

(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 3 日(03.01.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/002903 A1

- (51) 国際特許分類:
C03C 3/21 (2006.01) *C03C 3/19* (2006.01)
C03C 3/16 (2006.01) *G02B 1/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/067117
- (22) 国際出願日: 2013 年 6 月 21 日(21.06.2013)
- (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 2012-145484 2012 年 6 月 28 日(28.06.2012) JP
特願 2012-145485 2012 年 6 月 28 日(28.06.2012) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): H O Y A 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 (米国についてのみ): 藤原 康裕 (FUJIWARA, Yasuhiro) [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: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目 8 番 7 号 京橋日殖ビル 8 階 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, 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))

(54) Title: OPTICAL GLASS AND APPLICATION OF SAME

(54) 発明の名称: 光学ガラスおよびその利用

(57) Abstract: An embodiment of the present invention relates to an optical glass having a refractive index of at least 2.02, which is an oxide glass including, as cation components, 10-40 cation% of P^{5+} and a total of 50 cation% or more of Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} , Bi^{3+} , and Te^{4+} , the cation ratio of the total content of Ti^{4+} and Nb^{5+} with respect to the total content of W^{6+} and Bi^{3+} being 1.3 or lower, the total of B^{3+} , Li^{+} , Na^{+} , Rb^{+} , Cs^{+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Zn^{2+} being 1/3 or less of the total content of Ti^{4+} , Nb^{5+} , W^{6+} , Bi^{3+} , and Te^{4+} , and the total of Li^{+} , Na^{+} , K^{+} , Rb^{+} , and Cs^{+} being more than 0%.

(57) 要約: 本発明の一態様は、カチオン成分として、 P^{5+} を10~40カチオン%、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で50カチオン%以上、但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比が1.3以下、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の1/3以下、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で0%超含む酸化物ガラスであり、屈折率が2.02以上である光学ガラスに関する。



WO 2014/002903 A1

明 細 書

発明の名称： 光学ガラスおよびその利用

関連出願の相互参照

[0001] 本出願は、2012年6月28日出願の日本特願2012-145484号および日本特願2012-145485号の優先権を主張し、それらの全記載は、ここに特に開示として援用される。

技術分野

[0002] 本発明の一態様は、高屈折率の光学ガラスおよびその製造方法、前記光学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、ならびに前記光学素子の製造方法に関する。

背景技術

[0003] 撮像光学系や投射光学系の高機能化、コンパクト化にとって、日本特開2012-91989号公報またはその英語ファミリーメンバーUS2012/142516A1、それらの全記載は、ここに特に開示として援用される、に記載されている光学ガラスのように屈折率の高い光学ガラスからなる光学素子は有効である。

発明の概要

[0004] 一般的な光学ガラスの製造工程では、石英製坩堝などの耐火物製熔融容器を用いて化合物原料（バッチ原料）を粗溶解してカレット原料を作製し、次にカレット原料を白金または金などの貴金属製熔融容器を用いて熔融、清澄、均質化し、得られた熔融ガラスを成形して光学ガラスを得る。熔融後に行われる清澄は、熔融ガラス中の泡を除くために行われる工程であり、熔融ガラスを昇温させて粘度を低下させ、ガラス中の泡切れを促進させる。

[0005] ガラスの屈折率を高めるために高屈折率成分の含有量を増加させていくと、ガラスの熔融性を改善する働きのあるリン酸成分、ホウ酸成分、アルカリ金属成分、2価金属成分などの含有量が相対的に低下する。その結果、ガラスの熔融性は悪化傾向を示す。そのため、従来の高屈折率ガラスでは、ガラ

ス原料を完全に融液化するために、熔融温度を高くする、熔融時間を長くするなどの措置がとられていた。

[0006] 上記の通り、清澄では熔融ガラスを昇温するため、清澄温度は熔融温度より高温になる。したがって、熔融温度を高くすると、それに伴い清澄温度も高くなる。従来の高屈折率ガラスでは、ガラスを泡切れに適した粘度にするため、清澄温度は、通常1100℃超となり、1400℃を超えることも珍しいことではない。しかし、熔融工程や清澄工程においてガラスの温度を高くすると、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} などの高屈折率成分が還元されてガラスの着色（所謂、還元色）が増大したり、ガラス熔融容器を構成する白金、金などの金属材料がイオンとしてガラスに溶解込み、ガラスを着色させたりガラス中の異物を増加させる現象が発生してしまう。

[0007] 本発明の一態様は、高屈折率ガラスでありながら、優れた熔融性を示す光学ガラスを提供する。

[0008] 光学ガラスの一般的な製造工程では、カレット原料を熔解して融液化した後、融液の温度を上昇させて清澄を行い、清澄後に融液の温度を下げてからガラスを流出、成形する。カレット原料の作製における粗熔解は、バッチ原料が熔融する過程で激しい侵蝕性を示すことから、石英などの耐火物製の熔融器具を用いて行われる。しかし、カレット原料を熔解、清澄、均質化する工程では耐火物製容器を用いると耐火物がガラス中に溶解込み、均質な熔融ガラスを得ることが難しく、屈折率などの光学特性も変動してしまうため、白金、金などの貴金属製の容器を用いることが好ましい。このように貴金属製容器を用いて行う一連の工程のうち、ガラス融液の温度は清澄時が最も高い。清澄はガラス融液の気泡が浮上し融液から排出されやすいよう、熔融ガラスの粘度が1.0 dPa・s程度となる温度で行うことが好ましい。高屈折率ガラス、例えば屈折率 n_d が2.0を超えるガラスは、上記理由から一般に熔融温度および清澄温度が高く、清澄温度が1400℃を超えることも珍しいことではない。しかし、高温で熔融および清澄を行うと、前記したようにガラスを着色させたりガラス中の異物を増加させてしまう。

これに対し本発明者は鋭意検討を重ねた結果、 P^{5+} 含有の酸化物ガラス組成をベースとし、高屈折率化成分 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} 、ガラスの熔融性を改善する働きのある成分 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を所要の配分で含有させることにより、屈折率 n_d を2.0を超える範囲、具体的には2.02以上としつつ、清澄温度が例えば1100℃以下になるような粘性特性を付与することができ、これにより熔融温度および清澄温度の上昇に起因するガラスの着色および異物の増加を抑制しつつ、泡切れ不良のない高屈折率ガラスを得ることができるを見出し、本発明の一態様を完成させた。

[0009] 本発明の一態様は、

カチオン成分として、

P^{5+} を10～40カチオン%、

Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で50カチオン%以上、但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比 $((Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+}))$ が1.3以下、

B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の1/3以下、

Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で0%超、

含む酸化物ガラスであり、屈折率が2.02以上である光学ガラス（以下、「光学ガラスA」ともいう。）

に関する。

[0010] 一態様では、光学ガラスAは、カチオン成分として、 Te^{4+} を0～4カチオン%含む。

[0011] 一態様では、光学ガラスAは、アッペ数 ν_d が18.0以下である。

[0012] また、先に記載した通り、従来の高屈折率ガラスでは、熔融性に劣るガラス原料を完全に融液化するために、熔融温度を高くする、熔融時間を長くするなどの措置がとられていた。しかし、熔融温度を高くして熔融された従来

の高屈折率ガラスは、ガラスの着色やガラス中に異物が発生する現象が見られ、光学素子材料として好適な光学ガラスを得ることは困難であった。

[0013] 本発明の他の一態様も、高屈折率ガラスでありながら、優れた熔融性を示す光学ガラスを提供する。

[0014] 前述の通り、光学ガラスの一般的な製造方法では、ガラス融液の温度を上昇させて清澄を行う。また、均質な熔融ガラスを得るためには、白金、金などの貴金属製の容器を用いることが好ましい。しかし、ガラス融液の温度が高くなると、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} などの高屈折率成分が還元されてガラスの着色（所謂、還元色）が増大したり、ガラス熔融容器を構成する白金、金などの金属材料がイオンとしてガラスに溶解込み、ガラスを着色させたりガラス中の異物を増加させる現象が発生してしまう。

上記の貴金属製容器を用いて行う一連の工程のうち、ガラス融液の温度は清澄時が最も高い。そこで本発明者は、高屈折率ガラスの清澄時のガラス融液の温度を低くすべく鋭意検討を重ねた。その結果、屈折率 n_d を2.0を超える範囲、具体的には2.02以上としつつ、清澄温度が1100℃以下になるような粘性特性、具体的には、粘度が1.0 dPa・sとなる温度が1100℃以下となる粘度特性を付与することにより、ガラスの着色および異物の増加を抑制しつつ、泡切れ不良のない高屈折率ガラスを得ることができると見出した。清澄はガラス融液の気泡が浮上し融液から排出されやすいよう、熔融ガラスの粘度が1.0 dPa・s程度となる温度で行うことが好ましい。したがって、熔融ガラスの粘度が1.0 dPa・sとなる温度が低いほど、清澄を低温で行うことが可能となるため、ガラス融液を高温にすることに起因する着色や異物発生を抑制することが可能となる。

本発明の一態様は、以上の知見に基づき完成された。

[0015] 本発明の一態様は、

屈折率 n_d が2.02以上であり、かつ粘度が1.0 dPa・sとなる温度が1100℃以下である光学ガラス（以下、「光学ガラスB」ともいう。）

に関する。

[0016] 一態様では、光学ガラスBは、カチオン成分として、 Te^{4+} を0～4カチオン%含む。

[0017] 一態様では、光学ガラスBの液相温度における粘度は $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上である。

[0018] 一態様では、光学ガラスBの液相温度は 1100°C 以下である。

[0019] 一態様では、光学ガラスBは、屈折率 n_d とアッペ数 ν_d とが下記関係式(1)を満たす。

$$\nu_d < 39.0 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (1)$$

[0020] 一態様では、光学ガラスBは、ガラス成分中にカチオン成分として、 P^{5+} を10カチオン%以上含む。

[0021] 一態様では、光学ガラスBは、ガラス成分中にカチオン成分として、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Bi^{3+} 、 W^{6+} および Te^{4+} を合計で50カチオン%以上含む。

[0022] 本発明の更なる態様は、

ガラス原料を加熱により熔融し、得られた熔融ガラスを清澄し、清澄した熔融ガラスを成形することを含み、

上記ガラス原料を、光学ガラスAまたはBが得られるように調合することを含む光学ガラスの製造方法、

に関する。

[0023] 一態様では、上記熔融を、白金、白金合金、金または金合金を用いて作製した熔融ガラス容器を用いて行う。

[0024] 本発明の更なる態様は、光学ガラスAまたはBよりなるプレス成形用ガラス素材に関する。

[0025] 本発明の更なる態様は、光学ガラスAまたはBよりなる光学素子に関する。

[0026] 本発明の更なる態様は、

上述の光学ガラスを加工することにより、または上述の方法により光学ガラスを作製し、作製した光学ガラス加工することにより、光学素子を得るこ

とを含む光学素子の製造方法、
に関する。

[0027] 本発明の一態様によれば、光学ガラスの高屈折率化と熔融性の改善を両立することができる。したがって、屈折率 n_d が 2.02 以上でありながら、熔融温度の上昇が抑制された光学ガラスの提供が可能となる。優れた熔融性を有する光学ガラスによれば、ガラス熔融温度を過剰に高くしたり、熔融時間を過剰に長くしなくても均質がガラスを得ることができるので、熔融容器を構成する貴金属などの材料が熔融ガラスに溶け込むことによるガラスの着色や、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} などの高屈折率付与成分が熔融中に還元されることによる着色の増大を抑制することができる。

さらに本発明の一態様によれば、上記光学ガラスからなるプレス成形用ガラス素材、光学素子、例えば撮像光学系、投射光学系などの光学系のコンパクト化、高機能化に適した光学素子、およびそれらの製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0028] 光学ガラス A

光学ガラス A は、カチオン成分として、 P^{5+} を 10～40 カチオン%、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で 50 カチオン%以上、但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比 $((Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+}))$ が 1.3 以下、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の $1/3$ 以下、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で 0% 超含む酸化物ガラスであり、屈折率が 2.02 以上である光学ガラスである。

光学ガラス A は、屈折率 n_d が 2.02 以上と屈折率が極めて高いガラスでありながら、優れたガラス熔融性を示すことができる。そのため、熔融温度を過剰に高くする必要がなく、白金、金などのガラス熔融容器材料の侵蝕を軽減することができ、これら金属材料の溶け込みによるガラスの着色を軽

減することができる。また、清澄温度を過剰に高くしなくても泡切れが良好なため、均質性の高い光学ガラスを得ることもできる。

[0029] [ガラス組成]

以下、光学ガラスAのガラス組成について詳説する。

光学ガラスAは酸化物ガラスであり、 O^{2-} がアニオンの主成分である。 O^{2-} の含有量は90～100アニオン%を目安として考えればよい。 O^{2-} の含有量が上記範囲内であれば、他のアニオン成分として F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 N^{3-} 、 NO_3^- 、または SO_4^{2-} などを含有させてもよい。その場合、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 N^{3-} 、 NO_3^- 、および SO_4^{2-} の合計含有量は、例えば、0～10アニオン%とすることができる。 O^{2-} の含有量を100アニオン%としてもよい。

[0030] 次にカチオン成分について説明する。以下、特記しない限り、カチオン成分の含有量、合計含有量は、カチオン%表示とする。

[0031] P^{5+} は、ガラスネットワーク形成成分であり、光学ガラスAにおいては必須成分である。ガラスの熱的安定性改善に効果があり、液相温度を低下させるとともにガラスが泡切れに適した粘度（好ましくは粘度が1.0 dPa・s程度）を示す温度の上昇を抑制する働きをする成分でもある。 P^{5+} の含有量が10%未満であると、前記効果を得ることが困難となり、 P^{5+} の含有量が40%を越えると屈折率が低下し、ガラスの結晶化傾向が増大する傾向を示すため、 P^{5+} の含有量を10～40%とする。 P^{5+} の含有量の好ましい下限は12%であり、さらに14%、16%、18%、20%、22%、24%、26%の順に下限値が大きくなるほど一層好ましい。一方、 P^{5+} の含有量の好ましい上限は38%であり、さらに35%、33%、31%、30%、29%、28%の順に上限値が小さくなるほど一層好ましい。

[0032] Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} は、いずれも屈折率を高める働きがあり、屈折率 n_d を2.02以上にするために、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量を50%以上とする。より屈折率の高いガラスを得る上から、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の好ましい下限は

55%であり、以下、56%、57%、58%、59%、60%の順により大きい値ほど下限値としてより一層好ましい。 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量が過剰になるとガラスの熱的安定性が低下するため、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の上限を75%とすることが好ましい。以下、72%、70%、68%、66%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

[0033] Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} のうち、ガラス融液の粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度を低くする上で有利な作用が得られる成分は、 W^{6+} 、 Bi^{3+} である。したがって、光学ガラスAでは、ガラス融液の粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度の上昇を抑制するために、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比 $\left(\left(\text{Ti}^{4+} + \text{Nb}^{5+} \right) / \left(\text{W}^{6+} + \text{Bi}^{3+} \right) \right)$ を1.3以下とする。カチオン比 $\left(\left(\text{Ti}^{4+} + \text{Nb}^{5+} \right) / \left(\text{W}^{6+} + \text{Bi}^{3+} \right) \right)$ が1.3を超えると、ガラス熔融時の着色増大の抑制に有効な温度域、例えば、 1100°C 以下の温度域よりも清澄温度が高くなる。清澄温度の上昇を抑え、ガラスの着色増大を抑制する上から、カチオン比 $\left(\left(\text{Ti}^{4+} + \text{Nb}^{5+} \right) / \left(\text{W}^{6+} + \text{Bi}^{3+} \right) \right)$ を1.2以下の範囲にすることが好ましい。以下、1.15、1.10、1.05、1.00、0.90の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

[0034] 前述のように、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} は、熔融性への影響に差異があるものの、それぞれが共存することによって、ある成分がガラス化しても、残りの成分が熔解せずガラス中に残存する、または全ての成分をガラス化させようとすると他の成分がガラスの着色を悪化させるなど、全般的にガラスの熔融性を悪化させる傾向がある。

一方、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} は、ガラスの熔融性を改善する働きがある。

光学ガラスAでは、高屈折率特性を維持するため、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計含有量の上限を、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量との比により規定

する。すなわち、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計含有量を、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の $1/3$ 以下とする。その上で、熔融性改善に有効な Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で 0% 超含有させる。このようにすることで、屈折率 n_d が 2.02 以上であり、熔融性に優れた光学ガラスを得ることができる。

なお、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量に対する B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計含有量のカチオン比（ $(B^{3+} + Li^{+} + Na^{+} + K^{+} + Rb^{+} + Cs^{+} + Mg^{2+} + Ca^{2+} + Sr^{2+} + Ba^{2+} + Zn^{2+}) / (Ti^{4+} + Nb^{5+} + W^{6+} + Bi^{3+} + Te^{4+})$ ）の好ましい上限は $3/10$ 、より好ましい上限は $1/4$ 、さらに好ましい上限は $9/40$ であり、好ましい下限は $1/5$ 、より好ましい下限は $1/6$ 、さらに好ましい下限は $3/20$ 、 $4/30$ である。

[0035] Ti^{4+} は、ガラスを高屈折率高分散化する働きのある成分であり、 Bi^{3+} および Nb^{5+} と共存することにより、ガラスの熱的安定性を維持する働きのある任意成分である。従って、含有量が 0% であることもできる。また、ガラスの化学的耐久性を高め、ガラスの機械的強度を高める働きをする。 Ti^{4+} の含有量が 15% を超えると熱的安定性が低下し、結晶化傾向が増大するとともに、熔融性が悪化し、液相温度が著しく上昇する。また、分光透過率特性における吸収端が長波長化し、ガラスが褐色に着色する傾向を示す。したがって、 Ti^{4+} の含有量を $0 \sim 15\%$ とすることが好ましい。 Ti^{4+} の含有量のより好ましい上限は 14% 、さらに好ましい上限は 13% 、一層好ましい上限は 12% 、より一層好ましい上限は 11% 、さらに一層好ましい上限は 10% である。 Ti^{4+} の含有量のより好ましい下限は 2% 、さらに好ましい下限は 3% 、一層好ましい下限は 4% 、より一層好ましい下限は 5% 、さらに一層好ましい下限は 6% 、 7% 、 8% 、である。

[0036] Nb^{5+} は、ガラスを高屈折率高分散化する働きのある成分であり、 Bi^{3+} および Ti^{4+} と共存することにより、ガラスの熱的安定性を維持する働きのある

任意成分である。また、ガラスの化学的耐久性を高め、ガラスの機械的強度を高める働きをする。熱的安定性を維持しつつ所望の高屈折率高分散特性を得る上から、 Nb^{5+} の含有量が10%以上であることが好ましく、12%以上であることがより好ましく、13%以上、14%以上、15%以上、であることがさらに好ましい。一方、 Nb^{5+} の含有量が多すぎると、ガラスの熱的安定性が低下し、液相温度が著しく上昇するとともに分光透過率特性における吸収端がやや長波長化する傾向を示す。したがって、 Nb^{5+} の含有量を24%以下とすることが好ましい。以下、23%、22%、21%、20%、19%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

[0037] W^{6+} は、ガラスを高屈折率高分散化し、ガラスの化学的耐久性、機械的強度を高める働きをする働きのある任意成分である。従って、含有量が0%であることもできる。 W^{6+} の含有量が多くなりすぎるとガラスの熱的安定性が低下し、液相温度が上昇傾向を示すとともに、ガラスが青灰色を呈し、分光透過率特性における吸収端も長波長化する。したがって、 W^{6+} の含有量を19%以下とすることが好ましい。 W^{6+} の含有量のより好ましい上限は18%である。以下、17%、16%、15%、14%、13%、12%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

[0038] Bi^{3+} は、高屈折率高分散化成分であり、適量を含有させることによりガラスの熱的安定性を改善する働きをする。 Bi^{3+} の含有量が多すぎると熱的安定性が低下するとともに、液相温度が上昇するとともに、ガラスが褐色に着色し、分光透過率特性における吸収端が長波長化する。したがって、 Bi^{3+} の含有量を33%以下とすることが好ましい。以下、32%、31%、30%、29%、28%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。 Bi^{3+} の含有量の好ましい下限は16%であり、以下、17%、18%、19%、20%の順により大きい値ほど下限値としてより一層好ましい。

[0039] Te^{4+} は、ガラスを高屈折率高分散化し、ガラスの熱的安定性を改善する働きがある。ガラスの熱的安定性を考慮すると Te^{4+} の含有量を0~4%とすることが好ましいが、環境への影響に配慮すると Te^{4+} の含有量は少ないほうが

好ましく、その含有範囲を0～2%とすることがより好ましく、0～1%とすることがさらに好ましい。なお Te^{4+} を含有させなくてもよい。

[0040] Li^{+} は、熔融性を改善し、熔融温度を低下させ、ガラスが粘度1.0 dPa・sを示す温度を低下させるために有効な成分であり、分光透過率特性における吸収端を短波長化するとともに、ガラス熔融中における上記高屈折率化成分の還元を抑制し、着色を抑制する働きをする。しかし、 Li^{+} の含有量が過剰になると屈折率が低下し、熱的安定性が低下する傾向を示すため、 Li^{+} の含有量を5%以下とすることが好ましい。 Li^{+} の含有量のより好ましい上限は4%、より好ましい上限は3%、さらに好ましい上限は2%、一層好ましい上限は1%である。 Li^{+} の含有量の好ましい下限は0%、より好ましい下限は0.1%である。なお、ガラスの安定性を重要視する場合は、 Li^{+} を含有させなくてもよい。

[0041] Na^{+} は、ガラスの熱的安定性を大きく損なうことなしに、熔融性を改善し、熔融温度を低下させ、分光透過率特性における吸収端を短波長化するとともに、ガラス熔融中における上記高屈折率化成分の還元を抑制し、着色を抑制する働きをする。また、液相温度を低下させる働きもする。しかし、 Na^{+} の含有量が過剰になると屈折率が低下し、熱的安定性が低下する傾向を示す。高屈折率特性を維持しつつガラスの熔融性、熱的安定性を改善する上から、 Na^{+} の含有量を0～15%とすることが好ましい。 Na^{+} の含有量の上限については、13%、10%、8%、6%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。 Na^{+} は、イオン半径が Li^{+} と K^{+} の間にあるため、屈折率を低下させる働きは Li^{+} よりも大きく、 K^{+} よりは小さい。 Na^{+} の含有量の好ましい下限は0%、より好ましい下限は0.5%、さらに好ましい下限は1.0%、一層好ましい下限は1.5%、より一層好ましい下限は2.0%である。

[0042] K^{+} も熔融性を改善し、熔融温度を低下させる働きをする。また、分光透過率特性における吸収端を短波長化するとともに、ガラス熔融中における上記高屈折率化成分の還元を抑制し、着色を抑制する働きもする。さらに、 Li^{+}

、 Na^+ と比べ熱的安定性を改善し、液相温度を低下させる働きもする。しかし、 K^+ の含有量が過剰になると屈折率が低下し、熱的安定性が低下する傾向を示すため、 K^+ の含有量を0～15%とすることが好ましい。 K^+ の含有量のより好ましい上限は13%、さらに好ましい上限は10%であり、より一層好ましい上限は8%、さらには6%である。

[0043] Rb^+ も熔融性を改善する働きがあり、任意成分としてガラスに導入することができる。しかし、他のアルカリ金属成分と比較し高価であることから、 Rb^+ の含有量を0～2%とすることが好ましく、0～1%とすることがより好ましく、0～0.5%とすることがさらに好ましい。

Cs^+ は少量の導入によりガラスが安定化するため、任意成分としてガラスに導入することができる。しかし、他のアルカリ金属成分と比較し高価であることから、 Cs^+ の含有量を0～5%とすることが好ましく、0～3%とすることがより好ましく、0～2%、0～1%とすることがさらに好ましい。

なお Rb^+ 、 Cs^+ は、含有させなくてもよい。

[0044] 熔融性を改善し、白金、金などの侵蝕を抑制する上から、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ の合計含有量を0%超とすることが好ましく、0.2%以上とすることがより好ましく、0.5%以上とすることがさらに好ましく、1.0%以上とすることが一層好ましく、1.5%以上とすることがより一層好ましく、2.0%以上とすることがさらに一層好ましく、2.5%以上とすることがなお一層好ましい。また、上記アルカリ金属成分の導入は、高屈折率化成分の還元によるガラスの着色を抑制する上からも好ましい。

高屈折率特性、ガラスの熱的安定性を維持する上から、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ の合計含有量を15%以下にすることが好ましく、12%以下にすることがより好ましく、10%以下にすることがさらに好ましく、8%以下にすることが一層好ましく、6%以下にすることがより一層好ましく、5%以下にすることがさらに一層好ましく、4%以下にすることがなお一層好ましい。

[0045] B^{3+} は、適量の導入によりガラスの熱的安定性、熔融性を改善し、粘性を高め、液相温度を低下させる働きをする。しかし、 B^{3+} の粘性を高める効果によ

ってガラスが清澄可能な温度が上昇し、その結果製造されるガラスの着色度が悪化する傾向にある。また含有量が過剰になると屈折率が低下し、ガラスの再加熱に伴う熱的安定性が低下、液相温度が上昇、高屈折率化成分の還元によるガラスの着色を促進する傾向を示すため、本発明において B^{3+} はできるだけ含有量を少なくすべき成分である。すなわち B^{3+} の含有量を0～8%とすることが好ましい。 B^{3+} の含有量のより好ましい上限は6%、さらに好ましい上限は4%、一層好ましい上限は2%、より一層好ましい上限は1%である。 B^{3+} の含有量の好ましい下限は0%以上であり、清澄粘性を低下させる観点からは B^{3+} を含まないことが好ましい。

[0046] Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} は、いずれもガラスの熔融性を高める働きがある。しかし、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} は、これら成分の含有量を多くすると屈折率が低下傾向を示すため、 Mg^{2+} の含有量を0～4%の範囲にすることが好ましく、0～2%の範囲にすることがより好ましく、0～1%の範囲にすることがさらに好ましく、 Ca^{2+} の含有量を0～4%の範囲にすることが好ましく、0～2%の範囲にすることがより好ましく、0～1%の範囲にすることがさらに好ましく、 Sr^{2+} の含有量を0～4%の範囲にすることが好ましく、0～2%の範囲にすることがより好ましく、0～1%の範囲にすることがさらに好ましく、 Zn^{2+} の含有量を0～4%の範囲にすることが好ましく、0～2%の範囲にすることがより好ましく、0～1%の範囲にすることがさらに好ましい。

なお、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} を含有させなくてもよい。

[0047] Ba^{2+} はガラスの熱的安定性を改善し、熔融性を改善し、分光透過率特性における吸収端を短波長化し、高屈折率化成分の還元によるガラスの着色を抑制する働きをする。しかし、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} ほどではないが、高屈折率特性維持の観点からは、その含有量が過剰ではないことが望ましい。この点から、 Ba^{2+} の含有量を0～10%の範囲にすることが好ましい。 Ba^{2+} の含有量の上限はより好ましくは8%、さらに好ましくは7%、より一層好ましくは6%、さらに一層好ましくは5%である。 Ba^{2+} の含有量のより好

ましい下限は0%、さらに好ましい下限は1%、一層好ましい下限は2%、より一層好ましい下限は3%、さらに一層好ましい下限は4%である。なお光学特性の観点からは Ba^{2+} を含有させなくてもよい。

[0048] Si^{4+} は屈折率を低下させる成分である。また、過剰な導入はガラスの液相温度の上昇あるいはガラスの分相を招くため、 Si^{4+} の含有量は0~4%とすることが好ましく、0~2%とすることがより好ましく、0~1%とすることがさらに好ましい。 Si^{4+} の導入方法は通常の酸化物原料によるものが主であるが、 SiO_2 を主成分とする材質で作られた坩堝（石英製坩堝）から混入させることもできる。

[0049] Al^{3+} は屈折率を低下させ、かつガラスの液相温度を上昇させる働きをするため、 Al^{3+} の含有量は0~3%の範囲とすることが好ましく、0~1%の範囲とすることがより好ましい。なお、 Al^{3+} を含有させなくてもよい。

[0050] 2. 02を超える屈折率 n_d を維持しつつ、ガラスの熔融性、熱的安定性を維持する上から、 P^{5+} 、 Bi^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 、 W^{6+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 B^{3+} 、 Si^{4+} および Ba^{2+} の合計含有量を90~100%とすることが好ましく、95~100%とすることがより好ましく、98~100%とすることがさらに好ましく、99~100%とすることが一層好ましい。前記合計含有量を100%としてもよい。

[0051] 光学ガラスAには清澄剤を添加することもできる。清澄剤の中で好ましいものは Sb_2O_3 である。 Sb_2O_3 を用いる場合は、質量比による Sb_2O_3 の外割り添加量を0~10000ppmの範囲とすることが好ましい。尚、質量比による外割り添加量とは、ガラス成分の質量を基準とした割合で示す添加量である。 Sb_2O_3 は清澄効果があることに加え、ガラス熔融中、前述の高屈折率化成分を酸化状態にするとともに、この酸化状態を安定化する働きをする。しかし、外割り添加量が10000ppmを超えるとSb自体の光吸収により、ガラスが着色する傾向を示す。ガラスの透過率特性を改善するという観点から、 Sb_2O_3 の外割り添加量の好ましい上限は5000ppm、より好ましい上限は2000ppm、さらに好ましい上限は1100ppm、一層

好ましい上限は900ppm、より一層好ましい上限は600ppm、さらに一層好ましい上限は400ppmであり、好ましい下限は0ppm、より好ましい下限は50ppm、さらに好ましい下限は100ppm、一層好ましい下限は150ppm、より一層好ましい下限は200ppmである。なお、Sbは添加剤であるため、本明細書では、ガラス成分とは異なり酸化物換算した値で添加量を示す。

[0052] 光学ガラスAにおいて、Pb、As、Cd、Tl、Seのカチオンはいずれも環境への負荷を配慮し、含有、添加しないことが望ましい。また、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pr、Nd、Eu、Tb、Ho、Erのカチオンはいずれもガラスを着色したり、紫外光の照射により蛍光を発生するため、含有、添加しないことが望ましい。ただし、上記の含有、添加しないとは、ガラス原料やガラス熔融工程に由来する不純物としての混入までも排除するものではない。

Ga³⁺、La³⁺、Gd³⁺、Y³⁺、Yb³⁺、Lu³⁺、In³⁺、Ge⁴⁺、Hf⁴⁺は、少量であれば含有しても構わないが、これら成分により有意義な効果が得られることはなく、いずれも高価な成分であることから、それぞれの含有量を0～2%の範囲とすることが好ましく、0～1%の範囲とすることがより好ましく、0%以上0.5%未満とすることがさらに好ましく、0%以上0.1%未満とすることが一層好ましく、ガラスの製造コストを抑える上から含有させないことが望ましい。

[0053] [屈折率、アッペ数]

次に、光学ガラスAのガラス特性について詳述する。

光学ガラスAの屈折率 n_d は2.02以上である。このように高屈折率が極めて高い光学ガラスは、高ズーム比、広角、コンパクトな光学系を構成するための光学素子の材料として好適である。屈折率 n_d の上限は、上記ガラス組成の範囲から自ずと定まるが、3.0を目安とすることができる。

なお、光学系の高機能化、コンパクト化により有効な光学素子に用いられる光学ガラスを提供するという観点から、屈折率 n_d の好ましい下限は2.

0.3、より好ましい下限は2.05、さらに好ましい下限は2.07である。

ガラスの熔融性、熱的安定性を維持する上から、屈折率 n_d の好ましい上限は2.3、より好ましい上限は2.2、さらに好ましい上限は2.18、一層好ましい上限は2.16である。

[0054] 低分散ガラス製の光学素子との組合せにより色収差補正を行う上から、アッベ数 ν_d の好ましい上限は18.0、より好ましい上限は17.8、さらに好ましい上限は17.6、一層好ましい上限は17.4、より一層好ましい上限は17.2、さらに一層好ましい上限は17.1である。

アッベ数 ν_d の下限は、上記ガラス組成の範囲から自ずと定まるが、ガラスの熔融性、熱的安定性を維持する上から、アッベ数 ν_d の好ましい下限は14、より好ましい下限は15、さらに好ましい下限は16である。

[0055] 色収差補正に好適なガラスを得る上から、好ましい屈折率 n_d 、アッベ数 ν_d の範囲は下記(1)式を満たす範囲であり、より好ましい範囲は下記(2)式を満たす範囲であり、さらに好ましい範囲は下記(3)式を満たす範囲であり、一層好ましい範囲は下記(4)式を満たす範囲であり、より一層好ましい範囲は下記(5)式を満たす範囲である。

$$\nu_d < 39.00 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (1)$$

$$\nu_d < 38.80 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (2)$$

$$\nu_d < 38.60 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (3)$$

$$\nu_d < 38.40 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (4)$$

$$\nu_d < 38.20 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (5)$$

[0056] [粘性特性]

光学ガラスAは、後述する理由から、光学ガラスBについて下記に詳述する粘度特性を有することが好ましい。

[0057] [液相温度]

液相温度はガラスの高屈折率高分散化に伴い上昇傾向を示す。液相温度が上昇すると、ガラス製造時の失透を防止するために、熔融温度、成形温度を

上昇させることとなる。光学ガラスAの液相温度の好ましい範囲は1100℃以下の範囲である。液相温度を前記範囲にすることで、熔融温度、成形温度の過度な上昇を抑制することができる。ガラス製造時、熔融容器材料である白金や金がガラスに溶け込んでガラスが着色したり、白金や金が異物として混入しガラスの品質を低下することを防止する上から、液相温度を上記範囲にすることが好ましい。液相温度のより好ましい上限は1050℃、さらに好ましい上限は1000℃、一層好ましい上限は980℃、より一層好ましい上限は960℃、さらに一層好ましい上限は950℃、なお一層好ましい上限は940℃、特に好ましい上限は930℃、最も好ましい上限は920℃である。

なお、液相温度の下限は、高融点の高屈折率成分を多く含有する観点から800℃以上、より好ましくは850℃以上を目安として考えることができる。

なお液相温度におけるガラスの粘度は1.0 dPa・s以上であることが好ましく、1.5 dPa・s以上であることがより好ましく、2.0 dPa・s以上であることがさらに好ましく、2.5 dPa・s以上であることがより一層好ましく、3.0 dPa・s以上であることがさらに一層好ましく、3.5 dPa・s以上がなお一層好ましい。

液相温度におけるガラスの粘度の上限に特に制限はないが、ガラスの光学特性などの改善を図る上から、100 dPa・s以下であることが好ましく、30 dPa・s以下であることがより好ましく、20 dPa・s以下であることがさらに好ましい。

[0058] [着色度]

一般に、光学ガラスの分光透過率特性において、どこまで短波長の光を透過するかを示す指標として、外部透過率70%を示す波長である λ_{70} 、外部透過率5%を示す波長である λ_5 といった特定波長による指標が用いられている。

λ_{70} とは、波長280～700 nmの範囲において光線透過率が70%

になる波長のことである。ここで、光線透過率とは、 10.0 ± 0.1 mmの厚さに研磨された互いに平行な面を有するガラス試料を用い、前記研磨された面に対して垂直方向から光を入射して得られる分光透過率、すなわち、前記試料に入射する光の強度を I_{in} 、前記試料を透過した光の強度を I_{out} としたときの I_{out} / I_{in} のことである。分光透過率には、試料表面における光の反射損失も含まれる。また、上記研磨は測定波長域の波長に対し、表面粗さが十分小さい状態に平滑化されていることを意味する。 $\lambda 5$ は、 $\lambda 70$ について前記した方法で測定される光線透過率が5%となる波長である。

前述の通り従来の高屈折率ガラスは熔融、清澄において着色しやすい傾向があるが、光学ガラスAの好ましい態様では、屈折率 n_d が2.02以上でありながら、550 nm以下の $\lambda 70$ を実現することができる。 $\lambda 70$ のより好ましい範囲は520 nm以下、さらに好ましい範囲は500 nm以下、一層好ましい範囲は490 nm以下、より一層好ましい範囲は480 nm以下、さらに一層好ましい範囲は470 nm以下、なお一層好ましい範囲は460 nm以下である。 $\lambda 70$ の下限は特に限定されるものではないが、380 nmを $\lambda 70$ の下限の目安として考えればよい。

$\lambda 5$ の好ましい範囲は450 nm以下、より好ましい範囲は430 nm以下、さらに好ましい範囲は410 nm以下、一層好ましい範囲は400 nm以下、より一層好ましい範囲は395 nm以下、さらに一層好ましい範囲は390 nm以下である。 $\lambda 5$ の下限は特に限定されるものではないが、300 nmを $\lambda 5$ の下限の目安として考えればよい。

本発明の一態様によれば、着色が少ないというだけでなく、白金や金など熔融容器を構成する金属材料のイオン化による混入や金属粒子としての混入が極めて少ない光学ガラスの提供が可能である。

[0059] [比重]

本明細書において、比重は -30°C /時の徐冷速度で得られたガラスの比重により定義される。光学ガラスAの比重の好ましい上限は6.5、より好

ましい上限は5.9、さらに好ましい上限は5.8、一層好ましい上限は5.7、より一層好ましい上限は5.65である。好ましい下限には特に制限はないが、比重を過剰に低くすると、屈折率の低下などの現象が発生するおそれがあるため、比重の好ましい下限は3.0、より好ましい下限は4.0、さらに好ましい下限は4.5、一層好ましい下限は4.8、より一層好ましい下限は5.0である。

[0060] 光学ガラスB

光学ガラスBは、屈折率 n_d が2.02以上であり、かつ粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ となる温度が 1100°C 以下である。

以下、光学ガラスBについて詳説する。

[0061] 清澄時の泡切れを促進する上から、熔融ガラスの清澄温度はガラスの粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度程度とすることが好ましい。金属製熔融容器中で行うプロセスにおいて、ガラスの温度は清澄時に最も高くなることから、粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度を 1100°C 以下にすることにより、十分な清澄性を維持しつつガラス熔融工程を 1100°C 以下で行うことが可能になる。その結果、熔融ガラスにより白金、金などの金属製熔融容器が侵蝕されにくくなり、白金イオン、金イオンなどの溶け込みによるガラスの着色増大や、高屈折率成分の還元による着色増大を抑制することができる。このようにして、泡切れが十分になされ光学的に均質な、着色の少ない光学ガラスを得ることができる。また、清澄温度の上昇を抑制することにより、熔融ガラスからの揮発を抑制し、揮発による組成変化、光学特性の変動を抑制することもできる。

[0062] ガラス融液状態において粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度の好ましい範囲は 1080°C 以下、より好ましい範囲は 1060°C 以下、さらに好ましい範囲は 1050°C 以下、さらに一層好ましい範囲は 1040°C 以下、より一層好ましい範囲は 1030°C 以下、さらにより一層好ましい範囲は 1020°C 以下である。 $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度の下限は、 800°C を目安と考えればよい。

[0063] 次に光学ガラスBの好ましい態様を幾つか説明する。これらの態様は任意の組み合わせが可能である。

[0064] 第1の好ましい態様は、液相温度における粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上の光学ガラスである。液相温度における粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上であることにより、ガラス製造中の結晶化を防止しつつ、ガラスの成形が容易になる。

なお液相温度におけるガラスの粘度は $1.5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより好ましく、 $2.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上であることがさらに好ましく、 $2.5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上であることが一層好ましく、 $3.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上であることがより一層好ましく、 $3.5 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以上がさらに一層好ましい。

液相温度におけるガラスの粘度の上限に特に制限はないが、ガラスの光学特性などの改善を図る上から、 $100 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下であることが好ましく、 $30 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下であることがより好ましく、 $20 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 以下であることがさらに好ましい。

[0065] 第2の好ましい態様は、液相温度が 1100°C 以下である光学ガラスである。液相温度が 1100°C 以下であることにより、ガラスの着色低減、異物混入の抑制、ガラスの成形性の改善を図りつつ、より確実にガラスの失透を防止することができる。液相温度のより好ましい上限は 1050°C 、さらに好ましい上限は 1000°C 、一層好ましい上限は 980°C 、より一層好ましい上限は 960°C 、さらに一層好ましい上限は 950°C 、なお一層好ましい上限は 940°C 、特に好ましい上限は 930°C 、最も好ましい上限は 920°C である。

なお、液相温度の下限は、高融点の高屈折率成分を多く含有する観点から 800°C 以上、より好ましくは 850°C 以上を目安として考えることができる。

[0066] 第3の好ましい態様は、屈折率 n_d とアッペ数 ν_d とが先に記載した関係式(1)、好ましくは関係式(2)、より好ましくは関係式(3)、更に好ましくは関係式(4)、より一層好ましくは関係式(5)を満たす光学ガラ

スである。

上記関係式を満たす光学ガラスは、屈折率、分散が極めて高いガラスであり、高ズーム比化、広角化、コンパクト化に好適な光学素子材料である。屈折率 n_d の上限は 3.0 を目安とすることができる。

なお、光学系の高機能化、コンパクト化により有効な光学素子に用いられる光学ガラスを提供するという観点から、屈折率 n_d の好ましい下限は 2.03、より好ましい下限は 2.05、さらに好ましい下限は 2.07 である。

ガラスの熔融性、熱的安定性を維持する上から、屈折率 n_d の好ましい上限は 2.3、より好ましい上限は 2.2、さらに好ましい上限は 2.18、一層好ましい上限は 2.16 である。

ガラスの熔融性、熱的安定性を維持する上から、アッベ数 ν_d の好ましい下限は 14、より好ましい下限は 15、さらに好ましい下限は 16 である。

[0067] 以下、ガラス組成について説明する。光学ガラス B は O^{2-} がアニオンの主成分である酸化物ガラスであることが好ましい。 O^{2-} の含有量は 90～100 アニオン%を目安として考えればよい。 O^{2-} の含有量が上記範囲内であれば、他のアニオン成分として F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 N^{3-} 、 NO_3^- 、または SO_4^{2-} などを含有させてもよい。その場合、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 Se^{2-} 、 N^{3-} 、 NO_3^- 、または SO_4^{2-} の合計含有量は、例えば、0～10 アニオン%とすることができる。 O^{2-} の含有量を 100 アニオン%としてもよい。

[0068] 以下、特記しない限り、カチオン成分の含有量、合計含有量は、カチオン%表示とする。

第 4 の好ましい態様は、ガラス成分として、 P^{5+} を 10 カチオン%以上含む光学ガラスである。 P^{5+} の含有量が 10 カチオン%以上であることにより、ガラスの熱的安定性、熔融性を改善することができる。

P^{5+} は、ガラスネットワーク形成成分であり、液相温度を低下させるとともに粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度の上昇を抑制する働きをする成分でもある。 P^{5+} の含有量が 40%を越えると屈折率が低下し、ガラスの結晶化傾向

が増大する傾向を示すため、 P^{5+} の含有量を40%以下とすることが好ましい。 P^{5+} の含有量のより好ましい下限は12%であり、さらに14%、16%、18%、20%、22%、24%、26%の順に下限値が大きくなるほど一層好ましい。一方、 P^{5+} の含有量のより好ましい上限は38%であり、さらに35%、33%、31%、30%、29%、28%の順に上限値が小さくなるほど一層好ましい。

[0069] 第5の好ましい態様は、ガラス成分として、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Bi^{3+} 、 W^{6+} および Te^{4+} を合計で50%以上含む光学ガラスである。

Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} は、いずれも屈折率を高める働きがあり、屈折率 n_d を2.02以上にするために、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量を50%以上とすることが好ましい。より屈折率の高いガラスを得る上から、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量のより好ましい下限は55%であり、以下、56%、57%、58%、59%、60%の順により大きい値ほど下限値としてより一層好ましい。 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量が過剰になるとガラスの熱的安定性が低下するため、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の上限を75%とすることが好ましい。以下、72%、70%、68%、66%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

[0070] Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} のうち、ガラス融液の粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度を低くする上で有利な作用が得られる成分は、 W^{6+} 、 Bi^{3+} である。したがって、本発明では、ガラス融液の粘度が $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度の上昇を抑制するために、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の合計含有量のカチオン比 $((Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+}))$ を1.3以下とすることが好ましい。清澄温度の上昇を抑え、ガラスの着色増大を抑制する上から、カチオン比 $((Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+}))$ を1.2以下の範囲にすることがより好ましい。以下、1.15、1.10、1.05、1.00、0.90の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

[0071] 前述のように、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} 、 Te^{4+} は、熔融性への影響に差異があるものの、それぞれが共存することによって、一方の成分がガラス化しても、残りの成分が溶解せずガラス中に残存する、または全ての成分をガラス化させようとする他の成分がガラスの着色を悪化させるなど、全般的にガラスの熔融性を悪化させる傾向がある。

一方、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} はガラスの熔融性を改善する働きがある。

第6の好ましい態様では、高屈折率特性を維持するため、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計含有量の上限を Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量との比により規定する。すなわち、第6の好ましい態様は、 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計含有量が、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量の $1/3$ 以下である光学ガラスである。

なお、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合計含有量に対する B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} および Zn^{2+} の合計含有量のカチオン比（ $(\text{B}^{3+} + \text{Li}^{+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+} + \text{Rb}^{+} + \text{Cs}^{+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{Sr}^{2+} + \text{Ba}^{2+} + \text{Zn}^{2+}) / (\text{Ti}^{4+} + \text{Nb}^{5+} + \text{W}^{6+} + \text{Bi}^{3+} + \text{Te}^{4+})$ ）の好ましい上限は $3/10$ 、より好ましい上限は $1/4$ 、さらに好ましい上限は $9/40$ であり、好ましい下限は $1/5$ 、より好ましい下限は $1/6$ 、さらに好ましい下限は $3/20$ 、 $4/30$ である。

[0072] 第7の好ましい態様は、熔融性改善に有効な Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で0%超含有する光学ガラスである。

屈折率 n_d が2.02以上であり、熔融性の優れた光学ガラスを得る上から、第6の好ましい態様と第7の好ましい態様を組み合わせた態様が一層好ましい態様となる。

[0073] 以下の説明は、第4～第7の好ましい態様に共通する説明である。

[0074] Ti^{4+} は、ガラスを高屈折率高分散化する働きのある成分であり、 Bi^{3+} お

よび Nb^{5+} と共存することにより、ガラスの熱的安定性を維持する働きのある任意成分である。従って、含有量が 0 % であることもできる。また、ガラスの化学的耐久性を高め、ガラスの機械的強度を高める働きをする。 Ti^{4+} の含有量が 15 % を超えると熱的安定性が低下し、結晶化傾向が増大するとともに、熔融性が悪化し、液相温度が著しく上昇する。また、分光透過率特性における吸収端が長波長化し、ガラスが褐色に着色する傾向を示す。したがって、 Ti^{4+} の含有量を 0 ~ 15 % とすることが好ましい。 Ti^{4+} の含有量のより好ましい上限は 14 %、さらに好ましい上限は 13 %、一層好ましい上限は 12 %、より一層好ましい上限は 11 %、さらに一層好ましい上限は 10 % である。 Ti^{4+} の含有量のより好ましい下限は 2 %、さらに好ましい下限は 3 %、一層好ましい下限は 4 %、より一層好ましい下限は 5 %、さらに一層好ましい下限は 6 %、7 %、8 %、である。

[0075] Nb^{5+} は、ガラスを高屈折率高分散化する働きのある成分であり、 Bi^{3+} および Ti^{4+} と共存することにより、ガラスの熱的安定性を維持する働きのある任意成分である。また、ガラスの化学的耐久性を高め、ガラスの機械的強度を高める働きをする。熱的安定性を維持しつつ所望の高屈折率高分散特性を得る上から、 Nb^{5+} の含有量が 10 % 以上であることが好ましく、12 % 以上であることがより好ましく、13 % 以上、14 % 以上、15 % 以上、であることがさらに好ましい。一方、 Nb^{5+} の含有量が多すぎると、ガラスの熱的安定性が低下し、液相温度が著しく上昇するとともに分光透過率特性における吸収端がやや長波長化する傾向を示す。したがって、 Nb^{5+} の含有量を 24 % 以下とすることが好ましい。以下、23 %、22 %、21 %、20 %、19 % の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

[0076] W^{6+} は、ガラスを高屈折率高分散化し、ガラスの化学的耐久性、機械的強度を高める働きをする働きのある任意成分である。従って、含有量が 0 % であることもできる。 W^{6+} の含有量が多くなりすぎるとガラスの熱的安定性が低下し、液相温度が上昇傾向を示すとともに、ガラスが青灰色を呈し、分光透過率特性における吸収端も長波長化する。したがって、 W^{6+} の含有量を 19 % 以

下とすることが好ましい。 W^{6+} の含有量のより好ましい上限は18%である。以下、17%、16%、15%、14%、13%、12%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。

[0077] $B i^{3+}$ は、高屈折率高分散化成分であり、適量を含有させることによりガラスの熱的安定性を改善する働きをする。 $B i^{3+}$ の含有量が多すぎると熱的安定性が低下するとともに、液相温度が上昇するとともに、ガラスが褐色に着色し、分光透過率特性における吸収端が長波長化する。したがって、 $B i^{3+}$ の含有量を33%以下とすることが好ましい。以下、32%、31%、30%、29%、28%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。 $B i^{3+}$ の含有量の好ましい下限は16%であり、以下、17%、18%、19%、20%の順により大きい値ほど下限値としてより一層好ましい。

[0078] $T e^{4+}$ は、ガラスを高屈折率高分散化し、ガラスの熱的安定性を改善する働きがある。ガラスの熱的安定性を考慮すると $T e^{4+}$ の含有量を0~4%とすることが好ましいが、環境への影響に配慮すると $T e^{4+}$ の含有量は少ないほうが好ましく、その含有範囲を0~2%とすることがより好ましく、0~1%とすることがさらに好ましい。なお $T e^{4+}$ を含有させなくてもよい。

[0079] $L i^{+}$ は、熔融性を改善し、熔融温度を低下させ、ガラスが粘度1.0 dPa·sを示す温度を低下させるために有効な成分であり、分光透過率特性における吸収端を短波長化するとともに、ガラス熔融中における上記高屈折率化成分の還元を抑制し、着色を抑制する働きをする。しかし、 $L i^{+}$ の含有量が過剰になると屈折率が低下し、熱的安定性が低下する傾向を示すため、 $L i^{+}$ の含有量を5%以下とすることが好ましい。 $L i^{+}$ の含有量のより好ましい上限は4%、より好ましい上限は3%、さらに好ましい上限は2%、一層好ましい上限は1%である。 $L i^{+}$ の含有量の好ましい下限は0%、より好ましい下限は0.1%である。なお、ガラスの安定性を重要視する場合は、 $L i^{+}$ を含有させなくてもよい。

[0080] $N a^{+}$ は、ガラスの熱的安定性を大きく損なうことなしに、熔融性を改善し、熔融温度を低下させ、分光透過率特性における吸収端を短波長化するとと

もに、ガラス熔融中における上記高屈折率化成分の還元を抑制し、着色を抑制する働きをする。また、液相温度を低下させる働きもする。しかし、 Na^+ の含有量が過剰になると屈折率が低下し、熱的安定性が低下する傾向を示す。高屈折率特性を維持しつつガラスの熔融性、熱的安定性を改善する上から、 Na^+ の含有量を0～15%とすることが好ましい。 Na^+ の含有量の上限については、13%、10%、8%、6%の順により小さい値ほど上限値としてより一層好ましい。 Na^+ は、イオン半径が Li^+ と K^+ の間にあるため、屈折率を低下させる働きは Li^+ よりも大きく、 K^+ よりは小さい。 Na^+ の含有量の好ましい下限は0%、より好ましい下限は0.5%、さらに好ましい下限は1.0%、一層好ましい下限は1.5%、より一層好ましい下限は2.0%である。

[0081] K^+ も熔融性を改善し、熔融温度を低下させる働きをする。また、分光透過率特性における吸収端を短波長化するとともに、ガラス熔融中における上記高屈折率化成分の還元を抑制し、着色を抑制する働きもする。さらに、 Li^+ 、 Na^+ と比べ熱的安定性を改善し、液相温度を低下させる働きもする。しかし、 K^+ の含有量が過剰になると屈折率が低下し、熱的安定性が低下する傾向を示すため、 K^+ の含有量を0～15%とすることが好ましい。 K^+ の含有量のより好ましい上限は13%、さらに好ましい上限は10%であり、より一層好ましい上限は8%、さらには6%である。

[0082] Rb^+ も熔融性を改善する働きがあり、任意成分としてガラスに導入することができる。しかし、他のアルカリ金属成分と比較し高価であることから、 Rb^+ の含有量を0～2%とすることが好ましく、0～1%とすることがより好ましく、0～0.5%とすることがさらに好ましい。

Cs^+ は少量の導入によりガラスが安定化するため、任意成分としてガラスに導入することができる。しかし、他のアルカリ金属成分と比較し高価であることから、 Cs^+ の含有量を0～5%とすることが好ましく、0～3%とすることがより好ましく、0～2%、0～1%とすることがさらに好ましい。

なお Rb^+ 、 Cs^+ は、含有させなくてもよい。

[0083] 熔融性を改善し、白金、金などの侵蝕を抑制する上から、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ の合計含有量を0%超とすることが好ましく、0.2%以上とすることがより好ましく、0.5%以上とすることがさらに好ましく、1.0%以上とすることが一層好ましく、1.5%以上とすることがより一層好ましく、2.0%以上とすることがさらに一層好ましく、2.5%以上とすることがなお一層好ましい。また、上記アルカリ金属成分の導入は、高屈折率化成分の還元によるガラスの着色を抑制する上からも好ましい。

高屈折率特性、ガラスの熱的安定性を維持する上から、 Li^+ 、 Na^+ および K^+ の合計含有量を15%以下にすることが好ましく、12%以下にすることがより好ましく、10%以下にすることがさらに好ましく、8%以下にすることが一層好ましく、6%以下にすることがより一層好ましく、5%以下にすることがさらに一層好ましく、4%以下にすることがなお一層好ましい。

[0084] B^{3+} は、適量の導入によりガラスの熱的安定性、熔融性を改善し、粘性を高め、液相温度を低下させる働きをする。しかし、 B^{3+} の粘性を高める効果によってガラスが清澄可能な温度が上昇し、その結果製造されるガラスの着色度が悪化する傾向にある。また含有量が過剰になると屈折率が低下し、ガラスの再加熱に伴う熱的安定性が低下、液相温度が上昇、高屈折率化成分の還元によるガラスの着色を促進する傾向を示すため、本発明において B^{3+} はできるだけ含有量を少なくすべき成分である。すなわち B^{3+} の含有量を0~8%とすることが好ましい。 B^{3+} の含有量のより好ましい上限は6%、さらに好ましい上限は4%、一層好ましい上限は2%、より一層好ましい上限は1%である。 B^{3+} の含有量の好ましい下限は0%以上であり、清澄粘性を低下させる観点からは B^{3+} を含まないことが好ましい。

[0085] Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Zn^{2+} は、いずれもガラスの熔融性を高める働きがある。しかし、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} は、これら成分の含有量を多くすると屈折率が低下傾向を示すため、 Mg^{2+} の含有量を0~4%の範囲にすることが好ましく、0~2%の範囲にすることがより好ましく、0~1%の範囲にすることがさらに好ましく、 Ca^{2+} の含有量を0~4%の範囲にす

ることが好ましく、0～2%の範囲にすることがより好ましく、0～1%の範囲にすることがさらに好ましく、 Sr^{2+} の含有量を0～4%の範囲にすることが好ましく、0～2%の範囲にすることがより好ましく、0～1%の範囲にすることがさらに好ましく、 Zn^{2+} の含有量を0～4%の範囲にすることが好ましく、0～2%の範囲にすることがより好ましく、0～1%の範囲にすることがさらに好ましい。

なお、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} を含有させなくてもよい。

[0086] Ba^{2+} はガラスの熱的安定性を改善し、熔融性を改善し、分光透過率特性における吸収端を短波長化し、高屈折率化成分の還元によるガラスの着色を抑制する働きをする。しかし、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Zn^{2+} ほどではないが、高屈折率特性維持の観点からは、その含有量が過剰ではないことが望ましい。この点から、 Ba^{2+} の含有量を0～10%の範囲にすることが好ましい。 Ba^{2+} の含有量の上限はより好ましくは8%、さらに好ましくは7%、より一層好ましくは6%、さらに一層好ましくは5%である。 Ba^{2+} の含有量のより好ましい下限は0%、さらに好ましい下限は1%、一層好ましい下限は2%、より一層好ましい下限は3%、さらに一層好ましい下限は4%である。なお光学特性の観点からは Ba^{2+} を含有させなくてもよい。

[0087] Si^{4+} は屈折率を低下させる成分である。また、過剰な導入はガラスの液相温度の上昇あるいはガラスの分相を招くため、 Si^{4+} の含有量は0～4%とすることが好ましく、0～2%とすることがより好ましく、0～1%とすることがさらに好ましい。 Si^{4+} の導入方法は通常酸化物原料によるものが主であるが、 SiO_2 を主成分とする材質で作られた坩堝（石英製坩堝）から混入させることもできる。

[0088] Al^{3+} は屈折率を低下させ、かつガラスの液相温度を上昇させる働きをするため、 Al^{3+} の含有量は0～3%の範囲とすることが好ましく、0～1%の範囲とすることがより好ましい。なお、 Al^{3+} を含有させなくてもよい。

[0089] 2. 02を超える屈折率 n_d を維持しつつ、ガラスの熔融性、熱的安定性を維持する上から、 P^{5+} 、 Bi^{3+} 、 Nb^{5+} 、 Ti^{4+} 、 W^{6+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 B

Si^{4+} 、 Ba^{2+} の合計含有量を90～100%とすることが好ましく、95～100%とすることがより好ましく、98～100%とすることがさらに好ましく、99～100%とすることが一層好ましい。前記合計含有量を100%としてもよい。

[0090] 光学ガラスBには清澄剤を添加することもできる。ガラスBに添加可能な清澄剤についての詳細は、先にガラスAについて記載した通りである。

[0091] 光学ガラスBにおいて、Pb、As、Cd、Tl、Seのカチオンはいずれも環境への負荷を配慮し、含有、添加しないことが望ましい。また、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pr、Nd、Eu、Tb、Ho、Erのカチオンはいずれもガラスを着色したり、紫外光の照射により蛍光を発生するため、含有、添加しないことが望ましい。ただし、上記の含有、添加しないとは、ガラス原料やガラス熔融工程に由来する不純物としての混入までも排除するものではない。

Ga^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Y^{3+} 、 Yb^{3+} 、 Lu^{3+} 、 In^{3+} 、 Ge^{4+} 、 Hf^{4+} は、少量であれば含有しても構わないが、これら成分により有意義な効果が得られることはなく、いずれも高価な成分であることから、それぞれの含有量を0～2%の範囲とすることが好ましく、0～1%の範囲とすることがより好ましく、0%以上0.5%未満とすることがさらに好ましく、0%以上0.1%未満とすることが一層好ましく、ガラスの製造コストを抑える上から含有させないことが望ましい。

[0092] [着色度]

光学ガラスBの着色度に関する好ましい態様については、先に光学ガラスAについて記載した通りである。光学ガラスBは、着色が少なく、かつ白金や金など熔融容器を構成する金属材料のイオン化による混入や金属粒子としての混入が極めて少ない光学ガラスとなり得る。

[0093] [比重]

光学ガラスBの比重に関する好ましい態様については、先に光学ガラスAについて記載した通りである。

[0094] 以上記載した光学ガラスAに関する説明は、特記しない限り光学ガラスBにも適用可能である。また逆に、光学ガラスBに関する説明は、特記しない限り光学ガラスAにも適用可能である。

[0095] 光学ガラスの製造方法

本発明の一態様にかかる光学ガラスの製造方法は、ガラス原料を加熱により熔融し、得られた熔融ガラスを清澄し、清澄した熔融ガラスを成形することを含み、上記ガラス原料を、上述の本発明の光学ガラスAまたはBが得られるように調合する。

以下、本発明の一態様にかかる光学ガラスの製造方法の具体的態様について説明するが、本発明は下記態様に限定されるものではない。

[0096] 例えば、所要の組成を有するガラスとなるように各成分に対応する化合物原料を秤量し、十分混合して調合原料とし、調合原料を坩堝に入れて1050～1250℃で攪拌しながら0.5～3時間熔融を行った後、ガラス融液を所定の容器に流し出し、冷却、粉碎して、カレットを得る。

次に、得られたカレットを白金、白金合金、金、金合金などの貴金属製の坩堝に投入し、液相温度 $L T \sim L T + 80^{\circ}C$ 、好ましくは液相温度 $L T \sim L T + 50^{\circ}C$ に加熱し、攪拌して、熔融した。次いでガラスが $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度 $\pm 50^{\circ}C$ 、好ましくはガラスが $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度 $\pm 20^{\circ}C$ で0.5～3時間かけて熔融ガラスを清澄する。清澄後、ガラスの温度を清澄温度から液相温度 $L T \sim L T + 80^{\circ}C$ 、好ましくは液相温度 $L T \sim L T + 50^{\circ}C$ 、より好ましくは液相温度 $L T \sim L T + 40^{\circ}C$ 、さらに好ましくは液相温度 $L T \sim L T + 30^{\circ}C$ に降温した後、坩堝底部に接続したパイプから熔融ガラスを流出させ、または鋳型に鋳込んで成形し、光学ガラスを得ることができる。なお、金製の貴金属製坩堝を使う際の設定温度は金の融点より低い1050℃以下とする。

上記温度条件、ならびに各工程に要する時間は適宜、調整可能である。

また、光学特性が異なる複数種のカレットを上述の方法で作製し、これらカレットを所要の光学特性が得られるように調合して熔融、清澄、成形し、

光学ガラスを作製することもできる。

[0097] プレス成形用ガラス素材

本発明の一態様にかかるプレス成形用ガラス素材（以下、ガラス素材という）は、光学ガラスAまたはBからなる。上述のガラス素材を得るためには、例えば、まず光学ガラスAまたはBが得られるように調合したガラス原料を加熱、熔融し、成形する。このようにして作製したガラス成形体を加工し、プレス成形品1個分の量に相当するガラス素材を作製する。このような方法以外でも熔融ガラスからプレス成形用ガラス素材を作る公知の方法を適用することができる。

[0098] 光学素子、光学素子の製造方法

本発明の一態様にかかる光学素子は、光学ガラスAまたはBからなる。

本発明の一態様にかかる光学素子の製造方法は、光学ガラスAまたはBを加工することにより、または上述の一態様にかかる光学ガラスの製造方法により光学ガラスを作製し、作製した光学ガラスを加工することにより、光学素子を得る。

光学素子の具体例としては、非球面レンズ、球面レンズ、または平凹レンズ、平凸レンズ、両凹レンズ、両凸レンズ、凸メニスカスレンズ、凹メニスカスレンズなどのレンズ、マイクロレンズ、レンズアレイ、回折格子付きレンズなどの各種レンズ、プリズム、レンズ機能付きプリズムなどを例示することができる。表面には必要に応じて反射防止膜や波長選択性のある部分反射膜などを設けてもよい。

上述の光学素子は超高屈折率特性を有する光学ガラスからなるので、他のガラスからなる光学素子と組合せることにより、良好な色収差補正を行うことができる。また、撮像光学系を高ズーム比化、広角化、コンパクト化する上でも有効である。さらに、超高屈折率特性を備えながら、組成調整により比重増大を抑制することができるため、光学素子の軽量化が可能となり、振動に対する焦点位置のズレ防止にも有効である。

さらに、分光透過率特性における吸収端が短波長化されたガラスの使用に

より、可視短波長域の画像情報の欠落を防止することができ、デジタル式撮像装置の色再現性改善にも有効である。

上述の光学素子は、デジタルスチルカメラ、デジタルビデオカメラ、監視カメラ、車載カメラなど各種カメラの撮像光学系、DVD、CDなどの光記録媒体へのデータ書き込み、読み出し用の光線を導く光学素子、例えば、光ピックアップレンズやコリメータレンズなどにも好適である。また、光通信用の光学素子としても好適である。

[0099] 光学素子を得るための加工は、精密プレス成形、研削、研磨、等の公知の方法により行うことができる。例えば、本発明の光学ガラスを成形して得られた成形体の表面を研磨する方法、本発明のプレス成形用ガラス素材を加熱しプレス成形して光学素子ブランクを製造し、この光学素子ブランクを研削および研磨する方法、本発明のプレス成形用ガラス素材を加熱し精密プレス成形して光学素子とする方法など、公知の方法により、光学素子を製造することができる。

実施例

[0100] 以下、実施例により本発明をさらに説明する。ただし本発明は、実施例に示す態様に限定されるものではない。

[0101] (実施例1)

表1に示すNo. 1～14の組成を有するガラスとなるように各成分に対応する化合物原料を秤量し、十分混合して調合原料とした。なお、表1に示すガラス組成は、カチオン%表示の値が基準である。なお、No. 1～14の組成を有する酸化物ガラスのアニオン成分は、全量、 O^{2-} である。

次に調合原料を石英製坩堝に入れて1100℃～1200℃で攪拌しながら0.5～1.5時間熔解を行った後、急冷、粉碎して、カレットを得た。

次に、得られたカレットを白金製または金製の貴金属製坩堝に投入し、液相温度 $L T + 20^{\circ}C \sim L T + 80^{\circ}C$ に加熱し、攪拌して、熔融した。次いで、ガラスが $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度 $\pm 50^{\circ}C$ 、好ましくはガラスが $1.0 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ を示す温度 $\pm 20^{\circ}C$ で0.5～3時間かけて熔融ガラスを清澄

した。清澄後、ガラスの温度を清澄温度から液相温度 $L T \sim L T + 60^{\circ}C$ に降温した後、坩堝底部に接続したパイプから熔融ガラスを流出させ、または鋳型に鋳込んでガラスブロックに成形した。なお、金製の貴金属製坩堝を使う際の設定温度は金の融点より低い $1050^{\circ}C$ 以下とした。

得られた各ガラスブロックに光線を入射させ、ガラス中の前記光線の光路を横から観察したところ、ガラス中に結晶などの異物は認められず、均質性の高い、高品質の光学ガラスが得られたことが確認された。

[0102] 得られた光学ガラス No. 1～14 について、屈折率 n_d 、アッペ数 ν_d 、液相温度、粘度 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を示す温度、ガラス転移温度、比重、 λ_{70} 、 λ_5 を、以下のようにして測定した。

(1) 屈折率 n_d およびアッペ数 ν_d

日本光学硝子工業会規格 JOGIS-01 に基づいて測定した。測定結果を表 1 に示す。

(2) 液相温度 $L T$ および粘度 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を示す温度

ガラス試料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。粘度 JIS 規格 Z8803、共軸二重円筒形回転粘度計による粘度測定方法により粘度を測定し、粘度 $1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ を示す温度を求めた。

(3) ガラス転移温度 T_g

ガラス転移温度は示差走査型熱量計 DSC3300SA を用いて固体状態のガラスを昇温したときの吸熱カーブから測定した。この測定方法により測定される T_g は日本光学硝子工業会規格 JOGIS-08 に基づいて測定した T_g と対応関係を示す。測定結果を表 1 に示す。

(4) 比重

日本光学硝子工業会規格 JOGIS-05 に基づいて測定した。測定結果を表 1 に示す。

(5) λ_{70} 、 λ_5

$\lambda 70$ 、 $\lambda 5$ は次のようにして測定した。厚さ10mmの互いに平行かつ光学研磨された平面を有するガラス試料を用い、波長280nmから700nmまでの波長域における分光透過率を測定する。分光透過率は、光学研磨された一方の平面に垂直に強度Aの光線を入射し、他方の平面から出射する光線の強度Bを測定し、 B/A によって算出される。したがって、分光透過率には試料表面における光線の反射損失も含まれる。分光透過率が70%になる波長が $\lambda 70$ であり、分光透過率が5%になる波長が $\lambda 5$ である。測定結果を表1に示す。

[0103]

[表1]

No.	P ⁵⁺	B ³⁺	Si ⁴⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺
1	26.83	5.85	0.00	0.00	0.00	3.90	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.95	0.00
2	26.83	5.85	0.00	0.00	0.00	1.95	0.00	1.95	0.00	0.00	0.00	1.95	0.00
3	26.31	0.00	0.00	0.00	0.00	9.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
4	26.56	0.00	0.00	0.00	0.00	8.70	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.97	0.00
5	26.83	0.00	0.00	0.00	0.00	5.85	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.90	0.00
6	26.58	0.00	0.00	0.00	0.00	5.80	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	3.86	0.00
7	26.57	0.00	0.00	0.00	7.73	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.93	0.00
8	26.59	0.00	0.00	0.00	6.76	1.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.93	0.00
9	27.64	0.00	0.00	0.00	4.02	2.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.01	0.00
10	26.90	0.00	0.00	0.00	1.71	1.71	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.40	0.00
11	27.10	2.96	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.43	0.00
12	27.09	2.96	0.00	0.00	0.00	0.49	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.43	0.00
13	26.81	2.93	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.93	0.00	0.00	0.00	1.95	0.00
14	26.45	2.88	0.00	0.00	0.48	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	4.33	0.00

No.	La ³⁺	Gd ³⁺	Y ³⁺	Yb ³⁺	Zr ⁴⁺	Ti ⁴⁺	Nb ⁵⁺	Ta ⁵⁺	Bi ³⁺	W ⁶⁺	Te ⁴⁺	Ge ⁴⁺	Al ³⁺	合計
1	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.76	18.54	0.00	21.46	11.71	0.00	0.00	0.00	100.00
2	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.76	18.54	0.00	21.46	11.71	0.00	0.00	0.00	100.00
3	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.57	16.27	0.00	22.97	15.31	0.00	0.00	0.00	100.00
4	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.66	17.39	0.00	23.19	13.53	0.00	0.00	0.00	100.00
5	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.76	17.56	0.00	22.44	13.66	0.00	0.00	0.00	100.00
6	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	11.59	17.39	0.00	23.19	11.59	0.00	0.00	0.00	100.00
7	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.66	17.39	0.00	23.19	13.53	0.00	0.00	0.00	100.00
8	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.66	17.39	0.00	24.15	11.59	0.00	0.00	0.00	100.00
9	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.05	18.09	0.00	24.12	12.06	0.00	0.00	0.00	100.00
10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.02	18.58	0.00	25.43	11.25	0.00	0.00	0.00	100.00
11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.34	19.21	0.00	26.60	8.87	0.00	0.00	0.00	100.00
12	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	10.34	18.23	0.00	27.59	8.87	0.00	0.00	0.00	100.00
13	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	9.76	18.54	0.00	25.37	11.71	0.00	0.00	0.00	100.00
14	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.17	18.27	0.00	25.96	13.46	0.00	0.00	0.00	100.00

No.	$Ti^{4+}+Nb^{5+}+W^{6+}+Bi^{3+}+Te^{4+}$	$Ti^{4+}+Nb^{5+}$	$W^{6+}+Bi^{3+}$	$(Ti^{4+}+Nb^{5+})/(W^{6+}+Bi^{3+})$	(A) $B^{3+}+Li^{+}+Na^{+}+K^{+}+Rb^{+}+Cs^{+}+Mg^{2+}+Ca^{2+}+Sr^{2+}+Ba^{2+}$	(B) $Ti^{4+}+Nb^{5+}+W^{6+}+Bi^{3+}+Te^{4+}$	(A)/(B)	$Li^{+}+Na^{+}+K^{+}+Rb^{+}+Cs^{+}$
1	61.47	28.30	33.17	0.85	11.70	61.47	0.19	3.90
2	61.47	28.30	33.17	0.85	11.70	61.47	0.19	3.90
3	64.12	25.84	38.28	0.68	9.57	64.12	0.15	9.57
4	63.77	27.05	36.72	0.74	9.67	63.77	0.15	8.70
5	63.42	27.32	36.10	0.76	9.75	63.42	0.15	5.85
6	63.76	28.98	34.78	0.83	9.66	63.76	0.15	5.80
7	63.77	27.05	36.72	0.74	9.66	63.77	0.15	7.73
8	62.79	27.05	35.74	0.76	10.62	62.79	0.17	8.69
9	64.32	28.14	36.18	0.78	8.04	64.32	0.13	6.03
10	65.28	28.60	36.68	0.78	7.82	65.28	0.12	3.42
11	65.02	29.55	35.47	0.83	7.88	65.02	0.12	0.49
12	65.03	28.57	36.46	0.78	7.88	65.03	0.12	0.49
13	65.38	28.30	37.08	0.76	7.81	65.38	0.12	2.93
14	65.86	26.44	39.42	0.67	7.69	65.86	0.12	0.48

No.	ガラス転移温度Tg(°C)	液相温度(°C)	液相温度における粘度(dPa·s)	粘度1.0dPa·sとなる温度(°C)	比重	nd	νd	$\lambda 70(nm)$	$\lambda 5(nm)$
1	556	945	2.8	1030	5.26	2.061	17.4	490	421
2	558	945	2.8	1030	5.27	2.058	17.5	487	419
3	555	935	3.2	1020	5.39	2.067	16.9	502	424
4	558	925	3.8	1020	5.41	2.073	17.0	475	420
5	568	925	4.0	1025	5.44	2.070	17.3	487	422
6	569	965	2.0	1030	5.42	2.077	17.2	493	423
7	549	950	2.4	1025	5.50	2.088	17.0	484	418
8	547	960	2.0	1020	5.44	2.077	17.2	473	417
9	551	950	2.4	1025	5.46	2.082	17.1	477	417
10	565	945	3.0	1030	5.61	2.097	17.1	482	418
11	564	950	3.8	1040	5.59	2.102	17.3	493	422
12	562	950	3.8	1040	5.62	2.102	17.3	491	422
13	559	945	3.8	1045	5.54	2.088	17.1	496	421
14	557	945	4.0	1040	5.70	2.102	17.2	498	421

[0104] (実施例2)

実施例1と同様にして光学ガラスNo. 1～14が得られるようにガラス原料を加熱、熔融、清澄、均質化し、得られた熔融ガラスを鋳型に流し込んで急冷し、ガラスブロックに成形した。次にガラスブロックをアニールした

後、切断、研削してプレス成形用ガラス素材を作製した。

[0105] (実施例3)

実施例2において作製したプレス成形用ガラス素材を加熱、軟化し、プレス成形型を用いて公知の方法によりプレス成形し、レンズブランク、プリズムブランクなどの光学素子ブランクを作製した。

得られた光学素子ブランクは精密アニールを施し所要の屈折率になるよう屈折率の精密調整を行った後、公知の研削、研磨法によりレンズやプリズムに仕上げた。

[0106] (実施例4)

実施例2において作製したプレス成形用ガラス素材の表面を研磨して精密プレス成形用のプレス成形用ガラス素材とし、このガラス素材を加熱し精密プレス成形して非球面レンズを得た。精密プレス成形は公知の方法で行った。

このようにして、各種レンズ、プリズムなどの光学素子を作製した。

[0107] 実施例3、4で得られたレンズを用いて撮像光学系を構成したところ、色再現性のよい撮像装置を得ることができた。

また、得られたレンズを用いて携帯電話搭載の撮像ユニットや光ピックアップユニットを作製したところ、振動に対して焦点位置ズレの極めて少ないユニットを得ることができた。

本実施例の光学素子は、低分散ガラス製光学素子との組合せにより良好な色収差補正を可能にする。また、撮像装置をはじめ各種光学機器の高性能化、コンパクト化に有効である。

[0108] 本発明の一態様は、色収差補正用の光学素子材料として好適な高い屈折率を有する光学ガラスを提供することができ、更にはこの光学ガラスを用いてプレス成形用ガラス素材および光学素子を提供することができる。

[0109] 今回開示された実施の形態はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内での

すべての変更が含まれることが意図される。

例えば、上述の例示されたガラス組成に対し、明細書に記載の組成調整を行うことにより、本発明の一態様にかかる光学ガラスを作製することができる。

また、明細書に例示または好ましい範囲として記載した事項の2つ以上を任意に組み合わせることは、もちろん可能である。

請求の範囲

- [請求項1] カチオン成分として、
 P^{5+} を10～40カチオン%、
 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} を合計で50カチオン%以上
 (但し、 W^{6+} および Bi^{3+} の合計含有量に対する Ti^{4+} および Nb^{5+} の
 合計含有量のカチオン比 ($(Ti^{4+} + Nb^{5+}) / (W^{6+} + Bi^{3+})$) が
 1.3以下)、
 B^{3+} 、 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} 、 Cs^{+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+}
 および Zn^{2+} を合計で、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 W^{6+} 、 Bi^{3+} および Te^{4+} の合
 計含有量の1/3以下、
 Li^{+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 Rb^{+} および Cs^{+} を合計で0%超、
 含む酸化物ガラスであり、屈折率が2.02以上である光学ガラス。
- [請求項2] カチオン成分として、 Te^{4+} を0～4カチオン%含む請求項1に記載
 の光学ガラス。
- [請求項3] アッペ数 ν_d が18.0以下である請求項1または2に記載の光学ガ
 ラス。
- [請求項4] 屈折率 n_d が2.02以上であり、かつ粘度が1.0 dPa・sとな
 る温度が1100℃以下である光学ガラス。
- [請求項5] カチオン成分として、 Te^{4+} を0～4カチオン%含む請求項4に記載
 の光学ガラス。
- [請求項6] 液相温度における粘度が1.0 dPa・s以上である請求項4または
 5に記載の光学ガラス。
- [請求項7] 液相温度が1100℃以下である請求項4～6のいずれか1項に記載
 の光学ガラス。
- [請求項8] 屈折率 n_d とアッペ数 ν_d とが下記関係式(1)を満たす請求項4～
 7のいずれか1項に記載の光学ガラス。

$$\nu_d < 39.0 - 10 \times n_d \quad \dots \dots (1)$$
- [請求項9] ガラス成分中にカチオン成分として、 P^{5+} を10カチオン%以上含む

請求項4～8のいずれか1項に記載の光学ガラス。

- [請求項10] ガラス成分中にカチオン成分として、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Bi^{3+} 、 W^{6+} および Te^{4+} を合計で50カチオン%以上含む請求項4～9のいずれか1項に記載の光学ガラス。
- [請求項11] ガラス原料を加熱により熔融し、得られた熔融ガラスを清澄し、清澄した熔融ガラスを成形することを含み、
前記ガラス原料を、請求項1～10のいずれか1項に記載の光学ガラスが得られるように調合することを含む光学ガラスの製造方法。
- [請求項12] 前記熔融を、白金、白金合金、金または金合金を用いて作製した熔融ガラス容器を用いて行う請求項11に記載の光学ガラスの製造方法。
- [請求項13] 請求項1～10のいずれか1項に記載の光学ガラスよりなるプレス成形用ガラス素材。
- [請求項14] 請求項1～10のいずれか1項に記載の光学ガラスよりなる光学素子。
- [請求項15] 請求項1～10のいずれか1項に記載の光学ガラスを加工することにより、または請求項11もしくは12に記載の方法により光学ガラスを作製し、作製した光学ガラスを加工することにより、光学素子を得ることを含む光学素子の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067117

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C03C3/21(2006.01)i, C03C3/16(2006.01)i, C03C3/19(2006.01)i, G02B1/00(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

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	WO 2012/043815 A1 (Hoya Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; examples; table 1; paragraphs [0059], [0060], [0062] to [0064], [0069] & US 2012/0142516 A1 & JP 2012-91989 A & EP 2497756 A1 & CN 102686526 A	1-15
X	JP 2006-111499 A (Hoya Corp.), 27 April 2006 (27.04.2006), claims; examples; tables 1 to 3; paragraphs [0032] to [0044] & KR 10-2006-0054021 A & CN 1772674 A & CN 102557435 A	4-15

☒ 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
04 September, 2013 (04.09.13)

Date of mailing of the international search report
17 September, 2013 (17.09.13)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067117

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 2007-015904 A (Konica Minolta Opto, Inc.), 25 January 2007 (25.01.2007), claims; examples; tables 1, 2 (Family: none)	1-15
A	WO 2010/084925 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 29 July 2010 (29.07.2010), claims; examples; tables 1 to 6 & US 2011/0287264 A1 & TW 201036928 A & KR 10-2011-0113178 A & EP 2383236 A1 & CN 102292300 A	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/067117

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention of claim 1 does not have novelty and a special technical feature since the invention is disclosed in the following document 1, and consequently, the invention of claim 1 does not comply with the requirement of unity.

The inventions of claims indicated below are relevant to a main invention group.

Claims 1-3, 13 and 14

Document 1: WO 2012/043815 A1 (Hoya Corp.), 05 April 2012 (05.04.2012), claims; examples; table 1; paragraphs [0059], [0060], [0062] to [0064], [0069]

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C03C3/21(2006.01)i, C03C3/16(2006.01)i, C03C3/19(2006.01)i, G02B1/00(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

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 3 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 3 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 3 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	WO 2012/043815 A1 (H O Y A株式会社) 2012. 04. 05, 特許請求の範囲、実施例、表 1、[0 0 5 9]、[0 0 6 0]、 [0 0 6 2] - [0 0 6 4]、[0 0 6 9] & US 2012/0142516 A1 & JP 2012-91989 A & EP 2497756 A1 & CN 102686526 A	1-15
X	JP 2006-111499 A (H O Y A株式会社) 2006. 04. 27, 特許請求の範囲、実施例、表 1 - 3、[0 0 3 2] - [0 0 4 4] & KR 10-2006-0054021 A & CN 1772674 A & CN 102557435 A	4-15

☒ 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

0 4 . 0 9 . 2 0 1 3

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 9 . 2 0 1 3

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)

大工原 大二

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

4 T

9 3 4 3

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
A	JP 2007-015904 A (コニカミノルタオプト株式会社) 2007. 01. 25, 特許請求の範囲、実施例、表 1、2 (ファミリーなし)	1-15
A	WO 2010/084925 A1 (旭硝子株式会社) 2010. 07. 29, 特許請求の範囲、実施例、表 1 - 6 & US 2011/0287264 A1 & TW 201036928 A & KR 10-2011-0113178 A & EP 2383236 A1 & CN 102292300 A	1-15

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、下記の文献1に記載されているから、新規性がなく、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満たさない。

以下に示す請求項に係る発明が主発明である。

請求項1－3、13、14

文献1：W0 2012/043815 A1（HOYA株式会社）2012.04.05

特許請求の範囲、実施例、表1、[0059]、[0060]、
[0062]－[0064]、[0069]

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。