

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2007年9月7日 (07.09.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/100100 A1

(51) 国際特許分類:

C03C 3/066 (2006.01) C03C 3/097 (2006.01)
C03C 3/064 (2006.01) C03C 21/00 (2006.01)
C03C 3/089 (2006.01) G02B 1/02 (2006.01)

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小竹 強 (KO-TAKE, Tsuyoshi). 坂口 浩一 (SAKAGUCHI, Koichi). 井上 輝英 (INOUE, Teruhide).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2007/054077

(74) 代理人: 内藤 照雄, 外 (NAITO, Teruo et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目7番13号 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日: 2007年3月2日 (02.03.2007)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(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, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, 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, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

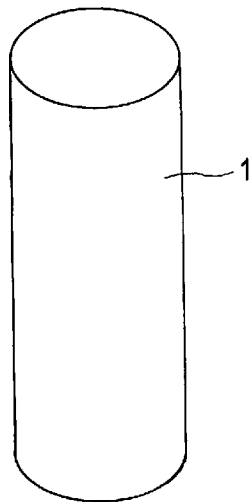
特願2006-057339 2006年3月3日 (03.03.2006) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本板硝子株式会社 (NIPPON SHEET GLASS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1086321 東京都港区三田三丁目5番27号 Tokyo (JP).

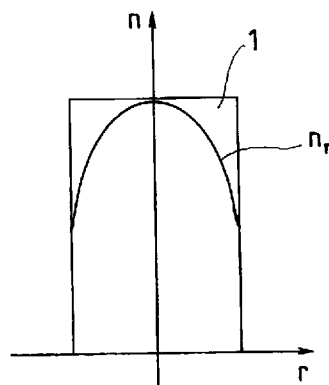
[続葉有]

(54) Title: MATRIX GLASS COMPOSITION FOR GRADIENT INDEX ROD LENS, AND GRADIENT INDEX ROD LENS PRODUCED WITH THE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物およびそれを用いて製造した屈折率分布型ロッドレンズ



(a)



(b)

(57) Abstract: The object is to provide a glass composition suitable for the production of a gradient index rod lens having an aperture angle of 16 to 20° and containing no lead and thallium, and also provide a gradient index rod lens produced with the composition. Disclosed is a matrix glass composition for a gradient index rod lens, wherein the composition comprises the following components (by mol%): $20 \leq \text{SiO}_2 \leq 52$, $1 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30$, $12 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 18$, $8 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15$, $0 \leq \text{MgO} \leq 15$, $0 \leq \text{SrO} \leq 10$, $0 \leq \text{BaO} \leq 10$, $0 \leq \text{ZnO} \leq 15$, $0 < \text{TiO}_2 \leq 15$, $0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 5$, $0 \leq \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 5$, and $3 < \text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 13$, provided that the composition satisfies the requirements shown by the following equations: $45 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 65$, $9 \leq \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{TiO}_2 \leq 25$ and $0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 5$, and the composition contains substantially no lead and thallium.

[続葉有]

WO 2007/100100 A1



(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, 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), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: 鉛、タリウムを用いずに16°~20°開口角を有する屈折率分布型ロッドレンズを作製するのに適したガラス組成物、およびそれを用いて製造した屈折率分布型ロッドレンズを提供する。モル%で表示して、 $20 \leq \text{SiO}_2 \leq 52, 1 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30, 12 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 18, 8 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15, 0 \leq \text{MgO} \leq 15, 0 \leq \text{SrO} \leq 10, 0 \leq \text{BaO} \leq 10, 0 \leq \text{ZnO} \leq 15, 0 < \text{TiO}_2 \leq 15, 0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 5, 0 \leq \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 5, 3 < \text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 13$ 、を含んでなり、かつ、 $45 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 65, 9 \leq \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{TiO}_2 \leq 25, 0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 5$ 、であり、実質的に鉛とタリウムを含まないことを特徴とする屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物である。

明 細 書

屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物およびそれを用いて製造した屈折率分布型ロッドレンズ

技術分野

[0001] 本発明は、光伝送体、特に屈折率が中心軸から表面に向かい連続的に、好ましくは放物線状に減少する屈折率分布を有するロッドレンズ(以下、屈折率分布型ロッドレンズという)を製造するのに適したガラス組成物、およびそれを用いて製造した屈折率分布型ロッドレンズに関する。

背景技術

[0002] 屈折率分布型ロッドレンズは、その断面内で中心から周辺に向けて放物線状に減少する屈折率分布を持ったロッド状のレンズである。これは光線を集束する、または平行にするという特性を持つため、光学部品として用いられている。

[0003] さらに、この屈折率分布型ロッドレンズは正立等倍像をつくるという特性も持つ。そのため、これを一次元または二次元に配列した光学素子は、近年、複写機やファクシミリ、LEDアレイプリンタ、スキャナなどの光学系として用いられている。

[0004] このような用途を持つ屈折率分布型ロッドレンズは、例えば、イオン交換法により作製されている。イオン交換法とは、修飾酸化物を構成し得る第1の陽イオン(例えば、 Li^+)を含む母材ガラスを、修飾酸化物を構成し得る第2の陽イオン(例えば、 Na^+)を含む熔融塩と接触させ、第1の陽イオンを熔融塩中の第2の陽イオンで置換する方法である。

[0005] また、屈折率分布型ロッドレンズを前記のような光学素子として用いるためには、その開口角が大きいことが要求される。これに応えるために、タリウムを含有する屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物が知られている(例えば、特開2004-292215号公報)。この母材ガラス組成物から作製した屈折率分布型ロッドレンズは $10.8^\circ \sim 25.4^\circ$ の開口角を持つことが開示されている。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0006] しかしながら、タリウムは鉛ほどではないが環境負荷の大きい物質であり、環境保全という観点からは、鉛と共に使用を控えたい物質である。

[0007] 本発明は、このような従来の問題点に着目してなされたものである。その目的は、鉛やタリウムを含まずに、 $16\sim 20^\circ$ の開口角を有する屈折率分布型ロッドレンズを製作するのに適した母材ガラス組成物を提供することにある。さらに、それを用いて製造した屈折率分布型ロッドレンズを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明の一形態は、
モル％で表示して、

$$20 \leq \text{SiO}_2 \leq 52、$$

$$1 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30、$$

$$12 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 18、$$

$$8 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15、$$

$$0 \leq \text{MgO} \leq 15、$$

$$0 \leq \text{SrO} \leq 10、$$

$$0 \leq \text{BaO} \leq 10、$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 15、$$

$$0 < \text{TiO}_2 \leq 15、$$

$$0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 5、$$

$$0 \leq \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 5、$$

$$3 < \text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 13、$$

を含んでなり、かつ、

$$45 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 65、$$

$$9 \leq \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{TiO}_2 \leq 25、$$

$$0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 5、$$

であり、実質的に鉛とタリウムを含まないことを特徴とする屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物である。

[0009] 以下に、本発明によるガラス組成物(以下、本ガラス組成物ということがある)につい

て、詳しく説明する。

[0010] (SiO_2)

本ガラス組成物は、 SiO_2 をモル％で表示して、20％～52％の範囲で含有している。 SiO_2 は、ガラスの骨格構造を形成する主要成分である。その含有率が、20％未満ではガラス化が困難となり、52％を超えると必要な開口角を得るための成分の含有率が制限される。開口角を得るための好ましい範囲は45％以下である。

[0011] (B_2O_3)

本ガラス組成物は、 B_2O_3 をモル％で表示して、1％～30％の範囲で含有している。 B_2O_3 は、ガラスの骨格構造を形成する主要成分である。また B_2O_3 は、開口角を大きくする効果や、 Bi_2O_3 によるガラスの着色を抑制する効果がある。その含有率が、1％未満ではそれらの効果は不十分である。好ましい範囲は6％以上である。 B_2O_3 の含有率が多いほどそれらの効果は大きい、30モル％を超えるとガラスの耐失透性、耐溶融塩性が悪化する。

[0012] ($\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$)

本ガラス組成物は、 SiO_2 と B_2O_3 とを合計で、モル％で表示して、45％～65％の範囲で含有している。 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有率が、45％未満ではガラス化が困難となり、65％を超えると必要な開口角を得るための成分の含有率が制限される。また合計含有率は、50％～60％の範囲であることが好ましい。

[0013] (Li_2O)

本ガラス組成物は、 Li_2O をモル％で表示して、12％～18％の範囲で含有している。 Li_2O は、屈折率分布を形成するために必須成分である。 Li_2O が、12％未満では所望の開口角を有する屈折率分布型ロッドレンズを作製することが困難となり、その含有率を増加させれば開口角を大きくすることができるが、18％を超えるとガラスの耐失透性が悪化する。

[0014] (Na_2O)

本ガラス組成物は、 Na_2O をモル％で表示して、8％～15％の範囲で含有している。 Na_2O は屈折率分布を制御し、良好な屈折率分布を持つ屈折率分布型ロッドレンズを作製するための必須成分である。上述したように、屈折率分布を形成するために

、本発明ではまず、 Li_2O の含有率の範囲を12%～18%とした。そこで、同じアルカリ金属酸化物である Na_2O の含有率の範囲は、良好な屈折率分布を得るために、8%～15%の範囲とする必要である。

[0015] (MgO)

本ガラス組成物は、MgOをモル%で表示して、0%～15%の範囲で含有している。MgOは開口角を大きくする効果を有している。その含有率が多いほどその効果は大きく、2%以上含むことが好ましい。しかしその含有率が、15%を超えるとガラスの耐失透性が悪化するので、15%以下とし、10%以下がより好ましい。

[0016] (SrO)

本ガラス組成物は、SrOをモル%で表示して、0%～10%の範囲で含有しても良い。必須成分ではないが、熔融温度の低下、屈折率の増大に効果のある成分である。

[0017] (BaO)

本ガラス組成物は、BaOをモル%で表示して、0%～10%の範囲で含有しても良い。必須成分ではないが、熔融温度の低下、屈折率の増大に効果のある成分である。

[0018] (ZnO)

本ガラス組成物は、ZnOをモル%で表示して、0%～15%の範囲で含有している。ZnOは開口角を大きくする効果を有している。その含有率が多いほどその効果は大きい、15モル%を超えるとガラスの耐失透性が悪化するので、15%以下とし、10%以下がより好ましい。

[0019] (TiO_2)

本ガラス組成物は、 TiO_2 をモル%で表示して、0%を超えて15%までの範囲で含有している。 TiO_2 は、屈折率分布の形状を良好にする効果を有している必須成分であり、含まないと十分な効果は得られない。また TiO_2 は、開口角を大きくする効果も有しており、その含有率が多いほどその効果は大きい、15%を超えるとガラスの耐失透性が悪化するので、15%以下とする。 TiO_2 は、2%～10%の範囲がより好ましい。

[0020] ($\text{MgO} + \text{ZnO} + \text{TiO}_2$)

本ガラス組成物は、さらに、所望の開口角を得るために、 MgO と ZnO と TiO_2 との合計含有率が、モル％で表示して、9％～25％の範囲で含有している。合計含有率が、9％未満では所望の開口角を得ることが困難となり、合計含有率が多いほど開口角を大きくすることができるが、25％を超えるとガラスの耐失透性が悪化する。

[0021] (Nb_2O_5)

本ガラス組成物は、 Nb_2O_5 をモル％で表示して、0％～5％の範囲で含有している。 Nb_2O_5 は、屈折率を大きくする効果を有している。その含有率が多いほどその効果は大きい、5％を超えるとガラスの耐失透性が悪化する。

[0022] (Ta_2O_5)

本ガラス組成物は、 Ta_2O_5 をモル％で表示して、0％～5％の範囲で含有している。 Ta_2O_5 は、屈折率を大きくする効果を有している。その含有率が多いほどその効果は大きい、5％を超えるとガラスの耐失透性が悪化する。

[0023] ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5$)

本ガラス組成物は、さらに、所望の開口角を得るために、 Nb_2O_5 と Ta_2O_5 との合計含有率が、モル％で表示して、0％～5％の範囲で含有している。合計含有率が多いほど屈折率を大きくすることができるが、5％を超えるとガラスの耐失透性が悪化するので、5％以下とし、3％以下がより好ましい。

[0024] (Bi_2O_3)

本ガラス組成物は、 Bi_2O_3 をモル％で表示して、1％～13％の範囲で含有している。好ましい範囲は、3％～7％である。

Bi_2O_3 は、屈折率と開口角を大きくする効果を有している。さらに Bi_2O_3 は、ガラスの熔融温度を低下させる効果がある。ただし、その含有率が、1％未満では効果を得ることが困難であり、十分な効果を得るためには3％を超えた含有率とすることが望ましい。一方、その含有率が多くなるほどそれらの効果は大きくなるが、7％を超えるとガラスが着色するか、ガラスの耐失透性が悪化する。 Bi_2O_3 の含有量が増えると可視光波長範囲内に吸収を生じるため、使用波長を適宜選択する必要が生じる。さらに13％を超えると着色がひどくなり、耐失透性は悪くなる。

[0025] 本ガラス組成物は、実質的に鉛とタリウムを含まない。実質的に含まないとは、工業

用原料から不可避免的に混入することを許容するという意味である。すなわち、鉛に対して一般に鉛フリーといわれる状態であれば、鉛を実質的に含まないということである（タリウムについても同様）。

一般的なガラスの原料調整、溶融操作において、酸化鉛や酸化タリウムが意図しない不可避不純物としてX線マイクロアナライザ(XMA)等の分析手段により検出可能な程度に含有されることは通常ない。

一方、鉛フリーの定義について、例えば欧州の有害物質規制(RoHS指令)の表現を適用すれば、金属鉛としての含有量が「均一材料の0.1重量%以下」であることが求められる。これをモル分率に換算すると、本発明のガラス系では酸化鉛が約0.025モル%以下であれば鉛フリーであることになる。酸化タリウムについても同様に考えることができる。

[0026] また本発明の別形態は、上述した屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物を円柱状ロッドとし、イオン交換法により屈折率分布が形成された屈折率分布型ロッドレンズである。

[0027] この屈折率分布型ロッドレンズは、開口角として、 $16\sim 20^\circ$ を得ることができる。

発明の効果

[0028] 以上、説明したように、本発明によれば、鉛、タリウムを用いずに $16\sim 20^\circ$ の開口角を有する屈折率分布型ロッドレンズを作製するのに適したガラス組成物を得ることができる。また、それを用いて製造した屈折率分布型ロッドレンズを得ることができる。また本発明による屈折率分布型ロッドレンズを用いて、ロッドレンズアレイなどの光学素子を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明による屈折率分布型ロッドレンズを説明する模式図である。

[図2]実施例17の組成のガラスの透過スペクトルを示すグラフである。

符号の説明

[0030] 1:屈折率分布型ロッドレンズ

n_r :屈折率分布曲線

発明を実施するための最良の形態

[0031] 以下に、実施例と比較例を示して、本発明を詳しく説明する。

まず、実施例における母材ガラス組成物の作製には、表1に示す各々の含有成分の原料として、酸化ケイ素、ホウ酸、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、酸化ニオブ、酸化タンタル、酸化ビスマスを用いた。

[0032] 比較例における母材ガラス組成物の作製には、表2に示す各々の含有成分の原料として、上述の実施例で用いた原料のほかに、酸化ランタン、炭酸バリウムも用いた。

[0033] (実施例1～19)

表1～3に記載した実施例1～19の組成を調合熔融し、母材ガラス組成物を作製した。熔融は1000～1200℃で行った。このイオン交換処理前の母材ガラスについて、屈折率とガラス転移点を測定した。屈折率の測定はプルフリッヒ屈折率計を用いて測定波長656.3nmで全反射臨界法により行った。また、ガラス転移点は熱膨張曲線に現れる屈曲の温度から読み取った。

[0034] [表1]

実施例No.		1	2	3	4	5	6
含有成分 [mol%]	SiO ₂	40.0	30.0	22.0	34.0	32.0	40.0
	B ₂ O ₃	10.0	20.0	30.0	20.0	20.0	18.0
	Li ₂ O	14.0	16.0	13.5	13.0	13.0	13.5
	Na ₂ O	10.0	10.0	10.0	9.0	11.0	10.0
	MgO	7.0	10.0	7.0	6.0	6.0	4.0
	ZnO	8.0	0.0	6.0	7.0	7.0	4.0
	TiO ₂	7.0	10.0	7.0	6.0	6.0	4.0
	Nb ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Ta ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Bi ₂ O ₃	4.0	4.0	4.0	5.0	5.0	6.0
	SiO ₂ +B ₂ O ₃	50.0	50.0	52.0	54.0	52.0	58.0
	MgO+ZnO+TiO ₂	22.0	20.0	20.0	19.0	19.0	12.0
	Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ガラス物性	ガラス転移点[°C]	444	449	448	453	440	444
	屈折率	1.688	1.697	1.68	1.691	1.683	1.676
レンズ特性	開口角θ[°]	17.7	19.3	18.6	17.0	16.2	16.3
	Δfmax[μm]	150	150	100	200	50	150

[表2]

実施例No.		7	8	9	10	11	12	13	14
含有成分 [mol%]	SiO ₂	50.5	50.5	46.5	43.5	46.5	48.0	44.5	46.5
	B ₂ O ₃	6.0	6.0	5.0	5.0	2.0	6.0	4.0	6.0
	Li ₂ O	14.5	15.5	13.5	13.5	13.5	15.0	13.5	13.5
	Na ₂ O	10.0	9.0	12.0	12.0	12.0	10.0	13.0	11.0
	MgO	6.0	6.0	8.0	8.0	8.0	6.0	10.0	10.0
	ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	TiO ₂	6.0	6.0	6.0	9.0	9.0	6.0	6.0	6.0
	Nb ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Ta ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Bi ₂ O ₃	7.0	7.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	7.0
	SiO ₂ +B ₂ O ₃	56.5	56.5	51.5	48.5	48.5	54.0	48.5	52.5
	MgO+ZnO+TiO ₂	12.0	12.0	14.0	17.0	17.0	12.0	16.0	16.0
	Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ガラス物性	ガラス転移点[°C]	439	441	420	422	427	427	411	433
	屈折率	1.700	1.702	1.735	1.760	1.760	1.734	1.740	1.707
レンズ特性	開口角θ[°]	16.4	17.9	17.0	18.4	18.4	17.6	16.7	17.3
	Δfmax[μm]	100	140	10	40	40	110	60	10

[表3]

実施例No.		15	16	17	18	19	20	21	22
含有成分 [mol%]	SiO ₂	47.5	44.5	48.5	47.5	45.5	48.0	35.0	44.0
	B ₂ O ₃	6.0	6.0	5.0	5.0	5.0	5.0	20.0	6.0
	Li ₂ O	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.0	14.0	14.0
	Na ₂ O	11.0	11.0	12.0	12.0	12.0	9.0	11.0	11.0
	MgO	6.0	10.0	6.0	6.0	6.0	7.0	5.0	8.0
	ZnO	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0	7.0	2.0	0.0
	TiO ₂	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	7.0	4.0	6.0
	Nb ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
	Ta ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	La ₂ O ₃	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
	BaO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0
	Bi ₂ O ₃	7.0	9.0	9.0	10.0	12.0	4.0	8.0	9.0
	SiO ₂ +B ₂ O ₃	53.5	50.5	53.5	52.5	50.5	53.0	55.0	50.0
	MgO+ZnO+TiO ₂	15.0	16.0	12.0	12.0	12.0	21.0	11.0	14.0
	Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.0	0.0
ガラス物 性	ガラス転移点[°C]	431	424	423	412	427	(着色)	(着色)	426
	屈折率	1.710	1.707	1.731	1.747	1.775	—	—	1.747
レンズ特 性	開口角θ[°]	16.5	17.4	16.3	16.7	17.1	16.0	16.0	17.6
	Δfmax[μm]	50	70	30	30	110	100	100	90

[0035] 実施例1～19の組成の母材ガラス組成物を紡糸して、直径0.45mmのロッド状ガラスを作製した。そのロッド状ガラスをそのガラス転移点で溶融した硝酸ナトリウムに所定時間浸漬させてイオン交換処理を行った。

[0036] その結果、ロッド状ガラス中のLi⁺イオンが溶融塩中のNa⁺イオンと交換されて、Li⁺イオンの濃度分布に基づく屈折率分布が形成される。このようにして屈折率分布型ロッドレンズを作製した。

[0037] 図1(a)に、屈折率分布型ロッドレンズ1の模式図を示す。図1(b)は、屈折率分布型ロッドレンズ1に形成された屈折率分布曲線 n_r を概念的に説明する図である。

[0038] 以下にそのレンズ特性の評価方法を示す。

まず、開口角の測定を行った。各実施例の屈折率分布型ロッドレンズを10mmに切断し、両端面を平行に鏡面研磨した。片方の端面に格子状パターンを接触させ、反対側の端面の中心部において最もはっきりと正立等倍像の格子状パターンが得られる長さを求めた。これを1ピッチ長とする。さらに、母材ガラス組成物の屈折率を屈折率分布型ロッドレンズの中心屈折率として、前記1ピッチ長と併せて下記(1)式に代入することで開口角を求めた。

[0039] (数1)

$$\theta = 180 \times n_0 \times 0.45 / P \cdots (1)$$

ただし、 θ :開口角($^{\circ}$)、 P :1ピッチ長(mm)、 n_0 :屈折率分布型ロッドレンズの中心屈折率、である。

[0040] 次に、解像度の評価を行った。開口角の測定で得た1ピッチ長を基準とする。半径方向において、中心から外周に向かって測定位置を変化させていながら、そこで最もはっきりとした像が得られたときの光軸方向での1ピッチ長からのずれ量を測定した。半径方向の各位置で測定したこの値の中で最も大きいものを、最大像面湾曲量 $\Delta f_{\max}$ と定義して、屈折率分布型ロッドレンズの解像度の評価に用いた。この値は小さいほど解像度が良好なことを意味する。

[0041] (レンズ特性評価結果)

実施例1～6は、 Bi_2O_3 の含有率が4～6モル%の組成である。 B_2O_3 の含有率が比較的多くなっているが、 B_2O_3 の含有率が10～30モル%で、ガラスの着色は十分に抑制され、問題なくレンズ特性を評価することができた。結果を表1に併せて示す。

[0042] 実施例7～19は、 Bi_2O_3 の含有率が7～12モル%の組成である。ガラスの粘性が低く、熔融温度を低く抑えることができるため、ガラスの着色は十分に抑制され、問題なくレンズ特性を評価することができた。結果を表2, 3に併せて示す。

[0043] 求められるレンズ特性、すなわち開口角 θ の大きなレンズか、最大像面湾曲量 $\Delta f_{\max}$ の小さなレンズが必要かを考慮して、ガラス組成物の組成を、本発明で規定した範囲の中で、適宜選択するとよい。

図2は実施例17の組成のガラスは上記の透過スペクトルを示す。図2に示されるよ

うに、実施例17の組成のガラスは Bi_2O_3 を9モル%含み、400nm～500nmの波長範囲に吸収が生じているが、その強度は小さく、吸収の裾はせいぜい600nm付近までしか及んでいないため、この波長より長波長の領域、例えば700nmなど、使用波長を適宜選択することにより、屈折率分布型レンズとして問題なく使用できる。

[0044] (実施例20～21)

表3に記載した実施例20～21の組成を調合熔融し、母材ガラス組成物を作製した。実施例20は B_2O_3 の含有率が5モル%のガラス組成である。実施例21は Bi_2O_3 の含有率が8モル%のガラス組成である。これらのガラス組成物は着色しているが、着色状況は薄く、使用波長は限定すれば使用できる程度である。

実施例1～19と同様に、実施例20～21の組成を持つロッド状ガラスから、イオン交換により屈折率分布型ロッドレンズを作製した。これらのレンズ特性を評価することができた。結果を表3に併せて示す。

実施例20～21の組成物から作製した屈折率分布型ロッドレンズの開口角 θ は16.0°であった。

[0045] (実施例22)

表3に記載した実施例22の組成を調合熔融し、母材ガラス組成物を作製した。

実施例22は SrO を1モル%、 BaO を1モル%含有したガラス組成である。

実施例7～19と同様、 Bi_2O_3 の含有率は実施例1～6と比較して多くなっているが、ガラスの着色は十分に抑制され、問題なくレンズ特性を評価することができた。結果を表3に併せて示す。 SrO 、 BaO を含有することから、これらの成分が熔融温度の低下及び屈折率の増大に寄与しているものと考えられる。

[0046] (比較例1～5)

比較例の組成を表4に示す。比較例1～5は、本発明の屈折率分布型ロッドレンズ用ガラス組成物における組成範囲のいずれかを満足しない例である。調合熔融、紡糸、レンズ評価の方法は、実施例の場合と同様にして行った。

[0047] [表4]

比較例No.		1	2	3	4	5
含有成分 [mol%]	SiO ₂	53.0	48.0	39.0	30.0	20.0
	B ₂ O ₃	0.0	2.0	14.0	35.0	35.0
	Li ₂ O	15.0	16.0	15.0	14.0	13.0
	Na ₂ O	7.0	10.0	12.0	10.0	11.0
	MgO	11.0	10.0	9.0	3.0	4.0
	ZnO	3.0	0.0	0.0	3.0	2.0
	TiO ₂	3.0	10.0	1.0	3.0	5.0
	Nb ₂ O ₅	0.0	0.0	4.0	0.0	0.0
	Ta ₂ O ₅	0.0	4.0	3.0	0.0	2.0
	La ₂ O ₃	3.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	SrO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	BaO	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0
	Bi ₂ O ₃	3.0	0.0	3.0	2.0	8.0
	SiO ₂ +B ₂ O ₃	53.0	50.0	53.0	65.0	55.0
	MgO+ZnO+TiO ₂	17.0	20.0	10.0	9.0	11.0
	Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅	0.0	4.0	7.0	0.0	2.0
ガラス物性	ガラス転移点[°C]	(着色)	527	(不透明)	469	(不透明)
	屈折率	—	1.681	—	1.599	—
レンズ特性	開口角θ[°]	14.5	15.8	—	(白濁)	—
	Δfmax[μm]	200	50	—	—	—

[0048] 比較例1はB₂O₃を含まず、Bi₂O₃の含有率が3モル%のガラス組成である。また、この組成は実施例1～22に含まれていない成分であるLa₂O₃を含んでいる。

このガラス組成物は着色しており、屈折率分布型ロッドレンズ用ガラス組成物としての使用が困難であることが分かった。

[0049] 比較例2はB₂O₃の含有率が2モル%で、Bi₂O₃を含まないガラス組成である。このガ

ラス組成物から作製した屈折率分布型ロッドレンズは、その開口角 θ が 15.8° と、 16° には達していなかった。

[0050] 比較例3は、 Nb_2O_5 と Ta_2O_5 の含有率が合わせて7モル%のガラス組成である。この組成では透明なガラス組成物を得ることができなかった。

[0051] 比較例4は B_2O_3 の含有率が35モル%のガラス組成である。このガラス組成物から作製したロッド状ガラスは、その表面がイオン交換処理中に白濁し、屈折率分布型ロッドレンズとしての使用が困難であることが分かった。

[0052] 比較例5は Bi_2O_3 の含有率が8モル%で、 B_2O_3 の含有率が35モル%のガラス組成である。この組成では透明なガラス組成物を得ることができなかった。

産業上の利用可能性

[0053] 本発明によれば、鉛やタリウムを含まずに、 $16\sim 20^\circ$ の開口角を有する屈折率分布型ロッドレンズを作製するのに適した母材ガラス組成物を提供することができる。さらに、それを用いて製造した屈折率分布型ロッドレンズを提供することができる。

請求の範囲

[1] モル%で表示して、

$$20 \leq \text{SiO}_2 \leq 52、$$

$$1 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30、$$

$$12 \leq \text{Li}_2\text{O} \leq 18、$$

$$8 \leq \text{Na}_2\text{O} \leq 15、$$

$$0 \leq \text{MgO} \leq 15、$$

$$0 \leq \text{SrO} \leq 10、$$

$$0 \leq \text{BaO} \leq 10、$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 15、$$

$$0 < \text{TiO}_2 \leq 15、$$

$$0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 \leq 5、$$

$$0 \leq \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 5、$$

$$3 < \text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 13、$$

を含んでなり、かつ、

$$45 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 65、$$

$$9 \leq \text{MgO} + \text{ZnO} + \text{TiO}_2 \leq 25、$$

$$0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 5、$$

であり、実質的に鉛とタリウムを含まないことを特徴とする屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物。

[2] 請求項1に記載の屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物において、

前記 B_2O_3 の含有率が、モル%で表示して、

$$6 \leq \text{B}_2\text{O}_3 \leq 30、$$

の範囲である屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物。

[3] 請求項1に記載の屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物において、

前記 SiO_2 と B_2O_3 との合計含有率が、モル%で表示して、

$$50 \leq \text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 \leq 60、$$

の範囲である屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物。

- [4] 請求項1に記載の屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物において、
前記MgO、ZnOおよびTiO₂の含有率がそれぞれ、モル%で表示して、

$$2 \leq \text{MgO} \leq 10、$$

$$0 \leq \text{ZnO} \leq 10、$$

$$2 \leq \text{TiO}_2 \leq 10、$$

の範囲である屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物。

- [5] 請求項1に記載の屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物において、
前記Nb₂O₅とTa₂O₅との合計含有率が、モル%で表示して、

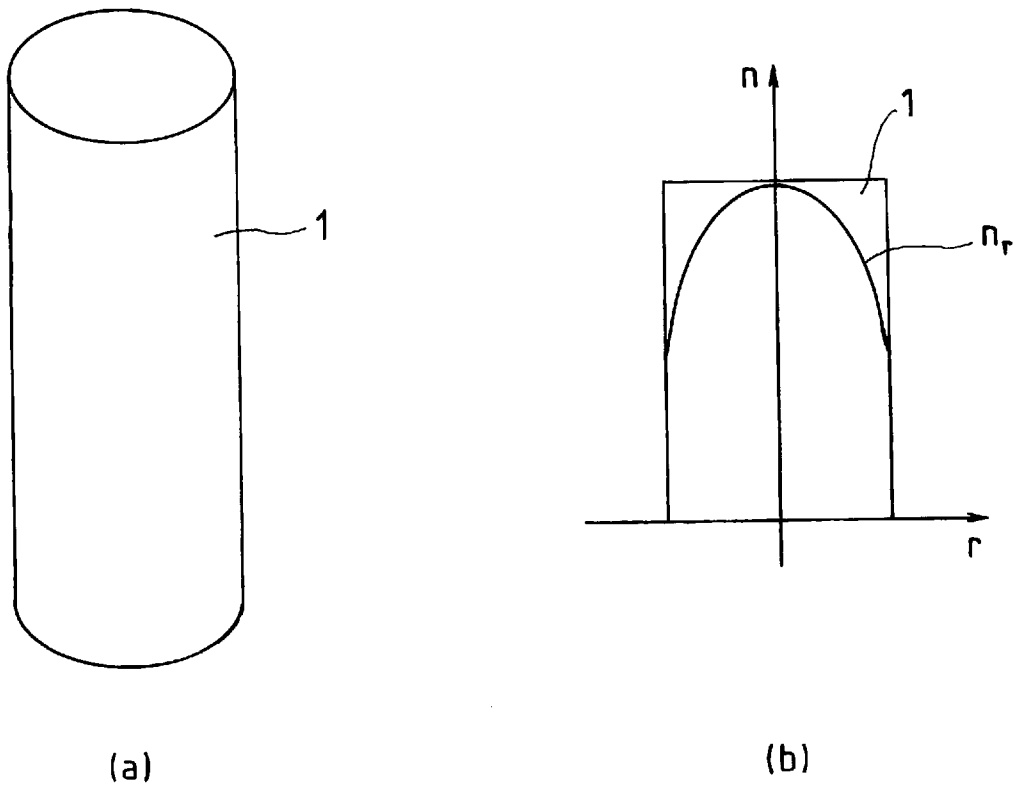
$$0 \leq \text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Ta}_2\text{O}_5 \leq 3、$$

の範囲である屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物。

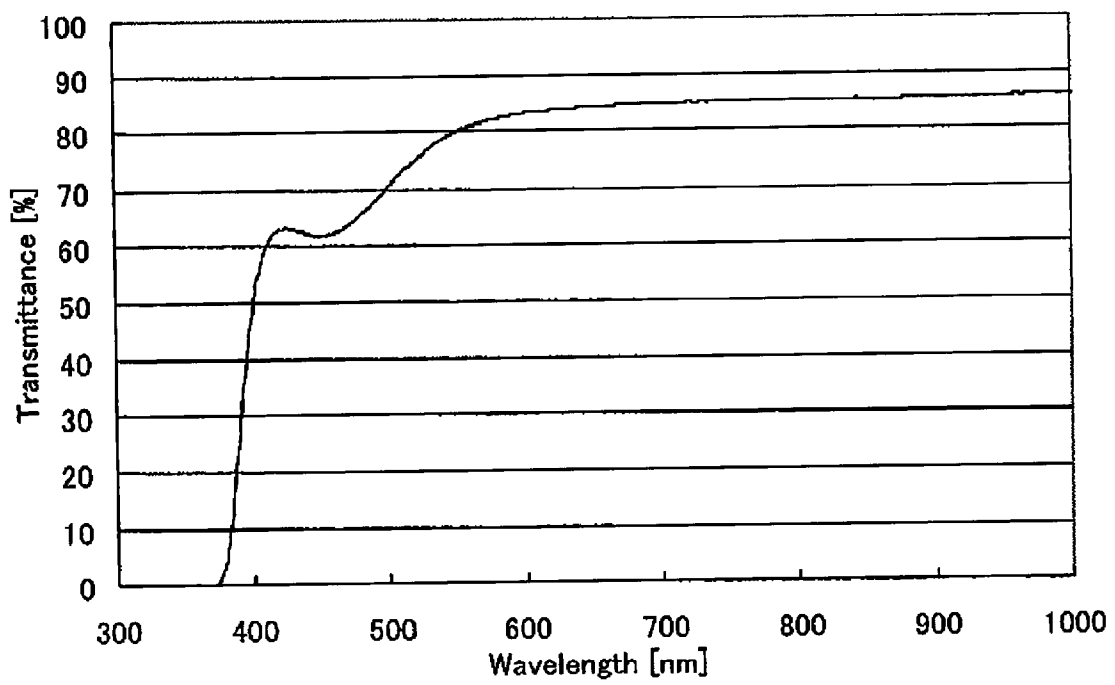
- [6] 請求項1～5のいずれか1項に記載された屈折率分布型ロッドレンズ用母材ガラス組成物を円柱状ロッドとし、イオン交換法により屈折率分布が形成されたことを特徴とする屈折率分布型ロッドレンズ。

- [7] 請求項6に記載の屈折率分布型ロッドレンズにおいて、
前記屈折率分布型ロッドレンズの開口角が16～20°である屈折率分布型ロッドレンズ。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/066(2006.01)i, C03C3/064(2006.01)i, C03C3/089(2006.01)i, C03C3/097(2006.01)i, C03C21/00(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)

C03C3/066, C03C3/064, C03C3/089, C03C3/097, C03C21/00, 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	1996-2007
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2007	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2007

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

INTERGLAD Ver.6

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-284543 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 03 October, 2002 (03.10.02), Claims 1, 6; Par. Nos. [0008], [0014], [0015], [0017], [0018], [0036] & CN 1364736 A	1-7
Y	JP 2006-56768 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 02 March, 2006 (02.03.06), Claim 1; Par. Nos. [0039], [0041] & US 2006/0019815 A1 & CN 1733637 A	1-7
A	JP 2002-211947 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 31 July, 2002 (31.07.02), Claim 1 & CN 1364736 A	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
26 March, 2007 (26.03.07)

Date of mailing of the international search report
10 April, 2007 (10.04.07)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2007/054077

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 2004-151682 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 27 May, 2004 (27.05.04), Claims 4 to 6 & US 2004/0077478 A1 & CN 1495139 A & TW 200405139 A	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. C03C3/066(2006.01)i, C03C3/064(2006.01)i, C03C3/089(2006.01)i, C03C3/097(2006.01)i,
C03C21/00(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. C03C3/066, C03C3/064, C03C3/089, C03C3/097, C03C21/00, 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 0 7 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 7 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 7 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)

INTERGLAD Ver. 6

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 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-284543 A (日本板硝子株式会社) 2002. 10. 03, 請求項 1, 6, 段落【0008】, 【0014】, 【0015】, 【0017】, 【0018】, 【0036】 & CN 1364736 A	1-7
Y	JP 2006-56768 A (日本板硝子株式会社) 2006. 03. 02, 請求項 1, 段落【0039】, 【0041】 & US 2006/0019815 A1 & CN 1733637 A	1-7
A	JP 2002-211947 A (日本板硝子株式会社) 2002. 07. 31, 請求項 1 & CN 1364736 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

2 6 . 0 3 . 2 0 0 7

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 4 . 2 0 0 7

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)

時 田 稔

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

4 T

3 3 8 6

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 請求の範囲の番号
A	JP 2004-151682 A (日本板硝子株式会社) 2004. 05. 27, 請求項 4-6 & US 2004/0077478 A1 & CN 1495139 A & TW 200405139 A	1-7