(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
2009 年 8 月 13 日(13.08.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/099230 A1

(51) 国際特許分類:
C03C 3/16 (2006.01) *C03C 3/247* (2006.01)
C03C 3/17 (2006.01) *C03C 3/253* (2006.01)
C03C 3/19 (2006.01) *G02B 1/00* (2006.01)
C03C 3/21 (2006.01) *G02B 3/02* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/052134

(22) 国際出願日: 2009 年 2 月 9 日(09.02.2009)

(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 2008-029537 2008 年 2 月 8 日(08.02.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本山村硝子株式会社 **(NIHON YAMAMURA GLASS CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒6628586 兵庫県西宮市浜松原町２番２１号 Hyogo (JP). 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).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 日高 達雄 **(HIDAKA, Tatsuo)** [JP/JP]; 〒6628586 兵庫県西宮市浜松原町２番２１号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 中村 淳一 **(NAKAMURA, Junichi)** [JP/JP]; 〒6628586 兵庫県西宮市浜松原町２番２１号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 真弓 禎隆 **(MAYUMI, Yoshitaka)** [JP/JP]; 〒6628586 兵庫県西宮市浜松原町２番２１号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (JP). 橋間 英和 **(HASHIMA, Hidekazu)** [JP/JP]; 〒6628586 兵庫県西宮市浜松原町２番２１号 日本山村硝子株式会社内 Hyogo (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). 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). 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).

(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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, 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)）

— 補正された請求の範囲及び説明書（条約第 19 条(1)）

WO 2009/099230 A1

(54) **Title**: OPTICAL GLASS

(54) 発明の名称: 光学ガラス

(57) **Abstract**: Disclosed is a P_2O_5-BaO-ZnO-Nb_2O_5-type optical glass comprising 25 to 50 wt% of P_2O_5, 15 to 35 wt% of BaO, 1 to 25 wt% of ZnO and 3 to 10 wt% of Nb_2O_5. The optical glass has a high refractive index (particularly a refractive index n_d = 1.6 or more), low dispersibility (Abbe's number ν_d = 42 or more) and a low deformation point, is improved in resistance to clarity loss upon molding, and is suitable for molding such as precise press molding and transfer of a microstructure.

(57) 要約: P_2O_5：２５～５０重量%、BaO：１５～３５重量%、ZnO：１～２５重量、Nb_2O_5：３～１０重量%を含有するP_2O_5－BaO－ZnO－Nb_2O_5系の光学ガラスである。高屈折率（特に好ましくは屈折率n_d＝１．６以上）・低分散（アッベ数ν_d＝４２以上）、低屈伏点で成形時の耐失透性が改善され、且つ精密モールドプレス成形等のモールド成形及び微細構造の転写に適する。

明 細 書

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(n_d)・低分散及び低屈伏点(At)、且つ成形時の耐失透性が改善された、モールド成形及び微細構造の転写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るためである。

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プレス成形することによってなされている。プリフォームを得る方法は大きく2種類に分けられ、1つはガラスのブロック或いは棒材等からガラス片を切り出してプリフォーム加工する方法、もう1つはガラス融液をノズル先端から滴下して球状のガラスプリフォームを得る方法である。

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(At)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(At)が高いほど、これに接する金型が一層の高温に曝されることとなり、金型表面が酸化消耗し、金型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、従ってガラス転移点(Tg)及び／又は屈伏点(At)が低いことが望まれている。

一方、モールドレンズに用いられるガラスとしては、その用途に応じて種々の光学特性を有するものが求められており、中でも高屈折率、低分散、且つ低屈伏点を有するものの要求が高まっている。

上記の光学特性を満たす従来のガラスとして、バリウムフリントタイプのガラスがあるが、人体に有害なPbO(酸化鉛)を含有するばかりでなく、精密プレス成形時に金属鉛が製品の表面に析出する問題、金型との融着によりガラス表面の荒れが生じやす

い問題があり、好ましくない。

またデジタルカメラでは、レンズの表面反射をできるだけ減らす必要があり、反射防止コーティングが用いられている。しかし反射率や入射角度依存性を抑え、波長域を拡げるためには、非常に多層のコーティング膜が必要となり、工程が複雑で高価なものとなっている。

コーティング膜を必要とせずに低反射率を達成するためには、レンズなどの表面に光の波長よりも小さい微細構造を形成することが知られており、例えば樹脂を用いたナノインプリントによる取り組みがなされている。樹脂などの軟化温度が低い材料は、微細加工された金型での成型が比較的容易であるが、樹脂の屈折率の温度依存性は-1×10^{-4}(K)程度と、ガラスより2桁程度大きいため、高画質対応になればなるほど屈折率変化が画質へ影響する。そこで、光学部品の高機能化のために微細構造転写用のガラスについて検討されている。微細構造転写ガラスとは、μm～nmオーダーの金型の凹凸形状をガラス表面に転写した超精密モールドプレス品である。例えば従来の光学部品に微細構造を施したレンズを置き換えることで、デバイスの高機能化、小型化、コスト削減に有利である。ガラスに対して要求される特性は、金型の劣化を抑制するために屈伏点が500℃以下であることが極めて重要である。従来は、樹脂のレンズ成型を中心に利用されてきたNiとPからなるモールドにも応用できる。更にレンズとしてコーティング膜を施さないためにガラス自身の耐候性も要求されている。

[0003] PbOを含有しない上記の光学特性を有するガラスとして、$P_2O_5-R^1_2O-R^2O-$(希土類酸化物等)系ガラス(ここでR^1:アルカリ金属酸化物、R^2:2価の金属酸化物)が開示されている。この光学ガラスは、屈折率(n_d)が1．63～1．67、アッベ数(ν_d)が47～59、屈伏点(At)が500℃以下である(特許文献1)。

また$P_2O_5-R^1_2O-BaO-ZnO-$(高原子価酸化物)系の光学ガラスが開示されている。この光学ガラスは、屈折率(n_d)が1．52～1．7、アッベ数(ν_d)が42～70である(特許文献2)。

また$P_2O_5-R^1_2O-R^2O-Nb_2O_5$系ガラス、$P_2O_5-R^1_2O-Nb_2O_5-WO_3$系ガラス、$P_2O_5-R^1_2O-Bi_2O_3$系ガラスが開示されている。これらの光学ガラスは、屈折率

(n_d)が1．57以上、屈伏点(At)が570℃以下である(特許文献3～7)。

またP_2O_5－B_2O_3－R^1_2O－R^2O－Gd_2O_3系ガラス、P_2O_5－B_2O_3－R^1_2O－BaO－ZnO系ガラスが開示されている。これらの光学ガラスは、屈折率(n_d)が1．54以上、アッベ数(ν_d)が57以上である(特許文献8、9)。

またP_2O_5－R^1_2O－R^2O－ZnO－Al_2O_3系ガラスが開示されている。この光学ガラスは、屈折率(n_d)が1．55～1．65、アッベ数(ν_d)が55～65、屈伏点が500℃以下である(特許文献10～12)。

特許文献1:特開平11－139845号公報

特許文献2:特開2004－217513号公報

特許文献3:特開2002－293572号公報

特許文献4:特開2005－247659号公報

特許文献5:特開2003－335549号公報

特許文献6:特開2004－2153号公報

特許文献7:特開2003－238197号公報

特許文献8:特開2006－52119号公報

特許文献9:WO2003／072518号公報

特許文献10:特開2004－168593号公報

特許文献11:特開2004－262703号公報

特許文献12:特開2005－53749号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0004] ところが上記特許文献1、2に開示された光学ガラスは、高屈折率・低分散で低屈伏点ではあるが、アルカリ金属酸化物や酸化亜鉛等で屈伏点を低下させているため、耐候性に問題が生じやすい。

また上記特許文献3～7に開示された光学ガラスは、高分散($\nu_d \leqq 42$)であり、高屈折率・低分散用途には適さない問題がある。

また上記特許文献8、9に開示された光学ガラスは、高屈折率・低分散ではあるが、屈伏点が500℃以上と高温であるために、金型表面に好ましくない問題が生じやす

い。

また上記特許文献10～12に開示された光学ガラスは、耐候性を改良するためにAl_2O_3を必須成分としているために、ガラスの溶融温度が上昇し、Ptルツボが侵食されやすくなることにより、低波長側で透過率が低下する問題が生じやすい。

[0005] そこで本発明は上記従来のリン酸塩系光学ガラスの欠点を解決し、高屈折率（特に好ましくは屈折率1．6以上）・低分散（アッベ数42以上）、低屈伏点で成形時の耐失透性が改善され、且つ精密モールドプレス成形等のモールド成形及び微細構造の転写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

[0006] 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、その組成を特定の範囲のものとすること、具体的にはP_2O_5－BaO－ZnO－Nb_2O_5系ガラスを基本とすることにより、またアルカリ金属酸化物の組合わせと希土類酸化物の適切な量の組合わせ、更にフッ化物の添加により、上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成した。

即ち、本発明の光学ガラスは、P_2O_5：25～50重量％、BaO：15～35重量％、ZnO：1～25重量、Nb_2O_5：3～10重量％を含有するP_2O_5－BaO－ZnO－Nb_2O_5系ガラスであることを第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、B_2O_3：0．1～8重量％、F：0．1～10重量％を含有することを第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、GeO_2：0～8重量％、Al_2O_3：0～1重量％（ただし、1重量％を除く）、Li_2O：0～8重量％、Na_2O：0～10重量％、K_2O：0～8重量％、CaO：0～10重量％、SrO：0～15重量％、MgO：0～5重量％、WO_3：0～10重量％、Gd_2O_3：0～8重量％、Ta_2O_5：0～8重量％、Y_2O_3：0～5重量％、ZrO_2：0～3重量％、LiF：0～10重量％、NaF：0～10重量％、ZnF_2：0～15重量％、BaF_2：0～15重量％のうち、少なくとも1種以上を含有することを第3の特徴としている。

また本発明の光学ガラスは、上記第1～第3の何れかに記載の特徴に加えて、屈折率（n_d）が1．58～1．70、アッベ数（ν_d）が42～58、ガラス転移点（Tg）が470℃以

下、ガラス屈伏点（At）が500℃以下であることを第4の特徴としている。

また本発明の光学ガラスは、上記第1～第4の何れかに記載の特徴に加えて、微細構造の転写に用いることを第5の特徴としている。

ここで微細構造の転写とは、μm～nmオーダーの周期をもつ凹凸形状からなる微細構造を表面に構成した金型を用い、この金型の表面の微細構造を、光学ガラスの表面に転写することを言う。精密ガラスモールド法やナノインプリント法と称される精密転写法を用いた微細構造の転写である。

発明の効果

[0007] 請求項1に記載の光学ガラスによれば、そこに示す組成としたので、高屈折率・低分散で、且つ低ガラス転移点、低屈伏点の特性を有する光学ガラスを提供することが可能となった。また成形時に表面に白濁が生じ難く、精密モールドプレス成形等のモールド成形及び微細構造の転写に適した光学ガラスを提供することが可能となった。勿論、鉛を含まず、安全である。

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、B_2O_3:0．1～8重量%、F:0．1～10重量%を含有することにより、ガラスの安定化を増すことができる。またガラスの溶融性及びガラスの耐候性を高めることができる。

請求項3に記載の光学ガラスによれば、上記請求項1又は請求項2に記載の構成による効果に加えて、そこに示す組成を含有することにより、ガラスの光学特性としての高屈折率（n_d）、低分散を進めることができる。また低屈伏点で、且つ白濁が生じ難く、精密モールドプレス成形等のモールド成形及び微細構造の転写に適した光学ガラスとすることができる。

請求項4に記載の光学ガラスによれば、上記請求項1～3の何れかに記載の構成による効果に加えて、屈折率（n_d）が1．58～1．70、アッベ数（ν_d）が42～58、ガラス転移点（Tg）が470℃以下、ガラス屈伏点（At）が500℃以下であることにより、現に高屈折率・低分散、低ガラス転移点、低屈伏点の精密モールド成形、微細構造の転写に適したものを提供することができる。

請求項5に記載の光学ガラスによれば、上記請求項1～5の何れかに記載の構成

による効果に加えて、微細構造の転写に用いることにより、例えば光の波長よりも小さい周期をもつ2次元凹凸構造の微細構造を、ガラス表面に正確に転写したレンズ等の光学ガラスを得ることができる。そのような表面構造の光学ガラスは光の反射防止に非常に優れた性能を発揮することができる。

発明を実施するための最良の形態

[0008] 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25～50重量%含有させる。25重量%未満では安定して良好なガラスを得難くなる。一方、50重量%を超えると屈折率が充分高いものが得られなくなる。

P_2O_5の含有量は、ガラスの安定性、屈折率等を考慮すると、28～45重量%がより好ましい。

[0009] 成分BaOはガラスの安定性を高め、且つ屈伏点や液相温度を低下させるために必須である。

BaOは15～35重量%含有させる。BaOが15重量%未満の場合には、屈伏点が高くなり、ガラスの安定性の点でも好ましくない。また35重量%を超えると、高屈折率を保持できなくなる。

BaOの含有量は、ガラスの成形性、屈折率等を考慮すると、16～33重量%がより好ましい。

[0010] 成分ZnOはガラス成形時の失透の発生を抑制し、ガラスの成形性、安定性を向上させるために必須である。

ZnOは1～25重量%含有させる。1重量%未満では効果が不十分である。また25重量%を超えるとガラスの液相温度を上げ、ガラス転移点、屈伏点が高くなるので好ましくない。

ZnOの含有量は、ガラス成形性、安定性、ガラス転移点、屈伏点を考慮すると、3～23重量%がより好ましく、最適には3～20重量%がよい。

[0011] 成分Nb_2O_5は、ガラスを高屈折率にするのに最も寄与する成分として必須である。

Nb_2O_5は3～10重量%含有させる。3重量%未満ではガラスの屈折率を上げる効

果が不十分である。一方、10重量%を超える含有はガラスの安定性を損なうので好ましくない。

Nb_2O_5の含有量は、屈折率、ガラスの安定性を考慮すると、4～8重量%がより好ましい。

[0012] 成分B_2O_3は、ガラス網目構造を形成してガラスを安定化させる成分である。任意成分として8重量%以下で含有させることができる。8重量%を超えると、屈折率が低下するので好ましくない。

B_2O_3の含有量は、ガラスの安定化、屈折率の観点から、好ましくは0．1～8重量%、より好ましくは0．1～7重量%とし、最適には0．1～6重量%とするのがよい。

[0013] 成分GeO_2もガラス網目構造を形成してガラスを安定化させる成分である。

GeO_2を加えることで、高屈折率化に効果があり、所望の光学恒数を満たすことができる。任意成分として8重量%以下で含有させることができる。8重量%を超えると、ガラスの安定性が低下するので好ましくない。

GeO_2の含有量は、高屈折率化、ガラス安定性を考慮して、好ましくは1～7重量%とし、最適には1～6重量%とするのがよい。

[0014] 成分Al_2O_3は成形時の失透の発生を抑制するために有効な成分である。また耐候性にも効果がある。任意成分として1重量%以下（ただし、1重量%を除く）で含有させることができる。1重量%以上では、ガラスの液相温度を上げ、また屈折率を低下させるので好ましくない。

Al_2O_3の含有量は、失透抑制機能、耐候性を考慮して、好ましくは0．1～0．9重量%とし、最適には0．5～0．8重量%とするのがよい。

[0015] 成分Li_2Oはガラス転移点を低下させると同時に、良好に屈折率を保持するために有効な成分である。任意成分として8重量%以下で含有させることができる。8重量%を超えるとガラスの粘性を下げ、ガラスの安定性を損なう。

Li_2Oの含有量は、上記各機能を考慮して、好ましくは0．1～8重量%とし、最適には1～7重量%とする。

[0016] 成分Na_2Oもガラス転移点を低下させると同時に、良好に屈折率を保持するために有効な成分である。任意成分として10重量%以下で含有させることができる。10重

量%を超えるとガラスの屈折率の低下を招く。

Na_2Oの含有量は、ガラス転移点、屈折率を考慮して、好ましくは0．1～10重量%とし、最適には1～8重量%とする。

[0017] 成分K_2Oもガラス転移点を低下させると同時に、良好に屈折率を保持するために有効な成分である。任意成分として8重量%以下で含有させることができる。8重量%を超えるとガラスの屈折率の低下を招く。

K_2Oの含有量は、ガラス転移点、屈折率を考慮して、好ましくは0．1～8重量%とし、最適には1～7重量%とする。

[0018] 上記成分Li_2O、Na_2O及びK_2Oは、アルカリ金属酸化物として、2種以上を併用して含有させることが好ましい。混合アルカリ効果により、ガラスに製造可能な安定性をもたせつつ、ガラス転移点及び屈伏点を低下させることに有効である。

併用させる場合、これらの3成分のうちの何れか2成分、若しくは3成分の合計含有量を、1～10重量%とするのがよい。より好ましくは2～8重量%とする。

[0019] 成分CaOは、ガラスの安定性を高め、成形性の向上に有効である。任意成分として10重量%以下で含有させることができる。10重量%を超えるとガラスの屈折率の低下を招く。

CaOの含有量は、ガラス安定性、成形性、屈折率を考慮して、好ましくは、0．1～10重量%とし、最適には1～8重量%とする。

[0020] 成分SrOは、ガラスの安定性を高め、成形性の向上に有効である。任意成分として15重量%以下で含有させることができる。15重量%を超えるとガラスの屈折率の低下を招く。

SrOの含有量は、ガラス安定性、成形性、屈折率を考慮して、好ましくは0．1～15重量%とし、最適には1～12重量%とする。

[0021] 成分MgOは、ガラスの安定性を高め、成形性の向上に有効である。任意成分として5重量%以下で含有させることができる。5重量%を超えるとガラスの屈折率の低下を招く。

MgOの含有量は、ガラス安定性、成形性、屈折率を考慮して、好ましくは0．1～5重量%とし、最適には1～4重量%とする。

[0022] 成分WO_3は、ガラスに高屈折率をもたらし、また低屈伏点による成形性をもたらすのに有効な成分である。任意成分として10重量%以下で含有させることができる。10重量%を超えるとガラスの安定性を損なう。

WO_3の含有量は、ガラス屈折率、成形性、ガラス安定性を考慮して、好ましくは0.1～10重量%とし、最適には1～8重量%とする。

[0023] 成分Gd_2O_3、Ta_2O_5、Y_2O_3、ZrO_2は、ガラスの屈折率とアッベ数を高めるのに有効である。

Gd_2O_3とTa_2O_5は、任意成分として、それぞれ8重量%以下で含有させることができる。8重量%を超えるとガラスの安定性を損なう。

Gd_2O_3とTa_2O_5の好ましい含有量は、それぞれ0.5～8重量%とし、最適には1～7重量%とする。

Y_2O_3は、任意成分として5重量%以下で含有させることができる。5重量%を超えるとガラスの安定性を損なう。

Y_2O_3の含有量は、好ましくは0.1～5重量%とする。

ZrO_2は任意成分であるが、3重量%以下で含有させることができる。3重量%を超えるとガラスの安定性を損なう。

ZrO_2の含有量は、好ましくは0.1～2重量%とする。

[0024] 成分LiF、NaF、ZnF_2、BaF_2は、ガラスの溶融性を高め、且つ屈伏点や液相温度を低下させるのに有効で、またガラスの耐候性を向上させるのに有効である。

LiF、NaFは、任意成分として、それぞれ10重量%以下で含有させることができる。10重量%を超えるとガラスの安定性を損なう。

LiF、NaFの好ましい含有量は、それぞれ0.5～10重量%とし、最適には1～8重量%とする。

ZnF_2、BaF_2は、任意成分として15重量%以下で含有させることができる。15重量%を超えるとガラスの安定性を損なう。

ZnF_2、BaF_2の好ましい含有量は、それぞれ0.5～15重量%とし、最適には1～13重量%とする。

[0025] ガラスに含まれるFは、ガラスの溶融性を高める効果と、ガラスの耐候性を高めるの

に有効な成分である。任意成分として10重量%以下で添加することができる。10重量%を超えると、ガラスの安定性を損なう。

Fの含有量は、ガラスの溶融性、ガラスの耐候性、ガラスの安定性を考慮して、0．1～10重量%が好ましく、0．1～8重量%がより好ましい。

[0026] なお、Yb_2O_3は950～1000nmの領域で強い吸収バンドを有することから、含有させないことが好ましい。

またBi_2O_3は、含有させることでガラスの屈伏点を低下させるのに有効であるが、多く含むとガラスが着色しやすいという問題を有している。Bi_2O_3を含有させる場合は5重量%以下とする。

[0027] 実施形態における光学ガラスの製造原料については、例えば成分P_2O_5のためには、$LiPO_3$、$NaPO_3$、KPO_3、$Al(PO_3)_3$、$Ba(PO_3)_2$等を用いることができ、成分B_2O_3のためには、H_3BO_3、B_2O_3等を用いることができ、他の成分についても、原料として各種酸化物、炭酸塩、硝酸塩等の通常に用いられる光学ガラス原料を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用いて、900～1300℃で溶融し、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、無色、高屈折率で低屈伏点、透明で均質、加工性に優れた本発明の光学ガラスを得ることができる。

[0028] 本発明の課題を解決する高屈折率・低分散で、且つ低屈伏点である光学ガラスとして、非常に好ましい組成の具体例としては、次の(1)、(2)、(3)がある。これらの光学ガラスは化学的耐久性にも優れる。

(1)B_2O_3が0．1～3重量%、P_2O_5が30～36重量%、Li_2Oが1～6重量%、Na_2Oが1～5重量%、BaOが28～35重量%、ZnOが10～15重量%、ZnF_2が0．5～4重量%、Gd_2O_3が0．5～5重量%、Nb_2O_5が5～10重量%、Ta_2O_5が0．5～3重量%からなるガラス。

(2)B_2O_3が0．1～3重量%、P_2O_5が30～36重量%、Li_2Oが1～6重量%、Na_2Oが1～5重量%、BaOが28～35重量%、ZnOが10～15重量%、ZnF_2が0．5～4重量%、Gd_2O_3が0．5～5重量%、Nb_2O_5が5～10重量%、Ta_2O_5が0．1～3重量

%、ZrO_2が0．1～3重量%からなるガラス。

(3)B_2O_3が0．1～3重量%、P_2O_5が30～36重量%、Li_2Oが1～6重量%、Na_2Oが1～5重量%、BaOが28～35重量%、ZnOが10～15重量%、ZnF_2が0．5～4重量%、Gd_2O_3が0．5～5重量%、Nb_2O_5が5～10重量%、ZrO_2が0．1～3重量%からなるガラス。

実施例

[0029] 以下に、実施例をあげて本発明を更に説明する。しかしながら本発明は、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～表4に示した実施例1～22、比較例1～5の成分組成となるように、原料を調合、混合し、これを白金ルツボに入れて、電気炉中で900℃～1300℃で溶融し、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、屈折率(n_d)、アッベ数(ν_d)、ガラス転移点(Tg)、屈伏点(At)の測定を行った。また白濁等の欠点の有無を顕微鏡で確認した。

次に各ガラス板を賽の目状に切断加工し、複数個の同一寸法を有するカットピースを得た。更に複数個のカットピースの成形面を鏡面研磨し、洗浄したサンプルをプレス成形用ガラスプリフォームとした。

この成形用ガラスプリフォームを、貴金属系の離型膜の設けられた上コア・下コアを備えたプレス成形機に投入し、N_2ガス若しくは真空雰囲気中にて屈伏点(At)近傍温度まで加熱後、加圧してプレス成形し、冷却後、プレス成形品として取り出した。このプレス成形品の成形面上の観察(外観)と、ガラスと接したコア面の観察(コア面)を行った。コア面に曇りが生じた場合には、ガラスからの成分揮発が原因であり、プレス成形面に微小な荒れが生じていることを示すものである。

[0030] なお比較例1は、特許文献1の実施例14に記載のガラスと同一組成のものである。比較例2は、特許文献2の実施例1－3に記載のガラスと同一組成のものである。比較例3は、特許文献3の実施例1に記載のガラスと同一組織のものである。比較例4は、特許文献8の実施例2に記載のガラスと同一組成のものである。比較例5は、特許文献9の実施例1に記載のガラスと同一組成のものである。

[0031] 実施例、比較例において、屈折率(n_d)、アッベ数(ν_d)の測定は、屈折率計(カル

ニュー社製、KPR－200)を用いて行った。

ガラス転移点(Tg)及び屈伏点(At)の測定は、長さ15～20mm、直径(辺)3～5mmの棒状試料を毎分5℃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。

耐候性の評価については、得られたガラスを約10×10×厚み2mmに加工し、10×10の両面を鏡面研磨した。研磨したガラスを約65℃、湿度90%の恒温恒湿機内で保持し、一定時間毎にその表面状態を観察し、ガラス表面の曇り、斑点が観察される時間により評価した。

測定結果を表1～表4に示す。

[0032] [表1]

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
ガラス組成（重量%）	SiO_2							
	B_2O_3	6.7						
	GeO_2				8.0			
	Al_2O_3							
	P_2O_5	33.1	36.8	40.3	39.2	39.3	36.0	37.6
	Li_2O	5.8		7.0	5.6	1.5	3.9	4.1
	LiF						9.0	
	Na_2O		9.9			7.5		
	NaF							9.5
	K_2O							
	MgO							
	CaO					10.0		
	SrO		14.4					
	BaO	33.6	15.4	27.4	18.8	16.0	24.4	25.6
	BaF_2							
	ZnO	5.5	9.4	14.5	11.5	9.8	15.1	15.8
	ZnF_2							
	Y_2O_3						4.5	
	Gd_2O_3	5.8	6.5		2.3	6.1		
	Sb_2O_3							
	TiO_2							
	ZrO_2							
	Lu_2O_3							
	Nb_2O_5	9.5	7.7	4.4	4.9	9.8	6.1	6.3
	Ta_2O_5			6.4			1.0	1.0
	WO_3				9.6			
	Bi_2O_3							
屈折率n_d		1.65630	1.62562	1.63341	1.64892	1.63464	1.60862	1.60283
アッベ数ν_d		50.0	50.6	51.9	48.8	49.3	56.0	53.6
ガラス転移点 Tg（℃）		461	438	389	425	424	314	305
屈伏点At（℃）		497	477	413	457	464	343	338
F量（重量%）		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.6	4.3
耐候性（65℃、90%）		—	—	—	—	—	—	—

[0033] [表2]

		実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14
ガラス組成（重量%）	SiO_2							
	B_2O_3		1.8	1.0	1.0			
	GeO_2					7.8	3.5	
	Al_2O_3						1.0	1.0
	P_2O_5	37.7	31.1	34.1	33.9	32.6	38.4	35.6
	Li_2O	4.1	5.0	5.4			2.2	2.8
	LiF				1.0			
	Na_2O				9.2	7.0	2.8	2.7
	NaF				1.0			
	K_2O						2.8	
	MgO							
	CaO							
	SrO							
	BaO	25.6	29.8	35.0	31.6	24.7	20.2	20.2
	BaF_2	9.4		1.0				
	ZnO	15.9	1.0	6.8	6.7	11.5	18.6	17.5
	ZnF_2		7.8	1.0			4.7	12.0
	Y_2O_3							
	Gd_2O_3		4.9	5.4	2.3	2.3	1.9	1.7
	Sb_2O_3							
	TiO_2							
	ZrO_2							
	Lu_2O_3							
	Nb_2O_5	6.4	9.3	6.8	6.7	4.9	4.0	6.6
	Ta_2O_5	1.0						
	WO_3		9.3	3.4	6.7	9.3		
	Bi_2O_3							
屈折率n_d		1.63250	1.68770	1.66184	1.63082	1.65109	1.61838	1.62703
アッベ数ν_d		52.6	44.0	49.7	48.8	46.6	54.5	52.0
ガラス転移点 Tg（℃）		363	451	441	390	456	391	356
屈伏点At（℃）		393	488	474	433	495	427	389
F量（重量%）		2.0	2.9	0.6	1.2	0.0	1.7	4.4
耐候性（65℃、90%）		—	—	—	—	—	—	—

[0034] [表3]

		実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21
ガラス組成（重量%）	SiO_2							
	B_2O_3		1.0	0.8	3.3	0.6	0.6	0.6
	GeO_2							
	Al_2O_3							
	P_2O_5	38.3	33.5	35.0	28.2	34.6	34.0	33.1
	Li_2O	4.8	5.3	2.8	5.6	5.3	2.5	2.4
	LiF							
	Na_2O						5.1	
	NaF							
	K_2O							7.6
	MgO		4.6					
	CaO							
	SrO							
	BaO	26.0	34.4	29.5	29.0	32.2	31.6	30.8
	BaF_2	4.0	1.7	13.4				
	ZnO	18.4	6.7	5.4	3.9	12.5	12.0	11.7
	ZnF_2		1.0	0.8	9.7	1.8	1.7	1.7
	Y_2O_3							
	Gd_2O_3		1.7	4.3	5.0	3.1	3.0	2.9
	Sb_2O_3							
	TiO_2							
	ZrO_2					1.1		
	Lu_2O_3							
	Nb_2O_5	7.4	6.7	5.4	7.7	7.4	8.0	7.8
	Ta_2O_5	1.2				1.6	1.5	1.5
	WO_3		3.3	2.7	7.7			
	Bi_2O_3							
屈折率n_d		1.64382	1.65474	1.64548	1.67174	1.66076	1.64908	1.64026
アッベ数ν_d		50.5	50.8	53.2	47.3	49.4	48.8	48.8
ガラス転移点 Tg（℃）		385	440	408	405	431	413	435
屈伏点At（℃）		416	479	445	442	465	449	477
F量（重量%）		0.9	0.7	3.2	3.5	0.6	0.6	0.6
耐候性（65℃、90%）		—	—	—	—	—	80h	80h

[0035] [表4]

		実施例22	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
ガラス組成（重量%）	SiO_2				0.3		
	B_2O_3				2.0	5.0	8.0
	GeO_2						
	Al_2O_3					2.4	0.5
	P_2O_5	44.0	37.0	41.2	34.6	40.4	37.8
	Li_2O	6.2	3.0	3.7	3.0	2.8	
	LiF						
	Na_2O	3.0		6.8	9.9		
	NaF						
	K_2O			3.7	1.5		
	MgO					3.8	1.2
	CaO					5.3	2.0
	SrO		4.0				
	BaO	19.5	35.0	27.5	11.3	36.4	39.9
	BaF_2						
	ZnO	23.3	12.0	7.6		3.9	8.6
	ZnF_2						
	Y_2O_3						
	Gd_2O_3						
	Sb_2O_3				0.1		
	TiO_2				3.5		
	ZrO_2						
	Lu_2O_3		3.0				
	Nb_2O_5	3.9	6.0	6.6	29.8		
	Ta_2O_5						
	WO_3				4.0		2.0
	Bi_2O_3			2.9			
屈折率n_d		1.60756	1.64823	1.60720	1.71510	1.61290	1.61893
アッベ数ν_d		55.2	52.5	51.2	30.7	64.2	62.8
ガラス転移点 Tg（℃）		346	446	350	470	500	583
屈伏点At（℃）		370	479	384	512	541	621
F量（重量%）		0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
耐候性（65℃、90%）		−	32h	48h	−	−	−

[0036] 表1～表3により明らかなように、本発明の実施例のガラスは、何れも1．58以上の高い屈折率（n_d）を有する一方、アッベ数（ν_d）が高く、光学ガラスとして十分な光学

恒数を有している。また成形時における成形表面の白濁発生が十分に抑制されていた。

これらの結果は、本発明の光学ガラスが量産を可能にするのに適した性質を備えていることを示している。

また本発明の実施例の何れのガラスも、屈伏点（At）が500℃以下という比較的低い温度範囲内にあるため、成形が容易である。これらのことから、本発明のガラスは、精密モールドプレス成形に好適なガラスであることがわかる。

一方、比較例1、2のガラスは、耐候性テストを実施した結果、50時間以内で表面に曇りが生じ始めた。比較例3～5のガラスは、何れも屈伏点（At）が高く、金型表面の劣化が大きい。

産業上の利用可能性

[0037] 本発明の光学ガラスは、高屈折率、高アッベ数で、ガラス転移温度及び屈伏点が低く、精密モールドプレス成形時に白濁を生じ難く、耐失透性に優れ、非球面レンズ等の成形に特に適し、且つ量産に適した光学ガラスとして、産業上に利用性がある。

請求の範囲

[1] P_2O_5:25～50重量%、BaO:15～35重量%、ZnO:1～25重量、Nb_2O_5:3～10重量%を含有するP_2O_5－BaO－ZnO－Nb_2O_5系ガラスであることを特徴とする光学ガラス。

[2] B_2O_3:0．1～8重量%、F:0．1～10重量%を含有することを特徴とする請求項1に記載の光学ガラス。

[3] GeO_2:0～8重量%、Al_2O_3:0～1重量%（ただし、1重量%を除く）、Li_2O:0～8重量%、Na_2O:0～10重量%、K_2O:0～8重量%、CaO:0～10重量%、SrO:0～15重量%、MgO:0～5重量%、WO_3:0～10重量%、Gd_2O_3:0～8重量%、Ta_2O_5:0～8重量%、Y_2O_3:0～5重量%、ZrO_2:0～3重量%、LiF:0～10重量%、NaF:0～10重量%、ZnF_2:0～15重量%、BaF_2:0～15重量%のうち、少なくとも1種以上を含有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。

[4] 屈折率（n_d）が1．58～1．70、アッベ数（ν_d）が42～58、ガラス転移点（Tg）が470℃以下、ガラス屈伏点（At）が500℃以下であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光学ガラス。

[5] 微細構造の転写に用いることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の光学ガラス。

補正された請求の範囲

［2009年7月14日（14.07.2009）国際事務局受理］

[1] （補正後）P_2O_5：25～50重量%、BaO：16～35重量%、ZnO：1～25重量%、Nb_2O_5：3～10重量%を含有するP_2O_5－BaO－ZnO－Nb_2O_5系ガラスであることを特徴とする光学ガラス。

[2] B_2O_3：0.1～8重量%、F：0.1～10重量%を含有することを特徴とする請求項1に記載の光学ガラス。

[3] GeO_2：0～8重量%、Al_2O_3：0～1重量%(ただし、1重量%を除く)、Li_2O：0～8重量%、Na_2O：0～10重量%、K_2O：0～8重量%、CaO：0～10重量%、SrO：0～15重量%、MgO：0～5重量%、WO_3：0～10重量%、Gd_2O_3：0～8重量%、Ta_2O_5：0～8重量%、Y_2O_3：0～5重量%、ZrO_2：0～3重量%、LiF：0～10重量%、NaF：0～10重量%、ZnF_2:0～15重量%、BaF_2:0～15重量%のうち、少なくとも1種以上を含有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。

[4] 屈折率（n_d）が1.58～1.70、アッベ数（ν_d）が42～58、ガラス転移点（Tg）が470℃以下、ガラス屈伏点(At)が500℃以下であることを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の光学ガラス。

[5] 微細構造の転写に用いることを特徴とする請求項1～4の何れかに記載の光学ガラス。

条約第１９条（１）に基づく説明書

請求の範囲第１項は、ＢａＯの含有量を１６～３５重量％に減縮した補正である。この補正は当初の明細書に記載の範囲内での補正である。

ＢａＯの含有量を１６～３５重量％に減縮することで、引用文献ＪＰ２００９－１３０２６Ａの発明との比較において、ＢａＯの濃度条件の相違を明確にした。

請求の範囲第２項～第５項は、変更なし。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/052134

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C03C3/16(2006.01)i, *C03C3/17*(2006.01)i, *C03C3/19*(2006.01)i, *C03C3/21*(2006.01)i, *C03C3/247*(2006.01)i, *C03C3/253*(2006.01)i, *G02B1/00*(2006.01)i, *G02B3/02*(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, G02B1/00, G02B3/02

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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 Y	JP 2007-70194 A (Ohara Inc.), 22 March, 2007 (22.03.07), Claims 1 to 6; table 1, No. 2, 3 (Family: none)	1,4,5 2
X	JP 2004-217513 A (Hoya Corp.), 05 August, 2004 (05.08.04), Claims 1 to 4; tables 3, 4, No.1-5; tables 5, 6, Nos. 1-12 to 1-15 & US 2004/0138043 A1 & CN 1524816 A	1,3-5
X	JP 11-139845 A (Sumita Optical Glass, Inc.), 25 May, 1999 (25.05.99), Claims 1, 2; table 1, Nos. 3 to 6, 9 to 36, 39, 41, 43 to 45, 47, 49 to 51, 58 to 63 (Family: none)	1,3-5

☒ 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	Date of mailing of the international search report
30 April, 2009 (30.04.09)	19 May, 2009 (19.05.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/052134

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2009-13026 A (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology), 22 January, 2009 (22.01.09), Claims 1, 2 (Family: none)	1-3,5
Y	JP 60-171244 A (Ohara Optical Glass Mfg. Co., Ltd.), 04 September, 1985 (04.09.85), Claims; page 3, upper left column, lines 11 to 19 (Family: none)	2

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０５２１３４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C3/16(2006.01)i, C03C3/17(2006.01)i, C03C3/19(2006.01)i, C03C3/21(2006.01)i, C03C3/247(2006.01)i, C03C3/253(2006.01)i, G02B1/00(2006.01)i, G02B3/02(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（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C03C1/00-14/00, G02B1/00, G02B3/02

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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

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　２００７－７０１９４　Ａ（株式会社オハラ）２００７．０３．２２，請求項１～６，表１のＮｏ．２，３（ファミリーなし）	１，４，５
Y		２
X	ＪＰ　２００４－２１７５１３　Ａ（ＨＯＹＡ株式会社）２００４．０８．０５，請求項１～４，表３，４のＮｏ．１－５，表５，６のＮｏ．１－１２～１－１５　＆　ＵＳ　２００４／０１３８０４３Ａ１　＆　ＣＮ　１５２４８１６　Ａ	１，３－５

☑　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 ３０．０４．２００９	国際調査報告の発送日 １９．０５．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｔ　３９４８ 相田　悟 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４６５

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００７年４月）

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
Ｘ	ＪＰ　１１－１３９８４５　Ａ（株式会社住田光学ガラス）１９９９．０５．２５，請求項１，２，表１のＮｏ．３～６，９～３６，３９，４１，４３～４５，４７，４９～５１，５８～６３（ファミリーなし）	１，３－５
Ｐ，Ｘ	ＪＰ　２００９－１３０２６　Ａ（独立行政法人産業技術総合研究所）２００９．０１．２２，請求項１，２（ファミリーなし）	１－３，５
Ｙ	ＪＰ　６０－１７１２４４　Ａ（株式会社小原光学硝子製造所）１９８５．０９．０４，特許請求の範囲，第３頁左上欄第１１～１９行（ファミリーなし）	２