

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号
特許第5963144号
(P5963144)

(45) 発行日 平成28年8月3日 (2016.8.3)

(24) 登録日 平成28年7月8日 (2016.7.8)

(51) Int.Cl.	F I
C O 3 C 3/064 (2006.01)	C O 3 C 3/064
C O 3 C 3/066 (2006.01)	C O 3 C 3/066
C O 3 C 3/14 (2006.01)	C O 3 C 3/14
G O 2 B 3/00 (2006.01)	G O 2 B 3/00 Z

請求項の数 10 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願2012-285215 (P2012-285215)	(73) 特許権者	000113263
(22) 出願日	平成24年12月27日 (2012.12.27)		H O Y A 株式会社
(65) 公開番号	特開2014-125408 (P2014-125408A)		東京都新宿区西新宿六丁目10番1号
(43) 公開日	平成26年7月7日 (2014.7.7)	(74) 代理人	100092093
審査請求日	平成27年4月28日 (2015.4.28)		弁理士 辻居 幸一
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100084663
			弁理士 箱田 篤
		(74) 代理人	100093300
			弁理士 浅井 賢治
		(74) 代理人	100119013
			弁理士 山崎 一夫
		(74) 代理人	100123777
			弁理士 市川 さつき

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学ガラス、プレス成形用ガラス素材、光学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

質量%表示にて、

B_2O_3 と SiO_2 を合計で15～37%、

TiO_2 、 Nb_2O_5 及び ZrO_2 を合計で15～45%、

BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 及び Li_2O を合計で12～40%、

Li_2O を0～3%、

含み、

La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 及び Lu_2O_3 の合計量が0%であり、

質量比 $(B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2))$ が0.15以上、

質量比 $(TiO_2 / (TiO_2 + Nb_2O_5 + ZrO_2))$ が0.01～0.8、

質量比 $((BaO + SrO + CaO) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O))$ が0.4以上、

質量比 $((K_2O + Na_2O + Li_2O) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O))$ が0.1以上であり、

実質的に PbO を含まず、

屈折率 nd が1.78～1.84、アッペ数 d が26～32である光学ガラス。

【請求項2】

質量比 $((K_2O + Na_2O + Li_2O) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O))$ が0.5以下である請求項1に記載の光学ガラス。

【請求項 3】

結晶化ピーク温度 T_x とガラス転移温度 T_g の温度差 T が 95 以上である請求項 1 または 2 に記載の光学ガラス。

【請求項 4】

液相温度が 1120 以下である請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

【請求項 5】

TiO_2 を 0.5 ~ 23 %、

Nb_2O_5 を 2 ~ 38 %、

BaO を 5 ~ 30 %、

を含む請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

10

【請求項 6】

ガラス原料を調合し、前記ガラス原料を粗熔融してカレット原料を作製するカレット原料の製造方法において、

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載のガラスが得られるようにガラス原料を調合し、前記ガラス原料をシリカ製の熔融器具を用いて粗熔融するカレット原料の製造方法。

【請求項 7】

請求項 6 に記載の方法で複数種のカレット原料を作製し、少なくとも前記カレット原料を含む原料を再熔融して熔融ガラスを作製し、前記熔融ガラスを成形する光学ガラスの製造方法。

【請求項 8】

20

請求項 6 または 7 に記載の方法で光学ガラスを作製し、前記光学ガラスを再加熱、軟化して成形する工程を備える光学素子の製造方法。

【請求項 9】

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

【請求項 10】

請求項 1 ~ 5 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスからなる光学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

光学ガラス、プレス成形用ガラス素材及び光学素子に関する。詳細には、高屈折率の光学ガラスにおいて、熔融状態における耐失透性と再加熱時の耐失透性とがともに優れた光学ガラス、前記光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材及び光学素子に関する。

30

【背景技術】

【0002】

特許文献 1 ~ 3 にはレンズなどの光学素子用に好適な屈折率が 1.7 以上の高屈折率光学ガラスが開示されている。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0003】

【特許文献 1】特開 2000 - 344542

40

【特許文献 2】特開 2007 - 254197

【特許文献 3】特開 2000 - 16830

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

ガラスを加熱、軟化し、成形する工程を経て高品質の光学素子を製造するに当たり、熔融状態からガラスを成形する際の熔融状態のガラスの耐失透性（（1）熔融状態のガラスの耐失透性）が低いと、熔融したガラスを急冷して成形する際にガラスが失透してしまう。また、熔融状態からガラスを成形する際の耐失透性だけが優れていても、一旦成形したガラスを成形素材として用い、このガラス素材を再加熱、軟化して成形する際の耐失透性

50

((2) ガラス素材を再加熱、軟化して成形する際の耐失透性) が低いと、得られた成形品が失透してしまう。

このように結晶を含まず、光学的に均質な光学素子を生産するには、(1) 熔融状態のガラスの耐失透性と(2) ガラス素材を再加熱、軟化して成形する際の耐失透性の両方を改善することが望まれる。しかし、高屈折率の光学ガラスでは、二種の耐失透性をともに良化することは容易ではない。

この点、特許文献 1 及び 3 に記載のガラスは、熔融状態のガラスの耐失透性とガラス素材を加熱、軟化して成形する際の耐失透性ともに改善の余地がある。特許文献 2 に記載のガラスは、ガラス素材を加熱、軟化して成形する際の耐失透性が優れたガラスであるが、熔融状態のガラスの耐失透性については十分良好ではない。

10

そこで本願発明は、高屈折率の光学ガラスにおいて、熔融状態のガラスの耐失透性とガラス素材を再加熱、軟化して成形する際の耐失透性とがともに優れた光学ガラス、前記光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材及び光学素子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】

【 0 0 0 5 】

本願発明は以下を提供する。

(1) 質量 % 表示にて、

B_2O_3 と SiO_2 を合計で 15 ~ 37 %、

TiO_2 、 Nb_2O_5 及び ZrO_2 を合計で 15 ~ 45 %、

BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 及び Li_2O を合計で 12 ~ 40 %、
含み、

20

質量比 $(B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2))$ が 0.15 以上、

質量比 $(TiO_2 / (TiO_2 + Nb_2O_5 + ZrO_2))$ が 0.01 ~ 0.8、

質量比 $((BaO + SrO + CaO) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O))$ が 0.4 以上、

質量比 $((K_2O + Na_2O + Li_2O) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O))$ が 0.1 以上であり、

実質的に PbO を含まず、

屈折率 n_d が 1.78 ~ 1.84、アッペ数 d が 26 ~ 32 である光学ガラス。

【発明の効果】

30

【 0 0 0 6 】

本願発明によれば、高屈折率の光学ガラスにおいて、熔融状態における耐失透性と再加熱時の耐失透性とがともに優れた光学ガラス、前記光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材及び光学素子を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 0 7 】

ガラス融液の温度を徐々に下げ、液相温度と呼ばれる温度より低い温度域まで低下させると、結晶相のほう安定になるため、融液の中に結晶が析出し始める。一度、析出した結晶は、ガラス融液の温度を上昇させない限り、消えることはなく、結晶が析出したガラス融液を冷却すると、結晶粒を含むガラスになる。このようなガラスに光を照射すると、結晶粒によって光が散乱され、不透明となり、即ち「失透する」こととなる。

40

結晶析出はガラス融液中の構成物質が微視的に規則的に配列することにより起こる。そこで、このような規則的な配列がおこる前にガラス融液を急冷し、固化すれば、結晶を析出させずに透明なガラスを製造することができる。

次に固化した結晶を含まないガラスを再加熱すると粘度が低下し、ガラス中の構成物質の規則的な配列(結晶の析出)が起こる。結晶が析出したガラスをさらに昇温させ、その温度が液相温度に達すると結晶が融解し、均質なガラス融液が得られる。

【 0 0 0 8 】

(1) 熔融状態のガラスの耐失透性

本願発明において、一度固化したガラスを再加熱し、結晶が析出した後、さらに昇温し

50

て結晶が融解して消滅する温度を液相温度とする。液相温度が低いほど、ガラス融液を低温で扱っても失透を回避することができ、製造が楽になる。すなわち液相温度が低いほど、熔融状態の耐失透性が高いということになる。本願発明においては、(1) 熔融状態のガラスの耐失透性の指標として液相温度を使用する。

【0009】

[液相温度LT]

本願発明において、液相温度の好ましい範囲は1120 以下である。より好ましい範囲は1115 以下、さらに好ましい範囲は1110 以下、一層好ましい範囲は1100 である。液相温度の下限は本願発明の組成から自ずと定まる。目安として900 を液相温度の下限と考えることができる。

10

液相温度を低下させることにより、次のような効果を得ることができる。

(1) ガラス融液の成形が容易になる。

(2) 溶解温度を低く設定できるので、白金製容器でガラスを熔融しても白金イオンの溶け込み量を少なくすることができ、白金イオンによるガラスの着色を抑制することができる。

(3) 溶解温度を低く設定できるので、ガラス融液からの揮発量を抑制することができ、屈折率、アッペ数などの光学特性をはじめとする諸特性を安定化することができる。揮発に起因する脈理の発生を抑制することはでき、高品質の光学ガラスを得ることができる。

(4) シリカなどの非金属製の器具を用いて粗溶解する際、粗溶解温度を低くすることができるのでガラス熔融物による非金属製器具の侵蝕を抑制することができる。したがって、シリカなどの非金属材料の溶け込みによる光学特性の変動を抑制することができる。

20

【0010】

(2) ガラス融液を急冷固化した後再加熱した時の耐失透性

固化したガラスを再加熱すると、原子分子の凍結が解除され、結晶の析出が始まる。結晶析出が始まる最低温度が結晶化ピーク温度Txである。固化したガラスを再加熱して成形する際、ガラスを軟化させないと成形ができない。ただし、軟化時のガラスの温度が結晶化ピーク温度Txに近づきすぎると失透してしまう。そこで、Tx - 軟化温度が大きいほど、ガラスを失透させずに成形しやすくなる。本願発明では、軟化温度の代わりに測定が容易なガラス転移温度Tgを用い、Tx - Tgを(2) ガラス融液を急冷固化した後再加熱した時の耐失透性の指標とする。

30

【0011】

[結晶化ピーク温度Txとガラス転移温度Tg]

結晶化ピーク温度Txの測定は以下のとおりである。まず、ガラスを乳鉢で十分粉砕したものを試料とし、高温型示差走査熱量計を使用して測定し、試料の温度を上昇させながら試料の発熱・吸熱量を測定する。横軸に試料の温度、縦軸に試料の発熱・吸熱量をとると示差走査熱量曲線(DSC曲線)が得られる。示差走査熱量分析において、試料を昇温すると吸熱ピークが現れ、さらに昇温すると発熱ピークが現れる。この発熱ピークが生じ始める点が結晶化ピーク温度(Tx)である。示差走査熱量曲線(DSC曲線)においてベースラインから発熱ピークが現れる際に傾きが最大になる点における接線と前記ベースラインの交点を結晶化ピーク温度(Tx)とする。

40

本願発明において、再加熱時の耐失透性を改善する上から、結晶化ピーク温度Txとガラス転移温度Tgの温度差 Tが95 以上であることが好ましい。

再加熱時のガラスの耐失透性を改善する上から、 Tのより好ましい下限は100 、さらに好ましい下限は110 、一層好ましい下限は120 、より一層好ましい下限は130 、さらに一層好ましい下限は140 、なお一層好ましい下限は150 である。 Tの上限は本願発明の組成から自ずと定まる。目安として250 を Tの上限と考えることができる。

再加熱時のガラスの耐失透性を改善する上から、結晶化ピーク温度Txの好ましい下限は500 、より好ましい下限は550 、さらに好ましい下限は600 であり、所望の光学特性、熔融状態における耐失透性を実現する上から、結晶化ピーク温度Txの好ま

50

しい上限は 950 、より好ましい上限は 900 、さらに好ましい上限は 850 である。

再加熱によるガラスの成形、成形後の徐冷をより低温で行い、生産設備の熱的消耗を抑える上から、ガラス転移温度 T_g の好ましい上限は 750 、より好ましい上限は 700 、さらに好ましい上限は 650 である。

所望の光学特性、熔融状態における耐失透性を実現する上から、ガラス転移温度 T_g の好ましい下限は 350 、より好ましい下限は 400 、さらに好ましい下限は 450 である。

なお、本願発明の光学ガラスは、後述するリヒートプレス法による成形に好適であるとともに、ガラス転移温度が低いため、精密プレス成形用ガラスとしても好適である。

10

【0012】

以下、本願発明の実施の形態について説明する。

〔ガラス組成〕

以下、特記しない限り、ガラス成分の含有量及び合計含有量は質量％表示とする。また、ガラス成分の含有量同士の比は質量比により表すものとする。

【0013】

($B_2O_3 + SiO_2$)

B_2O_3 、 SiO_2 はともにガラスのネットワーク形成成分である。ガラスの熱的安定性を良好にするために、 B_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量($B_2O_3 + SiO_2$)を15%以上とする。一方、 B_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量が37%を超えると所要の光学特性を維持することが困難になる。したがって、 B_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量は15~37%である。

20

なお、ガラスの熱的安定性とは、(1)熔融状態のガラスの耐失透性、(2)ガラス融液を急冷、固化した後、再加熱した時の耐失透性、の両方((1)及び(2))を意味する。

熱的安定性を改善する上から、 $B_2O_3 + SiO_2$ の好ましい下限は17%であり、より好ましい下限は19%、さらに好ましい下限は21%、一層好ましい下限は23%である。所要の光学特性を維持する上から、 $B_2O_3 + SiO_2$ の好ましい上限は35%であり、より好ましい上限は33%、さらに好ましい上限は31%、一層好ましい上限は29%、より一層好ましい上限は28.5%である。

30

【0014】

($B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$)

ただし、 B_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量が上記範囲であっても、 B_2O_3 及び SiO_2 の合計含有量に対する B_2O_3 含有量の質量比($B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$)が0.15未満であると液相温度が上昇し、熔融状態のガラスの耐失透性が低下する。したがって、質量比($B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$)は0.15以上である。

ガラスの熱的安定性、特に熔融状態のガラスの耐失透性を改善する上から、 $B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$ の好ましい下限は0.2、より好ましい下限は0.24、さらに好ましい下限は0.25、一層好ましい下限は0.3である。また、ガラスの熱的安定性、特に再加熱時のガラスの耐失透性を改善する上から、 $B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$ の好ましい上限は0.99、より好ましい上限は0.96、さらに好ましい上限は0.95、一層好ましい上限は0.94、より一層好ましい上限は0.9、さらに一層好ましい上限は0.8、なお一層好ましい上限は0.7、特に好ましい上限は0.6である。

40

【0015】

($TiO_2 + Nb_2O_5 + ZrO_2$)

TiO_2 、 Nb_2O_5 及び ZrO_2 は、ガラスの屈折率、分散を高める働きがある成分である。所要の光学特性を得るために、 TiO_2 、 Nb_2O_5 及び ZrO_2 の合計含有量($TiO_2 + Nb_2O_5 + ZrO_2$)を15%以上とする。一方、 TiO_2 、 Nb_2O_5 及び ZrO_2 の合計含有量が45%を超えるとガラスの熱的安定性が低下する。したがって、 TiO_2 、 Nb_2O_5 及び ZrO_2 の合計含有量は15~45%である。

50

所要の光学特性を得る上から、 $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ の好ましい下限は18%、より好ましい下限は21%、さらに好ましい下限は24%、一層好ましい下限は25%、より一層好ましい下限は27%である。ガラスの熱的安定性を改善する上から、 $\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ の好ましい上限は43%、より好ましい上限は41%、さらに好ましい上限は40%、一層好ましい上限は39%、より一層好ましい上限は36%、さらに一層好ましい上限は34%である。

【0016】

($\text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2)$)

$\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2$ に対する TiO_2 の含有量の質量比($\text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2)$)が0.01未満であると液相温度が上昇し、熔融状態のガラスの耐失透性が低下する。また、質量比($\text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2)$)が0.8を超えると液相温度が上昇し、熔融状態のガラスの耐失透性が低下するとともに、再加熱時の耐失透性も低下する。したがって、質量比($\text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2)$)は0.01~0.8である。

熔融状態のガラスの耐失透性を改善する上から、 $\text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2)$ の好ましい下限は0.05であり、より好ましい下限は0.09、さらに好ましい下限は0.15、一層好ましい下限は0.25、より一層好ましい下限は0.35、さらに一層好ましい下限は0.45である。また、熔融状態のガラスの耐失透性及び再加熱時のガラスの耐失透性を改善する上から、 $\text{TiO}_2 / (\text{TiO}_2 + \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{ZrO}_2)$ の好ましい上限は0.75であり、より好ましい上限は0.7、さらに好ましい上限は0.65である。

【0017】

($\text{Nb}_2\text{O}_5, \text{TiO}_2$)

熔融状態のガラスの耐失透性、再加熱時のガラスの耐失透性をともに良化する上から、 TiO_2 の含有量の好ましい範囲は0.5~23%であり、 Nb_2O_5 の含有量の好ましい範囲は2~38%である。

ガラスの熱的安定性を改善する上から、 TiO_2 の含有量のより好ましい下限3%、さらに好ましい下限は6%、一層好ましい下限は9%、より一層好ましい下限は12%であり、 TiO_2 の含有量のより好ましい上限21%、さらに好ましい上限は19%、一層好ましい上限は17%である。

ガラスの熱的安定性を改善する上から、 Nb_2O_5 の含有量のより好ましい下限は4%、さらに好ましい下限は6%、一層好ましい下限は8%であり、 Nb_2O_5 の含有量のより好ましい上限は34%、さらに好ましい上限は30%、一層好ましい上限は26%、より一層好ましい上限は22%、さらに一層好ましい上限は18%、なお一層好ましい上限は17%である。

【0018】

(BaO)

BaO は、ガラスの熔融性を改善し、ガラス転移温度を低下させる働きをする成分であり、光学特性の調整にも有効な成分である。また適量を含有させることにより熔融状態のガラスの耐失透性、再加熱時の耐失透性をともに改善する働きをする。このような効果を得る上から、 BaO の含有量の好ましい範囲は5~35%である。上記効果を一層高める上から、 BaO の含有量のより好ましい上限は30%、さらに好ましい上限は27%、一層好ましい上限は25%、より一層好ましい上限は22%であり、 BaO の含有量のより好ましい下限は9%、さらに好ましい下限は11%である。

【0019】

(ZrO_2)

熔融状態のガラスの耐失透性、再加熱時のガラスの耐失透性をともに良化し、熔融性を改善する上から、 ZrO_2 の好ましい範囲は0~6%である。このような効果を高める上から、 ZrO_2 の含有量のより好ましい下限は0.5%、さらに好ましい下限は1%であり、 ZrO_2 の含有量のより好ましい上限は5%、さらに好ましい上限は4%、一層好ま

10

20

30

40

50

しい上限は3%である。

【0020】

($NWM = BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O$)

SrO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 Li_2O は、 BaO とともにガラスの熔融性を改善し、ガラス転移温度を低下させる働きをする成分であり、光学特性の調整にも有効な成分である。また適量を含むことによりガラスの熱的安定性を改善する働きもする。

BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 及び Li_2O の合計含有量($BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O = NWM$)が12%未満であると上記効果が得られず、40%を超えると所要の光学特性を得ることが困難になり、ガラスの熱的安定性も低下する。したがって、 BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 及び Li_2O の合計含有量は12~40%である。ガラスの熔融性、熱的安定性を改善する上から、 $BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O$ の好ましい下限は15%、より好ましい下限は17%、さらに好ましい下限は19%であり、ガラスの熱的安定性を改善しつつ、所要の光学特性を得る上から、 $BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O$ の好ましい上限は37%、より好ましい上限は33%である。

【0021】

($(BaO + SrO + CaO) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)

$BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O$ に対する BaO 、 SrO 及び CaO の合計含有量の質量比($(BaO + SrO + CaO) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)が0.4未満であると液相温度が上昇し、熔融状態のガラスの耐失透性が低下するとともに、再加熱時のガラスの耐失透性も低下する。したがって、質量比($(BaO + SrO + CaO) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)は0.4以上である。ガラスの熱的安定性を改善する上から、質量比($(BaO + SrO + CaO) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)の好ましい下限は0.5であり、より好ましい下限は0.6、さらに好ましい下限は0.7であり、好ましい上限は1、より好ましい上限は0.95、さらに好ましい上限は0.9、一層好ましい上限は0.85である。

【0022】

($(K_2O + Na_2O + Li_2O) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)

BaO 、 SrO 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 及び Li_2O の合計含有量($BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O$)に対する(K_2O 、 Na_2O 及び Li_2O の合計含有量の質量比($(K_2O + Na_2O + Li_2O) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)が0.1未満であると、ガラスの熱的安定性、特に熔融状態の耐失透性が低下し、液相温度が上昇する。したがって、質量比($(K_2O + Na_2O + Li_2O) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)は0.1以上である。

質量比($(K_2O + Na_2O + Li_2O) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)が0.5を越えるとガラスの熱的安定性、特に再加熱時の耐失透性が低下する傾向を示す。したがって、ガラスの熱的安定性を改善する上から質量比($(K_2O + Na_2O + Li_2O) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)を0.5以下にすることが好ましい。

ガラスの熱的安定性をより改善する上から、質量比($(K_2O + Na_2O + Li_2O) / (BaO + SrO + CaO + MgO + K_2O + Na_2O + Li_2O)$)の好ましい下限は0.11、より好ましい下限は0.12、さらに好ましい下限は0.13、一層好ましい下限は0.14、より一層好ましい下限は0.15、さらに一層好ましい下限は0.17であり、好ましい上限は0.45、より好ましい上限は0.4、さらに好ましい上限は0.

35、一層好ましい上限は0.3、より一層好ましい上限は0.28である。

【0023】

(ZnO、CaO)

熔融状態のガラスの耐失透性、再加熱時の耐失透性をともに良化する上から、ZnOの含有量の好ましい範囲は0～27%であり、CaOの好ましい範囲は0～15%である。

ガラスの熱的安定性を改善する上から、ZnOの含有量のより好ましい下限は3%、さらに好ましい下限は6%、一層好ましい下限は9%、より一層好ましい下限は12%であり、ガラスの熱的安定性を改善し、所要の光学特性を得る上から、ZnOの含有量の好ましい上限は27%、より好ましい上限は25%、さらに好ましい上限は22%、一層好ましい上限は19%である。

10

ガラスの熱的安定性を改善する上から、CaOの含有量の好ましい下限は1%、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%であり、CaOの含有量の好ましい上限は13%、より好ましい上限は11%、さらに好ましい上限は9%である。

【0024】

(SrO)

熔融状態のガラスの耐失透性、再加熱時の耐失透性をともに良化する上から、SrOの含有量の好ましい範囲は0～8%であり、より好ましい範囲は0～6%、さらに好ましい範囲は0～4%、一層好ましい範囲は0～2%である。

【0025】

(MgO)

所望の光学特性を得つつ、ガラスの熱的安定性を維持する上から、MgOの含有量の好ましい範囲は0～3%、より好ましい範囲は0～2%、さらに好ましい範囲は0～1%、一層好ましい範囲は0～0.5%であり、MgOの含有量を0%としてもよい。

20

【0026】

(K₂O)

熔融状態のガラスの耐失透性、再加熱時の耐失透性をともに良化する上から、K₂Oの含有量の好ましい範囲は0～11%であり、K₂Oの含有量のより好ましい下限は0.5%、さらに好ましい下限は1%、K₂Oの含有量のより好ましい上限は9%、さらに好ましい上限は7%、一層好ましい上限は5%である。

30

【0027】

(Na₂O、Li₂O)

熔融状態のガラスの耐失透性、再加熱時の耐失透性をともに良化する上から、Na₂Oの含有量の好ましい範囲は0～11%、Na₂Oの含有量のより好ましい下限は1%、さらに好ましい下限は2%、一層好ましい下限は3%であり、Na₂Oの含有量のより好ましい上限は9%、さらに好ましい上限は7%、一層好ましい上限は5%である。

熔融状態のガラスの耐失透性、再加熱時の耐失透性をともに良化する上から、Li₂Oの含有量の好ましい範囲は0～15%、より好ましい範囲は0～13%、さらに好ましい範囲は0～11%、一層好ましい範囲は0～9%、より一層好ましい範囲は0～7%、さらに一層好ましい範囲は0～5%、なお一層好ましい範囲は0～3%、特に好ましい範囲は0～2%である。

40

【0028】

(La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃)

なお、屈折率の調整を目的として、La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃を合計で10%以下含有させてもよい。ただし、La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃及びLu₂O₃の合計含有量が10%を超えるとガラスの熱的安定性が低下し、ガラスの溶解性も低下する。ガラスの安定性、熔融性を良化する上から、La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃及びLu₂O₃の合計含有量の好ましい範囲は0～10%である。ガラスの熱的安定性、熔融性を改善する上から、La₂O₃、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃及びLu₂O₃の合計含有量のより好ましい範囲は0～9%、さらに好ましい範囲は0～8%、一層

50

好ましい範囲は0～7%、より一層好ましい範囲は0～6%、さらに一層好ましい範囲は0～5%、なお一層好ましい範囲は0～4%、特に好ましい範囲は0～3%である。

【0029】

(Sb_2O_3)

なお、清澄剤として少量の Sb_2O_3 を添加してもよい。ただし、 Sb_2O_3 の含有量が外割りで0.1%を超えるとガラスの着色が強まるため、 Sb_2O_3 の含有量を外割りで0～0.1%にすることが好ましい。 Sb_2O_3 はガラス中において可視光を吸収するだけでなく、白金製の熔融容器でガラスを熔融するときに白金を侵蝕してガラス中に白金イオンが混入してガラスの着色を増大させる。したがって、 Sb_2O_3 の含有量は少ないほどよい。外割りで Sb_2O_3 の含有量のより好ましい上限は0.05%、さらに好ましい上限は0.02%、一層好ましい上限は0.01%であり、 Sb_2O_3 の含有量を0%としてもよい。

10

【0030】

(上記各成分の合計含有量)

所要の屈折率及びアッペ数を備え、熱的安定性の優れたガラスを得る上から、上記各成分の合計含有量を95%以上にすることが好ましく、96%以上にすることがより好ましく、97%以上にすることがさらに好ましく、98%以上にすることが一層好ましく、99%以上にすることがより一層好ましく、99.5%以上にすることがさらに一層好ましく、100%にすることが特に好ましい。

【0031】

(含有しないことが好ましい成分)

Pbはガラス成分として屈折率を高める働きをするが、環境への影響を考慮し、本願発明の光学ガラスにおいて、実質的に含有しない。なお、実質的にPbOを含有しないとは、不純物としてPbOを含むガラスまでも排除する意味ではない。

環境への影響を考慮し、As、Cd、Cr、Te、U、Thを含有しないことが好ましい。

20

本願発明の光学ガラスは可視域における光線透過率が高く、撮像光学系や投射光学系を構成する光学素子の材料として好適である。ガラスの着色を低減し、可視域における光線透過率を高く維持する上から、ガラスを着色するCu、Eu、Er、Tb、Co、Cr、Ni、Fe、Ndを含有しないことが好ましい。

30

Fはガラス熔融時に激しく揮発し、製造するガラスの光学特性が大きく変動する原因となったり、脈理発生の原因となるため、Fを含有しないことが好ましい。

【0032】

[光学特性]

本願発明の光学ガラスの屈折率 n_d は1.78～1.84、アッペ数 d は26～32である。

撮像光学系、投射光学系などの光学系のコンパクト化、ズーム比を高くするなどの高機能化を行う上から、屈折率 n_d を1.78以上とする。ガラスの安定性を維持する上から屈折率 n_d を1.84以下とする。

光学系のコンパクト化、高機能化を行う上から、屈折率 n_d の好ましい下限は1.785、より好ましい下限は1.790である。ガラスの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1.835である。

40

また、光学系のコンパクト化、高機能化を行う上から、アッペ数 d が27.5以下の範囲において、屈折率 n_d 、アッペ数 d が下記(1)式を満たすことが好ましい。

$$n_d > 2.22 - 0.016 \times d \quad \cdots (1)$$

【0033】

[ガラスの着色]

本願発明の光学ガラスは可視域の光線透過率が高く、着色が少ない。ガラスの着色度は80、70、5などにより定量的に表される。

互いに平行な光学研磨された平面を備え、厚さ10.0mmのガラス試料を用い、一方

50

の平面に対し垂直に強度 I_{in} の光線を入射し、試料を透過した光線の強度 I_{out} を測定する。強度比 I_{out} / I_{in} を外部透過率という。波長 280 ~ 700 nm の範囲において外部透過率が 80 % となる波長を 80、外部透過率が 70 % となる波長を 70、外部透過率が 5 % となる波長を 5 という。厚さ 1.0 mm のガラスにおいて、80 ~ 700 nm の波長域における外部透過率は 80 % 以上、70 ~ 700 nm の波長域における外部透過率は 70 % 以上、5 ~ 700 nm の波長域における外部透過率は 5 % 以上となる。

好ましい実施形態によれば、80 は 480 nm 以下であり、70 は 430 nm 以下であり、5 は 390 nm 以下である。

【0034】

10

[部分分散比]

部分分散比 P_g , F は次式のように定義される。

$$P_g, F = (n_g - n_F) / (n_F - n_C)$$

本願発明における部分分散比 P_g , F は、例えば、0.58 ~ 0.63 の範囲になり、色収差補正用の光学素子材料として好適である。

【0035】

[比重]

本願発明における比重は、例えば 3.90 以下である。

【0036】

[ガラスの熔融]

20

ガラスの着色を一層低減する上から、バッチ原料（未ガラス化原料）を、非金属製容器を用いて粗熔融（ラフメルト）してカレットを作製し、カレットを白金製または白金合金製の容器を用いて熔融し、得られた均質なガラス融液（熔融ガラス）を成形することが好ましい。バッチ原料からガラスを得る過程で、バッチ原料がガラス化反応するときに熔融物の侵蝕性が最も強まる。非金属製容器を用いて粗熔融すると非金属が熔融物中に混入しても白金イオンなどのようにガラスを強く着色することはない。非金属製容器の材料としては、シリカが好ましい。シリカが熔融物に溶け込んでガラス成分と共通する物質であるため、ガラスの着色や異物の混入などの問題は起こらない。

さらに、本願発明によれば、熔融状態の耐失透性が優れ、液相温度が低いため、熔融温度を低くすることができる。その結果、シリカなどの非金属製粗熔融容器材料の侵蝕速度を低減することができ、ガラスへのシリカ混入量を低減することができる。その結果、シリカ混入による光学特性のずれ量を低減することができる。光学特性、例えば屈折率のずれ量を低減することにより、原料調合時に SiO_2 の量を減らすなどして、ずれ量をキャンセルする光学特性の補正が容易になる。

30

カレットを熔融し、光学ガラスを生産する方法としては、公知の方法を適用することができる。例えば、白金あるいは白金合金製の坩堝中にカレットを入れて加熱、熔融し、熔融ガラスを得る。それから熔融ガラスを昇温して清澄し、熔融ガラス中の泡を除去する。その後、熔融ガラスを降温してから攪拌し均質化してから、坩堝から熔融ガラスを流出して鋳型へ鋳込んで成形する。

得られたガラス成形体を徐冷して歪を低減するとともに、必要に応じてガラスの屈折率を微調整する。

40

【0037】

[プレス成形用ガラス素材]

本願発明のプレス成形用ガラス素材は、前述の光学ガラスからなる。プレス成形用ガラス素材の製法としては公知の方法も用いることができる。

【0038】

[光学素子]

本願発明の光学素子は、前述の光学ガラスからなる。光学素子としては、球面レンズ、非球面レンズ、レンズアレイ、マイクロレンズなどの各種レンズ、回折格子、プリズムなどを例示することができる。光学素子の表面には、必要に応じて反射防止膜などの光学多

50

層膜を形成してもよい。

光学素子の製造方法としては、例えば、上記プレス成形用ガラス素材を加熱し、プレス成形してガラス成形品を作製し、このガラス成形品を研磨する方法や、前述の光学ガラスを研削、研磨して光学素子を作製する方法などがある。

プレス成形用ガラス素材のプレス成形は、例えば、ガラスの粘度が $10^4 \sim 10^6 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ になる温度までプレス成形用ガラス素材を加熱し、成形型によってプレス成形すればよい。プレス成形用ガラス素材の加熱、軟化、プレス成形は大気中で行ってもよい。この方法（以下、リヒートプレス法という）では、精密プレス成形を行う際のガラスの粘度よりも低い粘度でプレス成形する。精密プレス成形は、光学素子の光学機能面をプレス成形によって形成するが、リヒートプレス法では、光学素子の概観形状をプレス成形で形成し、光学素子の光学機能面は研磨を含む機械加工により形成する。

10

【0039】

ヒートプレス法では精密プレス成形法と比較し、高い温度でプレス成形を行うため、プレス成形時のガラスの温度が結晶化温度域に達し、再加熱時の失透が発生するリスクが高くなる。本願発明の光学ガラスによれば、再加熱時の耐失透性が優れているため、リヒートプレス法により均質なガラス成形品を得ることはできる。

プレス成形により、ガラス素材は、目的とする光学素子の形状に近似する形状の成形品に成形される。この成形品を光学素子ブランクと呼ぶ。光学素子ブランクを徐冷して内部の歪を低減するとともに、ガラスの屈折率を微調整する。その後、光学素子ブランクを研削、研磨して、例えばレンズなどのように高い形状精度が要求される光学素子に仕上げる

20

ことができる。

本願発明の光学素子は、熱的安定性が優れているガラスからなるため、上記のようにガラスを加熱、軟化しても失透することがない。

【実施例】

【0040】

以下本願発明を具体的に説明する為に実施例を示すが、本願発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

【0041】

実施例1：[光学ガラスの作製及び諸特性の評価]

表1に示すガラス組成No. 1～39になるように、各成分を導入するための原料としてそれぞれ相当するリン酸塩、フッ化物、酸化物などを用い、原料を秤量し、十分混合して調合原料（バッチ原料）とし、この調合原料をシリカ製坩堝に入れて1150℃で30分～1時間、加熱、粗熔解した。得られた熔解物を急冷し、ガラス化するとともに粉碎してカレットを得た。

30

次に、カレットを白金製坩堝に入れて、1100℃で1～2時間、加熱、熔融して熔融ガラスとし、この熔融ガラスを清澄、均質化し、坩堝から鋳型中に流し出して、均質な光学ガラスを成形した。

【0042】

得られた各光学ガラスの組成、特性を次のようにして分析、測定した。組成については表2、諸特性については表3に示す。

40

(1) ガラス組成

誘導結合プラズマ原子発光法（ICP-AES法）、必要に応じてイオンクロマトグラフ法により各成分の含有量を定量した。

(2) 屈折率 n_d 、アッペ数 d

1時間あたり30℃の降温速度で冷却した光学ガラスについて測定した。

(3) 結晶化ピーク温度 T_x

ガラスを乳鉢で十分粉碎したものを試料とし、この試料について高温型示差走査熱量計を使用して得た示差走査熱量曲線（DSC曲線）に基づき求めた。DSC曲線においてベースラインから発熱ピークが現れる際に傾きが最大になる点における接線と前記ベースラインの交点を結晶化ピーク温度（ T_x ）とした。

50

(4) ガラス転移温度 T_g

熱機械分析装置を用いて、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件下で測定した。

(5) 液相温度 L_T

白金坩堝内に室温まで冷却したガラスを 5cc 程度入れ、内部が所定の温度に均熱化した炉の中に置き、炉の設定温度を所定の温度にして2時間保持した後、坩堝を炉内から取り出し、ガラスの結晶化、変質の有無を観察した。炉内の設定温度を 5°C 刻みで変え、上記作業を繰り返し行い、結晶化、変質が認められない最低の設定温度を液相温度とした。結晶化、変質の有無は、光学顕微鏡を用いて 100 倍で拡大観察し、確認した。ここに上記「変質」とは、ガラスとは異質のもの（微小な結晶など）が生じたことを意味する。

(6) 着色度 80 、 70 、 5

厚さ 1.0mm のガラス試料の分光透過率を波長 $280 \sim 700\text{nm}$ の範囲で測定し、外部透過率が 80% となる波長を 80 、外部透過率が 70% となる波長を 70 、外部透過率が 5% となる波長を 5 とした。

(7) 部分分散比

1 時間あたり 30°C の降温速度で冷却した光学ガラスについて屈折率 n_C 、 n_F 、 n_g を測定し、測定結果に基づき算出した。

(8) 比重

アルキメデス法により測定した。

得られた光学ガラス中には原料の溶け残り、結晶の析出、気泡、脈理は認められなかった。

なお、バッチ原料の粗溶解はシリカ製坩堝内で行ったが、シリカ製坩堝の代わりに、シリカ製の管を炉内に傾斜状態で配置し、高位置側の開口部よりバッチ原料をシリカ管内に導入し、溶解したバッチ原料が溶解物となってシリカ管内を流動し、低位置側の開口部より滴下させ、下方に置いた水槽中の水で溶解物を受けて急冷し、固化したカレットを自ら取り出し、乾燥させた後、白金製坩堝で熔融してもよい。

【0043】

実施例2：[光学素子の作製]

実施例1で作製した各種光学ガラスを切断して複数個のガラス片とし、これらガラス片をバレル研磨して複数個のプレス成形用ガラス素材を作製した。これらプレス成形用ガラス素材の表面はバレル研磨により粗面化されている。

次に粗面化したプレス成形用ガラス素材の表面に窒化ホウ素粉末を塗布し、加熱炉内に入れてガラスの粘度が $10^4 \sim 10^6\text{dPa}\cdot\text{s}$ になる温度までプレス成形用ガラス素材を加熱し、成型型に導入してプレス成形した。プレス成形によりレンズ形状に近似する形状のレンズブランクを作製した。

レンズブランクをレアと呼ばれる徐冷炉に入れて徐冷し、歪を低減した後、公知の方法で研削、研磨して球面レンズを得た。

このようにして実施例1で作製した各種光学ガラスからなる光学素子を作製した。得られた全ての光学素子の内部には結晶の析出、脈理、気泡は認められなかった。

【0044】

比較例1：[光学ガラスの作製及び諸特性の評価]

特許文献1の実施例1に記載されているガラス組成（表1、組成A）を特許文献1に記載されている方法により作製し、得られた各光学ガラスの組成、特性を実施例1と同様の方法で分析、測定した。結果を表3に示す。ガラス組成Aは質量比 $((\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}) / (\text{BaO} + \text{SrO} + \text{CaO} + \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{Li}_2\text{O}))$ が 0.07 であって、 0.1 よりも小さく、液相温度は 1140°C と高かった。

【0045】

比較例2：[光学ガラスの作製及び諸特性の評価]

特許文献3の実施例10に記載されているガラス組成（表1、組成B）を特許文献3に記載されている方法により作製し、得られた各光学ガラスの組成、特性を実施例1と同様の方法で分析、測定した。結果を表3に示す。結晶化ピーク温度 T_x が 605°C 、ガラス

10

20

30

40

50

転移温度 T_g が 526 であり、 T は 79 であった。なお、ガラス組成 B の質量比 ($B_2O_3 / (B_2O_3 + SiO_2)$) は 0.137 であり、0.15 よりも小さい。

ガラス組成 B は精密プレス成形用ガラスであり、ガラス転移温度が低く、精密プレス成形に好適なガラスであるが、精密プレス成形時の温度からガラスの粘度が $10^4 \sim 10^6$ dPa・s になる温度にまで加熱したところ、ガラス中に結晶が析出した。

【表 1】

組成No.	成分 (質量%)														合計
	B_2O_3	SiO_2	TiO_2	Nb_2O_5	ZrO_2	BaO	SrO	CaO	K_2O	Na_2O	Li_2O	ZnO	La_2O_3	Y_2O_3	
1	10.0	20.4	5.6	28.4	1.7	5.5	0.0	3.8	0.9	3.7	2.0	13.1	4.9	0.0	100
2	14.6	15.1	3.4	31.2	1.7	8.5	0.0	0.0	1.2	3.7	1.9	13.1	5.6	0.0	100
3	7.4	20.8	15.0	14.3	1.7	10.2	0.0	4.5	1.9	3.9	0.2	14.6	5.5	0.0	100
4	7.4	20.7	15.0	14.2	1.7	15.4	0.0	5.2	1.9	3.9	0.0	14.6	0.0	0.0	100
5	9.2	18.0	15.2	14.3	1.7	15.6	0.0	5.3	1.9	4.0	0.0	14.8	0.0	0.0	100
6	7.3	19.4	14.9	14.2	1.7	15.3	0.0	5.2	1.8	3.9	0.0	16.3	0.0	0.0	100
7	6.3	20.5	14.8	14.0	1.7	15.2	0.0	5.1	1.8	3.9	0.0	16.7	0.0	0.0	100
8	7.5	18.0	15.2	14.5	1.7	15.6	0.0	5.3	1.9	5.5	0.0	14.8	0.0	0.0	100
9	7.4	17.9	15.1	14.3	1.7	15.5	0.0	5.2	4.2	4.0	0.0	14.7	0.0	0.0	100
10	7.4	17.8	15.0	14.3	1.7	15.4	0.0	8.0	1.9	3.9	0.0	14.6	0.0	0.0	100
11	7.0	17.0	14.3	13.6	1.6	21.9	0.0	5.0	1.8	3.8	0.0	14.0	0.0	0.0	100
12	9.3	18.2	14.2	14.5	1.8	15.8	0.0	5.3	1.9	4.0	0.0	15.0	0.0	0.0	100
13	9.4	18.4	15.5	12.5	1.8	15.9	0.0	5.4	1.9	4.1	0.0	15.1	0.0	0.0	100
14	9.4	18.4	15.5	14.7	1.8	16.0	0.0	5.4	1.9	4.1	0.0	12.8	0.0	0.0	100
15	9.6	18.9	15.9	15.0	1.8	16.4	0.0	5.5	2.0	4.2	0.0	10.7	0.0	0.0	100
16	12.1	14.3	15.7	12.9	1.8	16.2	0.0	5.5	2.0	4.1	0.0	15.4	0.0	0.0	100
17	15.3	10.2	16.4	11.5	1.9	16.7	0.0	5.7	2.0	4.3	0.0	16.0	0.0	0.0	100
18	18.7	5.8	17.0	9.8	2.0	17.6	0.0	5.9	2.1	4.5	0.0	16.6	0.0	0.0	100
19	22.4	1.1	17.7	8.0	2.0	18.3	0.0	6.2	2.2	4.7	0.0	17.4	0.0	0.0	100
20	10.6	16.1	15.4	13.7	1.8	15.9	0.0	5.4	1.9	4.1	0.0	15.1	0.0	0.0	100
21	9.5	16.0	15.7	13.9	1.8	16.3	0.0	5.5	1.9	4.1	0.0	15.3	0.0	0.0	100
22	9.9	13.9	16.3	13.4	1.9	16.7	0.0	5.7	2.0	4.3	0.0	15.9	0.0	0.0	100
23	10.7	9.0	17.6	12.3	2.0	18.3	0.0	6.1	2.2	4.6	0.0	17.2	0.0	0.0	100
24	12.5	14.7	16.1	13.4	1.9	12.0	0.0	7.3	2.0	4.3	0.0	15.8	0.0	0.0	100
25	12.4	14.6	16.0	13.3	1.9	11.9	0.0	5.6	2.0	4.2	0.0	18.1	0.0	0.0	100
26	11.8	13.9	15.3	12.6	1.8	20.1	0.0	3.7	1.9	4.0	0.0	14.9	0.0	0.0	100
27	11.9	14.0	15.3	12.7	1.8	20.2	0.0	5.4	1.9	4.1	0.0	12.7	0.0	0.0	100
28	12.4	14.6	16.0	13.3	1.9	13.1	0.0	6.9	2.0	4.2	0.0	15.6	0.0	0.0	100
29	12.3	14.5	16.0	13.2	1.8	14.1	0.0	6.4	2.0	4.2	0.0	15.5	0.0	0.0	100
30	12.4	14.6	16.1	13.3	1.9	12.0	0.8	6.9	2.0	4.3	0.0	15.7	0.0	0.0	100
31	12.4	14.6	16.1	13.3	1.9	11.9	1.6	6.4	2.0	4.2	0.0	15.6	0.0	0.0	100
32	14.1	14.7	17.4	15.4	1.9	14.4	0.0	7.4	2.0	4.3	0.0	8.4	0.0	0.0	100
33	16.0	15.0	19.9	17.7	1.9	14.6	0.0	8.4	2.1	4.4	0.0	0.0	0.0	0.0	100
34	12.7	15.0	16.5	13.6	0.0	12.3	0.0	7.5	2.0	4.3	0.0	16.1	0.0	0.0	100
35	13.5	14.8	16.2	13.4	1.9	12.1	0.0	7.4	0.0	4.8	0.0	15.9	0.0	0.0	100
36	14.7	16.2	16.2	13.3	1.9	12.0	0.0	7.3	2.7	2.4	0.2	15.8	0.0	0.0	100
37	14.5	15.5	16.0	13.3	1.9	11.9	0.0	7.3	3.5	0.0	0.5	15.6	0.0	0.0	100
38	12.8	14.4	16.0	13.2	1.8	14.1	1.6	3.9	2.0	4.7	0.0	15.5	0.0	0.0	100
39	13.0	14.2	15.6	12.9	1.8	16.8	3.5	0.0	1.9	5.0	0.0	15.3	0.0	0.0	100
A(比較例1)	10.0	11.0	15.0	10.0	5.0	30.0	0.0	3.0	0.0	2.5	0.0	12.0	0.5	1.0	100
B(比較例2)	4.2	26.4	15.0	15.5	2.0	11.3	1.0	8.0	0.0	0.0	7.0	6.3	3.3	0.0	100

10

20

30

40

50

【表 2】

組成No.		組成(質量%)						
		B ₂ O ₃ +SiO ₂	B ₂ O ₃ /(B ₂ O ₃ +SiO ₂)	TiO ₂ +Nb ₂ O ₅ +ZrO ₂	NWM*	TiO ₂ /(TiO ₂ +Nb ₂ O ₅ +ZrO ₂)	(BaO+SrO+CaO)/NWM	(K ₂ O+Na ₂ O+Li ₂ O)/NWM
1		30.4	0.33	35.7	15.9	0.16	0.58	0.42
2		29.0	0.50	35.7	15.3	0.10	0.56	0.44
3		28.2	0.26	30.9	20.7	0.49	0.71	0.29
4		28.1	0.26	30.9	26.4	0.49	0.78	0.22
5		27.2	0.34	31.3	26.8	0.49	0.78	0.22
6		26.7	0.27	30.8	26.2	0.48	0.78	0.22
7		26.8	0.24	30.5	26.0	0.49	0.78	0.22
8		25.5	0.29	31.3	28.3	0.49	0.74	0.26
9		25.3	0.29	31.1	28.9	0.49	0.72	0.28
10		25.2	0.29	30.9	29.2	0.49	0.80	0.20
11		24.0	0.29	29.5	32.5	0.48	0.83	0.17
12		27.5	0.34	30.6	27.0	0.46	0.78	0.22
13		27.8	0.34	30.0	27.3	0.52	0.78	0.22
14		27.8	0.34	32.0	27.4	0.48	0.78	0.22
15		28.5	0.34	32.8	28.1	0.48	0.78	0.22
16		26.4	0.46	30.5	27.8	0.51	0.78	0.22
17		25.5	0.60	28.8	28.7	0.55	0.78	0.22
18		24.5	0.76	28.8	30.1	0.59	0.78	0.22
19		23.5	0.95	27.8	31.4	0.64	0.78	0.22
20		26.8	0.40	30.9	27.3	0.50	0.78	0.22
21		25.5	0.37	31.4	27.8	0.50	0.78	0.22
22		23.8	0.42	31.6	28.7	0.52	0.78	0.22
23		19.7	0.54	31.9	31.2	0.55	0.78	0.22
24		27.2	0.46	31.5	25.6	0.51	0.75	0.25
25		27.0	0.46	31.3	23.7	0.51	0.74	0.26
26		25.7	0.46	29.7	29.7	0.52	0.90	0.20
27		25.9	0.46	28.9	31.6	0.51	0.81	0.19
28		27.0	0.46	31.3	26.2	0.51	0.76	0.24
29		26.8	0.46	31.0	26.7	0.52	0.77	0.23
30		27.0	0.46	31.3	26.0	0.51	0.76	0.24
31		27.0	0.46	31.3	26.1	0.51	0.76	0.24
32		28.8	0.49	34.8	28.1	0.50	0.78	0.22
33		31.0	0.52	39.7	29.5	0.50	0.78	0.22
34		27.7	0.46	30.1	26.1	0.55	0.76	0.24
35		28.3	0.48	31.6	24.3	0.51	0.80	0.20
36		28.2	0.48	31.4	24.6	0.52	0.78	0.22
37		30.0	0.48	31.3	23.2	0.51	0.83	0.17
38		27.3	0.47	31.0	26.3	0.52	0.75	0.25
39		27.2	0.48	30.3	27.2	0.51	0.75	0.25
A(比較例1)		21.0	0.48	30.0	35.5	0.50	0.93	0.07
B(比較例2)		30.6	0.14	32.5	27.3	0.46	0.74	0.26

*NWM=BaO+SrO+CaO+MgO+K₂O+Na₂O+Li₂O

*NWM=BaO+SrO+CaO+MgO+K₂O+Na₂O+Li₂O

10

20

30

【表 3】

組成No.	nd	vd	Tg(°C)	Tx(°C)	ΔT(°C)	LT(°C)	λ80(nm)	λ70(nm)	λ5(nm)	比値	Pg.F	nC	nF	ng
1	1.80019	30.03	519	661	142	1100	441	396	356	3.68	0.599	1.79246	1.81911	1.83508
2	1.80152	29.74	498	644	146	1080	452	399	355	3.73	0.600	1.79370	1.82065	1.83683
3	1.80699	28.83	559	745	186	1100	457	408	362	3.70	0.605	1.80088	1.82894	1.84593
4	1.80103	28.97	563	755	202	1080	454	407	362	3.68	0.605	1.79305	1.82070	1.83745
5	1.80647	28.78	556	759	203	1060	460	409	362	3.70	0.608	1.79840	1.82642	1.84345
6	1.80379	28.84	561	718	157	1080	458	408	362	3.73	0.605	1.79575	1.82362	1.84048
7	1.80592	28.95	567	748	181	1080	456	407	361	3.73	0.605	1.79788	1.82572	1.84260
8	1.80287	28.82	547	720	173	1070	447	407	359	3.70	0.605	1.79483	1.82269	1.83956
9	1.79569	29.04	541	684	143	1070	447	408	358	3.67	0.605	1.78779	1.81519	1.83178
10	1.81017	29.12	560	716	156	1070	446	405	358	3.72	0.603	1.80214	1.82996	1.84674
11	1.8108	29.26	554	692	138	1090	451	409	358	3.84	0.604	1.80281	1.83052	1.84726
12	1.79896	29.27	553	776	223	1070	441	401	359	3.69	0.603	1.79104	1.81834	1.83481
13	1.79862	29.14	553	722	169	1050	442	400	359	3.67	0.603	1.79073	1.81814	1.83467
14	1.80507	28.58	557	732	175	1070	440	398	360	3.66	0.604	1.79696	1.82513	1.84214
15	1.80432	28.53	563	744	181	1080	437	398	361	3.63	0.610	1.79615	1.82434	1.84154
16	1.80519	28.90	536	695	159	1050	434	398	359	3.69	0.607	1.79716	1.82502	1.84193
17	1.80402	29.04	520	674	154	1040	444	402	359	3.68	0.609	1.79604	1.82373	1.84059
18	1.80197	29.01	508	642	134	1020	447	405	358	3.67	0.604	1.79397	1.82161	1.83831
19	1.79882	29.10	487	584	97	1010	447	407	357	3.66	0.605	1.79091	1.81836	1.83497
20	1.80555	28.76	544	723	179	1060	433	397	359	3.69	0.602	1.79748	1.82549	1.84236
21	1.81239	28.52	546	725	179	1070	440	403	360	3.72	0.608	1.80416	1.83264	1.84995
22	1.81899	28.26	533	667	134	1070	447	405	359	3.75	0.608	1.81062	1.83960	1.85722
23	1.83199	27.71	507	635	128	1080	459	409	357	3.92	0.607	1.82335	1.85338	1.87162
24	1.80458	28.82	538	708	170	1020	436	396	360	3.62	0.608	1.79650	1.82442	1.84139
25	1.80613	28.54	533	672	139	1030	442	396	361	3.65	0.607	1.79795	1.82620	1.84336
26	1.80551	28.94	534	712	178	1070	444	400	360	3.76	0.604	1.79746	1.82529	1.84211
27	1.80336	29.24	540	706	166	1060	444	400	359	3.73	0.605	1.79541	1.82288	1.83949
28	1.80533	28.76	535	697	162	1030	436	397	359	3.62	0.604	1.79728	1.82526	1.84217
29	1.80505	28.80	532	695	163	1040	429	394	358	3.65	0.607	1.79693	1.82488	1.84184
30	1.80478	28.81	538	714	176	1020	433	395	359	3.76	0.608	1.79671	1.82464	1.84162
31	1.80467	28.80	539	710	171	1020	431	395	359	3.73	0.606	1.79660	1.82454	1.84147
32	1.8104	27.93	551	693	142	1070	448	402	362	3.55	0.608	1.80205	1.83107	1.84871
33	1.82005	26.63	580	719	139	1070	457	409	366	3.43	0.616	1.8122	1.84202	1.86099
34	1.80027	28.84	539	652	113	1030	439	399	359	3.60	0.609	1.79226	1.82001	1.83691
35	1.81097	28.76	550	689	139	1050	447	400	361	3.64	0.609	1.80280	1.83100	1.84816
36	1.80692	28.84	542	673	131	1060	460	403	362	3.61	0.608	1.79883	1.82681	1.84382
37	1.80556	28.91	556	708	152	1100	464	406	364	3.59	0.607	1.79753	1.82539	1.84230
38	1.80113	28.61	534	717	183	1050	451	404	361	3.66	0.605	1.79306	1.82106	1.83801
39	1.79752	28.61	526	671	145	1080	452	404	362	3.71	0.612	1.78949	1.81737	1.83443
A(比較例1)	1.79875	30.82	534	663	129	1140	438	393	354	3.39	0.602	1.79120	1.81712	1.83272
B(比較例2)	1.80276	30.89	526	606	79	1000	446	393	354	3.51	0.597	1.79521	1.82120	1.83672

10

20

30

フロントページの続き

(74)代理人 100156982

弁理士 秋澤 慈

(72)発明者 山口 康介

東京都新宿区中落合2丁目7番5号 HOYA株式会社内

審査官 田中 則充

(56)参考文献 特開2007-254197(JP,A)

特開昭54-161620(JP,A)

特開2011-116621(JP,A)

特開2009-040647(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03C1/00-14/00

INTERGLAD