

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4655502号
(P4655502)

(45) 発行日 平成23年3月23日(2011.3.23)

(24) 登録日 平成23年1月7日(2011.1.7)

(51) Int.Cl.		F I	
C O 3 C	3/064	(2006.01)	C O 3 C 3/064
C O 3 C	3/091	(2006.01)	C O 3 C 3/091
G O 2 B	1/00	(2006.01)	G O 2 B 1/00
G 1 1 B	7/135	(2006.01)	G 1 1 B 7/135 A

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2004-122390 (P2004-122390)	(73) 特許権者	303000408
(22) 出願日	平成16年4月19日 (2004.4.19)		コニカミノルタオプト株式会社
(65) 公開番号	特開2005-306627 (P2005-306627A)		東京都八王子市石川町2970番地
(43) 公開日	平成17年11月4日 (2005.11.4)	(74) 代理人	100085501
審査請求日	平成18年12月27日 (2006.12.27)		弁理士 佐野 静夫
前置審査		(72) 発明者	出来 学
			東京都八王子市石川町2970番地 コニカミノルタオプト株式会社内
		審査官	藤代 佳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光学ガラス及び光学素子

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重量%で、

SiO₂ : 20 ~ 45 %、

B₂O₃ : 15 ~ 40 %、

Al₂O₃ : 4 ~ 15 %、

MgO : 0 ~ 10 % (ただし、ゼロを含む)、

CaO : 13 ~ 25 %、

MgO + CaO : 13 ~ 25 %、

Li₂O : 12.5 ~ 15.0 %、

Na₂O : 0 ~ 10 % (ただし、ゼロを含む)、

K₂O : 0 ~ 10 % (ただし、ゼロを含む)、

Li₂O + Na₂O + K₂O : 12.5 ~ 15.0 %、

SrO : 0 ~ 10 % (ただし、ゼロを含む)、

BaO : 0 ~ 5 % (ただし、ゼロを含む)、

Sb₂O₃ : 0 ~ 1 % (ただし、ゼロを含む)

の各ガラス成分を有することを特徴とするプレス成形用光学ガラス。

【請求項2】

屈折率 (nd) が 1.56 ~ 1.63 の範囲、アッベ数 (ν_d) が 56 ~ 63 の範囲、比重 (γ) が 2.75 g/cm³ 以下、ガラス転移温度 (T_g) が 480 以下である請

求項 1 記載のプレス成形用光学ガラス。

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載のプレス成形用光学ガラスからなることを特徴とする光学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は光学ガラス及びこの光学ガラスからなる光学素子に関し、より詳細にはプレス成形に適した光学ガラス及びこの光学ガラスからなる光学素子に関するものである。

【背景技術】

【0002】

近年、DVD などの情報記録媒体が広く普及しつつある。そして情報記録媒体の高密度化に対応して、情報記録媒体から情報の読み取りを行うピックアップレンズの高速駆動が、市場から強く望まれている。ピックアップレンズの駆動を高速化するためには、ピックアップレンズに使用される光学ガラスの比重を小さくする必要がある。比重の小さい光学ガラスとしては種々のものが従来から提案されている（例えば特許文献 1 や特許文献 2）。

【0003】

一方、ガラスレンズの製造法としては、屈伏温度 (A_t) 以上に加熱したガラスを、加熱した一対の上型・下型からなる成形金型を用いてプレスすることにより直接レンズ成形を行ういわゆるプレス成形法が、従来のガラスを研磨するレンズ成形法に比べて製造工程が少なく、その結果短時間且つ安価にレンズを製造することができることから、近年、ガラスレンズなどの光学素子の製造方法として広く使用されるようになっている。

【0004】

このプレス成形法は再加熱方式とダイレクトプレス方式とに大別できる。再加熱方式は、ほぼ最終製品形状を有するゴブプリフォームあるいは研磨プリフォームを作成した後、これらのプリフォームを軟化点以上に再び加熱し、加熱した上下一対の金型によりプレス成形して最終製品形状とする方式である。一方、ダイレクトプレス方式は、加熱した金型上にガラス熔融炉から熔融ガラス滴を直接滴下し、プレス成形することにより最終製品形状とする方式である。これらいずれの方式のプレス成形法でもガラスを成形する場合に、プレス金型をガラス転移温度(以下「 T_g 」と記すことがある)近傍またはそれ以上の温度に加熱する必要がある。このため、ガラスの T_g が高いほどプレス金型の表面酸化や金属組成の変化が生じやすく、金型寿命が短くなるため、生産コストの上昇を招く。窒素などの不活性ガス雰囲気下で成形を行うことにより金型劣化を抑制することもできるが、雰囲気制御をするためには成形装置が複雑化し、また不活性ガスのランニングコストも必要となるため生産コストが上昇する。したがって、プレス成形法に用いるガラスとしては T_g のできるだけ低いものが望ましい。また、屈伏温度(以下「 A_t 」と記すことがある)についても T_g 同様に低い方が望ましい。

【0005】

ところが、 T_g を低くするために従来から用いられてきた鉛化合物について人体への悪影響が近年懸念され始めた。このため鉛化合物を使用しないことが市場の強い要請となってきた。そこで鉛化合物を用いずにガラスの T_g および A_t を低くする技術が種々検討され提案されている（例えば特許文献 3 ~ 6）。

【特許文献 1】特開昭 60 - 36348 号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 2】特開昭 60 - 122747 号公報（第 1 頁右欄、表 - 1）

【特許文献 3】特開平 8 - 12368 号公報（特許請求の範囲、(0007) 段）

【特許文献 4】特開平 9 - 77519 号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 5】特開 2000 - 302479 号公報（特許請求の範囲）

【特許文献 6】特開 2003 - 89543 号公報（特許請求の範囲）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【0006】

しかしながら、特許文献1及び特許文献2の光学ガラスは、比重が比較的小さいものの、ガラス転移温度が高くプレス成形には適さない。反対に、特許文献3～特許文献6の各光学ガラスはガラス転移温度が比較的低くプレス成形に適してはいるものの、比重が依然として大きいという問題がある。

【0007】

本発明はこのような従来の問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、鉛や砒素などの化合物を実質的に含有せず、Tgが低く、耐失透性に優れ、しかも比重が小さい、プレス成形に適した光学ガラスを提供することにある。

【0008】

また本発明の他の目的は、所定の光学恒数を有し、鉛や砒素などの化合物を実質的に含有せず、比重の小さい、生産性の高い光学素子を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は前記目的を達成すべく鋭意検討を重ねた結果、SiO₂-B₂O₃系のガラス組成において、Li₂OとCaOとを多く含有させることにより、Tgを低くし且つ比重も小さくできることを見出し本発明をなすに至った。

【0010】

すなわち、本発明のプレス成形用光学ガラスは、重量%で、SiO₂:20～45%、B₂O₃:15～40%、Al₂O₃:4～15%、MgO:0～10%(ただし、ゼロを含む)、CaO:13～25%、MgO+CaO:13～25%、Li₂O:12.5～15.0%、Na₂O:0～10%(ただし、ゼロを含む)、K₂O:0～10%(ただし、ゼロを含む)、Li₂O+Na₂O+K₂O:12.5～15.0%、SrO:0～10%(ただし、ゼロを含む)、BaO:0～5%(ただし、ゼロを含む)、Sb₂O₃:0～1%(ただし、ゼロを含む)の各ガラス成分を有することを特徴とする。なお、以下「%」は特に断りのない限り「重量%」を意味するものとする。

【0011】

ここで、熔融生産性及び成形性などの観点から、屈折率(nd)を1.56～1.63の範囲、アッペ数(d)を56～63の範囲、比重()を2.75g/cm³以下、ガラス転移温度(Tg)を480以下とするのが好ましい。

【0012】

また本発明によれば、前記光学ガラスからなる光学素子が提供される。このような光学素子としてはレンズやプリズム、ミラーが好ましい。

【発明の効果】

【0013】

本発明の光学ガラスでは、所定のガラス成分を特定量含有させることにより、人体への悪影響が懸念される鉛や砒素などの化合物を用いることなく、中屈折率・低分散と低比重とを達成でき、しかもTgが低いので優れたプレス成形性が得られる。

【0014】

また本発明の光学素子は、前記光学ガラスをプレス成形することにより作製するので、前記光学ガラスの特性を有し、また生産効率が高く低コスト化が図れる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

本発明の光学ガラスの各成分を前記のように限定した理由について以下説明する。まず、SiO₂はガラス骨格を構成する成分(ガラスフォーマー)であり、その含有量が20%未満であるとガラスの耐久性が悪化する。他方、SiO₂の含有量が45%を超えると耐失透性が悪化する。そこでSiO₂の含有量を20～45%の範囲と定めた。より好ましいSiO₂の含有量は20～40%の範囲である。

【0016】

B₂O₃はSiO₂と同様にガラス骨格を構成する成分であり、B₂O₃の含有量が15%

10

20

30

40

50

未満であるとガラスが失透しやすくなる。他方、含有量が40%を超えると耐久性が低下する。そこで B_2O_3 の含有量を15～40%の範囲と定めた。より好ましい含有量は20～35%の範囲である。

【0017】

Al_2O_3 はガラスの耐久性を向上させると共に、粘性を増大させる効果を奏する。 Al_2O_3 の含有量が4%より少ないと、ガラスの耐久性が悪化するとともに粘性が低くなりプレス成形が困難になる。他方、 Al_2O_3 の含有量が15%を超えると、ガラスの耐失透性が悪化すると共に溶解性が悪化する。そこで、 Al_2O_3 の含有量を4～15%の範囲とした。より好ましい Al_2O_3 の含有量は5%～13%の範囲である。

【0018】

MgO はガラスの軽量化と屈折率の向上、さらに分散を低くする効果を奏するが、10%を超えて含有させるとガラスが不安定となって耐失透性が悪化する。そこで MgO の含有量を0～10%（ただし、ゼロを含む）の範囲とした。より好ましい MgO の含有量は、0～5%の範囲である。

【0019】

CaO は、ガラスの軽量化と、屈折率の向上、ガラスの耐久性の向上という効果を奏する。 CaO の含有量が13%より少ないと所望の光学恒数が得られない一方、含有量が25%を超えるとガラスが不安定となり耐失透性が悪化する。そこで CaO の含有量を13～25%の範囲と定めた。より好ましい CaO の含有量は13～23%の範囲である。

【0020】

また MgO と CaO の総量が13%より少ないと、屈折率が低くなり所望の光学恒数が得られないばかりかガラスの耐久性も悪化する。他方、 MgO と CaO の総量が25%を超えると、ガラスが不安定となり耐失透性が悪化する。そこで MgO と CaO の総量を13～25%の範囲と定めた。 MgO と CaO の総量のより好ましい範囲は14～23%の範囲である。

【0021】

Li_2O はガラスの軽量化と低 T_g 化とに大きな効果を奏する。 Li_2O の含有量が12.5%より少ないと前記効果が十分には得られない。他方、 Li_2O の含有量が25%を超えるとガラスの耐久性が劣悪になるとともに屈折率が低下し、所望の光学恒数が得られなくなる。また耐失透性も悪化する。そこで Li_2O の含有量を12.5～25%の範囲と定めた。より好ましい Li_2O の含有量は12.5～22%の範囲である。但し、請求項1に記載の発明では、 Li_2O の含有量を12.5～15.0%とする。

【0022】

また Na_2O と K_2O は T_g を低下させる成分として有用であるが、それぞれ10%を超えて含有させると比重が大きくなると共にガラスの耐久性が低下する。そこで Na_2O と K_2O の含有量をそれぞれ0～10%（ゼロを含む）の範囲とした。 Na_2O のより好ましい含有量は0～8%の範囲、 K_2O のより好ましい含有量は0～5%の範囲である。

【0023】

そして、 R'_2O ($R' = Li, Na, K$)成分の総量が12.5%より少ないと T_g を下げる効果が十分には得られない一方、 R'_2O 成分の総量が25%を超えると耐久性が悪化するとともに屈折率が低下し所望の光学恒数が得られなくなる。そこで R'_2O の総量を12.5～25%の範囲と定めた。より好ましい R'_2O の総量は12.5～22%の範囲である。但し、請求項1に記載の発明では、 R'_2O の総量を12.5～15.0%とする。

【0024】

SrO と BaO とは屈折率を調整すると共にガラスの安定性を向上させる効果を奏するが、含有量がそれぞれ10%及び5%を超えるとガラスの比重が大きくなる。そこで SrO の含有量を0～10%（ただし、ゼロを含む）の範囲とし、 BaO の含有量を0～5%（ただしゼロを含む）の範囲とした。

【0025】

10

20

30

40

50

Sb_2O_3 は、少量添加されることにより清澄作用を向上させる効果を奏する。そこで、 Sb_2O_3 の含有量を0～1%（ただし、ゼロを含む）の範囲とした。

【0026】

また、本発明の光学ガラスでは必要により、 ZnO 、 TiO_2 、 Y_2O_3 、 Ta_2O_5 、 CuO 、 Gd_2O_3 、 La_2O_3 、 Bi_2O_3 、 WO_3 、 ZrO_2 、 GeO_2 などの従来公知のガラス成分及び添加剤を本発明の効果を害しない範囲で添加してももちろん構わない。

【0027】

本発明の光学素子は前記光学ガラスをプレス成形することによって作製される。このプレス成形法としては、溶融したガラスをノズルから、所定温度に加熱された金型へ滴下しプレス成形するダイレクトプレス成形法、及びプリフォーム材を金型に載置してガラス軟化点以上に加熱してプレス成形する再加熱成形法が挙げられる。このような方法によれば研磨、研削工程が不要となり、生産性が向上し、また自由曲面や非球面といった加工困難な形状の光学素子を得ることができる。

【0028】

成形条件としては、ガラス成分や成形品の形状などにより異なるが一般に、金型温度は350～600の範囲が好ましく、中でもガラス転移温度に近い温度域が好ましい。プレス時間は数秒～数十秒の範囲が好ましい。またプレス圧力はレンズの形状や大きさにより200kgf/cm²～600kgf/cm²の範囲が好ましく、高圧力でプレスするほど高精度の成形ができる。成形時のガラスの粘性としては10¹～10¹²poiseの範囲が好ましい。

【0029】

本発明の光学素子は、例えばデジタルカメラのレンズやレーザービームプリンタなどのコリメータレンズ、プリズム、ミラーなどとして用いることができる。

【実施例】

【0030】

以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。なお、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。また、実施例5～8及び10は本発明の単なる参考例であり、本発明に属さないものである。

【0031】

実施例1～12、比較例1～7

酸化物原料、炭酸塩、硝酸塩など一般的なガラス原料を用いて、表1及び表2に示す目標組成となるように、ガラスの原料を調合し、粉末で十分に混合して調合原料とした。これを1,000～1,300に加熱された溶融炉に投入し、溶融・清澄後、攪拌均質化して予め加熱された鉄製又はカーボン製の鋳型に鋳込み、徐冷して各サンプルを製造した。これら各サンプルについてのd線に対する屈折率(n_d)およびアッペ数(d)、比重()、ガラス転移温度(T_g)、屈伏温度(A_t)を測定した。測定結果を表1及び表2に合わせて示す。

【0032】

なお、比較例1は前述の特許文献3(特開平8-12368号公報)の実施例8、比較例2は特許文献1(特開昭60-36348号公報)の実施例5、比較例3は特許文献2(特開昭60-122747号公報)の実施例5、比較例4は特許文献6(特開2003-89543号公報)の実施例11、比較例5は特許文献12(特開2000-302479号公報)の実施例5、比較例6は特許文献4(特開平9-77519号公報)の実施例11をそれぞれ追試したものである。

【0033】

上記の物性測定は日本光学硝子工業会規格(JOGIS)の試験方法に準じて行った。屈折率(n_d)とアッペ数(d)とは-30/時間で徐冷した時の値である。測定はカルニュー光学工業社製「KPR-200」を用いて行った。ガラス転移温度(T_g)、屈伏温度(A_t)の測定はセイコーインスツルメンツ社製の熱機械的分析装置「TMA/SS6000」を用いて毎分10の昇温条件で行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 3 4 】

【 表 1 】

(単位: wt%)

	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	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
SiO ₂	35.0	25.0	30.0	25.0	20.0	32.0	20.0	25.0	25.0	25.0	20.0	25.0
B ₂ O ₃	25.0	35.0	30.0	33.0	30.0	18.0	30.0	25.0	35.0	25.0	30.0	25.0
Al ₂ O ₃	5.0	5.0	5.0	5.0	12.0	10.0	12.0	12.0	5.0	10.0	4.0	4.0
Li ₂ O	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	17.0	15.0	15.0	13.0	20.0	13.0	13.0
Na ₂ O							3.0		2.0		1.0	1.0
K ₂ O								3.0				
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	15.0	15.0	15.0	15.0	20.0	17.0	18.0	18.0	15.0	20.0	14.0	14.0
MgO	3.0	6.0	3.0	6.0	4.0	3.0	5.0	5.0	0.2	3.0	0.2	0.2
CaO	17.0	14.0	17.0	16.0	14.0	20.0	15.0	15.0	15.8	14.0	24.8	21.8
MgO+CaO	20.0	20.0	20.0	22.0	18.0	23.0	20.0	20.0	16.0	17.0	25.0	22.0
SrO									2.0		4.5	7.5
BaO									2.0	3.0	2.5	2.5
屈折率(nd)	1.594	1.594	1.592	1.596	1.590	1.596	1.588	1.586	1.593	1.592	1.609	1.608
アッベ数(νd)	59.8	59.9	61.1	59.4	57.3	56.9	57.8	57.6	60.3	56.7	57.2	56.9
比重(ρ)	2.58	2.55	2.57	2.56	2.48	2.54	2.52	2.53	2.61	2.53	2.69	2.73
ガラス転移温度(Tg)	460	457	461	445	398	419	408	418	452	395	416	420
屈伏温度(At)	496	494	497	483	431	458	446	457	493	427	452	458

10

20

30

40

50

【 0 0 3 5 】

【 表 2 】

(単位: wt%)

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
SiO ₂	50.7	28.0	45.8	39.8	43.0	38.2	28.0
B ₂ O ₃	13.4	32.0	12.0	17.5	10.5	24.0	20.0
Al ₂ O ₃	3.6	9.0	4.0	1.5	2.5	5.5	5.0
Li ₂ O	7.4	4.0	5.0	6.6	9.0	8.0	28.0
Na ₂ O	1.0		5.0	2.1	4.5		
K ₂ O	3.4						
Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O	11.8	4.0	10.0	8.7	13.5	8.0	28.0
MgO				6.5			4.0
CaO		27.0	20.0		11.5	7.3	15.0
MgO+CaO	0.0	27.0	20.0	6.5	11.5	7.3	19.0
SrO				2.1	8.5		
BaO	16.5			7.8	6.0	12.6	
ZnO	2.0		8.0		1.0		
La ₂ O ₃	2.0			17.0	1.0	4.1	
Gd ₂ O ₃					2.0		
ZrO ₂					0.5		
屈折率(nd)	1.590	1.604	1.591	1.571	1.604	1.589	失透
アッベ数(νd)	61.6	60.6	57.0	57.2	59.7	61.3	
比重(ρ)	2.84	2.68	2.78	3.02	2.88	2.82	
ガラス転移温度(Tg)	497	560	506	517	460	522	
屈伏温度(At)	548	601	551	564	508	565	

10

20

【 0 0 3 6 】

表 1 から明らかなように、実施例 1 ~ 1 2 の光学ガラスでは、比重が 2 . 7 3 以下と小さく、また T g が 4 8 0 以下とプレス成形に適しているものであった。以上から、実施例 1 ~ 1 2 の光学ガラスは、低比重で且つ低 T g を満たしていた。これに対して、表 2 から明らかなように、比較例 1 , 3 ~ 6 の光学ガラスは、比重が 2 . 7 8 g/cm³以上と大きかった。また比較例 1 ~ 4 , 6 の光学ガラスは、T g が 4 9 7 以上と高くプレス成形に適さないものであった。比較例 7 の光学ガラスは L i₂O の含有量が 2 8 . 0 % と多すぎたため熔融中に失透してしまった。

30

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2003-292336(JP,A)
特開平01-286934(JP,A)
特開2000-302479(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C03C1/00-14/00
INTERGLAD