

(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
2014 年 1 月 23 日(23.01.2014)



(10) 国際公開番号

WO 2014/014060 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/247 (2006.01) G02B 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/069533
- (22) 国際出願日: 2013 年 7 月 18 日(18.07.2013)
- (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 2012-159886 2012 年 7 月 18 日(18.07.2012) JP
特願 2012-224439 2012 年 10 月 9 日(09.10.2012) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): HOYA 株式会社(HOYA CORPORATION) [JP/JP]; 〒1618525 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(米国についてののみ): 丹野 義剛(TANNO Yoshitake) [JP/JP]; 〒1618525 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). 塩田 勇樹(SHIOTA Yuki) [JP/JP]; 〒1618525 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: 辻居 幸一, 外(TSUJII Koichi et al.); 〒1008355 東京都千代田区丸の内 3 丁目 3 番 1 号

新東京ビル 中村合同特許法律事務所 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, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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, 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))



WO 2014/014060 A1

(54) Title: OPTICAL GLASS, GLASS MATERIAL FOR PRESS MOLDING, OPTICAL ELEMENT, METHOD FOR PRODUCING GLASS MATERIAL FOR PRESS MOLDING, AND METHOD FOR PRODUCING OPTICAL ELEMENT

(54) 発明の名称: 光学ガラス、プレス成形用ガラス素材、光学素子とそれらの製造方法

(57) Abstract: Provided are: fluorophosphate optical glass which has excellent optical characteristics and excellent processability; a glass material for press molding and an optical element, each of which is formed of the fluorophosphate optical glass; a method for producing the glass material for press molding; and a method for producing the optical element. Optical glass which contains P^{5+} as a cationic component, while containing O^{2-} and F^{-} as anionic components. This optical glass has an F^{-} content of 40 anion% or less, a degree of abrasion (F_A) of 420 or more, and a brittleness index (B) of $4,500 \mu m^{-1/2}$ or less.

(57) 要約: 優れた光学特性とともに優れた加工性を有するフッリン酸光学ガラス、および前記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、ならびにそれらの製造方法を提供する。カチオン成分として P^{5+} 、アニオン成分として O^{2-} 、 F^{-} を含む光学ガラスにおいて、 F^{-} の含有量が 40 アニオン% 以下、摩耗度 F_A が 420 以上であり、脆さ指標値 B が $4500 \mu m^{-1/2}$ 以下である光学ガラス。

明 細 書

発明の名称：

光学ガラス、プレス成形用ガラス素材、光学素子とそれらの製造方法

技術分野

[0001] 光学ガラス、プレス成形用ガラス素材、光学素子とそれらの製造方法に関する。詳細には、優れた光学特性とともに優れた加工性を有するフツリン酸光学ガラス、および前記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、ならびにそれらの製造方法に関する。

背景技術

[0002] カチオン成分として P^{5+} 、アニオン成分として O^{2-} 、 F^{-} を含むフツリン酸ガラスは、低分散性に加え、異常部分分散性を有することから、優れた色収差補正機能を備える光学ガラスとして知られており、このようなガラスの例が特許文献 1 および特許文献 2 に開示されている。

特許文献 1 ～ 3 に記載されているような光学ガラスを用いて光学素子を製造する際、ガラスを研削したり、研磨したりする工程を経ることがある。例えばガラス素材を粗研削、精研削、研磨などの工程を経てレンズを作製する場合や、精密プレス成形により作製したレンズを芯取りと呼ばれる研削加工を行う場合、精密プレス成形に使用するプリフォームと呼ばれるプレス成形用ガラス素材を加工する場合などがある。

特許文献 1 に記載されているガラスは、フツリン酸ガラスの中でも比較的フッ素含有量が少ない（ F^{-} 含有量 40 アニオン%未満）高屈折率低分散領域のガラスである。このガラスは、異常部分分散性と高屈折率特性を有し、光学系の高機能化、コンパクト化に非常に有効なレンズ材料である。ところが、上記ガラスを研削加工する際に研削面にクラックが入り、ガラスが破損しやすいという問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開 2 0 1 2 - 1 2 2 8 2 号公報

特許文献2：特開 2 0 0 9 - 2 8 6 6 7 0 号公報

特許文献3：特開 2 0 0 9 - 2 0 3 1 1 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 本発明は、フッ素含有量が少ないフツリン酸ガラスに特有の上記の問題を解決するためになされたものであり、優れた光学特性とともに優れた加工性を有するフツリン酸光学ガラス、および前記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、ならびにそれら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

[0005] 本発明は以下を提供する。

(1) カチオン成分として P^{5+} 、アニオン成分として O^{2-} 、 F^{-} を含む光学ガラスにおいて、

F^{-} の含有量が 4 0 アニオン%以下、摩耗度 F_A が 4 2 0 以上であり、脆さ指標値 B が $4 0 0 0 \mu m^{-1/2}$ 以下である光学ガラス。

発明の効果

[0006] 本発明によれば、優れた光学特性とともに優れた加工性を有するフツリン酸光学ガラス、および前記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、ならびにそれらの製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1] ガラス A の C G 加工を施した面の凹凸を非接触表面形状測定機により測定し、凹凸を明暗に変換した画像（測定エリア 0. 3 5 m m × 0. 2 7 m m）である。

[図2] ガラス B の C G 加工を施した面の凹凸を非接触表面形状測定機により測定し、凹凸を明暗に変換した画像（測定エリア 0. 3 5 m m × 0. 2 7 m m）である。

[図3]ガラスCのCG加工を施した面の凹凸を非接触表面形状測定機により測定し、凹凸を明暗に変換した画像（測定エリア0.35mm×0.27mm）である。

[図4]ガラスEのCG加工を施した面の凹凸を非接触表面形状測定機により測定し、凹凸を明暗に変換した画像（測定エリア0.35mm×0.27mm）である。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明者は、フツリン酸光学ガラスの中でもフッ素含有量が少ない領域（低フッ素含有側）に特有の加工性の問題について検討した結果、次のような知見を得た。

[0009] 低フッ素含有側のフツリン酸光学ガラスは、フッ素含有量の多い（高フッ素含有側）フツリン酸ガラスと比較し、カーブジェネレータ（CG）を用いた研削加工時にガラスが割れやすい。図1は市販の低フッ素含有側のガラス（ガラスA）のCG加工を施した面の凹凸を非接触表面形状測定機（Zygo社製非接触表面形状測定機New-View）を使用して測定し、凹凸を明暗に変換した画像、図2も市販の低フッ素含有側のガラス（ガラスB）のCG加工を施した面の凹凸を同じく非接触表面形状測定機を用いて測定し、凹凸を明暗に変換した画像、図3は特許文献3の実施例43として記載されている高フッ素含有側のガラス（ガラスC、F-含有量90.82アニオン%）のCG加工を施した面の凹凸を同じく非接触表面形状測定機を用いて測定し、凹凸を明暗に変換した画像である。画像の明部が凸部、暗部が凹部に相当する。測定エリアは0.35mm×0.27mmである。図3に示されている研削面は研削によって一方向にガラスが削られているのに対し、図1に示されている研削面は黒い斑点状の窪みが多数生じており、研削によってガラスがむしり取られていることがわかる。図2に示されている研削面も図1ほどではないが黒い斑点状の窪みが見られる。このようにガラスAはガラスCと比べ加工性が悪い。ガラスBもガラスAよりは加工性が優れているものの、ガラスCと比べると十分な加工性を有しているとは言えない。

[0010] このような加工性の良否は、次の現象として理解することができる。

摩耗しやすいガラスの研削では、砥石によって大きな力が加わる前にガラスが削れるため、破損しにくい。また脆くないガラスは、砥石によって大きな力が加わっても破損しにくい。一方、摩耗しにくく、しかも脆いガラスの研削では、脆いガラスに大きな力が加わるため破損しやすい。

[0011] ガラスの摩耗しやすさは、摩耗度 F_A として定量化される。また、脆さの指標は、脆さ指標値 B として定量化される。

[0012] [摩耗度 F_A]

摩耗度 F_A は、次のようにして求める。測定面積が 9 cm^2 のガラス試料を水平に毎分 60 回転する鋳鉄製平面皿の中心より 80 mm の定位置に保持し、平均粒径 $20 \mu\text{m}$ のアルミナ砥粒 10 g に水 20 ml を添加したラップ液を 5 分間一様に供給し、9.807 N の荷重をかけてラップする。ラップ前後の試料質量を秤量して摩耗質量 m を求める。同様にして、日本光学硝子工業会で指定された標準試料 (BSC7) の摩耗質量 m_0 を測定して、次式により摩耗度 F_A を算出する。

$$F_A = [(m/d) / (m_0/d_0)] \times 100$$

ここで、 d は測定対象のガラスの比重、 d_0 は標準試料の比重である。比重の測定はアルキメデス法による。

[0013] [脆さ指標値 B]

脆さ指標値 B は、ガラスのビッカース硬度値 H_v と破壊靱性値 K_{IC} から次式により定義される。

$$B = H_v / K_{IC}$$

具体的には、次のようにして求める。ビッカース硬度計を用いてビッカース圧子をガラスの研磨面に荷重 P で押し込む。ビッカース圧子を押し込んでできる圧痕の対角線長を a とする。圧痕の隅から発生するクラックの長さを C とする。なおビッカース圧子の押し込みから圧痕の対角線長 a 、クラックの長さ C の測定までは温度 $22.5^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $63\% \pm 1\%$ の空气中にガラス試料を置いて行う。ガラスのヤング率を E とすると、ビッカ

ース硬度 H_v 、破壊靱性値 K_{IC} はそれぞれ次式によりそれぞれ求められる。

$$H_v = 1.8544 \times [P / (2a)^2]$$

$$K_{IC} = 0.026 \times (E^{1/2} \times P^{1/2} \times a / C^{3/2})$$

上記各式より、

$$B = 1.7831 \times [(P \times C^3) / (a^2 \times E)]^{1/2}$$

となる。

[0014] ガラス A～C に加え、市販のガラス D (HOYA 製 FCD1)、ならびに本発明の一実施例に相当するガラス E (F-含有量 25.4 アニオン%) を CG 加工し、加工した面の凹凸形状を非接触表面形状測定機により測定した。ガラス D の加工面はガラス C と同様に一方向にガラスが削られ、黒い斑点状の窪みは見られない。ガラス E の加工面の凹凸を明暗に変換した画像を図 4 に示す。ガラス E の表面には、黒い斑点状の窪みは見られない。なお、図 4 の測定エリアも図 1～3 の測定エリアと同じである。

[0015] 次に、ガラス A～E の摩耗度 F_A 、脆さ指標値 B を測定した。ガラス A の摩耗度 F_A は 460、脆さ指標値 B は $4000 \mu m^{-1/2}$ を超え、ガラス B の摩耗度 F_A は 460、脆さ指標値 B は $4000 \mu m^{-1/2}$ を超え、ガラス C の摩耗度 F_A は 400、脆さ指標値 B は $3121 \mu m^{-1/2}$ 、ガラス D の摩耗度 F_A は 410、脆さ指標値 B は $3367 \mu m^{-1/2}$ 、ガラス E の摩耗度 F_A は 480、脆さ指標値 B は $3807 \mu m^{-1/2}$ である。

上記 CG 加工時の加工面の凹凸形状から、ガラス C、D、E は、ガラス A、B よりも加工性が優れている。

一般に摩耗度が大きいガラスは加工時に傷が入りやすく加工仕上がりが悪い。従来の低フッ素含有側のガラスも摩耗度が大きい。しかし、摩耗度はガラスの硬さなどの機械的性質や、耐水性などの化学的耐久性などを総合した加工の速度に関する指標であり、摩耗度が大きいだけでは、CG 加工によりガラスがむしり取られる現象を説明することはできないと本発明者らは考えた。

そして、摩耗度 F_A が 420 以上のフツリン酸光学ガラスでも脆さ指標値 B

を小さくすることにより、加工時のガラスの破損を防止することができることを突き止めた。

摩耗度 F_A が 420 以上と削られやすいガラスにおいて、脆さ指標値の異なるガラスを用いて研削加工テストを行ったところ、脆さ指標値 B を $4000 \mu m^{-1/2}$ 以下にすることにより、加工性の優れたガラスを得ることができることが判った。

異常部分分散性と高屈折率特性を得るために、 F^- の含有量を 40 アニオン % 以下とする。低フッ素側のガラスにおいて摩耗度 F_A を 420 以上にするとは、加工時のガラスの破損を抑制する効果に加え、ガラスの熱的安定性、屈折率などの特性を維持する上からも有効である。

[0016] 以上のように、 F^- の含有量が 40 アニオン % 以下のフツリン酸ガラスであって、摩耗度 F_A が 420 以上であっても、脆さ指標値 B を $4000 \mu m^{-1/2}$ 以下にすることにより、加工中、突発的にガラスに大きな負荷が加わることや、加工具表面のばらつきによるガラスへの負荷に対し、カケやクラックといったガラスの破損が抑制され、加工性、特に研削加工の加工性を改善することができる。

[0017] 以下、本発明の実施の形態について説明する。

[光学ガラス]

本発明の光学ガラスは、正の異常部分分散性を有する低分散光学ガラスを得るために、カチオン成分として P^{5+} 、アニオン成分として O^{2-} 、 F^- を含むフツリン酸系のガラス組成とする。フツリン酸ガラスでは、 F^- の含有量が増加すると屈折率が減少傾向を示すため、高い屈折率を実現するために F^- の含有量を 40 アニオン % 以下にする。その上でガラスの加工性を改善するため、摩耗度 F_A が 420 以上であり、脆さ指標値 B が $4000 \mu m^{-1/2}$ 以下である光学ガラスである。

また熱的安定性、高い屈折率、大きな異常部分分散性を維持する観点から、摩耗度 F_A の好ましい下限は 430、より好ましい下限は 440、さらに好ましい下限は 450、一層好ましい下限は 460、より一層好ましい下限

は 4 7 0 であり、摩耗度 F_A の好ましい上限は 5 2 0、より好ましい上限は 5 1 0、一層好ましい上限は 5 0 0、より一層好ましい上限は 4 9 0 である。

研削加工時の破損をより確実に防止する上から、脆さ指標値 B が $3950 \mu m^{-1/2}$ 以下であることが好ましく、 $3900 \mu m^{-1/2}$ 以下であることがより好ましく、 $3850 \mu m^{-1/2}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0018] [ガラスの組成]

以下、カチオン成分の含有量、合計含有量は特記しない限り、カチオン%で表示し、アニオン成分の含有量、合計含有量は特記しないアニオン%で表示するものとする。

なお、ここでカチオン%とは、当該カチオンの個数／ガラス成分のカチオンの総数 $\times 100$ を示す。またアニオン%とは、当該アニオンの個数／ガラス成分のアニオンの総数 $\times 100$ を示す。

本発明の光学ガラスの好ましい態様は、カチオン成分として、 P^{5+} 、 Al^{3+} 、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含み、
 P^{5+} の含有量が 20～45 カチオン%、
 Al^{3+} の含有量が 10～30 カチオン%、
アルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ が 0 カチオン%を超え、12% カチオン以下、
アルカリ金属土類イオンの合計含有量 R^{2+} が 20 カチオン%以上、
 Rb^+ の含有量が 0～3 カチオン%、
 Cs^+ の含有量が 0～3 カチオン%、
である光学ガラスである。

[0019] (P^{5+})

P^{5+} は、ガラスネットワーク形成成分であり、熱的安定性を良好に維持するために、 P^{5+} の含有量が 20 カチオン%以上であることが好ましい。化学耐久性を良好に維持し、低分散性、異常部分分散性を維持するために、 P^{5+} の含有量が 45 カチオン%以下であることが好ましい。上記観点から P^{5+} の含有量のより好ましい下限は 22 カチオン%、さらに好ましい下限は 25 カチオン%

、一層好ましい下限は28カチオン%、より一層好ましい下限は30カチオン%であり、 P^{5+} の含有量のより好ましい上限は43カチオン%であり、さらに好ましい上限は42カチオン%、一層好ましい上限は40カチオン%である。より一層好ましい上限は39カチオン%である。

[0020] (アルカリ金属成分)

アルカリ金属成分は、ガラスの粘性を調整したり、熱的安定性を向上させ、脆さ指標値を低下させたりする働きをするカチオン成分である。前記効果を得るためにアルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ が0カチオン%を超えることが好ましい。一方、アルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ が過剰になると熱的安定性が低下するため、アルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ が12カチオン%以下であることが好ましい。

[0021] アルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ のより好ましい下限は0.5カチオン%、さらに好ましい下限は1カチオン%、一層好ましい下限は2カチオン%、より一層好ましい下限は3カチオン%であり、アルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ のより好ましい上限は9カチオン%、さらに好ましい上限は8カチオン%、一層好ましい上限は6カチオン%である。

[0022] アルカリ金属成分として、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ を示すことができる。脆さ指標値 B を低下させる上でイオン半径の小さいもの、すなわち、原子番号の小さいアルカリ金属成分が有効である。したがって、アルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ に対する Li^+ 、 Na^+ および K^+ の合計含有量のモル比 $((Li^+ + Na^+ + K^+) / R^+)$ を0.8~1とすることが好ましく、0.85~1とすることがより好ましく、0.9~1とすることがさらに好ましく、0.95~1とすることが一層好ましく、0.99~1とすることがより一層好ましく、1とすることがさらに一層好ましい。

[0023] 脆さ指標値 B を低下させる上でアルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ に対する Li^+ の含有量のモル比 (Li^+ / R^+) が0を超えることが好ましく、0.1以上であることがより好ましく、0.3以上であることがさらに好ましく、0.5以上であることが一層好ましく、0.7以上であることがより一層好

ましく、0.8以上であることがさらに一層好ましく、0.9以上であることがなお一層好ましく、1であることが特に一層好ましい。

[0024] 脆さ指標値Bを低下させる上でさらに好ましい範囲は、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ の合計含有量に対する Li^+ の含有量のモル比($\text{Li}^+ / (\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+)$)が0を超える範囲であり、0.1以上の範囲がより好ましく、0.3以上の範囲がさらに好ましく、0.5以上の範囲が一層好ましく、0.7以上の範囲がより一層好ましく、0.8以上の範囲がさらに一層好ましく、0.9以上の範囲がなお一層好ましく、1であることが特に一層好ましい。上記範囲は脆さ指標値Bを低下させることに加え、ガラス転移温度を低下させるためにも好ましい。

[0025] 脆さ指標値を減少させ、ガラス転移温度を低下させるために、 Li^+ の含有量の好ましい下限値は0.1カチオン%、より好ましい下限値は0.5カチオン%、さらに好ましい下限値は1カチオン%、一層好ましい下限値は1.5カチオン%、より一層好ましい下限値は2カチオン%である。一方、高屈折率特性と良好な熱的安定性を維持するために、 Li^+ の含有量の好ましい上限値は9カチオン%、より好ましい上限値は8カチオン%、さらに好ましい上限値は7カチオン%、一層好ましい上限値は6.5カチオン%、より一層好ましい上限値は6カチオン%である。

[0026] 熱的安定性を維持し、破壊靱性値を低下させるために、 Na^+ の含有量の好ましい範囲は0～10カチオン%、より好ましい範囲は0～8カチオン%、さらに好ましい範囲は0～6カチオン%であり、 K^+ の含有量の好ましい範囲は0～5カチオン%、より好ましい範囲は0～3カチオン%、さらに好ましい範囲は0～1カチオン%である。

[0027] Rb^+ 、 Cs^+ は脆さ指標値を低下させる上で有利ではない。また、 Rb^+ 、 Cs^+ はアルカリ金属成分の中では比較的高価な成分でもある。したがって、 Rb^+ の含有量および Cs^+ の含有量はそれぞれ0～3カチオン%とする。 Rb^+ の含有量および Cs^+ の含有量はそれぞれ0～2カチオン%が好ましく、0～1カチオン%がより好ましく、0～0.5カチオン%がさらに好ましく、0～

0.1 カチオン%が一層好ましい。なお、 Rb^+ の含有量および Cs^+ の含有量はそれぞれ0カチオン%としてもよい。

[0028] (アルカリ土類金属成分)

アルカリ土類金属成分は、ガラスの粘性の調整や屈折率を調整し、熱的安定性を向上させる働きをするカチオン成分である。前記効果を得るためにアルカリ土類金属イオンの合計含有量 R^{2+} が20カチオン%以上であることが好ましく、25カチオン%以上であることがより好ましく、27カチオン%以上であることがさらに好ましく、30カチオン%以上であることが一層好ましく、32カチオン%以上であることがより一層好ましく、34カチオン%以上であることがさらに一層好ましく、36カチオン%以上であることがなお一層好ましい。

一方、アルカリ土類金属イオンの合計含有量 R^{2+} が過剰になると熱的安定性が低下するため、アルカリ土類金属イオンの合計含有量 R^{2+} が45カチオン%以下であることが好ましい。

アルカリ土類金属イオンの合計含有量 R^{2+} のより好ましい上限は43カチオン%、さらに好ましい上限は41カチオン%、一層好ましい上限は39カチオン%である。

アルカリ土類金属成分として、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} を示すことができる。

[0029] アルカリ土類金属成分の中でも屈折率を高める働きの大きい Ba^{2+} の含有量を高めることが好ましく、アルカリ土類金属イオンの合計含有量 R^{2+} に対する Ba^{2+} の含有量のモル比(Ba^{2+}/R^{2+})を0.3以上にすることが好ましく、0.4以上にすることがより好ましく、0.5以上にすることがさらに好ましく、0.6以上にすることが一層好ましく、0.7以上にすることがより一層好ましい。

[0030] 屈折率を高めるために、 Ba^{2+} の含有量の好ましい下限値は9カチオン%、より好ましい下限値は18カチオン%、さらに好ましい下限値は20カチオン%、一層好ましい下限は27カチオン%である。熱的安定性を維持するた

めに、 Ba^{2+} の含有量の好ましい下限値は43カチオン%、より好ましい上限値は40カチオン%、さらに好ましい上限値は37カチオン%である。

[0031] ガラスの粘性の調整や屈折率を調整し、熱的安定性を向上させるため、 Sr^{2+} の含有量の好ましい範囲は0~10カチオン%、より好ましい範囲は0~7カチオン%、さらに好ましい範囲は0~4カチオン%であり、 Ca^{2+} の含有量の好ましい範囲は0~10カチオン%、より好ましい範囲は0~7カチオン%、さらに好ましい範囲は0~4カチオン%であり、 Mg^{2+} の含有量の好ましい範囲は0~12カチオン%、より好ましい範囲は0~8カチオン%、さらに好ましい範囲は0~4カチオン%である。

[0032] (Al^{3+})

Al^{3+} は、熱的安定性、化学的耐久性、加工性を向上させる働きをするとともに、屈折率を高める働きもするから、ガラス成分として含有させることが好ましい。上記効果を得るために、 Al^{3+} の含有量を10~30カチオン%の範囲とすることが好ましい。上記の観点から、 Al^{3+} の含有量の好ましい下限は11カチオン%、より好ましい下限は12カチオン%、さらに好ましい下限は14カチオン%、一層好ましい下限は16カチオン%であり、好ましい上限は29カチオン%、より好ましい上限は28カチオン%、さらに好ましい上限は26カチオン%、一層好ましい上限は24カチオン%である。

[0033] (P^{5+} の含有量に対するアルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ のモル比(R^+/P^{5+}))

光学特性と加工性、熱的安定性のバランスを図るために、 P^{5+} の含有量に対するアルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ のモル比(R^+/P^{5+})を0.020~0.50の範囲にすることが好ましい。前記観点からモル比(R^+/P^{5+})のより好ましい下限は0.030、さらに好ましい下限は0.040、一層好ましい下限は0.050、より一層好ましい下限は0.060、さらに一層好ましい下限は0.065、なお一層好ましい下限は0.07、さらになお一層好ましい下限は0.08、特に好ましい下限は0.09、最も好ましい下限は0.10であり、より好ましい上限は0.45、さらに好ましい上限

は0.40、一層好ましい上限は0.35、より一層好ましい上限は0.30、さらに一層好ましい上限は0.20である。

[0034] (P^{5+} の含有量に対するアルカリ土類金属イオンの合計含有量 R^{2+} のモル比 (R^{2+}/P^{5+}))

また、光学特性と加工性、熱的安定性のバランスを図るために、 P^{5+} の含有量に対するアルカリ土類金属イオンの合計含有量 R^{2+} のモル比 (R^{2+}/P^{5+}) を0.7~1.4の範囲にすることが好ましい。前記観点からモル比 (R^{2+}/P^{5+}) のより好ましい下限は0.8、さらに好ましい下限は0.85、一層好ましい下限は0.9あり、より好ましい上限は1.3、さらに好ましい上限は1.2、一層好ましい上限は1.1である。

[0035] (F^-)

F^- は、低分散性、異常部分分散性を付与する上で重要な成分であり、ガラス転移温度を低下させる働きもする。 F^- の含有量の上限は40アニオン%である。低分散性、異常部分分散性を維持するために、 F^- の含有量が18アニオン%以上であることが好ましい。20アニオン%以上であることが好ましい。上記理由により、 F^- の含有量の好ましい上限は38アニオン%、より好ましい上限は35アニオン%、さらに好ましい上限は33アニオン%、一層好ましい上限は30アニオン%であり、 F^- の含有量のより好ましい下限は19アニオン%、さらに好ましい下限は20アニオン%である。

[0036] (O^{2-})

O^{2-} は、熱的安定性を維持する働きがある。熱的安定性、高屈折率を維持するために、 O^{2-} の含有量が60アニオン%以上であることが好ましく、62アニオン%以上であることがより好ましく、65アニオン%以上であることがさらに好ましく、67アニオン%以上であることが一層好ましく、70アニオン%以上であることがより一層好ましい。一方、低分散性、異常部分分散性を維持するために、 O^{2-} の含有量が82アニオン%以下であることが好ましく、81アニオン%以下であることがより好ましく、80アニオン%以下であることがさらに好ましい。

[0037] (Zn^{2+})

Zn^{2+} は屈折率を維持しつつ熱的安定性を向上させる働きをするが、過剰に含有させると分散が高くなり、所要の光学特性を得ることが困難になる。したがって、 Zn^{2+} の含有量を0～5カチオン%の範囲とすることが好ましい。上記効果を得るために、 Zn^{2+} の含有量のより好ましい上限は3カチオン%であり、さらに好ましい上限は1カチオン%である。

[0038] (La^{3+})

La^{3+} は屈折率を高める働きをするが、過剰に含有させると熱的安定性が低下するので、 La^{3+} の含有量を0～3カチオン%の範囲とすることが好ましく、0～2カチオン%の範囲とすることがより好ましく、0～1カチオン%の範囲とすることがさらに好ましい。

[0039] (Gd^{3+})

Gd^{3+} は屈折率を高める働きをするが、過剰に含有させると熱的安定性が低下するので、 Gd^{3+} の含有量を0～5カチオン%の範囲とすることが好ましく、0～4カチオン%の範囲とすることがより好ましく、0～3カチオン%の範囲とすることがさらに好ましい。

[0040] (Y^{3+})

Y^{3+} は熱的安定性を維持しつつ屈折率を高める働きがあるが、過剰に含有させると熱的安定性が低下するので、 Y^{3+} の含有量を0～5カチオン%の範囲とすることが好ましく、0～4カチオン%の範囲とすることがより好ましく、0～3カチオン%の範囲とすることがさらに好ましい。

なお、熱的安定性を維持しつつ屈折率を高めるために、 La^{3+} 、 Gd^{3+} および Y^{3+} の合計含有量を0～5カチオン%の範囲にすることが好ましく、0～4カチオン%の範囲にすることがより好ましく、0～3カチオン%の範囲にすることがさらに好ましい。

[0041] (Si^{4+})

Si^{4+} は少量であれば含有させることができるが、過剰に含有させると熔融性や熱的安定性が低下する。したがって、 Si^{4+} の含有量を0～3カチオン%

の範囲とすることが好ましく、0～2カチオン%の範囲とすることがより好ましく、0～1カチオン%の範囲にすることがさらに好ましい。

[0042] (B^{3+})

B^{3+} も少量であれば含有させることができるが、過剰に含有させると熔融性や熱的安定性が低下する。したがって、 B^{3+} の含有量を0～3カチオン%の範囲とすることが好ましく、0～2%の範囲とすることがより好ましく、0カチオン%以上1カチオン%未満の範囲とすることさらに好ましく、0～0.8カチオン%の範囲とすること一層好ましく、0～0.5カチオン%の範囲とすることより一層好ましく、0～0.1カチオン%の範囲とすることさらに一層好ましい。ガラスが B^{3+} を含有することにより熔融ガラスの揮発性が著しく強まるため、ガラスが B^{3+} を含有しないことが特に好ましい。

[0043] ($C1^{-}$)

パイプから熔融ガラスを流出する際、パイプ外周へのガラス濡れ上りを抑制し、濡れ上りによるガラスの品質低下を抑制するために、 $C1^{-}$ を含有させることが有効である。 $C1^{-}$ の含有量の好ましい範囲は0～1アニオン%、より好ましい範囲は0～0.5アニオン%、さらに好ましい範囲は0～0.3アニオン%である。 $C1^{-}$ は脱泡剤としての効果もある。

[0044] (その他の成分)

この他、清澄剤として Sb^{3+} 、 Ce^{4+} などを少量添加することもできる。清澄剤の総量は0カチオン%を含み、1カチオン%未満とすることが好ましい。

Pb 、 Cd 、 As 、 Th 、 Cs など環境負荷が懸念される成分は含有されないことが好ましい。さらに、本発明の光学ガラスは、可視領域の広い範囲にわたり高い透過率が得られる。こうした特長を活かすには、着色剤を含まないことが好ましい。着色剤としては、 Cu 、 Co 、 Ni 、 Fe 、 Cr 、 Eu 、 Nd 、 Er などを例示することができる。また、 Hf 、 Ga 、 Ge 、 Te 、 Tb などの導入は不要であるばかりか、高価な成分であるため、 Hf 、 Ga 、 Ge 、 Te 、 Tb などを含有させないことが好ましい。

[0045] (P^{5+} の含有量に対する O^{2-} の含有量のモル比 (O^{2-}/P^{5+}))

ガラス熔融時の揮発性、侵蝕性、反応性を抑制するために、モル比 O^{2-}/P^{5+} を $7/2$ 以上、すなわち、 3.5 以上とすることが好ましい。ガラス熔融時に熔融物中にメタリン酸塩 ($O:P=3:1$) が存在すると、フッ素と反応して、揮発性の高いフッ化ホスホリル (POF_3) が発生する。ガラス熔融時の揮発性、侵蝕性、反応性を抑制するためには、ガラス中の P および O が二リン酸構造 ($O:P=7:2$) をとるようにすればよい。モル比 O^{2-}/P^{5+} を $7/2$ 以上とすることにより、ガラス中の P 、 O の構造を二リン酸構造にすることができる。モル比 O^{2-}/P^{5+} が $7/2$ 未満ではメタリン酸構造が存在するため、ガラス熔融時の揮発性、侵蝕性、反応性を抑制することは困難である。ここで、 3.5 は、酸素原子とリン原子の個数比 $7/2$ を意味しているから、 3.5 という値は、厳密に $7/2$ に一致する。モル比 O^{2-}/P^{5+} を 3.5 以上、すなわち、 $7/2$ 以上とすることによって、揮発性を大幅に低減することができる。揮発性の抑制により、熔融ガラスのように高温状態のガラス表面が揮発により変質することを防止することができ、表面脈理の発生を抑制することができる。また、揮発に起因するガラス組成の変動を抑制することができるので、屈折率やアッペ数などの光学特性の変動を抑制することもできる。さらに、モル比 O^{2-}/P^{5+} を 3.5 以上とすることにより、熔融時におけるガラスの侵蝕性を抑制することもできるため、熔融容器やガラスを均質化する際に使用する攪拌棒の侵蝕を抑制することができる。そのため、熔融容器や攪拌棒を構成する白金あるいは白金合金が侵蝕によってガラスに混入し、異物となってガラスの品質を低下させることを防止できる。

[0046] [光学ガラスの特性]

本発明の光学ガラスにおいて、異常部分分散性と高屈折率とを実現しつつ、熱的安定性を維持するために、アッペ数 ν_d を 70 以下の範囲とすることが好ましい。

アッペ数 ν_d は分散に関する性質を表す値であり、 d 線、 F 線、 c 線における各屈折率 n_d 、 n_F 、 n_c を用いて $\nu_d = (n_d - 1) / (n_F - n_c)$ と

表される。

アッベ数 ν_d の好ましい上限は69.5、より好ましい上限は69である。一方、低分散性を活かすためには、アッベ数 ν_d の好ましい下限は60、より好ましい下限は62、さらに好ましい下限は64、一層好ましい下限は64.5、より一層好ましい下限は65、さらに一層好ましい下限は65.5である。

[0047] さらに、屈折率 n_d を下記(1)式を満たすように定めることにより、同等の集光力でありながら、レンズの光学機能面の曲率の絶対値を減少させる(レンズの光学機能面のカーブを緩くする)ことができる。精密プレス成形でも、研削、研磨でも、レンズの光学機能面のカーブが緩いほうが作製しやすいので、高屈折率のガラスを用いることにより光学素子の生産性を高めることができる。さらに、屈折率を高めることにより高機能、コンパクトな光学系に使用する光学素子に好適なガラス材料を提供することもできる。

本発明の光学ガラスにおいて、より好ましい屈折率 n_d の範囲は下記(2)式を満たす範囲であり、さらに好ましい屈折率 n_d の範囲は下記(3)式を満たす範囲である。

$$n_d \geq 1.62140 - 0.0071 \times \nu_d \quad \dots (1)$$

$$n_d \geq 2.06640 - 0.0071 \times \nu_d \quad \dots (2)$$

$$n_d \geq 2.07140 - 0.0071 \times \nu_d \quad \dots (3)$$

[0048] 本発明の光学ガラスは、熱的安定性に優れており、好ましい態様においては液相温度900℃以下を実現することができ、より好ましくは880℃以下の液相温度を実現することもできる。上記のように液相温度が低いガラスは、ガラスの流出温度を低くすることができるので、失透することなく、粘性が成形に適した状態になるように調整することができる。

[0049] 本発明の光学ガラスは正の異常分散性を示す。異常分散性は $\Delta P_{g,F}$ によって定量的に表される。g線、F線、c線における各屈折率 n_g 、 n_F 、 n_c を用いて、部分分散比 $P_{g,F}$ は $(n_g - n_F) / (n_F - n_c)$ と表される。

部分分散比 $P_{g,F}$ －アッベ数 ν_d 図において正常部分分散ガラスの基準と

なるノーマルライン上の部分分散比を $P_{g, F}(\theta)$ と表すと、 $P_{g, F}(\theta)$ はアッベ数 ν_d を用いて次式で表される。

$$P_{g, F}(\theta) = 0.6483 - (0.0018 \times \nu_d)$$

$\Delta P_{g, F}$ は、上記ノーマルラインからの部分分散比 $P_{g, F}$ の偏差であり、次式で表される。

$$\begin{aligned} \Delta P_{g, F} &= P_{g, F} - P_{g, F}(\theta) \\ &= P_{g, F} + (0.0018 \times \nu_d) - 0.6483 \end{aligned}$$

本発明の光学ガラスで、異常分散性の観点から好ましいものは、 $\Delta P_{g, F}$ が 0.0158 以上のガラスであり、より好ましいガラスは、 $\Delta P_{g, F}$ が 0.0165 以上であり、さらに好ましいものは 0.0180 以上のガラスである。こうした異常分散性により、高次の色収差補正に一層好適なガラスを提供することができる。

[0050] [ヌープ硬さ]

本発明の光学ガラスにおいて、加工性を一層改善するために、ヌープ硬さ H_K が 300 MPa 以上であることが好ましく、320 MPa 以上であることがより好ましく、340 MPa 以上であることがさらに好ましい。

[0051] 上記の光学ガラスによれば、加工面精度が高く、加工傷がない光学素子や精密プレス成形用プリフォームを安定して作製することができる。また、精密プレス成形によって作製したレンズの心取り加工にガラスを破損させることなく安定した加工を行うこともできる。

[0052] [ガラス転移温度 T_g]

本発明の好ましい態様は、ガラス転移温度 T_g が 580℃ 以下の光学ガラスである。ガラス転移温度が低いと、ガラスを再加熱、軟化してプレス成形する際の加熱温度を低くすることができる。その結果、ガラスとプレス成形型との融着を抑制しやすくなる。また加熱温度を低くすることができるので、ガラスの加熱装置、プレス成形型などの熱的消耗を低減することもできる。さらに、ガラスのアニール温度も低くすることができるので、アニール炉の寿命を延ばすことができる。ガラス転移温度のより好ましい範囲は 570

℃以下、さらに好ましい範囲は560℃以下、一層好ましい範囲は550℃以下、より一層好ましい範囲は540℃以下である。

[結晶化ピーク温度]

示差走査熱量計(DSC)においてガラスを昇温すると、まず吸熱ピークが現れ、さらに昇温すると発熱ピークが現れる。この発熱ピークの頂部における温度が結晶化ピーク温度 T_c である。結晶化ピーク温度 T_c は次のようにして求める。乳鉢を用いて十分粉砕したガラス粉を試料とし、示差走査熱量計を用いて横軸を温度、縦軸を試料の発熱吸熱に対応する量とする示差走査熱量曲線(DSC曲線)を得る。このDSC曲線において、発熱ピークが最大になる温度を結晶化ピーク温度 T_c とする。

ガラスを加熱、軟化して成形するには、ガラスをガラス転移温度より高い温度に加熱する必要がある。ガラスの温度が結晶化温度域に達するとガラスの失透がおきる。結晶化ピーク温度 T_c は結晶化温度域を代表する温度と考えることができるため、結晶化ピーク温度 T_c とガラス転移温度 T_g の差($T_c - T_g$)が大きいガラスほど、再加熱による成形時に失透がおきにくい。

本実施態様において、結晶化ピーク温度 T_c とガラス転移温度 T_g の差($T_c - T_g$)が80℃以上であることが再加熱成形時における失透を防止する上から好ましい。 $T_c - T_g$ の好ましい範囲は85℃以上であり、90℃以上、95℃以上、100℃以上、105℃以上、110℃以上、115℃以上、120℃以上の順に下限が高いほど失透を防止する上から一層好ましい。

なお、耐失透性の優れたガラスでは、示差走査熱量計により結晶化ピーク温度が観察されないことがある。このように結晶化ピーク温度が存在しないガラスも再加熱成形時に失透しにくいガラスであるため、本実施態様において好ましい。

光学素子の製造方法の一例において、ガラス素材を再加熱、軟化して成形し、光学素子ブランクなどの成形品を作製する。そして、この成形品を機械

加工して光学素子を製造する。失透しやすいガラスでは、再加熱、成形時にガラス表面に結晶が析出しやすい。結晶が析出した表面を研削すると、析出した結晶を起点としてクラックが発生しやすくなる。したがって、再加熱、成形時の耐失透性を改善することは、研削加工時のガラスの破損を防止する上からも有効である。摩耗度、脆さ指標値を所定の範囲にするとともに、 T_c が存在しないか、 T_c が存在しても $T_c - T_g$ を大きくすることにより、加工時のガラスの破損をより一層抑制することができる。

[0053] [液相温度]

本発明の好ましい態様は、液相温度が 850°C 以下の光学ガラスである。液相温度が低いと、ガラスの熔融、成形温度を低下させることができる。その結果、熔融、成形時のガラスの揮発性を低減することができ、脈理の発生、光学特性の変動を抑制することができる。

液相温度のより好ましい範囲は 840°C 以下、さらに好ましい範囲は 830°C 以下、一層好ましい範囲は 810°C 以下である。

なお、ガラスの熱的安定性とは、液相温度を指標とする高温における耐失透性と、 $T_c - T_g$ を指標とする比較的低温における耐失透性とを指す。

[0054] [光学ガラスの製造方法]

上記の光学ガラスは、例えば所要の特性が得られるようにガラス原料を調合、熔融、成形することにより得ることができる。ガラス原料としては、例えばリン酸塩、フッ化物、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物などを用いればよい。ガラスの熔融法、成形法については公知の方法を用いればよい。

[0055] [プレス成形用ガラス素材とその製造方法およびガラス成形体の製造方法]

プレス成形用ガラス素材とは、加熱して、プレス成形に供されるガラス塊を意味する。

プレス成形用ガラス素材の例としては、精密プレス成形用プリフォーム、光学素子ブランクをプレス成形するためのガラス素材（プレス成形用ガラスゴブ）などプレス成形品の質量に相当する質量を有するガラス塊を示すこと

ができる。

プレス成形用ガラス素材は、ガラス成形体を加工する工程を経て作製される。ガラス成形体は上記のようにガラス原料を加熱、熔融し、得られた熔融ガラスを成形して作製される。ガラス成形体の加工法としては、切断、研削、研磨などを例示することができる。加工性の優れた光学ガラスを加工するため、加工時のガラスの破損をより確実に防止することができる。

[0056] [光学素子ブランクとその製造方法]

光学素子ブランクは、上記の光学ガラスからなる。光学素子ブランクは製造しようとする光学素子の形状に近似する形状を有するガラス成形体である。光学素子ブランクは、製造しようとする光学素子の形状に加工によって除去する加工代を加えた形状にガラスを成形する方法などにより作製すればよい。例えば、プレス成形用ガラス素材を加熱、軟化してプレス成形する方法（リヒートプレス法）、公知の方法で熔融ガラス塊をプレス成形型に供給しプレス成形する方法（ダイレクトプレス法）などにより光学素子ブランクを作製することができる。

光学素子ブランクは加工性の優れたガラスにより作製されているので、研削、研磨時にガラスが破損しにくく、安定して光学素子を作製することができる。

[0057] [光学素子とその製造方法]

光学素子は、上記光学ガラスからなる。光学素子の種類としては、球面レンズ、非球面レンズなどのレンズ、プリズム、回折格子などを例示することができる。レンズの形状としては、両凸レンズ、平凸レンズ、両凹レンズ、平凹レンズ、凸メニスカスレンズ、凹メニスカスレンズなどの諸形状を示すことができる。光学素子は、上記光学ガラスからなるガラス成形体を加工する工程を含む方法により製造することができる。加工としては、切断、切削、粗研削、精研削、研磨などを例示することができる。こうした加工を行う際、上記ガラスを使用することにより、破損を軽減することができ、高品質の光学素子を安定して供給することができる。

実施例

[0058] 以下本発明を具体的に説明する為に実施例を示すが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。

[0059] 実施例 1 : [光学ガラスの作製及び諸特性の評価]

表 1、表 2 に示すガラス組成になるように、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、十分に混合して調合原料とし、これを白金坩堝に入れ、加熱、熔融した。熔融後、熔融ガラスを鋳型に流し込み、ガラス転移温度付近まで放冷してから直ちにアニール炉に入れ、ガラスの転移温度範囲で約 1 時間アニール処理した後、炉内で室温まで放冷することにより、ガラス No. 1 の光学ガラスを得た。得られた光学ガラスを光学顕微鏡により拡大観察したところ、結晶の析出、白金粒子などの異物、泡は認められず、脈理も見られなかった。このようにして得られた光学ガラスの諸特性を表 3 に示す。

光学ガラスの諸特性は、以下に示す方法により測定した。

(1) 屈折率 n_d 、 n_g 、 n_F 、 n_c およびアッペ数 ν_d

降温速度 $-30^\circ\text{C}/\text{時間}$ で降温して得られたガラスについて、日本光学硝子工業会規格の屈折率測定法により、屈折率 n_d 、 n_g 、 n_F 、 n_c 、アッペ数 ν_d を測定した。

(2) 部分分散比のノーマルラインからの偏差 $\Delta P_{g, F}$

屈折率 n_g 、 n_F 、 n_c から算出した部分分散比 $P_{g, F}$ およびアッペ数 ν_d から算出されるノーマルライン上の部分分散比 $P_{g, F}(0)$ から算出した。

(3) 液相温度 L_T

ガラス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。表 1 の液相温度の欄に示した温度は、当該温度で 2 時間保持した場合、結晶の析出は認められなかったことを意味し、液相温度が前記温度以下であることを表している。

(4) ガラス転移温度 T_g

示差走査熱量計（DSC）により、昇温速度 10℃/分として測定した。

（５）結晶化ピーク温度 T_c

示差走査熱量計（DSC）により、昇温速度 10℃/分として測定した。

（６）摩耗度 F_A

前述の方法による。

（７）破壊靱性値 K_{IC} 、脆さ指標値 B

破壊靱性値 K_{IC} は、規格 JIS R 1607 「ファインセラミックスの破壊靱性試験方法」に準拠する方法で測定した。ただし、試験荷重を 100 gf、負荷時間を 15 秒とし、温度 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ および相対湿度 50% の環境下にて測定を行った。

（８）ヌープ硬さ H_K

平面研磨されたガラス面に、対稜角が $172^\circ 30'$ 及び 130° の横断面が菱形のダイヤモンド四角錐圧子に 0.9807 N の荷重を 15 秒間かけてくぼみをつけ、生じた永久くぼみの長い方の対角線の長さを測定して、次式により算出する。

$$H_K = 1.451 \times (F / l^2)$$

ここで、 F は荷重 [N]、長さ l は永久くぼみの長い方の対角線の長さ [mm] を表す。

（９）ガラス組成

誘導結合プラズマ原子発光法（ICP-AES 法）、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。

（１０）比重

アルキメデス法により測定した。

[0060]

[表1]

ガラス	カチオン成分 (カチオン%)													
	P ⁵⁺	Al ³⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Y ³⁺	Gd ³⁺	Rb ²⁺	Cs ²⁺	合計
No. 1	38.0	20.9	5.0	0.0	0.0	0.0	0.0	36.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
No. 2	35.7	21.7	1.3	0.0	0.0	3.8	0.0	37.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
No. 3	36.5	21.5	2.5	0.0	0.0	2.5	0.0	37.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
No. 4	38.3	14.7	1.3	0.0	7.7	1.8	0.3	34.1	0.0	0.0	1.8	0.0	0.0	100.0
No. 5	38.0	20.9	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	36.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
No. 6	34.0	26.2	2.9	0.0	0.0	0.0	0.0	36.9	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0
No. 7	33.3	20.9	5.0	0.0	2.7	2.0	0.0	36.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0

[0061] [表2]

ガラス	アニオン成分 (アニオン%)				アルカリ 金属成分 合計	アルカリ 土類金属 成分合計	$(\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+) / \text{P}^{5+}$	$(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+}) / \text{P}^{5+}$	$\text{O}^{2-} / \text{P}^{5+}$	$\text{Al}^{3+} / \text{P}^{5+}$
	F ⁻	O ²⁻	Cl ⁻	合計						
No. 1	25.40	74.39	0.21	100	5.00	36.10	0.132	0.95	3.72	0.55
No. 2	27.73	72.06	0.21	100	1.30	41.30	0.035	1.16	3.84	0.61
No. 3	26.69	73.10	0.21	100	2.50	39.50	0.068	1.08	3.79	0.59
No. 4	28.31	71.48	0.21	100	1.30	43.90	0.033	1.15	3.59	0.38
No. 5	25.31	74.49	0.20	100	5.00	36.10	0.132	0.95	3.70	0.55
No. 6	30.22	69.58	0.20	100	2.90	36.90	0.085	1.09	3.93	0.77
No. 7	30.16	69.64	0.20	100	5.00	40.80	0.150	1.23	3.89	0.63

[0062] [表3]

特性	No. 1
比重	4.13
n_d	1.59276
ν_d	68.68
ビッカース硬さ [MPa]	425
脆さ指標値B [$\mu m^{-1/2}$]	3807
磨耗度F _A	480
ガラス転移温度T _g [°C]	539
結晶化ピーク温度T _c [°C]	666
T _c -T _g [°C]	127
n_g	1.60409
n_F	1.59939
n_c	1.59075
P _{g,F}	0.5432
$\Delta P_{g,F}$	0.0185
液相温度 [°C]	790
ヌープ硬さ [MPa]	370

[0063] 実施例2～7：[光学ガラスの作製及び諸特性の評価]

実施例1と同様の方法により、それぞれ表1及び表2に示すガラス組成のガラスNo. 2～7のガラスを得た。得られた光学ガラスを光学顕微鏡により拡大観察したところ、結晶の析出、白金粒子などの異物、泡は認められず、脈理も見られなかった。このようにして得られた光学ガラスの諸特性を表4に示す。

光学ガラスの諸特性は、実施例1に示した方法により測定した。

[0064]

[表4]

ガラス	特性								
	比重	nd	nd	ビッカース 硬度 [MPa]	脆さ指標値 B[$\mu m^{-1/2}$]	摩耗度 F A	ガラス転移温度 T _g [°C]	結晶化ピーク温度 T _c [°C]	T _c -T _g [°C]
No. 2	4.183	1.59499	69.47	435	3841	440	575	683	108
No. 3	4.164	1.5934	69.24	434	3891	450	561	678	117
No. 4	4.131	1.58578	69.53	431	3773	510	541	検出されず	-
No. 5	4.108	1.58654	68.52	419	3729	510	551	704	153
No. 6	4.183	1.58725	70.08	454	3724	420	574	679	105
No. 7	4.180	1.58865	69.42	447	3825	440	547	682	135

なお、表4のガラスNo. 4の結晶化ピーク温度は検出されなかった。ガラスNo. 4の結晶化ピーク温度 T_c は存在しないため、 $T_c - T_g$ を算出できず、表4において、ガラスNo. 4の $T_c - T_g$ 欄は「-」とした。

[0065] 実施例8：[プレス成形用ガラスゴブの作製]

実施例1～7で作製した7種の光学ガラスが得られるように調合したガラス原料を熔融、清澄、均質化して熔融ガラスを作り、熔融ガラスを連続的に流出して鋳型に鋳込み、ガラスブロックに成形した後、アニールし、切断して複数個のガラス片を得た。これらガラス片をバレル研磨して上記ガラスからなるプレス成形用ガラスゴブを作製した。ガラスブロックを加工し、ガラスを破損させることなくプレス成形用ガラスゴブを作製することができた。

[0066] 実施例9：[レンズブランクの作製1]

実施例8で作製したガラスゴブの表面に窒化ホウ素からなる粉末状離型剤を均一に塗布してから大気中で加熱、軟化し、プレス成形型でプレス成形し、球面凸メニスカスレンズ、球面凹メニスカスレンズ、球面両凸レンズ、球面両凹レンズの各種レンズのブランクを作製した。このようにして上記ガラスからなるレンズブランクを作製した。

[0067] 実施例10：[レンズブランクの作製2]

実施例8で用意した熔融ガラスを流出し、シアを用いて熔融ガラス流を切断して熔融ガラス塊を分離し、プレス成形型を用いてプレス成形し、球面凸メニスカスレンズ、球面凹メニスカスレンズ、球面両凸レンズ、球面両凹レンズの各種レンズのブランクを作製した。このようにして上記7種のガラスからなるレンズブランクを作製した。

[0068] 実施例11：[レンズの作製1]

実施例9、実施例10で作製したレンズブランクをアニールして歪を除くとともに屈折率を所望値に合わせた後、カーブジェネレータを使用して、レンズブランクの表面を球面研削した。なお球面研削は#2000（メタル）の砥石を使用し、送り速度を360 μm /分とした。次に研削した面をスムージング加工（精研削加工）し、さらに研磨加工して球面凸メニスカスレンズ、

球面凹メニスカスレンズ、球面両凸レンズ、球面両凹レンズの各種レンズを作製した。このようにして上記ガラスからなるレンズを作製した。各工程において、ガラスを破損させることなく加工することができた。レンズの生産歩留まりは90%以上であった。

[0069] 実施例12：[レンズの作製2]

実施例5で用意した熔融ガラスを流出し、鋳型に鋳込んでガラスブロックを作製し、このブロックを切断、研削、研磨して上記ガラスからなる球面レンズ、プリズムを作製した。各工程において、ガラスを破損させることなく加工することができた。

[0070] 実施例13：[プリフォームの作製1]

実施例8で用意した熔融ガラスを白金製のノズルから滴下してプリフォーム成形型で受け、風圧を加えて浮上させながら上記ガラスからなる球状のプリフォームに成形した。

また、上記熔融ガラスを白金製パイプから連続的に流出し、その下端部をプリフォーム成形型で受け、熔融ガラス流にくびれ部を作った後、プリフォーム成形型を真下に急降下して熔融ガラス流をくびれ部で切断し、プリフォーム成形型上に分離した熔融ガラス塊を受け、風圧を加えて浮上させながら上記各種ガラスからなるプリフォームに成形した。

得られたプリフォームには、失透、脈理、異物や泡の含有は認められなかった。

[0071] 実施例14：[プリフォームの作製2]

実施例5で用意した熔融ガラスを連続的に流出して鋳型に鋳込み、ガラスブロックに成形した後、アニールし、切断して複数個のガラス片を得た。これらガラス片を研削、研磨して上記各種ガラスからなるプリフォームを作製した。なお、上記ガラスブロックの内部、すなわち、プリフォームに使用する部分には、失透、脈理、異物、泡は認められなかった。

各工程において、ガラスを破損させることなく加工することができた。

[0072] 実施例15：[レンズの心取り加工]

実施例 13、14 で作製したプリフォームの表面に炭素含有膜をコートし、成形面に炭素系離型膜を設けた SiC 製の上下型および胴型を含むプレス成形型内に導入し、窒素雰囲気中で成形型とプリフォームを一緒に加熱してプリフォームを軟化し、精密プレス成形して上記各種ガラスからなる非球面凸メニスカスレンズ、非球面凹メニスカスレンズ、非球面両凸レンズ、非球面両凹レンズの各種レンズを作製した。

こうして得た各種レンズに心取り加工を施した。心取り加工時にガラスの破損は発生しなかった。

[0073] 比較例 1 : [レンズの作製]

実施例 8 と同様にしてガラス A からなるプレス成形用ガラスゴブを作製した。このガラスゴブを加熱、軟化し、プレス成形してレンズブランクを作製した。次にレンズブランクを実施例 11 と同じ条件でカーブジェネレータを使用して球面研削したところ、球面研削加工時に研削面にクラックが発生し、レンズの生産歩留まりは 70% 程度であった。

[0074] 比較例 2

特許文献 2 の表 1 に記載の No. 5 (以下、No. 10 という)、フツリン酸ガラスが開示されている特開 2003 - 160356 号公報に記載の実施例 7 (以下、No. 11 という) の 2 種のガラスを再現した。No. 10、No. 11 の各ガラスの組成を表 5 及び表 6 に示す。

表 7 に、No. 10、No. 11 のガラスの特性を示す。特許文献 2 および特開 2003 - 160356 号公報に記載されている特性については前記文献に記載されている数値を表 7 に掲載した。また、前記各文献に記載されていない特性については、本件実施例 1 に記載の方法により測定した結果を表 6 に掲載した。

[0075]

[表5]

ガラス	カチオン成分（カチオン％）														
	P ⁵⁺	Al ³⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Y ³⁺	Gd ³⁺	Sn ²⁺	Rb ²⁺	Cs ²⁺	合計
No.10	35	22	0.0	0.0	0.0	5	0.0	38	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100
No.11	45	18.75	0.63	0.0	0.0	0.94	0.94	30	0.0	3.75	0.0	0.0	0.0	0.0	100

[0076] [表6]

ガラス	アニオン成分 (アニオン%)				アルカリ 金属成分 合計	アルカリ 土類金属 成分合計	$(\text{Li}^+ + \text{Na}^+ + \text{K}^+) / \text{p}^{5+}$	$(\text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+}) / \text{p}^{5+}$	$\text{O}^{2-} / \text{p}^{5+}$	$\text{Al}^{3+} / \text{p}^{5+}$
	O^{2-}	F^-	Cl^-	合計						
No. 10	69.13	30.47	0.40	100	0.00	43.00	0.000	1.229	3.83	0.629
No. 11	60.84	39.16	0.00	100	0.63	31.88	0.014	0.708	3.00	0.417

[0077] [表7]

ガラス	特性					
	比重	nd	vd	ビッカース 硬度 [MPa]	脆さ指標値 B [$\mu\text{m}^{-1/2}$]	摩耗度 F _A
No.10	4.20	1.5872	69.17	431	4444	460
No.11	4.04	1.5691	70.61	—	—	—

[0078] No. 10のガラスはアルカリ金属成分を含まず、脆さ指標値が4000 $\mu\text{m}^{-1/2}$ よりも大きい。

No. 10の光学ガラスを使用し、比較例1と同様にレンズブランクを製作、カーブジェネレータを使用して球面研削したところ、球面研削加工時に研削面にクラックが発生し、レンズの生産歩留まりは、いずれのガラスについても70%程度であった。

No. 11のガラスについては屈折率、アッペ数の測定は可能であり、測定結果は特開2003-160356号公報されている値と一致していたが、成形したガラスの所々に結晶が析出しており、均質なガラスとしてのビッカース硬度、脆さ指標値、ガラス転移温度、結晶化ピーク温度を測定することができなかった。また成形したガラスの表面に脈理が認められた。

[0079] 最後に、図等を用いて、実施の形態を総括する。

本発明の実施の形態にかかる光学ガラスは、表1～表2に示すように、カチオン成分としてP⁵⁺、アニオン成分としてO²⁻、F⁻を含む光学ガラスにおいて、F⁻の含有量が40アニオン%以下、摩耗度F_Aが420以上であり、脆さ指標値B [$\mu\text{m}^{-1/2}$] が4000 $\mu\text{m}^{-1/2}$ 以下を満たす。

[0080] 好ましくは、この光学ガラスは、カチオン成分として、P⁵⁺、Al³⁺、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含み、P⁵⁺の含有量が20～45カチオン%、Al³⁺の含有量が10～30カチオン%、アルカリ金属イオンの合計含有量R⁺が0カチオン%を超え12カチオン%以下、アルカリ金属土類イオンの合計含有量R²⁺が20カチオン%以上、R^{b+}の含有量が0～3カチオン%、Cs⁺の含有量が0～3カチオン%を含む。

[0081] さらに好ましくは、この光学ガラスは、F⁻の含有量が18～40アニオン

％、 O^{2-} の含有量が60～82アニオン％を含む。

[0082] また好ましくは、この光学ガラスは、 P^{5+} の含有量に対するアルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ のモル比 (R^+/P^{5+}) が0.020～0.50である。

好ましくは、この光学ガラスは、 P^{5+} の含有量に対する O^{2-} の含有量のモル比 (O^{2-}/P^{5+}) が3.5以上である。

[0083] さらに好ましくは、この光学ガラスは、アルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ に対する Li^+ の含有量のモル比 (Li^+/R^+) が0を超える。さらに好ましくは、この光学ガラスは、 P^{5+} の含有量に対するアルカリ土類金属イオンの合計含有量 R^{2+} のモル比 (R^{2+}/P^{5+}) が0.7～1.4である。

[0084] さらに好ましくは、この光学ガラスは、アッペ数 ν_d が70以下である。

[0085] さらに好ましくは、この光学ガラスは、ガラス転移温度が580℃以下である。

さらに好ましくは、この光学ガラスは、結晶化ピーク温度 T_c が存在しないか、または結晶化ピーク温度 T_c が存在し、前記結晶化ピーク温度 T_c とガラス転移温度 T_g の差 ($T_c - T_g$) が80℃以上である。

[0086] さらに好ましくは、この光学ガラスは、液相温度が850℃以下である。

[0087] さらに好ましくは、この光学ガラスは、部分分散比 P_g ， F の偏差 ΔP_g ， F が0.0158以上である。

[0088] また好ましくは、この光学ガラスは、研磨加工される光学ガラスである。

[0089] また、実施の形態の別の局面によれば、プレス成形用ガラス素材、光学素子ブランク、光学素子を提供し、プレス成形用ガラス素材、光学素子ブランク、光学素子はこの光学ガラスを含む。

[0090] さらに、また、実施の形態の別の局面によれば、プレス成形用ガラス素材の製造方法を提供する。この製造方法は、この光学ガラスからなるガラス成形体を加工する工程を含む。

[0091] また、実施の形態の別の局面によれば、光学素子の製造方法を提供する。この製造方法は、この光学ガラスからなるガラス成形体を加工する工程を含む。

[0092] 本発明の実施の形態の局面によれば、表1に示すように、光学ガラスは、カチオン成分として、 P^{5+} 、 Al^{3+} 、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含み、アニオン成分として O^{2-} 、 F^{-} を含む光学ガラスにおいて、 P^{5+} の含有量が20～45カチオン%、 Al^{3+} の含有量が10～30カチオン%、アルカリ金属イオンの合計含有量 R^{+} が0カチオン%を超え12カチオン%以下、アルカリ金属土類イオンの合計含有量 R^{2+} が20カチオン%以上であり、 Rb^{+} の含有量が0～3カチオン%、 Cs^{+} の含有量が0～3カチオン%であり、 F^{-} の含有量が18～40アニオン%、 O^{2-} の含有量が60～82アニオン%、であり、 P^{5+} の含有量に対するアルカリ金属イオンの合計含有量 R^{+} のモル比（ R^{+}/P^{5+} ）が0.020～0.50であり、 P^{5+} の含有量に対する O^{2-} の含有量のモル比（ O^{2-}/P^{5+} ）が3.5以上である。

本発明の実施の形態の局面によれば、カチオン成分として P^{5+} 、アニオン成分として O^{2-} 、 F^{-} を含む光学ガラスにおいて、 F^{-} の含有量が40アニオン%以下、摩耗度 F_A が420以上であり、結晶化ピーク温度 T_c が存在しないか、または結晶化ピーク温度 T_c が存在し、前記結晶化ピーク温度 T_c とガラス転移温度 T_g の差（ $T_c - T_g$ ）が80℃以上である。

なお、上記の実施の形態同士の任意の組合せも、本発明の実施の形態に含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] カチオン成分として P^{5+} 、アニオン成分として O^{2-} 、 F^{-} を含む光学ガラスにおいて、
 F^{-} の含有量が40アニオン%以下、摩耗度FAが420以上であり、脆さ指標値Bが $4000\mu m^{-1/2}$ 以下である光学ガラス。
- [請求項2] カチオン成分として、 P^{5+} 、 Al^{3+} 、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含み、
 P^{5+} の含有量が20～45カチオン%、
 Al^{3+} の含有量が10～30カチオン%、
アルカリ金属イオンの合計含有量 R^{+} が0カチオン%を超え12カチオン%以下、
アルカリ金属土類イオンの合計含有量 R^{2+} が20カチオン%以上、
 Rb^{+} の含有量が0～3カチオン%、
 Cs^{+} の含有量が0～3カチオン%、
である、請求項1に記載の光学ガラス。
- [請求項3] F^{-} の含有量が18～40アニオン%、
 O^{2-} の含有量が60～82アニオン%、
である、請求項1または2に記載の光学ガラス。
- [請求項4] P^{5+} の含有量に対するアルカリ金属イオンの合計含有量 R^{+} のモル比(R^{+}/P^{5+})が0.020～0.50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] P^{5+} の含有量に対する O^{2-} の含有量のモル比(O^{2-}/P^{5+})が3.5以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の光学ガラス。
- [請求項6] アルカリ金属イオンの合計含有量 R^{+} に対する Li^{+} の含有量のモル比(Li^{+}/R^{+})が0を超える、請求項1～5のいずれか1項に記載の光学ガラス。
- [請求項7] P^{5+} の含有量に対するアルカリ土類金属イオンの合計含有量 R^{2+} のモル比(R^{2+}/P^{5+})が0.7～1.4である、請求項1～6のい

れか 1 項に記載の光学ガラス。

[請求項8] アッペ数 ν_d が 70 以下である、請求項 1 ～ 7 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

[請求項9] ガラス転移温度が 580℃以下である、請求項 1 ～ 8 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

[請求項10] 結晶化ピーク温度 T_c が存在しないか、または結晶化ピーク温度 T_c が存在し、前記結晶化ピーク温度 T_c とガラス転移温度 T_g の差 ($T_c - T_g$) が 80℃以上である、請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

[請求項11] 液相温度が 850℃以下である、請求項 1 ～ 10 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

[請求項12] 部分分散比 P_g , F の偏差 ΔP_g , F が 0.0158 以上である、請求項 1 ～ 11 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

[請求項13] 研磨加工される光学ガラスである、請求項 1 ～ 12 のいずれか 1 項に記載の光学ガラス。

[請求項14] 請求項 1 ～ 13 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15] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスからなる光学素子ブランク。

[請求項16] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスからなる光学素子。

[請求項17] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスからなるガラス成形体を加工する工程を含むプレス成形用ガラス素材の製造方法。

[請求項18] 請求項 1 ～ 13 のいずれか 1 項に記載の光学ガラスからなるガラス成形体を加工する工程を含む光学素子の製造方法。

[請求項19] カチオン成分として、 P^{5+} 、 Al^{3+} 、アルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンを含み、
アニオン成分として O^{2-} 、 F^- を含む光学ガラスにおいて、

P^{5+} の含有量が20～45カチオン%、

Al^{3+} の含有量が10～30カチオン%、

アルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ が0カチオン%を超え12カチオン%以下、

アルカリ金属土類イオンの合計含有量 R^{2+} が20カチオン%以上、

Rb^+ の含有量が0～3カチオン%、

Cs^+ の含有量が0～3カチオン%、

F^- の含有量が18～40アニオン%、

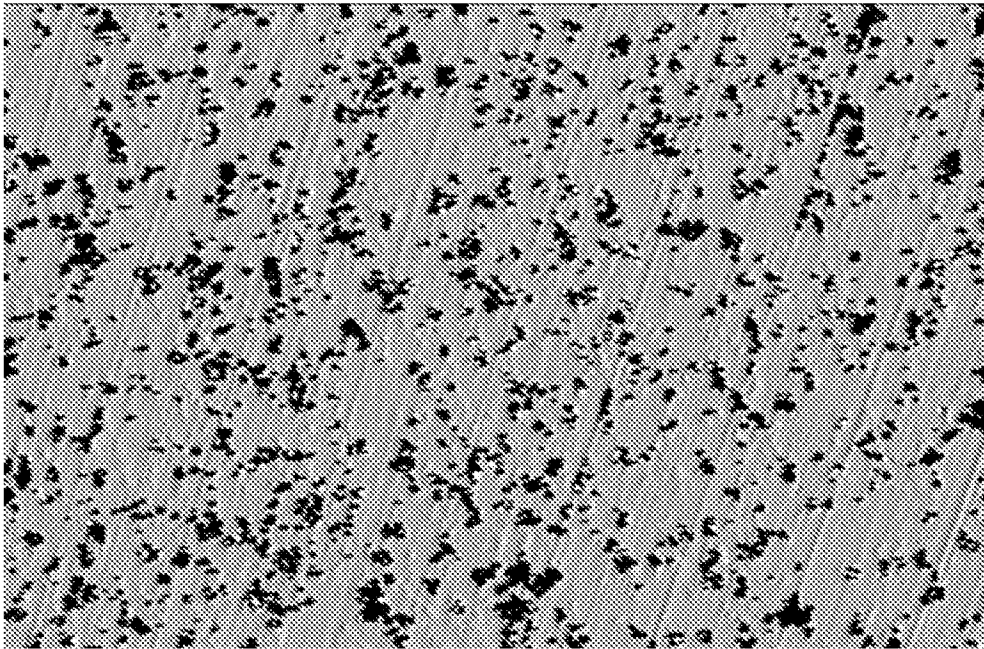
O^{2-} の含有量が60～82アニオン%、

であり、

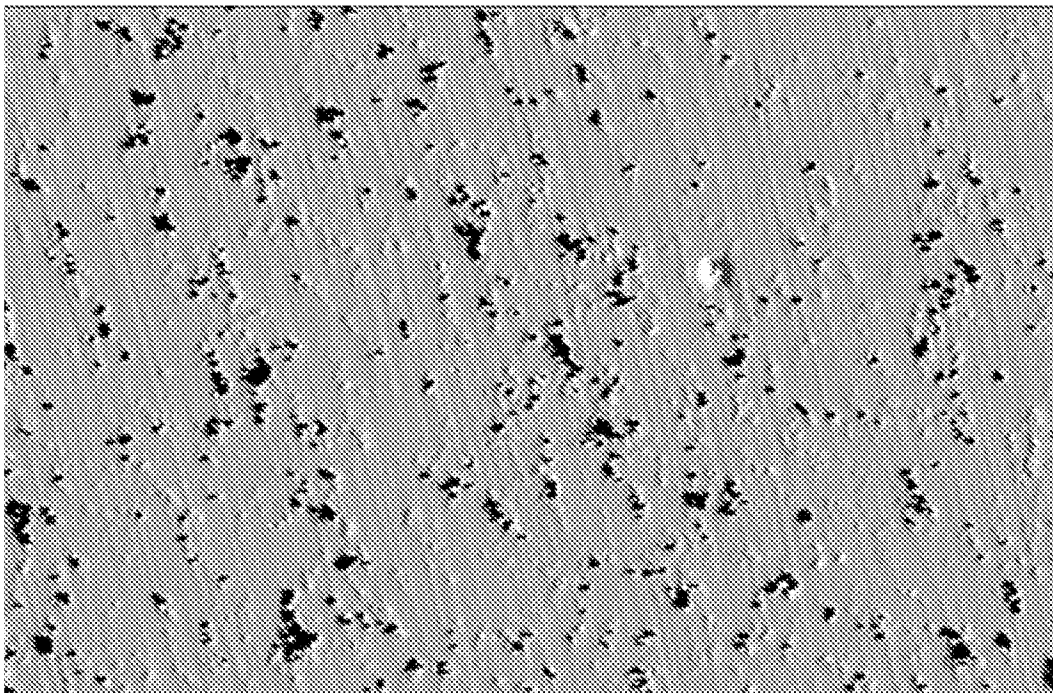
P^{5+} の含有量に対するアルカリ金属イオンの合計含有量 R^+ のモル比 (R^+/P^{5+}) が0.020～0.50であり、

P^{5+} の含有量に対する O^{2-} の含有量のモル比 (O^{2-}/P^{5+}) が3.5以上である光学ガラス。

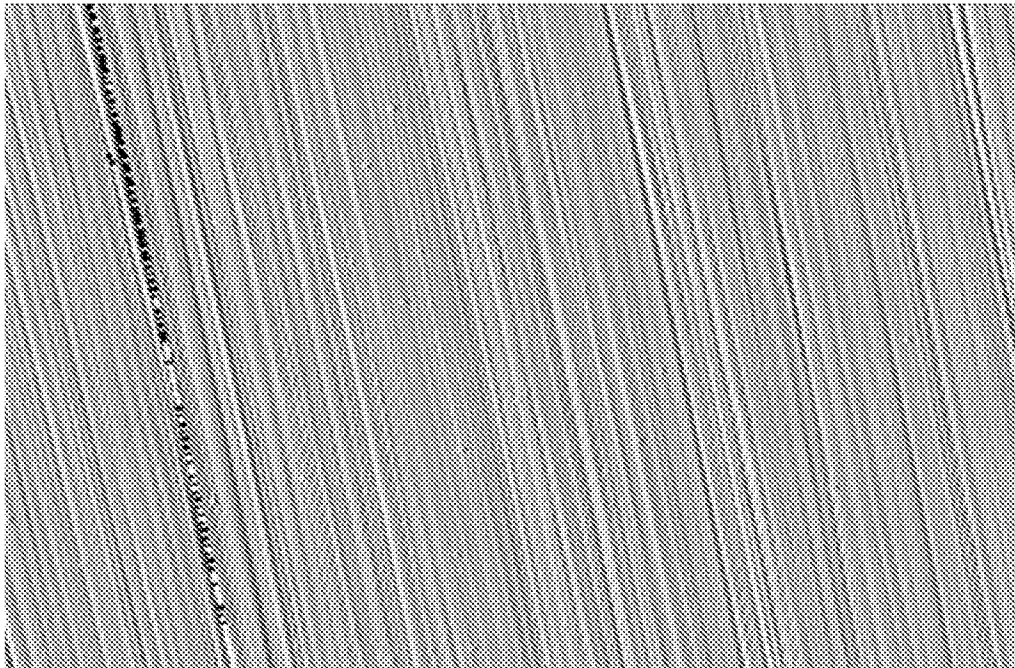
[図1]

*FIG. 1*

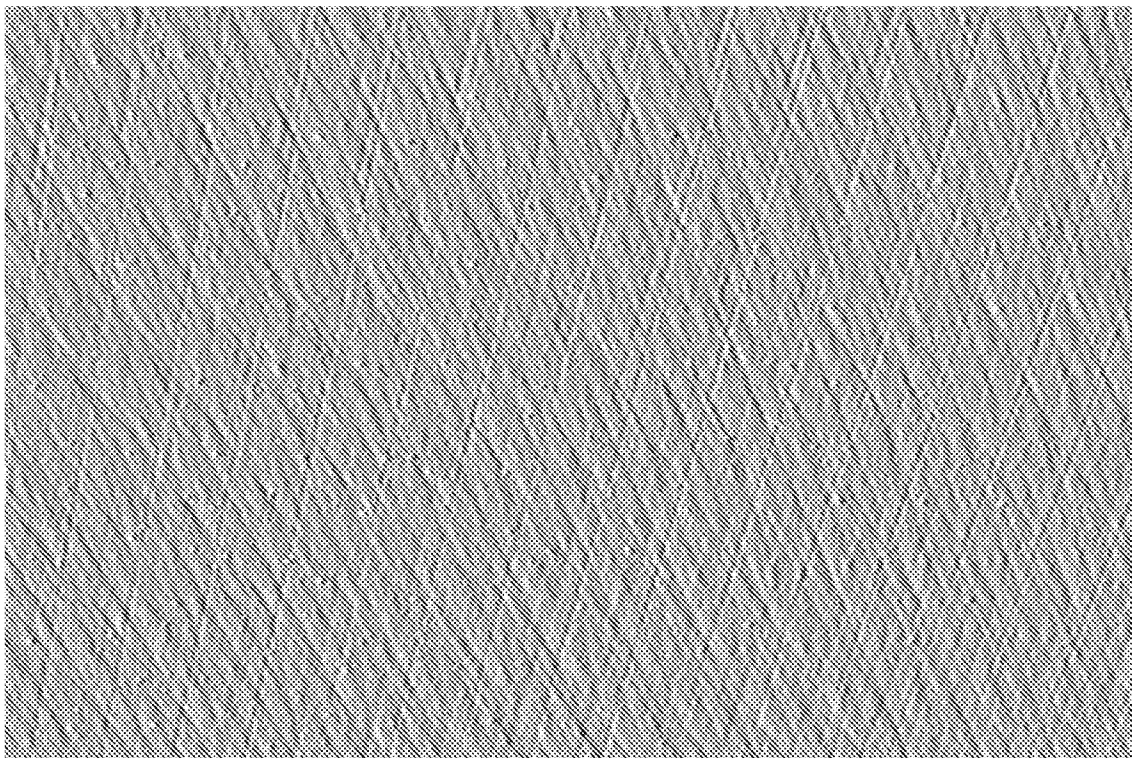
[図2]

*FIG. 2*

[図3]

*FIG. 3*

[図4]

*FIG. 4*

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069533

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/247(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, 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	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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

INTERGLAD

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2012-126603 A (Ohara Inc.), 05 July 2012 (05.07.2012), table 2, example 13; paragraph [0065] (Family: none)	1-19
X A	JP 2012-1422 A (Ohara Inc.), 05 January 2012 (05.01.2012), paragraphs [0015], [0067]; table 1, example 2 & CN 102260043 A	1-7, 9-19 8
X A	JP 2012-12282 A (Ohara Inc.), 19 January 2012 (19.01.2012), paragraphs [0015], [0064]; table 1, example 2 (Family: none)	1-7, 9-19 8

☒ 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
03 October, 2013 (03.10.13)

Date of mailing of the international search report
15 October, 2013 (15.10.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/069533

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2009-286670 A (Hoya Corp.), 10 December 2009 (10.12.2009), claims; table 2, no.8, 10 & US 2009/0298668 A1 & EP 2128102 A1 & CN 101591143 A & KR 2009-0125002 A	1-19
A	JP 2008-137877 A (Hoya Corp.), 19 June 2008 (19.06.2008), claims; table 1 & US 2008/0132400 A1 & EP 1930301 A1 & CN 101196571 A	1-19

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C03C3/247(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, 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2013年 日本国実用新案登録公報 1996-2013年 日本国登録実用新案公報 1994-2013年			
国際調査で利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） INTERGLAD			
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	
X	JP 2012-126603 A（株式会社オハラ）2012.07.05, 表2の実施例13, 段落【0065】（ファミリーなし）	1-19	
X A	JP 2012-1422 A（株式会社オハラ）2012.01.05, 段落【0015】, 【0067】, 表1の実施例2 & CN 102260043 A	1-7, 9-19 8	
X A	JP 2012-12282 A（株式会社オハラ）2012.01.19, 段落【0015】, 【0064】, 表1の実施例2（ファミリーなし）	1-7, 9-19 8	
☒ 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 03.10.2013		国際調査報告の発送日 15.10.2013	
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100-8915 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） 相田 悟 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 3948

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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
A	JP 2009-286670 A (HOYA株式会社) 2009.12.10, 特許請求の範囲, 表2のNo. 8, 10 & US 2009/0298668 A1 & EP 2128102 A1 & CN 101591143 A & KR 2009-0125002 A	1-19
A	JP 2008-137877 A (HOYA株式会社) 2008.06.19, 特許請求の範囲, 表1 & US 2008/0132400 A1 & EP 1930301 A1 & CN 101196571 A	1-19