満であり、かつ、下記式（１）に示す βOH の値が 0.1 mm^{-1} 以上であることを特徴とする。

$$\beta OH = - [\ln (B/A)] / t \quad \cdots (1)$$

[0026] ここで、上記式（１）中、 t は外部透過率の測定に用いる上記ガラスの厚み（mm）を表し、 A は上記ガラスに対してその厚み方向と平行に光を入射した際の波長 2500 nm における外部透過率（％）を表し、 B は上記ガラ

スに対してその厚み方向と平行に光を入射した際の波長 2900 nm における外部透過率 (%) を表す。また、上記式 (1) 中、 $\ln$ は自然対数である。 βOH の単位は mm^{-1} である。

[0027] なお、「外部透過率」とは、ガラスに入射する入射光の強度 I_{in} に対するガラスを透過した透過光の強度 I_{out} の比 ($I_{\text{out}}/I_{\text{in}}$)、すなわち、ガラスの表面における表面反射も考慮した透過率であり、後述する「内部透過率」とは、ガラスの表面における表面反射がない場合の透過率（すなわちガラスを構成するガラス材料自体の透過率）である。それぞれの透過率は、分光光度計を用いて、透過スペクトルを測定することにより得られる。

[0028] また、「リン酸塩系ガラス」は、ガラス成分として P_2O_5 を含有し、モル%表示において、 P_2O_5 の含有量が SiO_2 の含有量よりも大きくかつ B_2O_3 の含有量よりも多い光学ガラスであり、例えば、上記ガラスであって、 P_2O_5 の含有量が 5 モル%以上の光学ガラスが含まれる。リン酸塩系光学ガラスとして好ましいガラスは、モル%表示において、 P_2O_5 の含有量が SiO_2 と B_2O_3 の合計含有量よりも多いガラスである。

[0029] また、本実施形態に係る光学ガラスは、高屈折率ガラスであるため、高屈折率成分を多く含み、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量 (HR) が 35 モル%以上である。好ましくは、HR の下限は 37 モル%、より好ましくは 38 モル%、さらに好ましくは 38.5 モル%、一層好ましくは 39 モル%、より一層好ましくは 40 モル%、さらに一層好ましくは 43 モル%、なお一層好ましくは 50 モル%である。また、HR の上限は、好ましくは 85 モル%、より好ましくは 80 モル%、さらに好ましくは 75 モル%である。

[0030] 本実施形態に係る光学ガラスは、貴金属含有量は、2 ppm 未満である。すなわち、本実施形態に係る光学ガラスは、貴金属を含有するが、その含有量が 2 ppm 未満であり、ガラスの熔融容器材料や熔融器具材料として使用される白金等の貴金属の溶け込み量が極めて少ない。

[0031] 通常、熔融ガラス中に溶け込んだ貴金属イオンは可視光を吸収するため、ガラスの着色が増加する問題がある。しかし、本実施形態に係る光学ガラスは、上述のように貴金属の含有量が十分に低減されているため、貴金属イオンに由来する着色やソラリゼーションが少なく、貴金属異物も低減されていることから、透過率に優れる。

[0032] 特に、貴金属イオンに起因するガラスの着色の低減、ソラリゼーションの低減、貴金属異物の低減、透過率の改善などの観点から、本実施形態に係る光学ガラスの貴金属含有量の上限値は、低いほど好ましく、1.8 ppm、1.6 ppm、1.4 ppm、1.2 ppm、1.1 ppm、1.0 ppm、0.9 ppmの順に上限値が低いほどより一層好ましい。貴金属の含有量の下限は、特に制限されないが不可避免的に0.001 ppm程度は含まれる。

[0033] 貴金属としては、Pt、Au、Rh、Ir等の金属単体、Pt合金、Au合金、Rh合金、Ir合金などの合金を例示することができる。熔融容器材料や熔融器具材料としては、貴金属の中でも、耐熱性、耐蝕性に優れるPtまたはPt合金が好ましい。

[0034] したがって、PtまたはPt合金製の熔融容器、熔融器具を用いて作製したガラスについては、ガラス中に含まれるPtの含有量が2 ppm未満であることが好ましい。Ptの含有量のより好ましい上限については、ガラス中に含まれる貴金属の含有量のより好ましい上限と同じである。また、Ptの含有量の下限は、特に制限されないが、不可避免的に0.001 ppm程度は含まれる。

[0035] さらに、本実施形態に係る光学ガラスは、上記式(1)に示す βOH の値が 0.1 mm^{-1} 以上である。このような本実施形態に係る光学ガラスは、ガラス成分としてTi、Nb、W、Bi等の高屈折率成分を多量に含むリン酸塩系の組成であっても、熱処理によって、効率よく還元色を低減できる。

[0036] 本実施形態に係る光学ガラスにおいて、熱処理後に還元色を劇的に改善できる理由は定かではないが、本発明者は次のように考えている。

[0037] 一般に、ガラス成分としてT i、N b、W、B i等の高屈折率成分を多量に含有しているガラス組成の場合、ガラスの熔融過程でこれらの高屈折率成分が還元され、可視光域の短波長側の光を吸収するため、得られた光学ガラスにおいて着色（以下、還元色ということがある。）が増加する問題がある。

[0038] このような問題に対しては、還元色を呈した光学ガラスを酸化性雰囲気下で熱処理することで、ガラスの着色を低減できる。このような現象は、還元状態のT i、N b、W、B i等の各イオンが酸化され、各イオンの可視光吸収が弱まることによると考えられる。

[0039] しかし、酸化性雰囲気下でガラスを熱処理しても、ガラス中のT i、N b、W、B i等を酸化する速度が遅い場合には、着色の低減効果は小幅なものに留まっていた。そのため、短時間で着色を低減するには、熱処理時のT i、N b、W、B i等の酸化速度を速くする必要があった。

[0040] これらの酸化速度を上げるためには、熱処理時に、ガラス中を速やかに移動でき、電荷を受け渡すことでT i、N b、W、B i等を酸化できるイオンの存在が重要である。このようなイオンとしてはH⁺が適していると考えられる。

[0041] H⁺をより移動しやすくするためには、ガラス構造中にOH⁻を導入し、OH⁻を起点にH⁺がホッピングできるようにすることが有効である。これにより熱処理時の酸化速度を増加させることができると考えられる。このような現象は、リン酸塩系のガラスにおいて特に顕著である。つまり、リン酸塩系のガラス中にできるだけ多くのH⁺とOH⁻を導入する（すなわち、光学ガラスの含水量をできるだけ大きくする）ことで、光学ガラスを熱処理した際に、その着色を劇的に低減できると考えた。

[0042] 上記式（1）で表されるβOHは、水酸基に起因する吸光度を意味する。そのため、βOHを評価することにより、ガラス中に含まれる水（および／または水酸化物イオン、以下、単に「水」という。）の濃度を評価できる。すなわち、βOHが高いガラスは、ガラス中に含まれる水の濃度が高いこと

を意味している。

[0043] したがって、 βOH の値が 0.1 mm^{-1} 以上である本実施形態に係る光学ガラスでは、ガラス中に水に由来する H^+ が存在するといえる。そのため、熱処理によって、 H^+ がガラス中を速やかに移動して、電荷を受け渡し、 Ti 、 Nb 、 W 、 Bi 等の各イオンを効率的に酸化できる。これにより、本実施形態に係る光学ガラスでは、短時間の熱処理で劇的に着色を低減でき、熱処理後のガラスは、優れた透過率を有する。

[0044] なお、 βOH の下限は、熱処理後の透過率改善の観点から、好ましくは、 0.12 mm^{-1} 以上であり、 0.15 mm^{-1} 以上、 0.18 mm^{-1} 以上、 0.20 mm^{-1} 以上、 0.23 mm^{-1} 以上、 0.25 mm^{-1} 以上、 0.28 mm^{-1} 以上、 0.30 mm^{-1} 以上、 0.33 mm^{-1} 以上、 0.35 mm^{-1} 以上、 0.37 mm^{-1} 以上、 0.40 mm^{-1} 以上の順に下限値が大きいほど一層好ましい。

[0045] また、 βOH の上限は、ガラスの種類や製造条件によって異なり、特に制限されるものではないが、 βOH を高めていくと、熔融ガラスからの揮発物量が増加する傾向にあるため、熔融ガラスからのガラス成分の揮発を抑制する上から、好ましくは βOH が 10 mm^{-1} 以下、より好ましくは 8 mm^{-1} 以下、さらに好ましくは 6 mm^{-1} 以下、一層好ましくは 5 mm^{-1} 以下、より一層好ましくは 4 mm^{-1} 以下、さらに一層好ましくは 3 mm^{-1} 以下、なお一層好ましくは 2 mm^{-1} 以下、特に好ましくは 1.0 mm^{-1} 以下、最も好ましくは 0.4 mm^{-1} 以下とすることができる。

[0046] 熔融ガラスからのガラス成分の揮発を抑制する上から、 βOH の上限を上記 HR やガラスの屈折率 n_d との関係により定めてもよい。例えば、熔融ガラスからのガラス成分の揮発を抑制する上から、下記式(A)あるいは下記式(B)を満たすことが好ましく、下記式(A)および式(B)を満たすことがより好ましい。

$$\beta OH < C_1 \times \ln(1/HR) + C_2$$

・・・ (A)

(上記式 (A) 中の $\ln$ は自然対数であり、定数 C_1 は 0.4891 mm^{-1} 、定数 C_2 は 2.48 mm^{-1} である。)

$$\beta \text{OH} < D_1 \times n d^{-3} - D_2 \times n d^{-2} + D_3 \times n d^{-1} - D_4 \quad \cdot \cdot$$

・ (B)

(上記式 (B) 中の定数 D_1 は 181.39 mm^{-1} 、定数 D_2 は 325.75 mm^{-1} 、定数 D_3 は 194.85 mm^{-1} 、定数 D_4 は 38.1 mm^{-1} である。)

[0047] なお、赤外光は、濃く着色したガラスであっても透過するため、 βOH はガラスの着色の有無（還元色の有無）によらず評価できる。また、通常、熱処理はガラスの軟化点よりも低い温度で行われるため、その前後でガラスの βOH の値は実質的に変化せず、熱処理の前後いずれで測定してもよい。したがって、ガラスの βOH は、熱処理（着色の低減する処理）を経た透明なガラス、および熱処理を経ていない濃く着色しているガラスのいずれで測定してもよい。すなわち、本実施形態に係る光学ガラスは、 βOH が 0.1 mm^{-1} 以上である限り、特に限定されず、熱処理（還元色を低減する処理）を経ていてもよいし、この処理を経ていなくてもよい。

[0048] また、本実施形態に係る光学ガラスは、清澄性に優れている。本実施形態に係る光学ガラスの製造工程（特に熔融工程）では、熔融雰囲気中に水蒸気を付加する処理等が行われているため、熔融ガラス中の溶存ガス量が高められていると考えられる。その結果、本実施形態に係る光学ガラスでは、優れた清澄性により、その製造過程において、清澄工程に要する時間を短縮でき、生産性が向上する。

[0049] また、本実施形態に係る光学ガラスの屈折率 $n d$ は、 1.75 以上であることが好ましい。また、屈折率 $n d$ のより好ましい下限は 1.80 、さらに好ましくは 1.85 、特に好ましくは 1.90 である。また、屈折率 $n d$ の上限は、ガラスが得られる限り制限はないが、例えば 2.5 程度とすることができる。屈折率の高い光学ガラスからなる光学素子を用い、光学系を構成することによって、光学系のコンパクト化、高機能化が可能なる。このよう

な観点から、屈折率 n_d は高いほど好ましい。しかし、屈折率を高めるとガラスの耐失透性が低下する傾向を示す。そのため、耐失透性を維持する上から、屈折率 n_d の好ましい上限は 2.4、より好ましくは 2.3 である。

[0050] また、本実施形態に係る光学ガラスのガラス転移温度は、好ましくは 400℃以上、より好ましくは、500℃以上、さらに好ましくは 550℃以上、一層好ましくは 570℃以上、より一層好ましくは 600℃以上である。ガラス転移温度が上記範囲であると、酸化性雰囲気中におけるガラスの熱処理温度を高くすることができ、着色低減を効率良く行うことができる。また、研削、研磨等のガラスの加工性を改善することもできる。

[0051] また、本実施形態に係る光学ガラスは、着色度 λ_{70} が、好ましくは 600nm以下、より好ましくは 540nm以下、さらに好ましくは 500nm以下である。なお、着色度 λ_{70} は、光学ガラス（厚さ 1.0mm±0.1mmの板状ガラス試料で）の分光透過率が 70%となる波長である。

[0052] 光学ガラスの製造方法

本実施形態に係る光学ガラスの製造方法は、

リンを含むガラス原料と、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の少なくとも一種以上の成分を含むガラス原料とを、貴金属製の熔融容器内にて加熱、熔融し、熔融ガラスを得る熔融工程 (i) を有し、

上記ガラス原料における、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量 (HR) が 35 モル%以上であり、

上記熔融工程において、熔融雰囲気の水蒸気を付加する処理 (ia)、および、熔融物内に水蒸気をバブリングする処理 (ib)、の少なくともいずれか一方を行うことを特徴とする。

[0053] 一般に、白金などの貴金属製の熔融容器を用いて、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 などの高屈折率成分を多量に (HR が 35 モル%以上) 含む高屈折率のガラスを熔融する場合に、大気雰囲気で熔融すると、熔融雰囲気中に含まれる酸素が熔融容器を構成する貴金属と反応し、得られるガラスにおいて貴金属含有量が増加する問題があった。

[0054] 上述のように、貴金属がガラス中に多量に存在すると、透過率劣化やソラリゼーション等の問題の原因となるため、従来から、熔融雰囲気調整することにより、熔融容器を構成する金属材料がイオン化して熔融ガラスに溶け込まない状態を作る技術が提案されていた。

[0055] 例えば、熔融雰囲気を還元側にしてガラスを熔融すると、熔融ガラスへの貴金属イオン（熔融容器を構成する貴金属のイオン）の溶け込みは抑制できる。しかし、熔融ガラスを過剰に還元側にすると、還元された高屈折率成分により熔融容器が合金化されることがある。さらに、過剰に還元側にしないまでも、非酸化性雰囲気下では高屈折率成分は還元される傾向にあるため、ガラスの着色（還元色）の度合は強まる。還元色があまりに強いガラスは、後工程において熱処理を施しても、着色の低減の効果は小幅なものに留まる。

[0056] そのため、上記のような問題を改善するにあたり、本発明者は、熔融容器を構成する貴金属材料がイオン化して熔融ガラスに溶け込まない状態で熔融し、かつ、得られたガラスにおいて、熱処理後のガラスの着色（還元色）の低減効果が大きいことが重要であると考え、本発明を完成させるに至った。

[0057] 本実施形態に係る光学ガラスの製造方法では、熔融工程において、熔融雰囲気に水蒸気を付加する処理（以下、単に「水蒸気付加」ということがある。）および熔融物内に水蒸気をバブリングする処理（以下、単に「水蒸気バブリング」ということがある。）の少なくとも一方を行うことにより、熔融工程において熔融容器に由来する貴金属量が極めて低く、熱処理後の透過率を劇的に改善でき、着色が少なく、極めて優れた透過率を有する光学ガラスが得られる。

[0058] 本実施形態の製造方法によれば、熔融容器等に由来する貴金属（例えば白金等）のガラス中への溶け込みを有効に防止でき、得られる光学ガラスにおいて、貴金属イオンに由来する着色を一層低減できる。

[0059] 以下の説明では、熔融容器が白金（Pt）の場合を例にとるが、白金以外の貴金属等の金属材料からなる熔融容器等を用いる場合についても同様であ

る。

[0060] 通常、ガラスの熔融は大気雰囲気中で行われ、大気中の酸素が熔融容器の材料である白金等の貴金属材料と反応することがある。特に、熔融容器が白金系材料である場合、二酸化白金 (PtO_2) が生成し熔融物中に溶け込む、あるいは、熔融物と白金系材料との界面から白金イオン (Pt^{4+}) として熔融物に溶け込むことがある。熔融ガラス中に溶け込んだ貴金属イオンは可視光を吸収するため、ガラスの着色が増加する傾向にある。

[0061] このような白金イオンに由来する着色を低減するためには、熔融雰囲気を還元雰囲気にすることで、熔融ガラスへの貴金属イオンの溶け込みを抑制する方法等が挙げられる。しかし、熔融ガラスを過剰に還元側にすると、熔融容器が合金化し、熔融容器の強度、耐久性が著しく低下する。また、熔融雰囲気を不活性ガスで置換する方法等もあるが、Arなどの不活性ガスは高価で、長時間の熔融に適さない。

[0062] これに対し、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法では、熔融工程において、熔融雰囲気に水蒸気を付加する処理および熔融物内に水蒸気をバブリングする処理の少なくとも一方を行うことより、熔融雰囲気中の酸素分圧を低減し、熔融容器を構成する白金材料が酸化されるのを防止する。その結果、熔融雰囲気中の酸素が白金材料等と反応して生成する二酸化白金や白金イオン (Pt^{4+}) が、熔融物 (ガラス) 中に溶け込むことを有効に防止でき、得られる光学ガラスにおいて、白金 (Pt) の溶け込み量が一層低減される。その結果、得られる光学ガラスの貴金属含有量を好ましくは2 ppm未満とすることができる。

[0063] 水蒸気の供給には、熔融雰囲気中の酸素分圧低減効果に加え、次の効果があると考えられる。 H_2O が白金の表面に到達すると、白金の触媒効果によって H^+ と OH^- に分解し、 OH^- の一部が白金イオンと結合し、白金の酸化を防ぐと考えられる。アルゴン、窒素などの不活性ガスには、上記効果を期待できない。実際、水蒸気を含むガスを供給することにより、乾燥状態の非酸化性ガスを供給するよりも、ガラス中の白金等の貴金属含有量を一層低減する

ことができる。

[0064] このように本実施形態の製造方法により作製された光学ガラスは、熔融容器等の製造器具に由来するPtなどの貴金属の含有量が極めて少ない。したがって、ソラリゼーションと呼ばれる紫外線照射によるガラスの着色が少ない。そのため、このようなガラスを例えば光学素子として用いた場合には、透過率の経年変化が少ない。また、紫外線硬化型接着剤を用いて光学素子を固定するとき、光学素子に紫外線を照射しても、透過率が低下しないという効果も得られる。

[0065] また、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法によれば、得られる光学ガラスにおいて水分量を高めることができ、熱処理後の透過率を劇的に改善できる。

[0066] 上述のように、短時間のガラスの着色を低減するには、熱処理時のTi、Nb、W、Bi等の酸化速度を速くする必要があり、ガラス中にできるだけ多くのH⁺とOH⁻とが存在すること（光学ガラスの含水量が高いこと）が望ましいと考えられる。

[0067] しかし、通常の製造方法により得られるガラスの含水量は、極めて小さくなる。一般に、ガラス原料から光学ガラスを作製する場合において、ガラス原料として正リン酸、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどの水酸化物のように含水量の多い原料成分を用いてもよいが、ガラス原料を熔解して熔融ガラスとする過程や、高温の熔融ガラスの状態において水分が蒸散してしまう。また、化合物を調合してバッチ原料とし、このバッチ原料を粗熔解してカレットを作り、このカレットを再調合して熔融容器中で再熔融することでガラスを得る場合でも、バッチ原料中に当初含まれていた水分はカレット化する際に失われ、さらに熔融容器中で再熔融する過程でも、水分が失われる。したがって、いずれの方法を用いても、ガラスの含水量は低下する傾向にある。

[0068] さらに、熔融容器に由来する貴金属の溶出を防止するため、非酸化性雰囲気下でガラスを熔融する場合には、ガラスの含水量はより一層小さくなる傾

向にある。一般に、ガラスの熔融は大気雰囲気下で行われるが、大気中には多少水分が含まれている。しかし、熔融雰囲気を非酸化性雰囲気とする場合、通常乾燥ガスである還元ガスや不活性ガスなどの非酸化性ガス熔融雰囲気を置換する必要があるため、大気雰囲気下で熔融されたガラスよりも、含水量はさらに小さくなる。

[0069] このような含水量の低いガラスは、酸化性雰囲気下で熱処理を行っても着色低減の効果が小幅に留まる。

[0070] これに対し、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法によれば、熔融ガラスに対して外部から水分を供給でき、高温の熔融ガラスから蒸散して失われた水分を補うことができる。そのため、この製造方法によれば、光学ガラスの含水量を容易に高めることができ、熱処理後の着色を大幅に低減できる。好ましくは、本実施形態の製造方法により得られる光学ガラスは、 βOH の値が 0.1 mm^{-1} 以上となる。

[0071] さらに、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法によれば、清澄性を大幅に改善できる。

[0072] 一般に、ガラスの製造では、均質で泡の少ないガラスが求められる。このような泡の少ないガラスを得るためには、通常、熔融ガラス中の溶存ガスを放出（脱泡）させる清澄工程を設けるのが一般的であるが、ガラスの清澄性は、熔融ガラス中の溶存ガス量に依存する。このような溶存ガス量は、ガラスの組成（特に原材料の種類）や、ガラスの熔融時間や熔融回数に大きな影響を受ける。

[0073] 清澄性が悪いガラスは、得られる光学ガラスにおいて泡が残るばかりでなく、清澄時間を長くとる必要があり生産性の低下を招く。さらに、清澄工程を行う清澄槽も、通常、白金や白金合金等の貴金属材料により構成されるのが一般的であるため、清澄工程が長時間になるほど、白金イオンの熔融物への溶け込みによる透過率劣化等の問題が顕著となる。しかし、このような清澄性の問題は、熔融工程において溶存ガスを補うことができれば解決される。

[0074] 本実施形態の製造方法により作製されるガラスは、熔融工程において、熔融雰囲気中に水蒸気を付加する処理および熔融物内に水蒸気をバブリングする処理の少なくとも一方を行うことにより、熔融ガラス中の溶存ガス量を高めることができると考えられる。すなわち、熔融ガラス中に積極的に導入された水分（例えば、水蒸気）は、溶存ガスとしての役割を果たし、ガラスの清澄性を改善すると考えられる。

[0075] このような本実施形態に係る光学ガラスの製造方法によれば、ガラスが優れた清澄性を有することから、泡の少ない均質なガラスを、短時間の清澄時間で効率よく作製でき、生産性が向上する。さらに、清澄工程に要する時間を短縮できるため、熔融ガラスと熔融容器等との接触時間を低減でき、貴金属イオンの熔融物への溶け込みを、より一層低減できる。

[0076] 本実施形態に係る光学ガラスの製造方法では、熔融容器を構成する貴金属材料がイオン化して熔融ガラスに溶け込まない状態を維持しつつ、かつ、得られたガラスにおいて、熱処理後のガラスの着色（還元色）の低減効果を高める観点から、熔融工程において、熔融雰囲気中に水蒸気を付加する処理（以下、単に「水蒸気付加」ということがある）および熔融物内に水蒸気をバブリングする処理（以下、単に「水蒸気バブリング」ということがある）の少なくとも一方を行う。

[0077] 熔融雰囲気中に水蒸気を付加する方法は、特に限定されるものではないが、例えば、熔融装置に設けた開口部から連結パイプを坩堝内へ挿入し、必要に応じてこのパイプを通して水蒸気を含むガスを坩堝内の空間へと供給する方法等が挙げられる。

[0078] 坩堝内の空間に供給する水蒸気を含むガスの流量は、特に限定されず、試験的に作製したガラスの β OHの測定結果をもとに調整できる。例えば、略密閉された熔融容器内に水蒸気を供給する場合は、比較的少量の水蒸気を供給すれば、所望の β OHを有するガラスが得られる。一方、蓋をしない坩堝をガラス熔融炉内に配置してガラスを熔融する場合は、ガラス熔融炉内の体積が坩堝内の体積に比べて大きくなるため、 β OHを所望の値にするには、

ガラス熔融炉内に比較的多量の水蒸気を供給することになる。このような実験結果に基づいて、水蒸気の供給量、すなわち、ガスの流量を次の生産にフィードバックすることで、所望の β OHを有するガラスを生産できる。なお、以下、ガスの流量、水蒸気の流量、雰囲気付加流量、水蒸気の供給量は、25℃、1気圧に換算した値である。

[0079] また、バブリング方法としては、特に限定されるものではなく、公知の方法を用いることができる。例えば、白金製または白金合金製のパイプを熔融容器中の熔融物中に差し込み、パイプを通して水蒸気を含むガスを熔融物中に吹き込む方法、熔融容器の底部付近に熔融容器の材料と同じ材料からなるパイプを取り付け、このパイプから熔融物中に水蒸気を含むガスを吹き込む方法などが挙げられる。

[0080] 熔融物中に吹き込む水蒸気を含むガスの気泡径は、好ましくは直径0.01～100mmであり、より好ましくは0.1～30mmである。上記範囲とすることで、熔融ガラス中の水分量を効果的に高めることができると考えられる。なお、気泡径が小さすぎる場合には、熔融物に挿入するバブリング用の管が詰まりやすい等の問題がある。

[0081] 熔融物中に吹き込む水蒸気を含むガスの流量は、特に限定されず、試験的に作製したガラスの β OHの測定結果をもとに調整できる。例えば、試験的に作製したガラスの β OHを測定し、測定結果が所望の値よりも小さい場合は、ガスの流量を増加させ、逆に測定結果が所望の β OH値より大きい場合は、ガスの流量を減少させる調整を行う。このように試験的にガラスの β OHを求め、測定結果からガスの流量を調整すればよい。このように、試験的に作製したガラスの β OHの測定値に基づいて、水蒸気の供給量、すなわち、ガスの流量を次の生産にフィードバックすることで、所望の β OHを有するガラスを生産できる。

[0082] 水蒸気を含むガス中の水蒸気の含有量は、好ましくは3体積%以上である。水蒸気の含有量は、高いほど好ましく、好ましくは10体積%以上、より好ましくは20体積%以上、さらに好ましくは30体積%以上、一層好まし

くは40体積%以上、より一層好ましくは50体積%以上、さらに一層好ましくは60体積%以上、なお一層好ましくは70体積%以上、特に好ましくは80体積%以上、さらに特に好ましくは90体積%以上である。特に上記範囲とすることで、最終的に得られるガラスにおいて、着色の低減効果を高めることができると共に、貴金属の含有量を低減でき、かつ清澄性を改善できる。

[0083] なお、水蒸気を含むガスは、生成したものや、市販のものを用いることができ、他のガスとの混合ガスであってもよい。他のガスとしては、例えば、非酸化性ガスや空気等が挙げられる。中でも、非酸化性ガスが好ましい。

[0084] また、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法では、上記処理水蒸気を付加する処理（i a）および熔融物内に水蒸気をバブリングする処理（i b）のいずれかまたは両方において、水蒸気と共に非酸化性ガスを供給するのが好ましい。

[0085] 本実施形態では、熔融雰囲気および／または熔融物中に水蒸気を供給することで、ガラスの β OHを高め、熱処理による還元色の低減効果を高めている。しかし、多量に水蒸気を供給し続けると、熔融ガラスからのガラス成分の揮発が増加する傾向を示す。

[0086] そのため、本実施形態では、熔融ガラスからのガラス成分の揮発を抑制する観点から、供給する水蒸気の一部を、非酸化性ガスに置換することが好ましい。これにより、過剰な水分供給を抑えることができ、ガラス成分の揮発を抑制できる。また、置換するガスを非酸化性ガスとすることで、貴金属の含有量を低減効果は維持できる。

[0087] 非酸化性ガスとしては、特に限定されないが、例えば、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、水素、ヘリウムおよびヨウ素などが挙げられる。好ましくは、アルゴンなどの不活性ガスである。

[0088] 非酸化性ガスの供給量は、特に限定されないが、好ましくは、供給するガス（水蒸気を含むガス）の体積を100体積%とした場合に、非酸化性ガスが占める割合が0体積%を超え、97体積%以下であり、より好ましい上限

は90体積%、以下、80体積%、70体積%、60体積%、50体積%、40体積%、30体積%、20体積%、10体積%の順に上限が小さくなるほど、熱処理による着色低減効果を大きくする上から好ましい。一方、非酸化性ガスが占める割合の下限は、10体積%、20体積%、30体積%、40体積%、50体積%、60体積%、70体積%、80体積%、90体積%の順に下限が大きくなるほど、熔融ガラスからのガラス成分の揮発を抑制する上で好ましい。なお、非酸化性ガスを供給する際の水蒸気を含むガスにおける水蒸気占める割合は、好ましくは3体積%以上、100体積%未満である。

[0089] なお、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法において、本願明細書において説明した事項以外については、ガラス原料の調整法、ガラス原料の加熱法、熔融法、熔融ガラスの成形法については公知の方法が適宜採用できる。また、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法に用いられるガラス原料や熔融容器を構成する材料についても公知の材料が適宜利用できる。

[0090] ここで、ガラスの作製に際して用いられる熔融容器等を構成する材料としては、通常、熔融ガラスを熔融する温度・雰囲気において耐熱性と耐侵蝕性と有する材料（例えば、金属材料や石英材料等）を適宜利用できる。

[0091] ただし、作製しようとするガラス組成によっては、著しい侵蝕性を示す熔融生成物が生成したり、熔融ガラスが熔融容器等を構成する材料と反応し、熔融容器が溶けたりする場合もある。そのため、熔融容器等を構成する材料を選択する際には、ガラス組成に応じて適宜材料を選択することが好ましい。

[0092] 例えば、高屈折率成分を含有するリン酸塩ガラス（ P_2O_5 と、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 から選択される少なくとも1種の酸化物とを含むガラス）の場合、特に、バッチ原料を加熱・熔融する際に、著しい侵蝕性を示す熔融生成物が生成する。このような熔融生成物は、白金等の耐蝕性に優れた材料をも侵蝕する傾向があるため、白金等の貴金属材料は、上記熔融生成物により侵蝕され、熔融物中に溶け込み、異物として生成したり、ガラ

スの着色を増大させたりする問題がある。

[0093] そのため、高屈折率成分を含有するリン酸塩ガラスの場合には、バッチ原料を加熱・熔解する際の熔融容器は、熔融工程の後半や清澄工程等とは別に、熔融容器等の材料を選択することが好ましい。バッチ原料を加熱・熔解する際に用いる熔融容器等としては、石英製など、耐火物製の容器や器具が好適である。石英などの耐火物は、上記熔融生成物により侵蝕されるが、侵蝕されて熔融物中に混入してもガラス組成物の一部となるため、貴金属材料のような問題は少ないためである。熔融工程の後半や清澄工程等では、熔融生成物が貴金属材料をも侵蝕するという問題は少ないため、白金製や白金合金製の貴金属製の容器や器具を用いるのが好適である。

[0094] 他方、 B_2O_3 と、高屈折率成分を含有するホウ酸塩ガラス(TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 から選択される少なくとも1種の酸化物を含むガラス)の場合には、上記リン酸塩ガラスのような熔融生成物が貴金属材料をも侵蝕するという問題は少ない。むしろ、ホウ酸ガラスの場合、石英などの耐火物容器は著しく侵蝕される傾向にある。そのため、熔融容器等としては、ガラスの製造過程で侵蝕され難い白金製や白金合金製の貴金属製の容器や器具を用いるのが好適である。

[0095] 本実施形態に係る光学ガラスの製造方法では、ガラスの作製に際して用いられる熔融容器を構成する材料としては、金属材料を使用することが好ましい。ここで、金属材料は、貴金属および貴金属合金から選択される少なくとも1種を使用することが好ましい。本実施形態に係る光学ガラスの製造方法では、熔融雰囲気中に水蒸気を付加する処理等を行うため、過剰な還元雰囲気にすることなく、熔融雰囲気の酸素分圧を低減できる。これにより熔融ガラスによって上述の貴金属あるいは貴金属合金が侵蝕されず、かつ還元された高屈折率成分が熔融容器を構成する材料と合金化されない酸化還元状態に、熔融ガラスを維持できる。なお、耐侵蝕性、耐熱性が特に優れる観点から、貴金属としては白金、金などを、貴金属合金としては白金合金、金合金などを用いることが好ましい。

- [0096] 本実施形態に係る光学ガラスの製造方法では、加熱・熔融工程は、通常、ガラス原料を加熱することで熔解して熔融ガラスにする熔解工程に加えて、熔融ガラスの脱泡を促進する清澄工程と、清澄後の熔融ガラスを降温して成形に適した粘度にするとともに攪拌して均質化する均質化工程とを含むことが好ましい。
- [0097] ガラス原料としては、所望の特性の光学ガラスが得られるように、ガラス成分に対応する原材料を秤量し、十分混合して得られた調合原料（バッチ原料）や、調合カレットを用いることができる。
- [0098] ガラス原料としてカレットを使用する場合には、バッチ原料を粗熔解してカレット化するカレット化工程（ラフメルト工程）が、熔解工程（リメルト工程）の前に実施される。また、カレットは、好ましくは事前に屈折率測定の測定が行われている。屈折率の測定値が所望の値と等しい場合、カレットをそのまま調合カレットとし、屈折率の測定値が所望の値からずれている場合、所望の値より高い屈折率を有するカレットと所望の値より低い屈折率を有するカレットを混合して、調合カレットとする。
- [0099] なお、カレットはガラスからなるが、均質なガラスである必要はない。また、カレットは気泡を含むものであってもよい。さらに、バッチ原料の未熔解物を含むものであってもよい。カレットの組成、光学特性（例えば、屈折率、アッベ数など）は、カレットを再熔融して均質で泡を含まないガラスを作り、このガラスの組成、光学特性をそれぞれカレットの組成、光学特性とする。
- [0100] カレットを作製する方式（ラフメルトーリメルト方式）であっても、バッチ原料を直接熔解工程で熔解する方式（バッチダイレクト方式）であっても、 Ti 、 Nb 、 W および Bi の過剰な還元を抑えるとともに、熔融容器が金属材料から構成される場合にその金属材料のイオン化を抑制し、ガラス中の含水量を確保する観点から、加熱・熔融工程中のガラスの加熱温度は、 $800 \sim 1500^{\circ}\text{C}$ に維持することが好ましく、より好ましくは 1400°C 以下、さらに好ましくは 1300°C 以下に維持することが好ましい。さらに清澄

性を改善しつつ、ガラスを酸化性雰囲気中で熱処理した際の着色の大幅な低減を容易とする観点からは、加熱・熔融工程中のガラスの加熱温度が清澄工程で最も高くなるように設定する、すなわち、清澄温度以下でガラスを熔融することが好ましい。

[0101] また、加熱・熔融工程の開始から終了までの時間を長くすると、高屈折率成分の還元、熔融容器が金属材料からなる場合においてその金属材料のイオン化を助長し、ガラス中の含水量も低下傾向を示すことになる。このため、加熱・熔融工程の開始から終了までの時間は100時間以内にすることが好ましい。なお、加熱・熔融工程の開始から終了までの時間は熔融容器の容量の大小などにより適宜調整すればよい。

[0102] 本実施形態に係る光学ガラスの製造方法は、より好ましくは、ラフメルトーリメルト方式で行われる。

すなわち、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法は、好ましくは、調合材料を熔融してカレットを得るラフメルト工程と、上記カレットを再熔融してガラスを得るリメルト工程と、を有し、

上記ラフメルト工程および上記リメルト工程のうち少なくともいずれか一方において、熔融雰囲気の水蒸気を付加する処理（i a）、および、熔融物内に水蒸気をバブリングする処理（i b）、の少なくともいずれか一方を行うことを特徴とする。

[0103] 特に、ラフメルトーリメルト方式でガラスを作製する場合には、ラフメルト時のバッチ原料の熔融温度（粗熔融温度）は、800～1400℃の範囲とすることが好ましい。ただし、溶存ガスの溶解度は熔融物の温度上昇とともに減少するため、清澄効果をより高める上で、ラフメルト工程における熔融物の温度は、リメルト工程におけるカレットの熔融温度（再熔融温度）以下であることが好ましく、特にリメルト工程における清澄温度よりも低くすることが好ましい。

[0104] また、ラフメルト工程における熔融時間は、坩堝の容量、バッチ原料の坩堝への投入量を考慮して適宜調整でき、例えば、熔融時間を0.1～100

時間、より好ましくは0.1～20時間の範囲としてもよい。

[0105] また、リメルト工程における調合カレットの溶解温度（再溶解温度）は、800～1500℃の範囲にすることが好ましい。ただし、清澄効果をより高める上から、この再溶解温度を清澄温度よりも低くすることが好ましい。リメルト工程における溶解時間は坩堝の容量、調合カレットの坩堝への投入量を考慮して適宜調整でき、例えば、再熔融時の溶解時間を0.1～100時間、より好ましくは2～20時間の範囲としてもよい。

[0106] なお、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法において、熔融時の雰囲気は、特に限定されるものではないが、熔融ガラス中の水分量を効果的に高める観点から、熔融雰囲気に水蒸気が付加されていることが好ましい。

[0107] 熔融雰囲気は、はじめ大気雰囲気や窒素雰囲気などの水蒸気以外の熔融雰囲気で熔融を開始し、途中から熔融雰囲気に水蒸気が付加されてもよいし、熔融雰囲気を予め水蒸気雰囲気に調整しておいてもよい。

[0108] 熔融雰囲気に水蒸気を付加する処理等を行う際の、熔融雰囲気の水蒸気分圧は、大気中の水蒸気分圧よりも高く、より好ましくは酸素分圧よりも高い。さらに、水蒸気分圧の上限は、特に限定されるものではなく、例えば熔融雰囲気を全て水蒸気で置換することもできる。

[0109] また、熔融工程全体を通して、熔融雰囲気中の水蒸気分圧が高いことで、酸素が白金等の貴金属材料からなる熔融容器と反応することを有効に防止でき、ガラス中へのPt等の溶け込み量を低減でき、透過率の劣化（低下）を効果的に防ぐことができる。さらに、溶存ガス量を清澄工程の直前まで維持することで、清澄性の改善効果が高まる。

[0110] また、熔融工程は、熔融物の均質化を目的として、熔融物の攪拌を伴うこともできる。攪拌方法としては、公知の方法を用いることができ、例えば、気体を熔融物にバブリングする方法や攪拌棒により攪拌する方法などが挙げられる。

[0111] 特に、水蒸気を含むガスを用いたバブリングや、水蒸気を付加した熔融雰囲気中での熔融物の攪拌は、熔融物の均質化を図ると共に、熔融ガラス中の

水分量を高める観点で好適である。

[0112] また、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法は、好ましくは、リンを含むガラス原料と、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の少なくとも一種以上の成分を含むガラス原料を熔融容器内にて加熱、熔融し、熔融ガラスを得る熔融工程（i）の後に、さらに上記熔融ガラスを上記熔融容器外に流出する工程（ii）、および上記熔融ガラスを成形する工程（iii）を有する。

[0113] 流出工程（ii）では、清澄・均質化した熔融ガラスを熔融容器底部に取り付けたガラス流出パイプより流出する。ガラス流出パイプの温度は、流れる熔融ガラスが失透しない温度域であって、成形に適した粘度になるように調整、維持する。

[0114] 成形工程（iii）では、熔融容器内の熔融ガラスを所定の形状に成形できるのであれば公知の如何様な成形方法も利用できる。例えば、熔融ガラスを、鋳型に流し込んでブロック状としてもよく、パイプから流下させた線状の熔融ガラス流を、一定の長さ（一定の量）ごとに切断してガラス塊としてもよい。また、後工程において、より精度の高い形状加工を行う場合は、成形工程を経て得られる個々のガラスの形状は大きくばらついていてもよい。また、得られたガラスは濃く着色していてもよく、後工程において、熱処理を行うことにより着色は低減できる。

[0115] 本実施形態に係る光学ガラスの製造方法では、流出工程（ii）および成形工程（iii）の少なくともいずれか一つの工程を酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。これにより、ガラスの還元色を効率よく低減できる。

[0116] 通常、高屈折率成分に由来する還元色は、ガラスを酸化性雰囲気中で熱処理することで低減できる。特に、 Ti 、 Nb 、 W および Bi 等の酸化は、ガラスの温度が高いほど速やかに進む傾向にある。

[0117] そのため、できるだけ高温のガラス、すなわち熔融工程（i）のガラスを酸化性雰囲気中に晒すとよいとも考えられる。しかし、熔融容器や清澄槽等が貴金属材料等で構成されている場合、熔融工程（i）のガラスは、貴金属材

料と接する状態にあるため、熔融雰囲気を酸化性雰囲気にすると、貴金属材料が雰囲気中の酸素と反応し、ガラス中に貴金属のイオンが溶け込む等の問題がある。

[0118] 一方、流出工程（i i）および成形工程（i i i）のガラスは、熔融工程（i）のガラスに比べて温度が低い、成形後に降温したガラスに比べれば、なお十分に高温に保たれているといえる。そのため、これらの工程でも、ガラスを酸化性雰囲気に晒すことによるガラスの着色低減の効果は十分に期待できる。さらに、流出工程（i i）および成形工程（i i i）では、ガラスが熔融容器等を構成する貴金属材料と接触することもないため、上記のような問題は生じ難いと考えられる。

[0119] そのため、流出工程（i i）および成形工程（i i i）の少なくともいずれか一つの工程を酸化性雰囲気とすることで、熔融ガラスへの貴金属材料等の溶け込みを危惧することなく、効率よく還元色を低減できる。

[0120] また、熔融ガラス流の方が、鋳型中のガラスブロックよりも、単位体積あたり、酸化性雰囲気に晒されるガラスの表面積が大きくなるため、より効率よく還元色を低減できる。

[0121] また、流出工程（i i）および成形工程（i i i）の少なくともいずれか一つの工程で、ガラスの還元色の低減が図られていることにより、成形工程（i i i）後のガラスについて、気泡や析出物の有無などガラス内部の検査が容易にできる。その結果、早い段階で良質のガラスを精査でき、歩留まりも向上する。

[0122] また、本実施形態に係る光学ガラスの製造方法は、好ましくは、成形されたガラスを熱処理する熱処理工程（i v）を有する。熱処理は、酸化性雰囲気で行うことが好ましい。これにより得られるガラスの着色を大幅に低減できる。熱処理工程を経て得られたガラスは、着色が少なく透明度が高い、すなわち、可視域における透過率が高い。

[0123] 熱処理工程（i v）において、熱処理温度および熱処理時間は、所望の光学特性が得られるように適宜設定すればよい。例えば、熱処理温度は、ガラ

スの軟化点よりも低く、ガラス転移温度 T_g よりも 100°C 低い温度 ($T_g - 100^\circ\text{C}$) 以上の温度が好ましい。

[0124] なお、ガラスの着色を所定のレベルまで低減する際、熱処理温度が高ければ、熱処理時間を短縮できる。また、酸化性雰囲気中の酸素分圧を高めても熱処理時間を短縮できる。このように熱処理時間は、熱処理温度や酸化性雰囲気中の酸素分圧により変わるが、ガラスの着色が所望のレベルになるように設定すればよい。熱処理時間は、典型的には、0.1時間～100時間であることが好ましい。

[0125] なお、上記流出工程 (i i)、成形工程 (i i i) および熱処理工程 (i v) において、酸化性雰囲気とは、大気雰囲気、または大気よりも酸素分圧が高い雰囲気であり、好ましくは大気よりも酸素分圧が高い雰囲気である。

[0126] 酸化性雰囲気とするための方法は、特に限定されるものではないが、例えば酸化性雰囲気ガスを供給する方法などが挙げられる。酸化性雰囲気ガスとしては、酸素を含むガスであればよく、酸素濃度は、例えば、空気と同程度前後かそれ以上であればよい。このような酸化性雰囲気ガスとしては、例えば、空気、空気に酸素を加えたガス、実質的に酸素のみからなるガスなどを挙げることができる。

[0127] ガラス組成について

以下、特記しない限り、ガラス成分の含有量、合計含有量、添加剤の含有量は、酸化物換算のモル％で表示する。

[0128] 本実施形態に係る光学ガラスは、リン酸塩系ガラスであり、ガラス成分として、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 から選択される少なくともいずれか1種の酸化物（以下、「高屈折率成分」ということがある）を含有する。好ましくは、ガラス中に含まれる TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量は、35％以上であり、好ましくは37モル％以上、より好ましくは38モル％以上、さらに好ましくは38.5モル％以上、一層好ましくは39モル％以上、より一層好ましくは40モル％以上、さらに一層好ましくは43モル％以上、なお一層好ましくは50モル％以上である。

TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量が85%を超えると耐失透性が悪化傾向を示すため、耐失透性を維持する観点から、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量は85%以下であることが好ましく、80%以下であることがより好ましく、75%以下であることがさらに好ましい。

[0129] リン酸塩系ガラスであることは、ガラス中の TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の含有量を高める観点からも好ましい。リン酸塩系ガラス中では、加熱処理時の H^+ の移動速度が速く、他の組成系に比べると短時間の加熱処理で着色を低減できる。

[0130] このようなガラスとしては、モル%表示において、 P_2O_5 の含有量が SiO_2 の含有量よりも大きくかつ B_2O_3 の含有量よりも多いガラスや、 P_2O_5 の含有量が SiO_2 と B_2O_3 の合計含有量よりも多いガラスを挙げることができる。

[0131] 本実施態様は、実施例に例示する組成に加え、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の含有量が上記範囲にある公知の組成を含むガラス組成に適用できる。

[0132] 次に、本実施態様における好ましいガラス組成について説明する。

[0133] P_2O_5 は、ガラスネットワーク形成成分であり、ガラスの熱的安定性を維持する働きがある。 P_2O_5 の含有量が7%未満であると、熱的安定性が低下傾向を示すため、 P_2O_5 の含有量を7%以上にすることが好ましい。 P_2O_5 の含有量が40%より大きいと、屈折率が低下する。したがって、 P_2O_5 の含有量を7～40%の範囲にすることが好ましい。 P_2O_5 の含有量のより好ましい下限は10%、さらに好ましい下限は12%、一層好ましい下限は15%、より一層好ましい下限は18%である。 P_2O_5 の含有量のより好ましい上限は35%、さらに好ましい上限は33%、一層好ましい上限は30%、より一層好ましい上限は28%である。

[0134] SiO_2 は、 P_2O_5 系組成のガラスには溶け難く、多量に導入すると溶け残りが生じてガラスの均質性が悪化する傾向を示す。溶け残りが生じないよう

熔融温度を高めると、貴金属含有量が増加し、ガラスの着色も増大する。そのため、 SiO_2 の含有量は、 P_2O_5 の含有量(M)よりも少ない。 SiO_2 の含有量を上記M(P_2O_5 の含有量 [%])との関係を表すと、好ましい SiO_2 の含有量の範囲は $0\% \sim 0.8 \times M$ [%]であり、より好ましい範囲は $0\% \sim 0.5 \times M$ [%]、さらに好ましい範囲は $0\% \sim 0.3 \times M$ [%]、一層好ましい範囲は $0\% \sim 0.15 \times M$ [%]である。

[0135] B_2O_3 は、少量を含有させることにより耐失透性を改善する働きをする。 B_2O_3 の含有量を上記M(P_2O_5 の含有量 [%])との関係を表すと、 B_2O_3 の含有量の範囲は 0% 以上、M [%]未満であり、好ましい範囲は $0\% \sim 0.9 \times M$ [%]、より好ましい範囲は $0\% \sim 0.7 \times M$ [%]、さらに好ましい範囲は $0\% \sim 0.6 \times M$ [%]、一層好ましい範囲は $0\% \sim 0.5 \times M$ [%]、より一層好ましい範囲は $0\% \sim 0.4 \times M$ [%]、さらに一層好ましい範囲は $0\% \sim 0.35 \times M$ [%]である。

[0136] TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 は屈折率を高めるとともに、分散を高める働きをし、化学的耐久性を改善する働きをする成分である。しかし、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の含有量がそれぞれ多くなると耐失透性が悪化する傾向を示す。

[0137] 耐失透性を維持する観点から、 TiO_2 の含有量の好ましい上限は 40% 、より好ましい上限は 35% 、さらに好ましい上限は 33% 、一層好ましい上限は 30% である。 TiO_2 の導入効果を得る上から、 TiO_2 の含有量の好ましい下限は 1% 、より好ましい下限は 3% である。 TiO_2 の含有量を 0% にすることもできる。

[0138] 耐失透性を維持する観点から、 Nb_2O_5 の含有量の好ましい上限は 45% 、より好ましい上限は 40% 、さらに好ましい上限は 35% である。 Nb_2O_5 の導入効果を得る上から、 Nb_2O_5 の含有量の好ましい下限は 5% 、より好ましい下限は 8% 、さらに好ましい下限は 11% である。 Nb_2O_5 の含有量を 0% にすることもできる。

[0139] WO_3 の含有量の好ましい範囲は $0 \sim 30\%$ である。上記 WO_3 の導入効果

を得る観点から、 WO_3 の含有量の好ましい下限は1%、より好ましい下限は3%、さらに好ましい下限は5%である。一方、耐失透性を維持する上で、 WO_3 の含有量の好ましい上限は27%、より好ましい上限は24%、さらに好ましい上限は20%、一層好ましい上限は18%である。 WO_3 の含有量を0%にすることもできる。

[0140] Bi_2O_3 の含有量の好ましい範囲は0~35%である。上記 Bi_2O_3 の導入効果を得る上で、 Bi_2O_3 の含有量の好ましい下限は1%、より好ましい下限は3%、さらに好ましい下限は5%である。一方、耐失透性を維持する観点から、 Bi_2O_3 の含有量の好ましい上限は30%、より好ましい上限は28%、さらに好ましい上限は24%である。 Bi_2O_3 の含有量を0%にすることもできる。

[0141] Bi_2O_3 と B_2O_3 の合計含有量の好ましい範囲は、50%未満、より好ましい範囲は45%未満、さらに好ましい範囲は40%である。

[0142] BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 ZnO 等の二価金属成分は、ガラスの熔融性を改善し、ガラスの着色を低減する働きをする。また、適量であれば耐失透性を改善する働きをする。しかし、過剰量の含有により屈折率が低下し、耐失透性が悪化する傾向を示すため、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO および ZnO の合計含有量が0~40%であることが好ましく、0~32%であることがより好ましい。 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO および ZnO の合計含有量の好ましい上限は30%、より好ましい上限は27%、さらに好ましい上限は25%である。 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO および ZnO の合計含有量の好ましい下限は0.1%、より好ましい下限は0.5%、さらに好ましい下限は1%である。

[0143] これら2価金属成分のうち、 BaO は高屈折率を維持する上で有効な成分であることから、 BaO の含有量を0~40%の範囲にすることが好ましく、0~32%の範囲にすることがより好ましい。 BaO の含有量の好ましい上限は30%、より好ましい上限は27%、さらに好ましい上限は25%である。 BaO の含有量の好ましい下限は0.1%、より好ましい下限は0.

5%、さらに好ましい下限は1%である。BaOの含有量を0%にすることもできる。

[0144] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 等のアルカリ金属酸化物はガラスの熔融性を改善し、ガラスの着色を低減する働きをする。またガラス転移温度、軟化温度を低下させ、ガラスの加熱処理温度を低下させる働きもする。しかし、過剰量の含有により屈折率が低下し、耐失透性が悪化する傾向を示すため、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の合計含有量が0~40%であることが好ましく、0~35%であることがより好ましく、0~32%であることがさらに好ましく、0~30%であることが一層好ましい。 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の含有量をそれぞれ0%にすることもできる。特に、アルカリ金属酸化物として Li_2O を用いる場合、高屈折率ガラスを得る観点から、その含有量は製造されるガラス中において0%を超え10%未満であることがより好ましく、0%を超え9%以下であることがさらに好ましく、0%を超え8%以下であることが特に好ましい。

[0145] Al_2O_3 は少量であれば耐失透性を改善する働きをするが、過剰量の含有により屈折率が低下する。したがって、 Al_2O_3 の含有量の好ましい範囲は0~12%、より好ましい範囲は0~7%、さらに好ましい範囲は0~3%である。

[0146] ZrO_2 は屈折率を高める働きをし、少量であれば耐失透性を改善する働きをする。しかし、過剰量の含有により、耐失透性や熔融性が悪化傾向を示すため、 ZrO_2 の含有量の好ましい範囲は0~16%、より好ましい範囲は0~12%、さらに好ましい範囲は0~7%、一層好ましい範囲は0~3%である。

[0147] GeO_2 は耐失透性を維持しつつ、屈折率を高める働きをする。また、 GeO_2 は屈折率を高める働きを有するが、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 と異なり、ガラスの着色を増大させない。しかし、他の成分と比較して非常に高価な成分であるため、ガラスの製造コストを低減する上から GeO_2 の含有量は少ないほどよい。したがって、高屈折率ガラス製品を広く普及す

るためには、 GeO_2 の含有量を削減しつつ、透過率の優れた高屈折率ガラスを提供することが望まれる。本実施態様によれば、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量を20%以上とすることにより、多量の GeO_2 を使用しなくても、透過率の優れた高屈折率ガラスを提供できる。

[0148] このような観点から、 GeO_2 の含有量の好ましい範囲は0~10%、より好ましい範囲は0~5%、さらに好ましい範囲は0~3%、一層好ましい範囲は0~2%、より一層好ましい範囲は0~1%、さらに一層好ましい範囲は0~0.5%であり、 GeO_2 を含有しなくてもよい。なお、製造コストを考慮しなければ、有効量で好適に用いることができる。

[0149] TeO_2 は耐失透性を維持しつつ、屈折率を高める働きをする。しかし、環境への負荷を軽減する上から TeO_2 の含有量の好ましい範囲は0~10%、より好ましい範囲は0~5%、さらに好ましい範囲は0~3%、一層好ましい範囲は0~2%、より一層好ましい範囲は0~1%、さらに一層好ましい範囲は0~0.5%であり、 TeO_2 を含有しなくてもよい。

[0150] Sb_2O_3 は酸化作用を有し、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の還元を抑制する働きをする。しかし、 Sb_2O_3 自体が可視域に吸収を有し、その酸化作用により貴金属製の熔融容器を酸化して貴金属イオンの熔融ガラスへの溶解を助長する。したがって、 Sb_2O_3 の含有量の好ましい範囲は0ppm以上1000ppm未満である。上記観点から、 Sb_2O_3 の含有量の上限は、900ppm、800ppm、700ppm、600ppm、500ppm、400ppm、300ppm、200ppm、100ppmの順に少ない値ほど一層好ましい。 Sb_2O_3 を含有させなくてもよい。

[0151] 上記成分以外の成分を多量に含有させると、ガラスの耐失透性が悪化し、液相温度が上昇する傾向を示す。そのため、ガラス熔融温度を高めなければならず、貴金属製熔融容器の侵蝕が増大し、ガラスに溶解する貴金属の量が増加する。また、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の還元色も増大する。

[0152] こうした貴金属量の増加を抑制し、ガラスの着色を抑制する上から、 P_2O

5、 SiO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 TeO_2 および Sb_2O_3 の合計含有量を90%以上とすることが好ましく、92%以上とすることがより好ましく、95%以上とすることがさらに好ましく、96%以上とすることが一層好ましく、97%以上とすることがより一層好ましく、98%以上とすることがさらに一層好ましく、99%超とすることがなお一層好ましい。なお、上記合計含有量を100%としてもよい。

[0153] Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 、 SnO_2 、 CeO_2 、Fなども少量であれば含有させることができる。 Ta_2O_5 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 In_2O_3 、 Ga_2O_3 およびFの合計含有量を0～10%とすることが好ましく、0～7%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、0～3%とすることが一層好ましく、0～1%とすることがより一層好ましく、0～0.5%とすることがさらに一層好ましい。

[0154] Fは、熔融ガラスの揮発性を高め、均質なガラスを得る上からも、安定した光学特性を有するガラスを得る上からも、多量に含有させるべき成分ではない。Fの含有量の好ましい範囲は0～3%、より好ましい範囲は0～1%、さらに好ましい範囲は0～0.5%であり、実質的にFを含まないことが一層好ましい。

[0155] 環境への負荷を低減する上から、Pb、As、Cd、U、Th、Tlを実質的に含有しないことが好ましい。

[0156] ガラスの着色を低減する上から、Cu、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、V、Mo、Nd、Eu、Er、Tb、Ho、Prなどの可視域に吸収を有する成分、添加剤を実質的に含有しないことが好ましい。

[0157] しかしながら、本実施形態に係る光学ガラスにおいて、不可避免的不純物の含有を排除するものではない。

[0158] なお、「実質的に含有しない」とは、含有量が0.5モル%未満であるこ

とを目安にすることができる。実質的に含有しない成分や添加剤は、ガラスに含まれないことが好ましいから、その含有量が0.1モル%未満であることが好ましく、0.08モル%未満であることがより好ましく、0.05モル%未満であることがさらに好ましく、0.01モル%未満であることが一層好ましく、0.005モル%未満であることがより一層好ましい。

[0159] なお、ガラス原料としては、ガラス成分に応じて、酸化物、リン酸、リン酸塩（ポリリン酸塩、メタリン酸塩、ピロリン酸塩など）、ホウ酸、無水ホウ酸、炭酸塩、硝酸塩、硫酸塩、水酸化物など、公知のガラス原料を使用することができる。

[0160] 光学素子の製造

上記の光学ガラスを使用して光学素子を作るには、公知の方法を適用すればよい。例えば、熔融ガラスを成形してプレス成形用ガラス素材を作製する。次に、このガラス素材を再加熱、プレス成形して光学素子ブランクを作製する。さらに光学素子ブランクの研磨を含む工程により加工して光学素子を作製する。

あるいは、熔融ガラスを成形して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、精密プレス成形して光学素子を作製する。

[0161] 上記の各工程において、熔融ガラスを成形してガラス成形体を作製し、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してもよい。

あるいは、熔融ガラスを成形してガラス成形体を作製し、この成形体を加工して光学素子を作製する。

[0162] 作製した光学素子の光学機能面には使用目的に応じて、反射防止膜、全反射膜などをコーティングしてもよい。

光学素子としては、球面レンズ、非球面レンズ、マクロレンズ、レンズアレイなどの各種レンズ、プリズム、回折格子などを例示することができる。

[0163] 以上、本発明の実施形態について説明してきたが、本発明はこうした実施形態に何ら限定されるものではなく、本発明の要旨を逸脱しない範囲内において種々なる態様で実施し得ることは勿論である。

[0164] また、本実施形態に係る光学ガラスは、光学素子用の材料として好適であるため、非晶質性（アモルファス）のガラスであることが好ましい。ガラス製の光学素子を作製する方法には、例えば、ガラス材料を加熱、軟化させて成形する方法がある。ガラス質の中に結晶相が分散した結晶化ガラスは、上記成形方法には不向きである。また、結晶化ガラス中の結晶相が光を散乱し、光学素子としての性能を低下させることもある。非晶質性ガラスには、このような問題はない。

[0165] また、本実施形態では、光学ガラスの製造方法の一例として、主として坩堝を用いて原材料を熔融する方法を例示しているが、熔融容器としては、両端が開口した石英製のチューブ等を用いてもよい。

[0166] 具体的には、ガラス熔融炉内に、石英製等のチューブを傾斜状態で固定する。ガラス熔融炉の底部には、チューブの低位置側の開口端下方に相当する位置に開口部を設けておく。チューブの高位置側の開口端からチューブ内に原材料（バッチ原料、またはカレット）を導入し、チューブ内で熔融（または熔融）して熔融物とする。熔融物はチューブ中をゆっくりと流動し、チューブの低位置側の開口側から次々に流出する。

[0167] 例えば、ラフメルト工程で上記チューブ等を用いる場合には、流出物は炉底の開口部を通過し、予めガラス熔融炉の底部の開口部下方に配置した水槽中の水へと、次々に滴下され、カレットになる。

[0168] 上記の方法では、石英製等のチューブを用いて原材料を熔融したが、チューブの代わりに、石英製等の坩堝を用いてもよい。まず石英製等の坩堝の中に原材料を入れて加熱、熔融し、熔融物とし、次いで、熔融物を水中にキャストしたり、冷却した耐熱板上に流し出したりしてカレットを作製してもよい。

実施例

[0169] 以下、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0170] （実施例１）

[バッチ原料の調製]

まず、所望の特性を備えた光学ガラスを作製するにあたり、ガラスの原材料として、リン酸、メタリン酸バリウム、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化タングステン、酸化ビスマス、ホウ酸、炭酸バリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび酸化ケイ素をそれぞれ準備した。次に、最終的に得られる光学ガラスのガラス組成が、表1に示す酸化物組成Ⅰ～Ⅵとなるように、上記原材料を適宜選択、秤量し、十分混合してバッチ原料Ⅰ～Ⅵを作製した。

[0171] [表1]

表1

ガラス成分	酸化物組成(mol%)					
	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ
P ₂ O ₅	23.6	24.6	25.7	30.4	22.6	21.5
TiO ₂	11.8	19.3	26.7	21.2	18.2	21.2
Nb ₂ O ₅	29.3	28.2	26.3	20.6	16.5	19.3
WO ₃	—	—	—	9.0	14.5	9.4
Bi ₂ O ₃	—	—	—	10.1	20.9	24.5
B ₂ O ₃	6.2	5.0	3.8	1.9	2.8	2.4
BaO	22.1	12.1	1.5	2.1	2.8	1.7
Na ₂ O	7.0	5.0	10.0	3.0	—	—
K ₂ O	—	5.8	6.0	1.7	—	—
SiO ₂	—	—	—	—	1.6	—
HR	41.2	47.5	53.0	60.9	70.2	74.4

[0172] [カレットおよび調合カレットの作製（ラフメルト工程）]

調合されたバッチ原料Ⅰ～Ⅵを、各光学ガラスのガラス原料とした。このガラス原料を石英製坩堝に投入し、大気雰囲気中で900～1350℃で熔解して熔融物を得た。このようにして得られた熔融物を水中に滴下してカレットを得た。

[0173] 水中から取り出したカレットを乾燥させ、カレットの一部を屈折率測定用にサンプリングし、白金製坩堝に入れて熔解し、得られたガラス融液を清澄、均質化した後、鋳型に鋳込んで成形し、ガラス転移温度付近の温度で保持した後、-30℃/時の降温速度で冷却した。このようにして得た屈折率測

定用試料の屈折率 n_d を日本光学硝子工業会規格で定められた屈折率測定法により測定した。

[0174] 次に、測定した屈折率 n_d に応じて、所望の屈折率となるようにカレットを調合し、光学ガラス製造用の調合カレットを得た。

[0175] [光学ガラスの作製（リメルト工程）]

次に、調合カレットを白金製坩堝（熔融容器）に投入し、 $800 \sim 1350^\circ\text{C}$ の範囲内で白金製坩堝内の調合カレットを加熱、熔融し、熔融ガラスとした（熔融工程）。

[0176] その後、坩堝の温度を清澄温度（ $900 \sim 1450^\circ\text{C}$ の範囲）にまで昇温し、清澄した（清澄工程）。続けて、坩堝の温度を均質化温度にまで降温し、攪拌器具で攪拌して均質化した（均質化工程）。

[0177] なお、熔融炉内の容積（坩堝を収納する耐火物製の炉内空間の体積）、および熔融炉内での熔融物の滞在時間（白金熔融容器にカレットを投入してから、熔融容器から熔融ガラスを流出するまでの時間）は、表 2 に示す。

[0178] また、熔融工程、清澄工程、均質化工程の実施に際しては、熔融雰囲気の水蒸気を付加する処理（i a）、および、熔融物内に水蒸気をバブリングする処理（i b）、の少なくともいずれか一方を行った。

[0179] 具体的には、熔融炉外から白金製パイプを、炉内に配置した白金製坩堝内に挿入し、この白金製パイプを通して、水蒸気（ H_2O 100 体積%）を白金製坩堝内の空間へと供給した。このように、熔融雰囲気への水蒸気の付加は、大気の水蒸気を付加することにより行った。供給した水蒸気の流量は、表 2 に示す。

[0180] また、必要に応じて、坩堝の下部に設置した管から、熔融物中に水蒸気（ H_2O 100 体積%）をバブリングした。このように、熔融物内への水蒸気バブリングは、大気雰囲気中の熔融物、または、大気の水蒸気を付加した熔融雰囲気中の熔融物に対して水蒸気バブリングすることにより行った。供給した水蒸気の流量は、表 2 に示す。

[0181] なお、表 2 中に示す、水蒸気の流量は常温、常圧での流量に換算した値で

あり、単位はリットル／分である。

[0182] また、坩堝内に水蒸気を供給しない場合は、白金製の蓋はせずに、熔融容器を開放した状態で、熔解工程から清澄工程を経て均質化工程に至るまで、全て大気雰囲気下で行った。

[表2]

表2

試料No.	酸化物組成	容積 リットル	滞在時間 時間	水蒸気	
				雰囲気付加 流量 リットル/min	ハフリング 流量 リットル/min
11	I	40	5.5	250	—
12		40	5.5	300	—
13		40	5.5	320	—
21	II	40	5.2	10	—
22		40	5.2	250	—
23		40	5.2	300	—
24		40	5.2	320	—
31	III	40	4.8	15	—
32		40	4.8	40	—
33		40	4.8	320	—
34		40	4.8	320	4
41	IV	40	6.5	15	—
42		40	6.5	40	—
43		40	6.5	300	—
44		40	6.5	320	—
51	V	40	7.3	2	—
52		6	5.0	34	—
61	VI	40	7.3	2	—
62		6	5.0	12	—
63		6	5.0	34	—

[0183] このようにして均質化した熔融ガラスを、大気雰囲気中で、坩堝底部に取り付けた白金製のガラス流出パイプより流出し（流出工程）、流出パイプの下方に配置した鋳型に流し込むことで、長尺のガラスブロック（幅150mm×厚10mm）を成形した（成形工程）。

[0184] その後、上記ガラスブロックを、大気雰囲気中で、+100℃／時の速度で昇温し、それぞれのガラス転移温度付近で1.5～8時間保持し、-10

℃／時の速度で降温して（アニール工程）、歪を除去した光学ガラスサンプルを得た。

[0185] [光学ガラスの評価]

得られた光学ガラスサンプル（試料 1 1 ～試料 6 3）の各種物性は、以下のように測定、評価した。

[0186] [1] ガラス組成

光学ガラスサンプルを適量採取し、これを酸およびアルカリ処理し、誘導結合プラズマ質量分析法（ICP-MS法）、イオンクロマトグラフィー法を用いて、各成分の含有量を定量することで測定し、酸化物組成 I ～VI と一致していることを確認した。

[0187] [2] 屈折率 n_d 、アッベ数 ν_d およびガラス転移温度 T_g

光学ガラスサンプルを作製する際の、均質化工程を経た熔融ガラスを、鋳型に鋳込んで成形し、ガラス転移温度付近の温度で保持した後、 $-10^\circ\text{C}/$ 時の降温速度で冷却し、測定用試料を作製した。得られた測定用試料について、日本光学硝子工業会規格で定められた屈折率測定法により、屈折率 n_d 、 n_g 、 n_F 、 n_c を測定した。さらに、これら屈折率の測定値より、アッベ数 ν_d を算出した。

[0188] 次に、光学ガラスサンプルを加工して、円柱形状の測定用試料（直径 5 mm、高さ 20 mm）を作製した。得られた測定用試料について、熱機械分析装置（TMA）を用い、昇温速度 $+10^\circ\text{C}/$ 分の条件で、ガラス転移温度 T_g を測定した。

[0189] なお、これらの特性値は、ガラス組成に起因するため、同じバッチ原料をガラス原料としている光学ガラスサンプルでは、実質的に同じ値となることが確認された。結果を表 3 に示す。

[0190]

[表3]

表3

	酸化物組成					
	I	II	III	IV	V	VI
屈折率nd	1.92	1.93	1.95	2.02	2.11	2.16
アッペ数vd	20.9	19.2	18.0	17.8	17.0	16.2
ガラス転移点Tg(°C)	666	652	637	601	561	558

[0191] [3] β OH

光学ガラスサンプルを加工して、両面が互いに平行かつ平坦に光学研磨された厚さ1mmの板状ガラス試料を準備した。この板状ガラス試料の研磨面に垂直方向から光を入射して、波長2500nmにおける外部透過率Aおよび波長2900nmにおける外部透過率Bを、分光光度計を用いてそれぞれ測定し、下記式(1)により、 β OHを算出した。

$$\beta OH = -[\ln(B/A)]/t \quad \dots (1)$$

[0192] 上記式(1)中、 $\ln$ は自然対数であり、厚さtは上記2つの平面の間隔に相当する。また、外部透過率は、ガラス試料表面における反射損失も含み、ガラス試料に入射する入射光の強度に対する透過光の強度の比(透過光強度/入射光強度)である。また、 β OHの値は、高いほど、ガラス中に水が多く含まれていることを意味する。結果を表6に示す。

[0193] [4] T450(H)

光学ガラスサンプルを、大気雰囲気中で、+100°C/時の速度で昇温し、所定の保持温度で100時間保持して、-30°C/時の速度で降温して、熱処理した。なお、保持温度は、組成に応じて異なるため、それぞれの光学ガラスサンプルの酸化物組成に応じて、表4に示す温度とした。

[0194] [表4]

表4

	酸化物組成					
	I	II	III	IV	V	VI
保持温度(°C)	650	630	630	570	550	530

[0195] 熱処理後の光学ガラスサンプルを加工して、両面が互いに平行かつ平坦に光学研磨された厚さ1.0mmの板状ガラス試料を準備した。このようにして得られた板状ガラス試料について、分光光度計を用いて450nmにおける外部透過率 $T_{450}(H)$ を求めた。 $T_{450}(H)$ の値が大きいほど、透過率に優れ、ガラスの着色は低減されていることを意味する。結果を表6に示す。

[0196] [5] Pt含有量

光学ガラスサンプルを適量採取し、これをアルカリ融解して、Ptを分離する処理した後、ICP-MS法によりガラス中のPt量を定量した。結果を表6に示す。

[0197] [6] 着色度 λ_{70}

まず、光学ガラスサンプルを、 $T_{450}(H)$ の場合と同様の条件で熱処理した。

熱処理後の光学ガラスサンプルを加工して、両面が互いに平行かつ平坦に光学研磨された厚さ $1.0\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ の板状ガラス試料を準備した。この板状ガラス試料の研磨面に垂直方向から光を入射して、波長280nm～700nmの範囲で表面反射損失を含む分光透過率を、分光光度計を用いて測定し、分光透過率（外部透過率）が70%になる波長を、着色度 λ_{70} とした。 λ_{70} の値は、小さいほど、ガラスの着色が少ないことを意味する。結果を表6に示す。

[0198] [7] $T_{450}(L)$

光学ガラスサンプルを作製する際の、均質化工程を経た熔融ガラスを、0.5～0.7cc採取し、浮上成形用の鋳型（熔融ガラスを受ける凹部が多孔質体で形成され、多孔質体を通して凹部表面からガスが噴出する構造になっている鋳型）の凹部に流し込み、凹部からガスを噴出し、凹部上の熔融ガラス塊に上向きの風圧を加え、ガラス塊を浮上状態で成形した。

[0199] その後、上記ガラス塊を、 $+100^\circ\text{C}/\text{時}$ の速度で昇温し、所定の保持温度および保持時間で保持し、 $-30^\circ\text{C}/\text{時}$ の速度で降温して、熱処理後の球

状光学ガラスサンプルを得た。なお、保持温度および保持時間は、組成に応じて異なるため、それぞれの光学ガラスサンプルの酸化物組成に応じて、表5に示す温度および時間とした。

[0200] [表5]

表5

	酸化物組成					
	I	II	III	IV	V	VI
保持温度(°C)	650	630	600	600	550	500
保持時間(h)	4	4	1	5	5	6

[0201] 得られた球状光学ガラスサンプルを加工して、両面が互いに平行かつ平坦に光学研磨された厚さ5 mmの板状ガラス試料を準備した。このようにして得られた板状ガラス試料について、分光光度計を用いて450 nmにおける外部透過率T450 (L)を求めた。T450 (L)の値は、大きいほど透過率に優れ、短時間の熱処理でもガラスの着色が低減されていることを意味する。

[0202] [8] 泡切れ

光学ガラスサンプルを作製する際の、清澄工程を開始する前の熔融ガラス（ガラス融液）を40 cc採取し、大気中で別の白金坩堝で一定時間清澄し、ガラス融液を白金坩堝中で冷却し、固化させた。この過程で、ガラス中に含まれる泡の数をカウントできる程度に着色を低減した。次に固化したガラスを白金坩堝から取り出した。

[0203] このようにして得られた測定用サンプルについて、光学顕微鏡（倍率20～100倍）を用いてガラス内部を拡大観察（100倍）し、ガラス中に含まれる泡の数をカウントした。清澄時間の異なる測定用サンプルのそれぞれについて同様の観察を行い、ガラス中に残留する泡数が100個/kg以下になる測定用試料の清澄時間を、泡切れの時間として評価した。泡切れ時間は、短いほど清澄性に優れている。結果を表6に示す。

[0204] [表6]

表6

試料No.	酸化物組成	β -OH /mm	Pt ppm	$\lambda 70$ nm	T450(H) %	T450(L) %	泡切れ min
11	I	0.83	1.70	415	77.1	78.4	78
12		1.14	0.61	411	78.2	82.2	77
13		1.18	0.49	409	78.8	81.4	75
21	II	0.66	1.90	417	76.8	72.3	87
22		0.94	1.30	416	77.3	78.2	84
23		1.13	0.87	414	77.9	79.9	83
24		1.34	0.62	413	78.5	80.2	76
31	III	0.69	1.50	429	74.6	67.8	74
32		1.02	1.10	426	75.7	71.2	72
33		1.31	0.66	421	77.1	75.0	71
34		1.53	0.37	420	77.3	79.3	70
41	IV	0.66	1.60	441	72.5	62.7	84
42		0.89	1.20	437	73.9	70.1	82
43		1.15	0.88	435	74.8	73.3	75
44		1.29	0.62	433	75.6	73.4	71
51	V	0.52	1.76	473	58.0	57.4	74
52		0.72	0.67	460	63.8	64.1	66
61	VI	0.39	1.90	502	54.8	25.2	94
62		0.52	1.50	494	57.0	44.9	88
63		0.65	0.88	480	61.2	56.4	83

[0205] 表6に示すように、本発明の製造方法によれば、熔融容器であるPtが熔融ガラス中に溶け込むことを有効に防止することができ、得られる光学ガラスサンプルにおいて、貴金属の含有量を低減できることが確認された。また、本発明の製造方法によれば、得られる光学ガラスサンプルの含水量を高めることができ、このような光学ガラスサンプルは熱処理を施すことで透過率を劇的に改善し得ることが確認された。さらに、本発明の製造方法によれば、熔融ガラス中の溶存ガスを補うことができ、光学ガラスサンプルの含水量を高める程に、清澄性が改善されることも確認された。

[0206] このように、本発明に係る光学ガラスサンプルは、熔融容器に由来する貴金属含有量が2ppm未満と低く、かつ β OHの値が 0.1 mm^{-1} 以上であ

り、表6に示されるように熱処理後の透過率が劇的に向上する。特に、本発明に係る光学ガラスサンプルは、貴金属含有量が大幅に低減されていることから、貴金属に由来する透過率劣化が少なく、熱処理後は極めて透過率に優れる。

[0207] また、本発明の光学ガラスでは、特に、T450(L)の結果からもわかるように、得られる光学ガラスの含水量が高い（ガラスの β OHの値が大きい）ほど、短時間の熱処理で劇的に透過率を改善できる。また、本発明の光学ガラスは、清澄性に優れている。したがって、短時間の熱処理で十分な透過率の向上効果が得られると共に、泡切れに要する時間も短い。そのため、本発明の光学ガラスによれば、清澄工程および熱処理工程に要する時間を格段に短縮することができ、光学ガラスの製造において、生産コストを低減させると共に、生産性を向上させることができる。

[0208] （実施例2）

次に、水蒸気とともに、非酸化性ガスとして窒素ガスを供給して光学ガラスサンプルを作製した。酸化物組成I、IIIおよびVについて、表7に示す条件とした以外は、実施例1と同様の方法で光学ガラスサンプルを作製した（試料11a～試料15a、試料30a～39a、および試料41a～45a）。

[0209] [光学ガラスの評価]

得られた光学ガラスサンプル（試料11a～試料15a、試料30a～39a、および試料41a～45a）の各種物性は、実施例1の場合と同様の条件により測定、評価した。

[0210] その結果、屈折率 n_d 、アッベ数 ν_d およびガラス転移温度 T_g は、実施例1の酸化物組成Vに示す値と実質的に同じであった。 β OHとPtの含有量の結果を表7に示す。

[0211]

[表7]

表7

試料No.	酸化物組成	容積 リットル	滞在時間 時間	雰囲気付加		β -OH /mm	Pt ppm	T450(H) %
				混合比 水蒸気/N ₂ 体積%	流量 リットル/min			
11a	I	40	5.5	5/95	300	0.13	0.95	78.0
12a		40	5.5	25/75	40	0.28	1.40	77.4
13a		40	5.5	35/65	300	0.39	0.23	79.1
14a		93	9.7	50/50	320	0.48	0.70	78.5
15a		40	5.5	95/5	250	0.87	1.10	77.3
30a	III	40	4.8	5.5/94.5	250	0.15	1.20	74.5
31a		40	4.8	10/90	300	0.21	0.78	76.4
32a		6	5.0	25/75	34	0.31	1.80	73.0
33a		40	4.8	25/75	250	0.33	1.20	74.9
34a		40	4.8	30/70	300	0.36	0.42	76.9
35a		40	4.8	30/70	300	0.40	0.29	77.4
36a		40	4.8	40/60	300	0.45	0.78	76.0
37a		40	4.8	55/45	300	0.58	0.87	75.3
38a		40	4.8	60/40	15	0.66	1.60	73.8
39a		40	4.8	95.5/4.5	300	0.96	0.51	77.4
41a	V	6	5.0	5/95	34	0.12	0.81	62.1
42a		40	7.3	25/75	15	0.25	1.80	58.2
43a		40	7.3	30/70	300	0.28	0.63	62.7
44a		40	7.3	45/55	250	0.37	1.20	59.3
45a		40	7.3	95/5	300	0.66	0.51	64.3

[0212] 表7に示すように、熔融雰囲気中に水蒸気と共に非酸化性ガスを供給して作製した光学ガラスサンプル（試料11a～試料15a、試料30a～試料39a、および試料41a～試料45a）では、水蒸気のみ供給して作製した光学ガラスサンプル（試料11～試料13、試料31～試料34、試料51および試料52）と同程度の特性が得られた。

[0213] 実施例1および2に示されるように、本発明の製造方法によれば、熔融容器であるPtが熔融ガラス中に溶け込むことを有効に防止でき、かつ、得られる光学ガラスサンプルにおいて、含水量を高めることができる。そのため、本発明に係る光学ガラスサンプルは、貴金属の含有量が極めて少なく、かつ、熱処理により透過率を劇的に改善できるため、熱処理後は極めて透過率に優れる。

[0214] （比較実験）

次に、光学ガラスサンプルを作製する際に、熔融物にArガスをバブリングして作製された光学ガラスサンプル（試料CE1）と、熔融雰囲気は大気雰囲気として作製された光学ガラスサンプル（試料CE2～4）を準備した。

[0215] なお、各試料のガラス組成を表8のとおりであり、実施例1等と同様の方法により、出発原料を調整した。

[0216] [表8]

表8

試料No.		CE1	CE2	CE3	CE4
ガラス成分 (mol%)	P ₂ O ₅	24.60		25.88	25.88
	TiO ₂	31.09		31.91	33.27
	Nb ₂ O ₅	23.08		20.59	19.11
	WO ₃	3.46		3.48	3.62
	Bi ₂ O ₃	—		—	—
	B ₂ O ₃	—		—	—
	BaO	1.43		—	—
	Na ₂ O	10.59		13.00	15.23
	K ₂ O	5.74		2.80	0.44
	SiO ₂	—		—	—
	SrO	—		2.33	2.43
	Sb ₂ O ₃	—		0.01	0.01
	HR	57.63		55.98	56.00
屈折率 nd		1.95		1.95	1.95
アッベ数 vd		17.3		17.7	18.2
ガラス転移温度 T _g (°C)		660		645	650

[0217] また、試料CE1については、熔融雰囲気への水蒸気付加に代えて、熔融槽中の熔融ガラスに供給速度1.5L/minでArガス（100体積%）をバブリングした以外は、実施例1の試料33と同様の方法で光学ガラスサンプルを作製した。

[0218] また、試料CE2～4については、熔融雰囲気への水蒸気付加を行わなかった（大気雰囲気とした）以外は、実施例1の試料33と同様の方法で光学ガラスサンプルを作製した。

[0219] [光学ガラスの評価]

得られた光学ガラスサンプル（試料C E 1～4）の各種物性は、原則として実施例1の試料33の場合と同様の条件で測定、評価した。

[0220] ただし、T 4 5 0（L）については、表5に示す温度および時間に代えて、保持温度を600℃、保持時間を3時間とした。その他は、実施例1と同様の条件でT 4 5 0（L）を測定した。

[0221] 屈折率n_d、アッベ数ν_dおよびガラス転移温度T_gの結果は表8に、βOH、Pt量およびT 4 5 0（L）の結果は表9に示す。

[0222] なお、表9には、比較のために、本発明の実施例に係る試料33および試料43の結果（表6に示したデータ）も合わせて示した。試料33および試料43は、熔融雰囲気への水蒸気付加を行って作製された本発明の実施例に係る光学ガラスサンプルであり、試料C E 1～4の組成と比較的近い組成の試料である。

[0223] [表9]

表9

試料No.	HR mol%	β-OH /mm	Pt ppm	T450(L) %
33	52.96	1.31	0.66	75.0
43	60.90	1.15	0.88	73.3
CE1	57.63	0.07	2.6	18.7
CE2	57.63	0.09	3.6	25.2
CE3	55.98	0.08	3.0	27.8
CE4	56.00	0.09	3.5	29.4

[0224] 試料C E 1は、熔融物にA rガスをバブリングして作製された光学ガラスサンプルであり、また試料C E 2～4は、熔融雰囲気は大気雰囲気として作製された光学ガラスサンプルであり、いずれの試料の熔融工程でも、熔融雰囲気に水蒸気を付加する処理および熔融物内に水蒸気をバブリングする処理は、どちらも行われていない。

[0225] このような試料C E 1～C E 4は、表9に示されるように、β-OHの値

が0.1 mm⁻¹未満であり、本発明の比較例に相当する試料である。

[0226] 特に、熔融ガラス中にArガスをバブリングして作製された試料CE1は、大気雰囲気中で作製された試料CE2～4よりも、さらにβ-OHの値が低いことが確認されている。このようなβ-OHの違いは、試料CE1の熔融雰囲気中の水蒸気濃度が、試料CE2～4の熔融雰囲気よりも、低かったためと考えられる。

[0227] 上述のように試料CE1の熔融時には、熔融物中にArガスがバブリングされている。熔融物中にバブリングされたArガスは、熔融炉内の大気と置換して、熔融炉内に滞留するため、試料CE1の熔融雰囲気はAr雰囲気に近くなる。その結果、試料CE2～4の熔融雰囲気に比べて、CE1の熔融雰囲気では、大気の濃度が低下する。

[0228] 通常、大気中には、酸素や二酸化炭素、窒素等の他にも、わずかに水蒸気が含まれている。また、一般的に用いられるArガスは乾燥ガスである。そのため、乾燥したArガスを供給することで、熔融雰囲気中の大気の濃度が低下し、相対的に水蒸気の濃度も低下することになる。

[0229] 上述のように、試料CE1の熔融雰囲気は、試料CE2～4の熔融雰囲気に比べて、大気の濃度が低い。それ故、試料CE1の熔融雰囲気中の水蒸気の濃度は、試料CE2～4の熔融雰囲気よりも低くなるといえる。

[0230] 通常、β-OHの値は、ガラス組成が同じであれば、熔融雰囲気中の水蒸気の量に依存する。そのため、熔融雰囲気中の水蒸気量が低かった試料CE1は、組成が同じ試料CE2に比べて、ガラスに含まれる水分量も低くなり、β-OHの値が小さくなったものと考えられる。

[0231] 一方、熔融雰囲気中の酸素濃度についても、上記と同じような関係がいえ。すなわち、熔融雰囲気中の大気の濃度が下がれば、酸素の濃度も低下する。それ故、大気の濃度が低い試料CE1は、試料CE2～4の熔融雰囲気に比べて、酸素濃度も低いと考えられる。

[0232] 一般に、同じガラス組成であれば、熔融雰囲気中の酸素濃度が高いほど、Ptは溶解込みやすくなる。表9に示されるように、ガラス組成が同じ試料

C E 1 と試料 C E 2 とでは、熔融雰囲気中の酸素濃度がより低い試料 C E 1 において、P t の溶け込み量が少ないことが確認されている。

[0233] このように、熔融雰囲気中の酸素濃度を低減すれば、P t の溶け込み量を低減できるが、酸素濃度の低減に当たり、熔融雰囲気中の大気を A r ガス等の不活性ガスで置換すると、大気雰囲気で熔融される場合に比べて、得られるガラスの $\beta - OH$ の値がより小さくなる傾向にあることが確認された。

[0234] これに対し、熔融雰囲気に水蒸気を付加する処理および熔融物内に水蒸気をバブリングする処理の何れか一方を行う本発明に係る製造方法によれば、P t 量を 2 p p m 以下に低減しつつ、 $\beta - OH$ の値も 0.1 mm^{-1} 以上に高めることができる（試料 3 3 および 4 3）。すなわち、本発明に係る製造方法によれば、低い P t 量と、高い $\beta - OH$ の値（ひいては優れた透過率の改善効果）とを同時に実現することが可能となる。

[0235] このような本発明の実施例に係る試料 3 3 および 4 3 は、表 9 に示されるように、本発明の比較例に相当する試料 C E 1 ～ 4 と比較して、透過率の低減効果および P t 量の低減効果のいずれもが優れている。

[0236] 一般に、ガラスの作製条件が同じであれば、H R の値が大きいほど、4 5 0 (L) は低下する傾向にある。これは、ガラス中の T i、N b、W および B i が可視光における波長の短い帯域の光を吸収するためであり、H R が増加すると、光の吸収も増加するためである。

[0237] そのため、6 種類のガラスの中で最も高い H R を有する試料 4 3 は、通常の製造方法によれば、T 4 5 0 (L) は最も低いと考えられる。しかし、表 9 に示されるように、本発明の実施例に係る試料 4 3 では、より H R が小さい試料 C E 1 ～ C E 4 に比べて、T 4 5 0 (L) はより高い値であった。

[0238] また、このような傾向は、P t の含有量についても同様である。通常 H R の値が大きいほど、P t は溶け込みやすい傾向にある。そのため、6 種類のガラスの中で最も高い H R を有する試料 4 3 は、通常の製造方法によれば、P t の溶け込み量が最も多いと考えられる。しかし、表 9 に示されるように、H R が小さい試料 C E 1 ～ C E 4 に比べて、より H R が大きい試料 4 3 に

において、大幅に P_t 量が低減していた。

[0239] このように、比較的 H_R が大きい光学ガラスであっても、 $\beta-OH$ の値を高めることにより、より高い透過率の実現され、さらに P_t 含有量も大幅に低減できることが確認された。

[0240] 特に、熔融雰囲気中に水蒸気を付加する処理を行い、 $\beta-OH$ を高めた本発明の実施例に係る試料（試料 33 および試料 43）と、水蒸気を付加する処理等を行わず、熔融物中に Ar ガスをバブリングまたは熔融雰囲気を大気雰囲気として、 $\beta-OH$ が 0.1 mm^{-1} 未満となった比較例に係る試料（試料 $CE1 \sim CE4$ ）とでは、 $T450(L)$ の値の違いが非常に顕著である。すなわち、試料 33 および試料 43 では、試料 $CE1 \sim CE4$ に比べて、2 倍以上も高い $T450(L)$ の値が確認されている。

[0241] このことからわかるように、 $\beta-OH$ が高い光学ガラスは、 $\beta-OH$ が 0.1 mm^{-1} 未満の光学ガラスに比べて、熱処理による透過率の改善効果が劇的であり、短時間の処理でも大幅な透過率の改善効果が期待できる。

[0242] 以下、本実施態様について総括する。

本実施態様において好ましい光学ガラスは、ガラス中に含まれる TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および B_2O_3 の合計含有量 35 モル%以上のガラスであり、37 モル%以上のガラスがより好ましく、38 モル%以上のガラスがさらに好ましく、38.5 モル%以上のガラスが一層好ましく、39 モル%以上のガラスがより一層好ましく、40 モル%以上のガラスがさらに一層好ましく、43 モル%以上のガラスがなお一層好ましく、50 モル%以上のガラスが特に好ましい。

[0243] 本実施態様において好ましい光学ガラスは、モル%表示における P_2O_5 の含有量が SiO_2 の含有量よりも大きいガラスである。

[0244] 本実施態様において好ましい光学ガラスは、モル%表示における P_2O_5 の含有量が B_2O_3 の含有量よりも大きいガラスである。

[0245] 本実施態様において好ましい光学ガラスは、モル%表示における P_2O_5 の含有量が SiO_2 と B_2O_3 の合計含有量よりも多いガラスである。

[0246] 本実施態様において好ましい光学ガラスは、 P_2O_5 の含有量が10モル%以上のガラスである。

[0247] 本実施態様において好ましい光学ガラスは、 P_2O_5 の含有量が40モル%以下のガラスである。

[0248] 本実施態様において好ましい光学ガラスは、 GeO_2 の含有量が0～10モル%、より好ましくは0～5モル%、さらに好ましくは0～3モル%、一層好ましくは0～2モル%、より一層好ましくは0～1モル%、さらに一層好ましくは0～0.5モル%である。

[0249] 本実施態様において好ましい光学ガラスは、 TeO_2 の含有量が0～10モル%であり、より好ましくは0～5モル%であり、さらに好ましくは0～3モル%であり、一層好ましくは0～2モル%であり、より一層好ましくは0～1モル%であり、さらに一層好ましくは0～0.5モル%である。

[0250] 本実施態様において好ましい光学ガラスは、 Sb_2O_3 の含有量が0ppm以上1000ppm未満であり、さらに好ましい光学ガラスは Sb_2O_3 の含有量が900ppm以下であり、一層好ましい光学ガラスは Sb_2O_3 の含有量が800ppm以下であり、より一層好ましくガラスは Sb_2O_3 の含有量が700ppm以下であり、さらに一層好ましい光学ガラスは Sb_2O_3 の含有量が600ppm以下、なお一層好ましい光学ガラスは Sb_2O_3 の含有量が500ppm以下であり、以下、400ppm、300ppm、200ppm、100ppmの順に少ない値ほど一層好ましい。 Sb_2O_3 を含有させなくてもよい。

[0251] 本実施態様における好ましい光学ガラスは、 P_2O_5 、 SiO_2 、 B_2O_3 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 、 Bi_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 、 ZnO 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Al_2O_3 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 TeO_2 および Sb_2O_3 の合計含有量が90モル%以上であり、より好ましくは92モル%以上であり、さらに好ましくは95モル%以上であり、一層好ましくは96モル%以上であり、より一層好ましくは97モル%以上であり、さらに一層好ましくは98モル%以上であり、なお一層好ましくは99モル%超で

ある。

[0252] 環境への負荷を低減する上から、P b、A s、C d、U、T h、T lを実質的に含有しないことが好ましい。

[0253] 本実施態様における好ましい光学ガラスは、C u、C r、M n、F e、C o、N i、V、M o、N d、E u、E r、T b、H o、P rを実質的に含有しないガラスである。

[0254] 本実施態様における好ましい光学ガラスは、貴金属を含み、貴金属の含有量が2 p p m未満である。ガラス中に含まれる貴金属の含有量のより好ましい上限量は、1. 8 p p m、1. 6 p p m、1. 4 p p m、1. 2 p p m、1. 1 p p m、1. 0 p p m、0. 9 p p mの順に上限値が低いほど一層好ましい。

[0255] 本実施態様における好ましい光学ガラスは、貴金属を含み、貴金属の含有量が1. 6 p p m以下であり、かつ上記式(1)に示す β O Hの値が0. 1 ~ 0. 4 m m⁻¹である。

[0256] 本実施態様における好ましい光学ガラスは、P tを含み、P tの含有量が2 p p m未満である。ガラス中に含まれるP tの含有量のより好ましい上限量は、1. 8 p p m、1. 6 p p m、1. 4 p p m、1. 2 p p m、1. 1 p p m、1. 0 p p m、0. 9 p p mの順に上限値が低いほど一層好ましい。

[0257] 本実施態様における好ましい光学ガラスは、屈折率n dが1. 7 5以上であり、より好ましくは1. 8 0以上、さらに好ましくは1. 8 5以上、一層好ましくは1. 9 0以上である。

[0258] 別の局面では、本実施形態のプレス成形用ガラス素材は、本実施形態の光学ガラスからなる。

[0259] さらに別の局面では、本実施形態の光学素子は、本実施形態の光学ガラスからなる。

[0260] また、本実施形態における好ましい光学ガラスの製造方法では、熔融容器は、貴金属材料からなる。

- [0261] 本実施形態における好ましい光学ガラスの製造方法では、熔融工程（i）における熔融容器内の酸素分圧は、大気中の酸素分圧よりも低い。
- [0262] 本実施形態における好ましい光学ガラスの製造方法では、
上記熔融ガラスを上記熔融容器外に流出する工程（i i）、
上記熔融ガラスを成形する工程（i i i）をさらに有し、
上記工程（i i）および上記工程（i i i）の少なくともいずれか一つの工程を酸化性雰囲気下で行う。
- [0263] 本実施形態における好ましい光学ガラスの製造方法では、
上記ガラスを熱処理する工程（i v）をさらに有し、
上記工程（i v）を酸化性雰囲気下で行う。
- [0264] 本実施形態における好ましい光学ガラスの製造方法では、上記酸化性雰囲気が、大気雰囲気、または大気よりも酸素分圧が高い雰囲気である。
- [0265] 別の局面では、本実施形態の光学素子は、本実施形態に係る製造方法によりガラスを製造する工程と、
上記ガラスを、さらに成形または加工する工程と、を有する。
- [0266] 別の局面では、本実施形態のプレス成形用ガラス素材は、本実施形態の光学ガラスからなる。
- [0267] さらに別の局面では、本実施形態の光学素子は、本実施形態の光学ガラスからなる。

請求の範囲

- [請求項1] TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 から選択される少なくともいずれか1種の酸化物を含むリン酸塩系ガラスであって、
前記 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量（HR）が35モル%以上であり、
貴金属含有量が2.0ppm未満であり、
下記式（1）に示す βOH の値が、 0.1mm^{-1} 以上である、光学ガラス。
$$\beta\text{OH} = - [\ln(B/A)] / t \quad \dots (1)$$

〔式（1）中、 t は外部透過率の測定に用いる前記ガラスの厚み（mm）を表し、 A は前記ガラスに対してその厚み方向と平行に光を入射した際の波長2500nmにおける外部透過率（%）を表し、 B は前記ガラスに対してその厚み方向と平行に光を入射した際の波長2900nmにおける外部透過率（%）を表す。また、式（1）中、 $\ln$ は自然対数である。〕
- [請求項2] リンを含むガラス原料と、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の少なくとも一種以上の成分を含むガラス原料とを、貴金属製の熔融容器内にて加熱、熔融し、熔融ガラスを得る熔融工程を有し、
前記ガラス原料における、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 および Bi_2O_3 の合計含有量（HR）が35モル%以上であり、
前記熔融工程において、熔融雰囲気中に水蒸気を付加する処理（ia）、および、熔融物内に水蒸気をバブリングする処理（ib）、の少なくともいずれか一方を行う、光学ガラスの製造方法。
- [請求項3] 前記処理（ia）および処理（ib）のいずれかまたは両方において、水蒸気と共に非酸化性ガスを供給する、請求項2に記載の光学ガラスの製造方法。
- [請求項4] 前記非酸化性ガスは、アルゴン、窒素、一酸化炭素、二酸化炭素、

水素、ヘリウムおよびヨウ素からなる群から選択される少なくとも 1 種以上である、請求項 3 に記載の光学ガラスの製造方法。

[請求項5] 供給するガス中における、水蒸気が占める割合が 3 体積%以上、100 体積%未満であり、かつ非酸化性ガスが占める割合が 0 体積%を超え、97 体積%以下である、請求項 3 または 4 に記載の光学ガラスの製造方法。

[請求項6] 前記光学ガラスがリン酸塩系ガラスである、請求項 2～5 のいずれかに記載の光学ガラスの製造方法。

[請求項7] 前記光学ガラスを、酸化性雰囲気下で熱処理する工程をさらに有する、請求項 2～6 のいずれかに記載の光学ガラスの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075631

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/21(2006.01)i, C03B5/193(2006.01)i, C03B25/02(2006.01)i, C03C3/064(2006.01)i, G02B1/02(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C03C1/00-14/00, C03B1/00-5/44, C03B8/00-8/04, C03B19/12-20/00, G02B1/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2014-024748 A (Hoya Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), examples & WO 2013/191270 A1 & WO 2013/191271 A1 & TW 201404752 A & TW 201406690 A	1-7
P, X	JP 2014-024749 A (Hoya Corp.), 06 February 2014 (06.02.2014), examples & WO 2013/191270 A1 & WO 2013/191271 A1 & TW 201404752 A & TW 201406690 A	1-7
E, X	JP 2014-224024 A (Hoya Corp.), 04 December 2014 (04.12.2014), examples (Family: none)	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 December 2014 (19.12.14)

Date of mailing of the international search report
06 January 2015 (06.01.15)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/075631

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E, X	JP 2014-224025 A (Hoya Corp.), 04 December 2014 (04.12.2014), examples (Family: none)	1-7
E, X	JP 2014-224026 A (Hoya Corp.), 04 December 2014 (04.12.2014), examples (Family: none)	1-7
A	JP 2011-046550 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 10 March 2011 (10.03.2011), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2007-265803 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 11 October 2007 (11.10.2007), entire text (Family: none)	1-7
A	JP 2010-057893 A (Nippon Electric Glass Co., Ltd.), 18 March 2010 (18.03.2010), entire text & US 2011/0126976 A1 & US 2013/0305786 A1 & EP 2308806 A1 & WO 2010/016318 A1 & CN 102046549 A & KR 10-2011-0049743 A	1-7
A	WO 2012/018026 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 09 February 2012 (09.02.2012), entire text & US 2013/0135714 A1	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C3/21(2006.01)i, C03B5/193(2006.01)i, C03B25/02(2006.01)i, C03C3/064(2006.01)i,
G02B1/02(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C1/00-14/00, C03B1/00-5/44, C03B8/00-8/04, C03B19/12-20/00, G02B1/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P,X	JP 2014-024748 A (HOYA 株式会社) 2014.02.06, 実施例 & WO 2013/191270 A1 & WO 2013/191271 A1 & TW 201404752 A & TW 201406690 A	1-7
P,X	JP 2014-024749 A (HOYA 株式会社) 2014.02.06, 実施例 & WO 2013/191270 A1 & WO 2013/191271 A1 & TW 201404752 A & TW 201406690 A	1-7

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 9 . 1 2 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

0 6 . 0 1 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

若土 雅之

4 T

3 7 7 4

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
E,X	JP 2014-224024 A (HOYA 株式会社) 2014.12.04, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
E,X	JP 2014-224025 A (HOYA 株式会社) 2014.12.04, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
E,X	JP 2014-224026 A (HOYA 株式会社) 2014.12.04, 実施例 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2011-046550 A (日本電気硝子株式会社) 2011.03.10, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2007-265803 A (独立行政法人産業技術総合研究所) 2007.10.11, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 2010-057893 A (日本電気硝子株式会社) 2010.03.18, 全文 & US 2011/0126976 A1 & US 2013/0305786 A1 & EP 2308806 A1 & WO 2010/016318 A1 & CN 102046549 A & KR 10-2011-0049743 A	1-7
A	WO 2012/018026 A1 (旭硝子株式会社) 2012.02.09, 全文 & US 2013/0135714 A1	1-7