

(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
2011年9月9日(09.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/108577 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/23 (2006.01) G02B 1/11 (2006.01)
G02B 1/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/054736
- (22) 国際出願日: 2011年3月2日(02.03.2011)
- (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 2010-044896 2010年3月2日(02.03.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人産業技術総合研究所(NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) [JP/JP]; 〒1008921 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo (JP). 日本山村硝子株式会社(NIHON YAMAMURA GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6608580 兵庫県尼崎市西向島町15番1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 北村 直之(KITAMURA, Naoyuki) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 福味 幸平(FUKUMI, Kohei) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 西井 準治(NISHII, Junji) [JP/JP]; 〒5638577 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 独立行政法人産業技術総合研究所関西センター内 Osaka (JP). 中村 淳一(NAKAMURA, Junichi) [JP/JP]; 〒6608580 兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 日高 達雄(HIDAKA, Tatsuo) [JP/JP]; 〒6608580 兵庫県尼崎

市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 池田 拓朗(IKEDA, Takuro) [JP/JP]; 〒6608580 兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 橋間 英和(HASHIMA, Hidekazu) [JP/JP]; 〒6608580 兵庫県尼崎市西向島町15番1 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 室田 力雄(MUROTA, Rikio); 〒6500033 兵庫県神戸市中央区江戸町101番地 三共生興スカイビル8階 Hyogo (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, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ(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, 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

(54) 発明の名称: 光学ガラス

(57) Abstract: Disclosed is optical glass which has low deformation point and high refractive index and is suitable for mold press forming, especially for glass imprinting of a nanostructure. Specifically disclosed is optical glass which contains, in terms of oxides, 15-30% by mole of P_2O_5 , 5-35% by mole of Bi_2O_3 and 40-75% by mole of ZnO , while containing halogen (X), which is composed of chlorine (Cl) and/or bromine (Br), at a molar ratio relative to oxygen, namely X/O of 0.005-0.5. In addition, the optical glass contains one or more alkali metal elements (R), which are selected from among lithium, sodium and potassium, in the form of R_2O in an amount of 15% by mole or less. The optical glass contains the halogen (X), which is composed of chlorine (Cl) and/or bromine (Br), in the form of ZnX_2 or RX .

(57) 要約: 低屈伏点、高屈折率で、モールドプレス成形、特にナノ微細構造のガラスインプリントに適した光学ガラスの提供を課題とする。酸化物換算で、 P_2O_5 : 15~30モル%、 Bi_2O_3 : 5~35モル%、 ZnO : 40~75モル%含有させ、且つ塩素Cl又は臭素Brの1種類以上よりなるハロゲンXを、酸素とのモル比で、X/O: 0.005~0.5含有させてある光学ガラスである。またリチウム、ナトリウム、カリウムの中から選ばれる少なくとも1つ以上のアルカリ金属元素Rを、 R_2O の形で15モル%以下含有させている。更に塩素Cl又は臭素Brの1種類以上よりなるハロゲンXを、 ZnX_2 又はRXで添加している。

WO 2011/108577 A1

明 細 書

発明の名称： 光学ガラス

技術分野

[0001] 本発明は光学ガラスに関し、特に高屈折率、低屈伏点で、白金に濡れ難い、モールド成形及び微細構造の転写（ガラスインプリント）に適した組成を有する光学ガラスに関する。

背景技術

[0002] 近年、光学機器の小型軽量化が著しく進展している中で、非球面レンズが多く用いられるようになってきている。これは、非球面レンズは光線収差の補正が容易であり、レンズの枚数を少なくし、機器をコンパクトにすることができするためである。

またガラス表面に光の波長レベルの周期をもつナノ微細構造を形成することにより、光波制御機能を発現させた光学素子、即ち光波制御素子への要求が高まってきている。光波制御機能により、構造的複屈折や表面反射の防止等の特性が得られる。このような光波制御素子をガラスで作製することは、光学物性の選択範囲が広く、温度変化に対して安定で、耐熱性、耐候性、耐光性がよいなどの理由から、光学素子材料として頻繁に用いられている樹脂よりも広い適用範囲が期待できる。

非球面レンズ等の製造は、ガラスのプリフォームを加熱軟化させ、これを所望形状に精密モールド成形することによってなされている。

また光波制御素子の作製についても、低コストの点から100nm～10μmレベルの周期のナノ微細構造を表面に形成した耐熱モールドを用いた、精密モールド成形によるガラスインプリントの研究開発がなされている。

精密モールド成形によってガラス成形品を得るためには、プリフォームの加圧成形を屈伏点（ A_t ）近傍の温度で行うことが必要である。このため、プリフォームの屈伏点（ A_t ）が高いほど、これに接する金型（モールド）が一層の高温に曝されることとなり、モールド表面が酸化消耗し、モールド

のメンテナンスが必要となり、低コストでの大量生産が実現できなくなる。
このため、プリフォームを構成する光学ガラスは、比較的低温で成形できる
こと、従って屈伏点（ A_t ）が低いことが望まれている。

また屈折率（ n_d ）が高いほど焦点距離を短くでき、光学系をコンパクトに
できると共に光学設計の自由度が大きくなることから、1.8を超えるよう
な高屈折率（ n_d ）であることも望まれている。

屈伏点（ A_t ）の低いガラス系としては、リン酸塩を主体としたリン酸塩
系光学ガラスをあげることができる。

[0003] 上記光学特性への要求を満たす従来のガラスとして、例えば特許文献1に
開示されている $P_2O_5-B_2O_3-Na_2O-Nb_2O_5-TiO_2$ 系ガラスや、
特許文献2に開示されている $P_2O_5-B_2O_3-R_2O-R'O-WO_3-Nb_2O_5-Bi_2O_3$ 系ガラスがある。ここでRはアルカリ金属、R'はアルカリ
土類金属のことである。これらのガラスでは屈折率（ n_d ）が1.75～2.
0といったものもある。

また特許文献3には、 $P_2O_5-Nb_2O_5-Bi_2O_3$ 系ガラスの高屈折率、
高分散の精密プレス成形用光学ガラスが開示されている。

ところで本願発明者らは、リン酸塩を主体としたリン酸塩系光学ガラス、
特にリン酸亜鉛ビスマス系ガラスに関して、精力的に研究を実施しており、
例えば非特許文献1により外部発表を行っている。

また特許文献4及び特許文献5により特許出願も行っている。特許文献4
はガラスインプリント用光学ガラスで、340～450℃の範囲の低い屈伏
点を有し、400nmにおける透過率が良好である。更に特許文献5に記載
された光学ガラスは、特許文献4の比較例1～4に記載のガラス組成、即ち
1.82を超える高屈折率（ n_d ）を有するガラス組成にフッ素Fを添加する
と、透過率の向上、低屈伏点（ A_t ）化に効果があることを見出し、完成さ
せたものである。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開2002-173336号公報

特許文献2：特開2006-131480号公報

特許文献3：特開2001-58845号公報

特許文献4：特開2009-184900号公報

特許文献5：特開2009-256170号公報

非特許文献

[0005] 非特許文献1：「第48回ガラス及びフォトニクス材料討論会講演要旨集」社団法人日本セラミックス協会 2007年11月29日発行 p. 164の2B20及びp. 166の2B21

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] モールド材料としては、炭化タングステン（WC）を主体とする超硬合金、炭化ケイ素（SiC）、石英ガラス等が用いられるが、ガラスとの融着が発生する場合が多いため、一般的にモールド表面に離型膜を形成する。離型膜には白金などの貴金属を成分の1つとして含有する貴金属系、DLC（ダイヤモンドライクカーボン）又はカーボン等の炭素系、その他、窒化ケイ素、窒化ホウ素、窒化アルミ等の窒化物系がある。

繰り返しの使用回数が多い点から、非球面レンズの量産には、主に白金を主成分として含有させた貴金属系膜がよく用いられている。しかしながら、光波制御素子の作製のためにはモールドのナノ微細構造に入り込んだガラスを離型する必要があるが、そのための離型膜として、貴金属系膜は、特許文献1～5にて示したような従来のリン酸塩系光学ガラスに対して十分な離型性を有しておらず、ナノ微細構造に入り込んだガラスがガラス本体から破壊離脱し、良好な微細構造をガラス表面に形成するのが困難であった。一方、炭素系膜、特にカーボン膜は離型性が良好で、モールドのナノ微細構造に入り込んだガラスを離型するには十分な離型性を有しているが、耐久性が十分でなく、離型性の低下による膜の除去、再成膜を頻繁にしなければならなかった。

[0007] そこで本発明は上記従来の光学ガラスにおける欠点を解消し、低屈伏点、高屈折率、高透過率を有し、モールドプレス成形、特にナノ微細構造のガラスインプリントに適した光学ガラスの提供を課題とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、ガラス製造にあたって、その組成を $P_2O_5-Bi_2O_3-ZnO$ 系で考慮すると共に、これに塩素 Cl 又は臭素 Br を少なくとも１種類以上含むハロゲン X の適量を添加含有させることで、ガラス融液が白金に濡れ難くなり、白金を含有する貴金属系離型膜に対する離型性が向上したガラスを得ることで、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち本発明の光学ガラスは、酸化物換算で、 P_2O_5 ：１５～３０モル％、 Bi_2O_3 ：５～３５モル％、 ZnO ：４０～７５モル％含有させ、且つ塩素 Cl 又は臭素 Br の１種類以上よりなるハロゲン X を、酸素とのモル比で、 X/O ：０．００５～０．５含有させてあることを第１の特徴としている。

また本発明の光学ガラスは、上記第１の特徴に加えて、リチウム、ナトリウム、カリウムの中から選ばれる少なくとも１つ以上のアルカリ金属元素 R を、 R_2O の形で１５モル％以下含有させることを第２の特徴としている。

また本発明の光学ガラスは、上記第１又は第２の特徴に加えて、塩素 Cl 又は臭素 Br の１種類以上よりなるハロゲン X を、 ZnX_2 又は RX で添加することを第３の特徴としている。

[0010] このように $P_2O_5-Bi_2O_3-ZnO-R_2O$ 系ガラスの組成を調整し、これに更に塩素 Cl 又は臭素 Br の１種類以上よりなるハロゲン X を適量含有させることにより、低屈伏点化、高屈折率化が可能になると共に、白金に濡れ難くなることを見出した。即ち、ガラス屈伏点（ A_t ）が５００℃以下、屈折率（ n_d ）が１．８２から１．８９、白金に濡れ難いため白金を含有する貴金属系離型膜を有するモールドに対する離型性がよいことが期待できる光学ガラスを完成させた。

なお上記において、屈伏点（ A_t ）とは熱機械分析装置（ＴＭＡ）で熱膨

張測定をしたとき、ガラスの軟化によって膨張曲線が上昇から下降に転じる極大点である。また屈折率 (n_d) とは、ヘリウムの 587.6 nm の輝線に対する屈折率を言う。

発明の効果

[0011] 請求項 1 に記載の光学ガラスによれば、そこに記載した組成としたので、低屈伏点 (A_t) で、しかも高屈折率 (n_d) の、白金に濡れ難い、モールドプレス成形に適した光学ガラスを提供することができることが可能となった。

また請求項 2 に記載の光学ガラスによれば、上記請求項 1 に記載の構成による効果に加えて、リチウム、ナトリウム、カリウムの中から選ばれる少なくとも 1 つ以上のアルカリ金属元素 R を、 R_2O の形で 15 モル%以下含有させることとしたので、アルカリ金属元素 R の添加によりガラスの屈伏点 (A_t) を更に低くすることができる。

また請求項 3 に記載の光学ガラスによれば、上記請求項 1 又は 2 に記載の構成による効果に加えて、塩素 Cl 又は臭素 Br を少なくとも 1 種類以上含むハロゲン X を ZnX_2 又は RX で添加することとしたので、請求項 1 又は 2 に記載の光学ガラスの、 $P_2O_5-Bi_2O_3-ZnO-R_2O-X$ 系の P、Bi、Zn、R の成分組成を変更することなく、塩素 Cl 又は臭素 Br を少なくとも 1 種類以上含むハロゲン X を ZnX_2 又は RX の形で容易に添加することができ、且つ所定の X/O のモル比に容易に調整することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 本発明の光学ガラスにおける成分とその含有量について説明する。

成分 P_2O_5 はガラスの網目構造形成成分であり、ガラスに製造可能な安定性をもたせるための必須成分である。

P_2O_5 は 15 ~ 30 モル%含有させる。15 モル%未満では、安定して良好なガラスを得難くなる。一方、30 モル%を超えても安定して良好なガラスが得難くなる。

P_2O_5 は、好ましくは 17.5 ~ 29 モル%、更に好ましくは 20 ~ 28

モル%含有させるのがよい。

- [0013] 成分 Bi_2O_3 はガラスの網目構造形成成分であり、ガラスに製造可能な安定性をもたらす、ガラスの屈折率 (n_d) を高め、且つ屈伏点 (A_t) を低下させるために必須の成分である。

Bi_2O_3 は 5 ~ 35 モル% 含有させる。 Bi_2O_3 が 5 モル% 未満では安定して良好なガラスが得難くなり、また 35 モル% を超えても安定して良好なガラスが得難くなる。

Bi_2O_3 は、好ましくは 10 ~ 32.5 モル%、更に好ましくは 15 ~ 30 モル% 含有させるのがよい。

- [0014] 成分 ZnO はガラスの安定化、低屈伏点化に有効で、必須の成分である。

ZnO は 40 ~ 75 モル% 含有させる。

40 モル% 未満では安定して良好なガラスが得難くなり、75 モル% を超えても安定して良好なガラスが得難くなる。

ZnO は、好ましくは 42 ~ 70 モル%、更に好ましくは 44 ~ 65 モル% 含有させるのがよい。

- [0015] なお P_2O_5 、 Bi_2O_3 、 ZnO の何れもが上記の範囲にあることにより、三元系としてのガラス化が可能となる。

- [0016] R_2O はガラスの低屈伏点化に有効な成分である。ここで、 R はリチウム、ナトリウム、カリウムの中から選ばれる少なくとも 1 つ以上のアルカリ金属元素である。 R_2O は 15 モル% 以下含有させる。 R_2O を 15 モル% を超えて含有させると、ガラスの安定性が損なわれ、安定して良好なガラスが得難くなる。

R_2O は、好ましくは 13 モル% 以下、更に好ましくは 12 モル% 以下含有させるのがよい。また R_2O の効果を得るためには、含有の下限を、好ましくは 1 モル%、更に好ましくは 2 モル% とするのがよい。

またガラスを安定にするためには、アルカリ混合効果により、 R_2O は少なくとも 2 種類以上含有させることがより好ましく、3 種類含有させることが更に好ましい。

[0017] 塩素C l又は臭素B rの1種類以上を含むハロゲンXは、ガラスが白金に濡れ難くするのに効果がある。

上記Xは、ガラス中では陰イオンの形態で存在していると考えられる。

塩素C l又は臭素B r以外の典型的なハロゲンとして、フッ素F又はヨウ素Iがある。しかしながら、フッ素Fの添加によりガラスが白金に濡れ難くなる効果は見られず、またヨウ素Iを添加するとガラスが不安定になり、良好なガラスを得ることができない。よって含有させるハロゲンとしては、塩素C l又は臭素B rが好ましい。

また塩素C lと臭素B rとの比較では、B rの方がC lよりもガラスが白金に濡れ難くする効果が大きいようであるが、ガラス作製時にC lよりも揮発し易い。更にB rはガラスの吸収端を長波長側にシフトさせる効果がC lよりも高く、B rを添加することで400nmの透過率が低下し、ガラスが着色する傾向となり、光学ガラス向けとしては、少量を含有させるのが好ましい。よってC lの方がB rよりも含有範囲をより広くとることができる。

[0018] ハロゲンXは1種又は2種を、酸素Oとの比で $X/O : 0.005 \sim 0.5$ 含有させる。 X/O が0.005以下では、ガラスが白金に濡れ難くする効果が小さくなる。また X/O が0.5以上では、ガラスが不安定になったり、熔融時の揮発が多くなり、ガラス特性のバラツキが大きくなったりする。

X/O は、好ましくは0.008～0.2含有させ、更に好ましくは0.009～0.1含有させる。

[0019] 上記Xは、これらのアンモニウム塩や塩化水素や臭化水素(HX)などによる置換により添加してもよいが、 ZnX_2 、RXなどの塩化物原料や臭化物原料を用いて含有させるようにしてもよい。塩素又は臭素は何れの方法により含有させてもよいが、1種又は2種を酸素Oとのモル比で X/O が0.005～0.5の範囲を、好ましくは0.008～0.2の範囲を、更に好ましくは0.009～0.1の範囲を満たすように含有させることになる。

[0020] 上記亜鉛Znについて、ZnOの一部を ZnX_2 として添加することができ

る。この場合、 ZnX_2 は ZnO との合計が Zn の酸化物(ZnO)換算で40～75モル%の範囲、好ましくは42～70モル%の範囲、更に好ましくは44～65モル%の範囲となるように添加すればよい。

[0021] またアルカリ金属元素 R についても、 R_2O の一部又は全部を RX として添加することができる。この場合、例えば R を酸化物(R_2O)換算で5モル%含有させるためには、 RX を10モル%添加させることになる。ただし、ガラス組成全体としての酸素 O とのモル比 X/O は0.005～0.5の範囲内に入るように調整する。

[0022] 本発明の実施形態における光学ガラスの製造原料について、例えば成分 P_2O_5 のためには、 $Zn(PO_3)_2$ 、 $R(PO_3)$ 、 P_2O_5 、 H_3PO_4 等を用いることができ、成分 Bi_2O_3 のためには、 Bi_2O_3 、 $Bi(NO_3)_3$ 、 $5H_2O$ 等を用いることができ、成分 ZnO のためには、 ZnO 、 $Zn(PO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ を用いることができ、成分 R_2O のためには R_2CO_3 、 $R(NO_3)$ 、 $R(PO_3)$ 等を用いることができ、更に各成分の塩化物又は臭化物である $BiCl_3$ 、 $BiBr_3$ 、 $ZnCl_2$ 、 $ZnBr_2$ 、 RCl 、 RBr を、塩素又は臭素の1種類以上よりなるハロゲン X 添加のために用いることができる。

上記原料を既述した成分範囲となるように調合、混合し、800～1000℃で熔融し、清澄(ガス抜き)、攪拌の各工程を経て均質化させた後、金型に流し込み徐冷することにより均質なガラスが得られる。

実施例

[0023] 以下に、実施例をあげて本発明を更に説明する。勿論、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

表1～3に示した実施例1～10、比較例1～7の成分組成になるように、原料を調合、混合し、これを白金ルツボに入れて、電気炉中において800～1000℃の温度範囲で熔融し、その後に金型に流し込んで徐冷することで光学ガラスを得た。

得られた各光学ガラスについて、屈伏点(A_t)、屈折率(n_d)の測定、

及びガラスの白金への濡れ難さを評価した。

[0024] 実施例、比較例において、屈伏点（ A_t ）の測定は、長さ15～20mm、直径（辺）3～5mmの棒状試料を毎分10℃の一定速度で昇温加熱しつつ、試料の伸びと温度を測定して得られた熱膨張曲線から求めた。

屈折率（ n_d ）の測定は、Vブロック法を用いて行った。

またガラスの白金との濡れ難さは、ガラス溶融を行い、金型に流し込んだ後の白金ルツボに残ったガラス状態を目視で観察し、判断した。

これらの測定結果を表1～3に示す。

[0025] 更にガラスの白金との濡れ難さについて、実施例1、3、5、6、比較例7を用いて焼成評価を行った。結果を表4に示す。

この焼成評価では、約0.4gのゴブプリフォームを白金板上に設置し、窒素雰囲気（40ml/分）で屈伏点（ A_t ）より330℃高い温度で30分焼成した後、炉冷し、焼成後のガラスと白金との接触角を調べた。この接触角が大きいほど白金が濡れ難いガラスである。

[0026]

[表1]

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ガラス組成 (モル%)	P_2O_5	25	25	25	25	25
	$B i_2O_3$	20	20	20	20	20
	$Z n O$	53.75	53.75	52.5	52.5	50
	$Z n C l_2$	1.25		2.5		5
	$Z n B r_2$		1.25		2.5	
	$L i_2O$					
	$N a_2O$					
	K_2O					
	合 計	100	100	100	100	100
X / O		0.010	0.010	0.021	0.021	0.043
屈伏点 A t (°C)		471	479	470	482	453
屈折率 n_d		1.88	1.89	1.88	1.88	1.88
白金との 濡れ難さ		○	○	○	○	○

[0027]

[表2]

		実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
ガラス組成 (モル%)	P_2O_5	25	25	25	26.18	26.18
	Bi_2O_3	20	20	20	15.71	15.71
	ZnO	50	45	45	52.09	52.09
	$ZnCl_2$		10		1.31	
	$ZnBr_2$	5		10		1.31
	Li_2O				1.57	1.57
	Na_2O				1.57	1.57
	K_2O				1.57	1.57
	合 計	100	100	100	100	100
X / O		0.043	0.087	0.087	0.011	0.011
屈伏点 A t (°C)		474	454	443	441	441
屈折率 n_d		1.88	1.87	1.87	1.82	1.82
白金との 濡れ難さ		○	○	○	○	○

[0028]

[表3]

		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
ガラス組成 (モル%)	P_2O_5	16.3	23.55	17.91	65	25	25	25
	Bi_2O_3		0.88	5.46	30	20	20	20
	ZnO		5.87		5	50	50	55
	Li_2O	13.9	22.83	15.01				
	Na_2O	11.2	1.1	16.89				
	K_2O	2.3						
	ZnF_2					5		
	ZnI_2						5	
	B_2O_3	1.3	7.84	8.59				
	GeO_2			10.01				
	BaO	10.2	8.9	1.95				
	TiO_2		3.42					
	Nb_2O_5	7.7	16.17	24.19				
	WO_3	37.1	9.42					
	Sb_2O_3		0.01					
	合 計	100	100	100	100	100	100	100
X/O		0	0	0	0	0	0	0
屈伏点 A t (°C)		492	526	520	442	425	結晶化	480
屈折率 n_d		1.85	1.83	1.88	1.77	1.88	—	1.89
白金との 濡れ難さ		×	×	×	×	×	—	×

[0029]

[表4]

ガラス組成	X / O	接触角
実施例 1	0. 0 1 0 (X : C l)	8 6 °
実施例 3	0. 0 2 1 (X : C l)	9 7 °
実施例 5	0. 0 4 3 (X : C l)	1 0 3 °
実施例 6	0. 0 4 3 (X : B r)	8 3 °
比較例 7	0	6 5 °

[0030] 表 1～表 3 より明らかなように、本発明の実施例のガラスは、何れも屈伏点（ A_t ）が 482°C 以下と比較的低い温度範囲にあるため、モールド成形が容易である。また $1.82 \sim 1.88$ の範囲の高い屈折率（ n_d ）を有する。更に白金に濡れ難いことも判る。これは表 4 の接触角からも判り、実施例 1、3、5、6 は接触角が 80° 以上あり、白金に濡れ難いガラスである。これらのことから本発明の光学ガラスは、白金を主成分とした貴金属系離型膜を用いた精密モールド成形、特にガラスインプリントによる微細構造の転写に好ましい特徴を有していることが判る。

[0031] 一方、比較例 1～6 のガラスは、何れも塩素又は臭素を少なくとも 1 つ含むハロゲン X を含まないため、白金に濡れ易く、白金を主成分とした貴金属系離型膜を用いた精密モールド成形、特にガラスインプリントによる微細構造の転写に適さないことが判る。

なお、比較例 1 は特許文献 1 の実施例 54 に相当し、比較例 2 は特許文献 2 の実施例 3 に相当し、比較例 3 は特許文献 3 の実施例 9 に相当する。これらは、何れもハロゲン X を含まないため白金に濡れ易いと共に、屈伏点（ A_t ）が 490°C 以上であり、モールドの耐久性の面からも本発明のガラスよりも不利である。

また比較例 4 は特許文献 4 の実施例 6 に相当する。このガラスはハロゲン

Xを含まないため白金に濡れ易いと共に、屈折率（ n_d ）が1.77と本発明のガラスよりも低いことが判る。

更に比較例5は特許文献5の実施例4に相当し、ハロゲンとしてフッ素Fが含有されたものであり、比較例6はハロゲンとしてヨウ素Iが含有されたものであり、比較例7は本発明の実施例1～8において塩素Cl又は臭素Brが含まれない場合に相当する。

比較例5及び7は、本発明のガラスと同等の低屈伏点（ A_t ）、高屈折率（ n_d ）を達成しているが、塩素Cl又は臭素Brを含まないため白金に濡れ易く、白金を主成分とした貴金属系離型膜を用いた精密モールド成形、特にガラスインプリントによる微細構造の転写に適さないことが判る。更に比較例6はヨウ素Iの添加によりガラスが不安定となり、結晶化し、良好なガラスが得られないことが判る。

また表4より、比較例7の接触角の測定結果が65°しかないことから、ハロゲンXを含まないため、ガラスが白金に濡れ易くなっており、白金を主成分とした貴金属系離型膜を用いた精密モールド成形、特にガラスインプリントによる微細構造の転写に適さないことが判る。

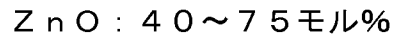
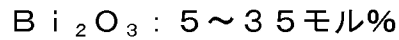
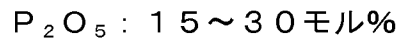
産業上の利用可能性

[0032] 本発明の光学ガラスは、低屈伏点（ A_t ）、高屈折率（ n_d ）で、白金に濡れ難く、非球面レンズ、表面に微細構造が形成された光波制御素子等の、白金を主成分とした貴金属系離型膜を用いた精密モールド成形に適した光学ガラスとして、産業上の利用性がある。

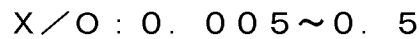
請求の範囲

[請求項1]

酸化物換算で、



含有させ、且つ塩素C l又は臭素B rの1種類以上よりなるハロゲンXを、酸素とのモル比で、



含有させてあることを特徴とする光学ガラス。

[請求項2]

リチウム、ナトリウム、カリウムの中から選ばれる少なくとも1つ以上のアルカリ金属元素Rを、 R_2O の形で15モル%以下含有させることを特徴とする請求項1に記載の光学ガラス。

[請求項3]

塩素C l又は臭素B rの1種類以上よりなるハロゲンXを、 ZnX_2 又はRXで添加することを特徴とする請求項1又は2に記載の光学ガラス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/23(2006.01)i, G02B1/00(2006.01)i, G02B1/11(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, G02B1/00, G02B1/11

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 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

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.
Y	JP 2009-256170 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 05 November 2009 (05.11.2009), claims (Family: none)	1-3
Y	JP 2004-217513 A (Hoya Corp.), 05 August 2004 (05.08.2004), claims & US 2004/138043 A1	1-3
Y	JP 7-165436 A (Corning Inc.), 27 June 1995 (27.06.1995), claims & US 5153151 A1 & EP 512218 A1	1-3



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

24 March, 2011 (24.03.11)

Date of mailing of the international search report

05 April, 2011 (05.04.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/054736

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-256168 A (Hoya Corp.), 05 November 2009 (05.11.2009), paragraph [0036] & US 2009/247386 A1	1-3
Y	JP 2008-13378 A (Hoya Corp.), 24 January 2008 (24.01.2008), paragraph [0015] & US 2009/325774 A1 & WO 2008/004648 A1	1-3
Y	JP 2-283635 A (Sumita Optical Glass, Inc.), 21 November 1990 (21.11.1990), page 2, lower right column (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C03C3/23(2006.01)i, G02B1/00(2006.01)i, G02B1/11(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, G02B1/00, G02B1/11

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 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 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
Y	JP 2009-256170 A（独立行政法人産業技術総合研究所）2009.11.05, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-3
Y	JP 2004-217513 A（HOYA株式会社）2004.08.05, 特許請求の範囲 & US 2004/138043 A1	1-3
Y	JP 7-165436 A（コーニング インコーポレイテッド）1995.06.27, 特許請求の範囲 & US 5153151 A1 & EP 512218 A1	1-3

☒ 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

2 4 . 0 3 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

0 5 . 0 4 . 2 0 1 1

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）

藤代 佳

4 T

3 8 3 7

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
Y	JP 2009-256168 A (H O Y A株式会社) 2009. 11. 05, 【 0 0 3 6 】 & US 2009/247386 A1	1-3
Y	JP 2008-13378 A (H O Y A株式会社) 2008. 01. 24, 【 0 0 1 5 】 & US 2009/325774 A1 & WO 2008/004648 A1	1-3
Y	JP 2-283635 A (株式会社住田光学ガラス) 1990. 11. 21, 第 2 頁右下 欄 (ファミリーなし)	1-3