



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101516795 B

(45) 授权公告日 2013.03.27

(21) 申请号 200780034233.1

(22) 申请日 2007.09.13

(30) 优先权数据

250111/2006 2006.09.14 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 16

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2007/067854 2007. 09. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02008/032789 JA 2008.03.20

(73) 专利权人 独立行政法人宇宙航空研究开发机构

地址 日本国东京都

(72) 发明人 余野建定 荒井康智 増野敦信
石川毅彦 依田真一

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任
公司 11021

代理人 李贵亮

(51) Int. Cl.

C03C 3/12 (2006.01)

C03B 1/02 (2006.01)

C03C 12/00 (2006.01)

G02B 1/02 (2006.01)

(56) 对比文件

JP 4222385 B1, 1967. 11. 01, 说明书第 4 页
右栏最后一段, 第 4-5 页表 2-4.

JP 4222385 B1, 1967. 11. 01, 说明书第 4 页
右栏最后一段, 第 4-5 页表 2-4.

CN 86106629 A, 1988. 04. 06, 说明书第 1 页第 1 段、第 1 页倒数第 1-2 段.

JP 2005213083 A, 2005. 08. 11, 说明书
0004、0018-0020 段。

CN 1292358 A, 2001. 04. 25, 全文.

JP 4222385 B1, 1967. 11. 01, 说明书第 4 页
右栏最后一段, 第 4-5 页表 2-4.

审查员 刘史敏

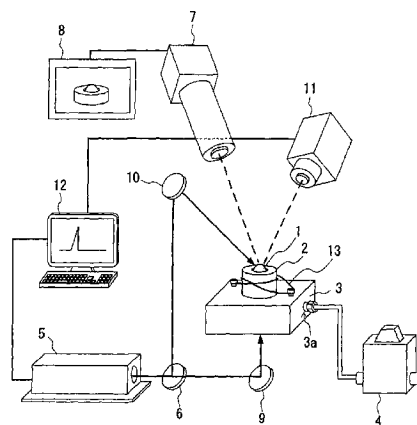
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 26 页

(54) 发明名称

钛系氧化物玻璃及其制造方法

(57) 摘要

本发明的钛系氧化物玻璃为块状,实质上具有式 $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$ 表示的组成。M1 是选自 Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na 以及 Ca 中的 1 种元素, M2 是选自 Mg、Ba、Ca、Sr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Sc、Y、Hf、Bi 以及 Ag 中的至少一种元素, M3 是选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Al、Si、P、Ga、Ge、In、Sn、Sb 以及 Te 中的至少 1 种元素。x、y1、y2 以及 z 满足以下关系: $0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y1 < 0.31$, $1.4 < y2 < 3.3$, $3.9 < z < 8.0$, 当 M1 为 Ba 时 $x+y1 \neq 0$ 且当 M1 和 M2 为 Ba 时 $y1 \neq 0$ 。



1. 一种钛系氧化物玻璃,其为块状,且为最小径为 1mm 以上的球形,

该钛系氧化物玻璃实质上具有式 $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$ 表示的组成,

M1 是选自 Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na 以及 Ca 中的 1 种元素,

M2 是选自 Mg、Ba、Ca、Sr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Sc、Y、Hf、Bi 以及 Ag 中的至少 1 种元素,

M3 是选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ga、Ge、In、Sn、Sb 以及 Te 中的至少 1 种元素,并且

x、y1、y2 以及 z 满足以下关系:

$$0 \leq x \leq 0.5、$$

$$0 \leq y1 < 0.31、$$

$$1.4 < y2 < 3.3、$$

$$3.9 < z < 8.0、$$

当 M1 为 Ba 时 $x+y1 \neq 0$ 、且

当 M1 和 M2 为 Ba 时 $y1 \neq 0$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的钛系氧化物玻璃,其中,M1 是选自 Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm 以及 Ca 中的 1 种元素。

3. 根据权利要求 2 所述的钛系氧化物玻璃,其中,M1 是选自 Ba、La、Nd 以及 Ca 中的 1 种元素。

4. 根据权利要求 1 所述的钛系氧化物玻璃,其中,M1 为 Ba,

x、y1、y2 以及 z 满足以下关系:

$$0 \leq x \leq 0.5、$$

$$0 \leq y1 < 0.05、$$

$$1.4 < y2 < 2.3、$$

$$3.9 < z < 6.5、$$

$x+y1 \neq 0$ 、且

当 M2 为 Ba 时 $y1 \neq 0$ 。

5. 根据权利要求 1 所述的钛系氧化物玻璃,其中,M1 为 Ba,

M2 是选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 以及 Lu 中的至少 1 种元素,

x、y1、y2 和 z 满足以下关系:

$$0 \leq x \leq 0.5、$$

$$0 \leq y1 < 0.05、$$

$$1.4 < y2 < 2.3、$$

$$3.9 < z < 6.5、且$$

$x+y1 \neq 0$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的钛系氧化物玻璃,其中,M1 为 La,且 M3 为 Zr。

7. 根据权利要求 1 所述的钛系氧化物玻璃,其在可见光区域的折射率为 2.0 以上。

8. 钛系氧化物玻璃的制造方法,其是制造权利要求 1 所述的钛系氧化物玻璃的方法,其中,包括:

(a) 使调至规定组成的原料在空中漂浮,再将漂浮状态的所述原料加热使其熔融的工序;

(b) 将熔融了的所述原料以在 $500^{\circ}\text{C}/\text{sec} \sim 1500^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 范围内的冷却速度冷却的工序。

9. 根据权利要求8所述的钛系氧化物玻璃的制造方法,其中,在所述工序(a)和所述工序(b)之间,还包括将所述原料于熔融状态保持规定时间的工序。

钛系氧化物玻璃及其制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及钛系氧化物玻璃及其制造方法,特别是涉及具有高折射率的钛系氧化物玻璃及其制造方法。

背景技术

[0002] 玻璃材料通过适当选择构成玻璃材料的组成成分并改变各成分的比例,能实现所希望的物性。因此,玻璃材料应用于电学·光学等各种技术领域。

[0003] 但是,根据组成的不同,有时因析出结晶或发生相分离而难以均匀地玻璃化。而且,还存在高温下不熔融、成为未熔融固体而残留的成分。如上所述,在将原料投入陶瓷或铂金坩埚中并在高温炉中使原料熔融的普通方法中,大量存在难以玻璃化的组成、或虽然能得到粉体状或薄片状玻璃但无法形成体积大于粉体和薄片的块状(bulk 状)玻璃的组成。例如,氧化钛(TiO_2)作为高折射率的玻璃材料而为人所知(例如参照“最近的专利动向所见的低熔点无铅玻璃透镜的精密冲压技术(2)”,Materials Integration Vol. 18, No. 10, (2005), p. 58-66),是期待能在光学领域应用的材料。但是,氧化钛易结晶,因此很难以氧化钛为主材料来制作块状玻璃。另外,迄今为止,虽然尝试了将氧化钛和氧化镧(La_2O_3)的混合系材料的熔融物用骤冷辊冷却来得到玻璃,但用该方法只能得到薄片状玻璃,无法制作块状玻璃。

[0004] 作为制作钡·钛氧化物的单晶片或陶瓷的方法,提出了使钡·钛氧化物在漂浮的状态下熔融凝固的方法(漂浮法)(参照日本专利特开 2005-53726 号公报和日本专利特开 2005-213083 号公报)。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于将能期待具有高折射率的钛系氧化物玻璃作为目前没有的块状玻璃。此外,本发明的目的还在于提供块状钛系氧化物玻璃的制造方法。

[0006] 本发明的钛系氧化物玻璃为块状,实质上具有式 $(\text{M1})_{1-x}(\text{M2})_x(\text{Ti}_{1-y1}(\text{M3})_{y1})_{y2}\text{O}_z$ 表示的组成,

[0007] M1 是选自 Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na 以及 Ca 中的 1 种元素,

[0008] M2 是选自 Mg、Ba、Ca、Sr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Sc、Y、Hf、Bi 以及 Ag 中的至少 1 种元素,

[0009] M3 是选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Al、Si、P、Ga、Ge、In、Sn、Sb 以及 Te 中的至少 1 种元素,且 x 、 $y1$ 、 $y2$ 以及 z 满足以下关系:

[0010] $0 \leq x \leq 0.5$,

[0011] $0 \leq y1 < 0.31$,

[0012] $1.4 < y2 < 3.3$,

[0013] $3.9 < z < 8.0$,

[0014] 当 M1 为 Ba 时 $x+y_1 \neq 0$ 且

[0015] 当 M1 和 M2 为 Ba 时 $y_1 \neq 0$ 。另外,在本说明书中,玻璃是指通过 DTA 等测定能观察到玻璃化温度 (T_g) 的物质。在本说明书中,“实质上”是指以 1mol%、优选 0.5mol%、更优选 0.1mol% 为限度来允许杂质存在的意思。

[0016] 本发明的钛系氧化物玻璃由于含有氧化钛,因而能实现高折射率。此外,本发明的钛系氧化物玻璃为块状,还能得到高可见光透射率,因此还可以优选作为例如透镜等光学部件的材料使用。

[0017] 本发明的钛系氧化物玻璃的制造方法是制造上述本发明的钛系氧化物玻璃的方法,其包含:

[0018] (a) 使调至规定组成的原料在空中漂浮并将漂浮状态的上述原料加热使其熔融的工序;

[0019] (b) 将熔融的上述原料冷却的工序。以下,在本说明书中,有时将使原料在空中漂浮的状态下熔融的方法称为“漂浮法”。

[0020] 在本发明的钛系氧化物玻璃的制造方法中,可以使原料在不与坩埚等容器接触的情况下熔融后冷却,因此即使是含有大量一般认为难以玻璃化的氧化钛的组成,也能玻璃化。例如在因含有易结晶化的材料而难以玻璃化的组成的情况下,有时熔融时容器与玻璃材料的接触部分会导致结晶析出。与此相对,在本发明的方法中,由于使原料在不与容器接触的情况下熔融・冷却,因此能控制氧化钛析出结晶。藉此,能制造块状的钛系氧化物玻璃。此外,根据本发明的方法,还能在短时间内简单地制造钛系氧化物玻璃。

附图说明

[0021] 图 1 是表示在本发明的钛系氧化物玻璃的制造方法中使用的气体漂浮装置的一个例子的模式图。

[0022] 图 2 是表示将本发明的钛系氧化物玻璃作为耦合用透镜使用的例子的图。

[0023] 图 3 是表示将本发明的钛系氧化物玻璃作为 SIL 使用的例子的图。

[0024] 图 4 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0025] 图 5 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0026] 图 6 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0027] 图 7 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0028] 图 8 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0029] 图 9 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0030] 图 10 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0031] 图 11 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0032] 图 12 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0033] 图 13 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0034] 图 14 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0035] 图 15 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0036] 图 16 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

[0037] 图 17 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。

- [0038] 图 18 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。
- [0039] 图 19 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。
- [0040] 图 20 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。
- [0041] 图 21 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。
- [0042] 图 22 是实施例 1 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。
- [0043] 图 23 是实施例 2 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。
- [0044] 图 24 是用于说明折射率的测定方法的图。
- [0045] 图 25 是实施例 6 中制作的样品的光学显微镜照片。
- [0046] 图 26 是实施例 6 中制作的样品的差热分析 (DTA) 的测定结果。
- [0047] 图 27A 是实施例 6 中制作的样品的 X 射线衍射图案。
- [0048] 图 27B 是实施例 6 中制作的样品在 790℃ 下退火 1 分钟后的 X 射线衍射图案。
- [0049] 图 27C 是实施例 6 中制作的样品在 900℃ 下退火后的 X 射线衍射图案。
- [0050] 图 28A 是实施例 10 中制作的样品的光学显微镜照片。
- [0051] 图 28B 是实施例 10 中制作的样品的光学显微镜照片。
- [0052] 图 28C 是实施例 10 中制作的样品的光学显微镜照片。

具体实施方式

[0053] 以下,对本发明的实施方式进行了说明。

[0054] (钛系氧化物玻璃)

[0055] 本发明的钛系氧化物玻璃具有式 $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$ 表示的组成。如上所述, M1 是选自 Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na 以及 Ca 中的 1 种元素。M2 是选自 Mg、Ba、Ca、Sr、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Na、Sc、Y、Hf、Bi 以及 Ag 中的至少 1 种元素。M3 是选自 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Al、Si、P、Ga、Ge、In、Sn、Sb 以及 Te 中的至少 1 种元素。此外, x、y1、y2 以及 z 满足以下关系:

[0056] $0 \leq x \leq 0.5$ 、

[0057] $0 \leq y1 < 0.31$ 、

[0058] $1.4 < y2 < 3.3$ 、

[0059] $3.9 < z < 8.0$ 、

[0060] 当 M1 为 Ba 时 $x+y1 \neq 0$ 且

[0061] 当 M1 和 M2 为 Ba 时 $y1 \neq 0$ 。

[0062] M1 可以是例如选自 Ba、La、Ce、Pr、Nd、Sm 以及 Ca 中的 1 种元素, M1 也可以是选自 La、Ce、Pr、Nd 以及 Sm 中的 1 种元素。另外, M1 可以是选自 Ba、La、Nd 以及 Ca 中的 1 种元素, 也可以是选自 Ba、La 以及 Nd 中的 1 种元素。

[0063] 表示取代 Ti 的元素 (M3) 的含有率的 y1 的值, 例如可以为 0.1 以下, 也可以为 0.05 以下。

[0064] TiO_2 是本发明的钛系氧化物玻璃的主要成分, 但为了实现高折射率, 优选使用折射率高于 TiO_2 (折射率 $nd = 2.0$ (参照《第一次制作玻璃的人专用》, 山根正之著, 内田老鹤圃, 1989 年, P91, 表 5.6 (以下记作“参考文献”)) 的氧化物例如 ZrO_2 (折射率 $nd = 2.2$ (参

照参考文献))、 Bi_2O_3 (折射率 $n_d = 3.2$ (参照参考文献)) 取代一部分 TiO_2 。因此,为了实现高折射率,表示取代 Ti 的元素 (M3) 的含有率的 y_1 的值优选为 0.05 以上,更优选为 0.25 以上。

[0065] 另一方面,当 Ti 的含有率 (也包含与 Ti 置换的元素 (M3) 的含有率) 过高、即 y_2 的值过大时,有时很难玻璃化。因此, y_2 的值优选为 3 以下。

[0066] 从其他观点出发,关于本发明的钛系氧化物玻璃,用氧化物的含有率表示时,例如可以含有 57mol% 以上氧化钛 (TiO_2),也可以含有 80mol% 以上。此时,本发明的钛系氧化物玻璃中的残留部分实质上由作为 M1、M2 及 M3 的上述例示的 Ti 以外的元素的氧化物形成。另外,当残留部分实质上为 La (La_2O_3) 时,氧化钛的含量为 80mol% 以上、进一步为 85mol% 以上也能玻璃化。

[0067] 例如,当 M1 为 Ba 时,即本发明的钛系氧化物玻璃用式 $\text{Ba}_{1-x}(\text{M2})_x(\text{Ti}_{1-y_1}(\text{M3})_{y_1})_{y_2}\text{O}_z$ 表示时, x 、 y_1 、 y_2 以及 z 满足以下关系:

[0068] $0 \leq x \leq 0.5$ 、

[0069] $0 \leq y_1 < 0.05$ 、

[0070] $1.4 < y_2 < 2.3$ 、

[0071] $3.9 < z < 6.5$ 、

[0072] $x+y_1 \neq 0$ 且

[0073] 当 M2 为 Ba 时 $y_1 \neq 0$ 。

[0074] 例如当 M1 为 Ba,且作为取代 Ba 的元素 M2,采用选自 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 以及 Lu 中的至少 1 种元素时, x 、 y_1 、 y_2 和 z 满足以下关系:

[0075] $0 \leq x \leq 0.5$ 、

[0076] $0 \leq y_1 < 0.05$ 、

[0077] $1.4 < y_2 < 2.3$ 、

[0078] $3.9 < z < 6.5$ 、且

[0079] $x+y_1 \neq 0$ 。

[0080] 例如当 M1 为 La 时,由于 Zr 与 Ti 的化学性质相似,且为重元素,因此作为取代 Ti 的元素 (M3),优选采用 Zr。

[0081] 本发明的钛系氧化物玻璃在可见光区域 (约 380nm ~ 780nm 的波长范围) 的折射率优选为 2.0 以上,进一步优选为 2.1 以上。本发明的钛系氧化物玻璃可以制成对可见光的透明度良好的玻璃。本发明的钛系氧化物玻璃不是目前这样的粉体等,而呈块状。如上所述,根据本发明,可以得到对可见光为高折射率、且对可见光具有良好透明度的块状玻璃,因而可以应用于各种光学部件。在本说明书中,块状是指除薄膜、粉体的形状,最小尺寸 (通过重心的尺寸的最小值) 为 10 μm 以上 (优选为 50 μm 以上) 的形状。

[0082] 例如,当用后述漂浮法制造本发明的钛系氧化物玻璃时,原料的熔融物在冷却过程中因自身的表面张力而凝固成球形。因此,用本发明的方法能得到球形钛系氧化物玻璃,能制成最小径为 0.5mm 以上、以及最小径为 1mm 以上的球形玻璃。另外,根据用途,还可以制成最小径为 5cm 以下的球形玻璃。如上所述,本发明的钛系氧化物玻璃无需进行球形加工或球表面加工,也能用于例如球透镜等光学部件。

[0083] (钛系氧化物玻璃的制造方法)

[0084] < 漂浮装置 >

[0085] 图 1 是表示在本发明的钛系氧化物玻璃的制造方法中使用的、用于进行漂浮法的装置（漂浮装置）的一个例子的模式图。

[0086] 漂浮装置具备：用于使原料 1 漂浮在空中的气体漂浮炉 2、用于防止气体漂浮炉 2 的移动以及向气体漂浮炉 2 提供漂浮用气体的固定台 3、用于调节提供给固定台 3 的气体的流量的流量调节器 4、发射用于将漂浮状态的原料 1 加热的激光光束的二氧化碳激光装置 5、将从激光装置 5 发射的激光光束沿 2 个方向分束的分光镜 6、用于监视原料 1 的漂浮状态的摄像装置（这里为 CCD 照相机）7 及监测器 8、用于测定原料 1 的温度的放射温度计 11 和用于控制激光装置 5 的激光输出等的控制装置 12。

[0087] 在气体漂浮炉 2 中设有将用于使原料 1 漂浮的气体向上方（与重力方向相反的方向）送风的供气路（未图示），借助设在下方（炉底部）的喷嘴（未图示）向供气路提供气体。气体漂浮炉 2 利用送来的气体的压力使原料 1 在空中漂浮。送来的气体的流量与原料的质量等相关，因此没有特殊限制，例如当使 0.005g ~ 0.05g 原料漂浮时，例如输送 0.1L/分钟 ~ 0.5L/分钟的气体即可。气体漂浮炉 2 用固定线 13 固定于固定台 3。在固定台 3 上设有供气口 3a，流量调节器 4 与固定台 3 的供气口 3a 连接，控制提供给气体漂浮炉 2 的气体的流量。原料 1 的漂浮状态可以用摄像装置 7 和监测器 8 来确认，因此也可以根据原料 1 的漂浮状态来调节气体流量。原料 1 在漂浮的状态下被加热到规定温度，此时的加热采用激光光束。从二氧化碳激光装置 5 发射的激光光束被分光镜 6 分成功率大致相等的 2 束，通过反射镜 9、10 向原料 1 的上下方向照射。用放射温度计 11 以非接触方式测定原料 1 的温度。用放射温度计 11 测定的温度信息被输入到控制装置 12。控制装置 12 读取该温度信息，通过规定的控制程序控制作为原料 1 的加热源的激光输出，即可控制原料 1 的温度。

[0088] < 利用漂浮法的玻璃制造方法 >

[0089] 对使用图 1 所示的漂浮装置来制造玻璃的方法进行说明。

[0090] 首先，在气体漂浮炉 2 设置原料 1，通过向气体漂浮炉 2 输送气体，使原料 1 漂浮。漂浮用的气体可以采用例如空气、Ar 或 N₂ 等。

[0091] 接着，利用控制装置 12 调节二氧化碳激光装置 5 的激光输出，照射激光光束来加热原料 1。用放射温度计 11 测定原料 1 的温度，考虑原料 1 的蒸发以及完全熔融这两个方面的同时，将原料 1 加热至熔点以上的温度。加热温度只要在原料 1 的熔点以上即可，因此没有特殊限制。例如优选比原料 1 的熔点高 100℃ ~ 500℃ 的范围的温度。

[0092] 用监测器 8 观察摄像装置 7 拍摄的原料 1 的漂浮状态和熔融状态，调节气体流量和加热温度，使熔融原料稳定漂浮。此时，为了除去熔融原料内的气泡，优选将完全熔融后的原料在规定的温度下保持规定时间（数分钟）。用于将原料保持在熔融状态下的规定的温度没有特殊限制，例如可以为比熔点高 100℃ ~ 500℃ 的范围的温度。对保持熔融状态的时间没有特殊限制，例如可以为 0.5 ~ 5 分钟。

[0093] 接着，通过调节照射到原料 1 的激光光束的输出或屏蔽激光光束，使熔融原料以规定的速度冷却。通过使熔融原料在未结晶化的前提下凝固，能得到玻璃。冷却速度例如优选为 500℃/sec ~ 1000℃/sec 的范围，更优选为 1000℃/sec ~ 1500℃/sec 的范围。

[0094] < 玻璃原料 >

[0095] 本发明的制造方法中使用的玻璃原料调节至使得到的玻璃组成为式 (M1)_{1-x}(M2)

$_{\text{x}}(\text{Ti}_{1-\text{y}1}(\text{M}3)_{\text{y}1})_{\text{y}2}\text{O}_{\text{z}}$ 表示的组成。另外,关于 M1、M2 及 M3 表示的各元素以及 x、y1、y2 和 z 所满足的关系,与上述本发明的钛系氧化物的情况相同。

[0096] 接着,对本发明的制造方法中使用的玻璃原料的制作方法的一个例子进行说明。

[0097] 首先,为了制作能得到目标钛系氧化物玻璃的组成 $((\text{M}1)_{1-\text{x}}(\text{M}2)_{\text{x}}(\text{Ti}_{1-\text{y}1}(\text{M}3)_{\text{y}1})_{\text{y}2}\text{O}_{\text{z}}$ 表示的规定的组成)的玻璃原料,称取氧化物粉末等原料粉末,按目标重量比混合。例如,在制作 1g 的 $\text{Ba}_{0.7}\text{Er}_{0.3}\text{Ti}_2\text{O}_{5.15}$ 玻璃原料时,分别称取 0.43183g 的 BaCO_3 粉末、0.16503g 的 Er_2O_3 粉末、0.49932g 的 TiO_2 粉末。将称取的原料粉末用乙醇进行湿式混合(第 1 次湿式混合),将其预烧结(日文:仮焼き)。具体而言,例如将干燥后的混合粉末装入电炉内,例如在 1000℃ 下预烧结 12 小时,将混合粉末烧结。将预烧结后的混合粉末进一步湿式混合(第 2 次湿式混合),然后,用冲压成形例如形成棒状。从该成形体切取规定大小的固体,例如在 1250℃ 下进行 12 小时主烧结(日文:主焼き),制成玻璃原料。

[0098] 按以上方法操作,能制作玻璃原料。另外,上述玻璃原料的制作方法是一个例子,原料的尺寸、预烧结以及主烧结时的温度・时间不限于此。

[0099] (使用本发明的钛系氧化物玻璃的光学部件的例子)

[0100] 以下,对使用本发明的钛系氧化物玻璃的光学部件的具体例子进行说明。

[0101] <耦合用透镜>

[0102] 图 2 是概略地表示将球形钛系氧化物玻璃作为光通信用的耦合用透镜使用时的情况的图。钛系氧化物玻璃 21 可以作为将半导体激光 22 射出的光束 24 会聚并与单模光纤(SMF)23 耦合的耦合用透镜来使用。球透镜的球面象差随着折射率增大而变小,因此如本发明的钛系氧化物玻璃这样的折射率大的材料优选作为耦合用的球透镜。将本发明的钛系氧化物玻璃作为耦合用透镜使用时,优选使用折射率为 2.0 以上的钛系氧化物玻璃。

[0103] <SIL(Solid Immersion Lens)>

[0104] 图 3 所示为由梯度折射率棒透镜(gradient index rod lens)31 和切取球的一部分并加工成半球形的球透镜 32 组合而成的物镜的例子。图中,33 表示光束。通过将半球形或超过半球的形状(用平面切取球的一部分得到的形状。更详细而言用与其中心线相正交的平面切取球的一部分得到的形状。)的透镜若配置在焦点正前方,从而具有增加 NA(开口数)的作用,被称为 SIL。SIL 的折射率越大,越能增加 NA。本发明的钛系氧化物玻璃由于折射率非常大,因此优选作为 SIL 使用。

[0105] 实施例

[0106] (实施例 1)

[0107] 在本实施例中,制作式 $(\text{M}1)_{1-\text{x}}(\text{M}2)_{\text{x}}\text{Ti}_{\text{y}2}\text{O}_{\text{z}}$ ($\text{y}1 = 0$, x、y2 和 z 为上述范围)表示的钛系氧化物玻璃的样品。各样品的组成如表 1-1 和表 1-2 所示。

[0108] [表 1-1]

[0109]

样品	组成
1-1	$Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{y2}O_z$ $Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_2O_5$ $Ba_{0.7}Ca_{0.3}Ti_2O_5$
1-2	$Ca_{(1-x)}Ba_xTi_{y2}O_z$ $Ca_{0.7}Ba_{0.3}Ti_2O_5$ $Ca_{0.95}Ba_{0.05}Ti_2O_5$
1-3	$Ba_{(1-x)}Sr_xTi_{y2}O_z$ $Ba_{0.95}Sr_{0.05}Ti_2O_5$ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ti_2O_5$ $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_2O_5$
1-4	$Ba_{(1-x)}La_xTi_{y2}O_z$ $Ba_{0.9}La_{0.1}Ti_{2.25}O_{5.55}$ $Ba_{0.8}La_{0.2}Ti_{2.25}O_{5.6}$ $Ba_{0.7}La_{0.3}Ti_{2.25}O_{5.65}$ $Ba_{0.6}La_{0.4}Ti_{2.25}O_{5.7}$ $Ba_{0.5}La_{0.5}Ti_{2.25}O_{5.75}$
1-5	$La_{(1-x)}Ba_xTi_{y2}O_z$ $La_{0.8}Ba_{0.2}Ti_{2.25}O_{5.9}$ $La_{1.0}Ti_{2.25}O_6$
1-6	$Ba_{(1-x)}Ce_xTi_{y2}O_z$ $Ba_{0.95}Ce_{0.05}Ti_2O_{5.025}$
1-7	$Ba_{(1-x)}Pr_xTi_{y2}O_z$ $Ba_{0.95}Pr_{0.05}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.9}Pr_{0.1}Ti_2O_{5.05}$
1-8	$Ba_{(1-x)}Nd_xTi_{y2}O_z$ $Ba_{0.7}Nd_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1-9	$Nd_{(1-x)}Ba_xTi_{y2}O_z$ $Nd_{1.0}Ti_2O_{5.5}$
1-10	$Ba_{(1-x)}Sm_xTi_{y2}O_z$ $Ba_{0.95}Sm_{0.05}Ti_2O_{5.15}$ $Ba_{0.7}Sm_{0.3}Ti_2O_{5.025}$

[0110] [表 1-2]

[0111]

样品	组成	
1-11	$Ba_{(1-x)}Eu_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.7}Eu_{0.30}Ti_2O_{5.15}$
1-12	$Ba_{(1-x)}Gd_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.7}Gd_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1-13	$Ba_{(1-x)}Tb_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.9}Tb_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.7}Tb_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1-14	$Ba_{(1-x)}Dy_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Dy_{0.05}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.9}Dy_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.7}Dy_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1-15	$Ba_{(1-x)}Ho_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.9}Ho_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.7}Ho_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1-16	$Ba_{(1-x)}Er_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Er_{0.053}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.7}Er_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1-17	$Ba_{(1-x)}(Er,Yb)_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.94}Er_{0.05}Yb_{0.01}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.69}Er_{0.30}Yb_{0.01}Ti_{1.4}O_{3.94}$
1-18	$Ba_{(1-x)}Tm_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.7}Tm_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1-19	$Ba_{(1-x)}Yb_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Yb_{0.05}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.9}Yb_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.7}Yb_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1-20	$Ba_{(1-x)}Lu_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Lu_{0.05}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.9}Lu_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.75}Lu_{0.25}Ti_2O_{5.125}$ $Ba_{0.65}Lu_{0.35}Ti_2O_{5.175}$ $Ba_{0.55}Lu_{0.45}Ti_2O_{5.225}$ $Ba_{0.5}Lu_{0.5}Ti_2O_{5.25}$

[0112] 首先,按表 1-1 和表 1-2 所示的各样品的组成,称取原料粉末并混合。然后,将称取的氧化物粉末和乙醇装入玛瑙制乳钵进行湿式混合(第 1 次湿式混合),将其预烧结。具体而言,将干燥后的混合粉末装入电炉内,在 1000℃ 下预烧结 12 小时,将混合粉末烧结。然后,加入乙醇进行湿式混合(第 2 次湿式混合)。接着,将混合粉末装入橡胶管,在静水压下冲压成形成棒状。从成形的棒状体切取约 2mm 见方的固体,在 1250℃ 下进行 12 小时主烧结,制成用于制造各样品的玻璃原料。

[0113] 接着,使用按上述方法制作的玻璃原料来制作各样品的玻璃。在本实施例中,使用图 1 所示的漂浮装置。首先,将 2mm 见方的玻璃原料装入气体漂浮炉 2,利用经流量调节器 4 调节了流量的压缩空气气体的气压使原料漂浮于气体漂浮炉 2 内。对漂浮状态的原料照射激光光束,将原料加热至熔点以上的温度,使其熔融。此时,用放射温度计 11 测定原料的温度,然后用监测器 8 确认摄像装置 7 拍摄的原料的熔融状态,考虑原料的蒸发和熔融状态这两个方面的同时将各原料加热至合适的温度。用监测器 8 观察原料的漂浮状态来调节气体流量,使熔融原料稳定地漂浮。原料完全熔融后,保持熔融状态 2 分钟,除去熔融原料内的气泡。之后,遮断激光光束,将熔融原料以 100℃ /sec 的冷却速度骤冷,使其凝固。另外,在表 1 所示的所有样品的冷却曲线中,未观察到由结晶凝固引起的发热峰。

[0114] 对用上述方法制作的各样品进行差热分析(DTA)的测定。各样品的测定结果如图 4~图 22 所示。从该结果可知:在图 4~图 22 所示的所有样品中,存在玻璃化温度和结晶化温度。即,证实表 1-1 和表 1-2 所示的所有样品在室温状态下为玻璃质。

[0115] 在本实施例制作的样品中,除样品 1-5 的 $\text{La}_{1.0}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_6$ 和样品 1-9 的 $\text{Nd}_{1.0}\text{Ti}_2\text{O}_{5.5}$ 外,含有 M2 表示的元素 ($X > 0$)。玻璃的折射率与元素的重量 (原子编号的大小) 有关。通常,元素越重 (原子编号越大),折射率越大。在表 1-1 和表 1-2 所示样品的钛系氧化物玻璃中,通过含有 M2 表示的元素、特别是将原子编号大于 Ba 的镧系元素作为取代元素 (M2),可见折射率的增加。例如, $\text{BaTi}_{2.25}\text{O}_5$ 的折射率 $n_d = 2.14$, $\text{Lu}_{0.7}\text{La}_{0.3}\text{Ti}_{2.25}\text{O}_5$ ($\text{M1} = \text{Lu}$, $x = 0.3$) 的折射率 n_d 增至 2.26。另外,具有二种离子价的镧系元素 (例如 Er^{2+} 、 Er^{3+}) 利用熔融状态中的离子价的变化,与氧反应,吸收熔融体的泡沫 ($4\text{ErO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{Er}_2\text{O}_3$)。因此,若选择这样的元素作为 M2,能除去玻璃中的泡沫。

[0116] (实施例 2)

[0117] 在本实施例中,制作式 $\text{Ba}(\text{Ti}_{1-y1}(\text{M3})_{y1})_{y2}\text{O}_z$ ($x = 0$ 以及 $y1 > 0$, $y2$ 和 z 为上述范围) 表示的钛系氧化物玻璃的样品。各样品的组成如表 2 所示。另外,玻璃原料用与实施例 1 相同的方法来制作。另外,关于各样品的玻璃的制造方法,采用与实施例 1 相同的装置和方法。

[0118] [表 2]

[0119]

样品	组成
2-1	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y1)}\text{V}_{y1})_{y2}\text{O}_z$ $\text{BaTi}_{1.99}\text{V}_{0.01}\text{O}_5$
2-2	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y1)}\text{Cr}_{y1})_{y2}\text{O}_z$ $\text{BaTi}_{1.98}\text{Cr}_{0.02}\text{O}_5$
2-3	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y1)}\text{Mn}_{y1})_{y2}\text{O}_z$ $\text{BaTi}_{1.99}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_5$
2-4	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y1)}\text{Fe}_{y1})_{y2}\text{O}_z$ $\text{BaTi}_{1.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_5$
2-5	$\text{Ba}(\text{Ti}_{(1-y1)}\text{Cu}_{y1})_{y2}\text{O}_z$ $\text{BaTi}_{1.998}\text{Cu}_{0.002}\text{O}_5$

[0120] 对用上述方法制作的各样品进行 DTA 的测定。各样品的测定结果如图 23 所示。从该结果可知:在图 23 所示的所有样品中,存在玻璃化温度 T_g 和结晶化温度。即,证实表 2 所示的所有样品在室温的状态下为玻璃质。

[0121] 本实施例的钛系氧化物玻璃由于 $y1 > 0$,含有具有高磁性、导电性的过渡金属元素作为 Ti 的取代元素 (M3),因此提示能制作具有磁性和导电特性的玻璃。

[0122] (实施例 3)

[0123] 在本实施例中,制作式 $\text{Ba}_{1-x}(\text{M2})_x\text{Ti}_{y2}\text{O}_z$ ($x > 0$ 以及 $y1 = 0$, $y2$ 和 z 为上述范围) 表示的钡·钛系氧化物玻璃的样品 3-1 ~ 3-46。各样品的组成如表 3-1 和表 3-2 所示。另外,玻璃原料用与实施例 1 相同的方法来制作。关于各样品的玻璃的制造方法,采用与实施例 1 相同的装置和方法。

[0124] 对用上述方法制作的各样品测定直径和折射率,然后通过肉眼观察着色状态。用千分尺测定样品的直径。

[0125] < 折射率和样品直径的测定方法 >

[0126] 在本实施例中,测定插入样品的球形玻璃时的焦点位置,算出折射率。具体而言,如图 24 所示,将作为测定对象的球形玻璃 41 配置在玻璃基板 42 上,对玻璃基板 42 的与配置有球形玻璃 41 的面相反侧的面照射具有规定波长的光 46,用显微镜测定距离球形玻璃 41 的表面的焦点位置。在玻璃基板 42 的光照射侧的面上形成图案 43,通过测定从球透镜 41 的表面到该图像的像 44 的距离 d 来测定焦点位置。关于具有规定波长的光,通过使用透

过该波长的干涉过滤器 45 来获得。在本实施例中,分别测定 486nm、589nm 以及 658nm 波长下的折射率。另外,图中,47 表示白光。利用显微镜在两表面分别对焦并测定其位置之差,来求各测定波长下的玻璃基板 42 的光学厚度。另外,通过使与球形玻璃 41 相接的玻璃基板 42 的表面和其相反侧的球形玻璃表面分别对焦并测定其位置之差,来求球形玻璃 41 的直径。由如此求得的“距离 d”、“玻璃基板 42 的光学厚度”、“球形玻璃 41 的直径”的值,通过几何光学计算来确定球形玻璃的折射率。

[0127] [表 3-1]

[0128]

样品	$Ba_{(1-x)}(M2)_xTi_2O_z$				直径 (mm)	折射率			着色
	M2	x	y2	z		0.486 μm	0.589 μm	0.658 μm	
3-1	Ca	0.05	2	5.000	1.5035	2.144	2.110	2.083	无
3-2	La	0.1	2	5.050	0.8955	2.174	2.132	2.100	无
3-3	La	0.10	2.25	5.550	0.8660	2.231	2.202	2.181	无
3-4	La	0.20	2.25	5.600	0.9520	2.189	2.155	2.141	无
3-5	La	0.30	2.25	5.650	0.9000	2.280	2.245	2.207	无
3-6	La	0.40	2.25	5.700	0.7455	2.271	2.258	2.239	无
3-7	La	0.50	2.25	5.750	0.7855	2.323	2.286	2.236	无
3-8	Ce	0.05	2	5.050	1.3785	2.177	2.144	2.118	红紫
3-9	Ce	0.10	2	5.100	0.9610	2.168	2.147	2.115	红紫
3-10	Pr	0.10	2	5.050	1.1775	2.192	2.159	2.132	浅黄
3-11	Pr(0.10)/Yb(0.01)	0.11	2	5.055	1.3110	2.204	2.178	2.157	浅黄
3-12	Pr	0.20	2	5.100	1.2225	2.254	2.222	2.195	黄绿
3-13	Pr	0.30	2	5.150	1.2085	2.237	2.210	2.185	黄绿
3-14	Nd	0.05	2	5.025	1.4400	2.156	2.112	2.098	浅蓝
3-15	Nd	0.30	2	5.150	1.0865	2.231	2.210	2.185	蓝
3-16	Sm	0.05	2	5.025	1.4430	2.181	2.143	2.127	无
3-17	Sm	0.30	2	5.150	1.1610	2.248	2.218	2.195	浅黄
3-18	Eu	0.05	2	5.025	1.8900	2.203	2.168	2.146	无
3-19	Eu	0.30	2	5.150	1.3445	2.241	2.191	2.168	浅黄
3-20	Gd	0.05	2	5.025	1.5455	2.184	2.143	2.119	无
3-21	Gd	0.30	2	5.150	1.0885	2.247	2.214	2.177	无

[0129] [表 3-2]

[0130]

样品	$Ba_{(1-x)}(M2)_xTi_{y2}O_z$				直径 (mm)	折射率			着色
	M2	x	y2	z		0.486 μm	0.589 μm	0.658 μm	
3-22	Tb	0.05	2	5.025	1.4510	2.152	2.129	2.092	浅黄
3-23	Tb	0.10	2	5.050	1.3995	2.195	2.148	2.125	浅黄
3-24	Tb	0.30	2	5.150	1.2905	2.269	2.210	2.184	黄
3-25	Dy	0.05	2	5.025	1.3705	2.110	2.076	2.054	无
3-26	Dy	0.10	2	5.050	1.4120	2.222	2.180	2.164	无
3-27	Dy	0.30	2	5.150	1.3415	2.209	2.174	2.146	无
3-28	Ho	0.05	2	5.025	1.4835	2.121	2.090	2.071	浅橙
3-29	Ho	0.10	2	5.050	1.5335	2.138	2.103	2.091	浅橙
3-30	Ho	0.30	2	5.150	1.3955	2.221	2.188	2.182	浅橙
3-31	Er	0.02	2	5.010	0.8070	2.173	2.150	2.136	浅粉
3-32	Er(0.02)/Yb(0.01)	0.03	2	5.015	0.9600	2.221	2.159	2.143	浅粉
3-33	Er	0.05	2	5.025	1.3360	2.212	2.175	2.141	浅粉
3-34	Er(0.05)/Yb(0.01)	0.06	2	5.030	1.3915	2.208	2.154	2.136	浅粉
3-35	Er	0.15	2	5.075	1.1775	2.227	2.174	2.149	浅粉
3-36	Er(0.15)/Yb(0.01)	0.16	2	5.080	1.271	2.194	2.177	2.148	浅粉
3-37	Er	0.30	2	5.150	1.6585	2.053	2.023	2.004	粉
3-38	Er(0.3)/Yb(0.01)	0.31	2	5.155	1.3975	2.258	2.218	2.188	粉
3-39	Tm	0.05	2	5.025	1.4970	2.156	2.120	2.097	无
3-40	Tm	0.30	2	5.150	1.3245	2.154	2.114	2.093	无
3-41	Yb	0.05	2	5.025	1.4780	2.156	2.123	2.104	无
3-42	Yb	0.10	2	5.050	1.2480	2.215	2.167	2.146	无
3-43	Yb	0.30	2	5.150	1.3035	1.943	1.916	1.898	无
3-44	Lu	0.05	2	5.025	1.4315	2.157	2.114	2.092	无
3-45	Lu	0.35	2	5.175	1.4110	2.215	2.174	2.132	无
3-46	Lu	0.45	2	5.225	1.1280	2.297	2.266	2.244	无

[0131] 如表 3-1 和表 3-2 所示, 式 $Ba_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$ 表示的样品 3-1 ~ 3-46 的玻璃在 0.486 μm 、0.589 μm 以及 0.658 μm 的可见光区域的折射率为 2.0 以上, 也包含得到 2.1 以上折射率的组成。另外, 也有得到 1mm 以上直径的样品。另外, 表中, 在 M2 栏中记载了 2 种元素的样品表示使用 2 种元素作为取代 Ba 的元素, 括号内的数值表示各元素的比率。以下的表中也同样表述。

[0132] 根据本实施例的钛系氧化物玻璃, 证实通过含有重 (原子编号大) 的元素作为 M2, 折射率随 x 增加而增加。例如, 如样品 3-3、3-5 及 3-7 所示, $M1 = Ba$ 、 $M2 = La$ 且 $x = 0.1, 0.3, 0.5$ 在波长 0.589 μm 下的折射率 nd 分别为 $nd = 2.202, 2.245, 2.286$ 。

[0133] 考虑玻璃的结构因素时, 例如取代 Ba 的 M2 的含量 x 的上限与 Ba 和 M2 的离子半径之差 ($r_{Ba} - r_{M2}$) 有关, 该差越小, x 越大。当玻璃中的氧的配位数为 8 时, Ba 与镧系元素的离子半径之差如以下的关系式所示。

[0134] $r_{Ba}-r_{La} < r_{Ba}-r_{Ce} < r_{Ba}-r_{Pr} < r_{Ba}-r_{Nd} < r_{Ba}-r_{Sm} < r_{Ba}-r_{Eu} < r_{Ba}-r_{Gd} < r_{Ba}-r_{Tb} < r_{Ba}-$

[0135] $r_{Dy} < r_{Ba}-r_{Ho} < r_{Ba}-r_{Er} < r_{Ba}-r_{Tm} < r_{Ba}-r_{Lu}$

[0136] 在本实施例得到的钛系氧化物玻璃的样品中,与 Ba 的离子半径之差最小的 La 的 x 的最大值为 0.5(样品 3-7),与 Ba 的离子半径之差最大的 Lu 的 x 的最大值也为 0.5(样品 1-20)。因此暗示所有的镧系元素的 x 的上限可以为 0.5。

[0137] (实施例 4)

[0138] 在本实施例中,制作式 $La_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$ ($y1 = 0$, x、y2 和 z 为上述范围)表示的镧·钛系氧化物玻璃的样品 4-1 ~ 4-7。各样品的组成如表 4 所示。另外,玻璃原料用与实施例 1 相同的方法来制作。关于各样品的玻璃的制造方法,采用与实施例 1 相同的装置和方法。

[0139] 对制得的各样品,用与实施例 1 相同的方法测定直径和折射率,然后通过肉眼观察着色状态。结果如表 4 所示。

[0140] [表 4]

[0141]

样品	$La_{(1-x)}(M2)_xTi_{y2}O_z$				直径 (mm)	折射率			着色
	M2	x	y2	z		0.486 μm	0.589 μm	0.658 μm	
4-1	-	0.000	2.25	6.00	1.5065	2.360	2.312	2.287	无
4-2	Ba	0.1	2.25	5.95	0.891	2.408	2.375	2.335	无
4-3	Ba	0.2	2	5.400	1.5675	2.40	2.34	2.32	无
4-4	Ba	0.3	2.25	5.85	0.9350	2.365	2.319	2.278	无
4-5	Ba	0.4	2.25	5.80	0.982	2.304	2.272	2.225	无
4-6	Er	0.05	2.25	6.00	1.1605	2.411	2.359	2.320	浅粉
4-7	Er(0.05)/Yb(0.01)	0.06	2.25	6.00	1.1865	2.385	2.338	2.322	浅粉

[0142] 如表 4 所示,式 $La_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$ 表示的样品 4-1 ~ 4-7 的玻璃在 0.486 μm 、0.589 μm 以及 0.658 μm 的可见光区域的折射率为 2.2 以上,得到非常高的折射率。另外,也有得到 1mm 以上直径的样品。

[0143] La_2O_3 的折射率 ($nd = 2.57$ (参照参考文献)) 高于 BaO 的折射率 ($nd = 1.88$ (参照参考文献)),因此本实施例中的 M1 = La 的钛系氧化物玻璃显示出比 M1 = Ba 的钛系氧化物玻璃更高的折射率。例如样品 4-2 的 $La_{0.9}Ba_{0.1}Ti_{2.25}O_{5.95}$ (M1 = La, M2 = Ba, x = 0.1, y2 = 2.25, z = 5.95) 的钛系氧化物玻璃,得到波长 0.589 μm 下的本实施例的最高折射率 $nd = 2.375$ 。

[0144] (实施例 5)

[0145] 在本实施例中,制作式 $Nd_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$ ($y1 = 0$, x、y2 和 z 为上述范围)表示的钕·钛系氧化物玻璃的样品 5-1 ~ 5-3。各样品的组成如表 5 所示。另外,玻璃原料用与实施例 1 相同的方法来制作。关于各样品的玻璃的制造方法,采用与实施例 1 相同的装置和方法。

[0146] 对制得的各样品,用与实施例 1 相同的方法测定直径和折射率,然后通过肉眼观察着色状态。结果如表 5 所示。

[0147] [表 5]

[0148]

样品	$\text{Nd}_{(1-x)}(\text{M2})_x\text{Ti}_2\text{O}_z$				直径 (mm)	折射率			着色
	M2	x	y2	z		0.486 μm	0.589 μm	0.658 μm	
5-1	-	0.00	2.00	5.50	1.0600	2.349	2.297	2.271	紫
5-2	Er	0.05	2.00	5.50	1.0485	2.383	2.356	2.329	紫
5-3	Er(0.05)/Yb(0.01)	0.06	2.00	5.50	1.1120	2.425	2.388	2.333	紫

[0149] 如表 5 所示, 式 $\text{Nd}_{1-x}(\text{M2})_x\text{Ti}_2\text{O}_z$ 表示的样品 5-1 ~ 5-3 的玻璃在 $0.486\mu\text{m}$ 、 $0.589\mu\text{m}$ 以及 $0.658\mu\text{m}$ 的可见光区域的折射率为 2.2 以上, 得到非常高的折射率。另外, 得到 1mm 以上的直径。

[0150] 根据本实施例的钛系氧化物玻璃, 可知通过将比 Ba 重的元素 Nd 作为 M1, 能进一步提高折射率。特别是样品 $\text{Nd}_{0.94}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.01}\text{Ti}_2\text{O}_{5.5}$ 通过在 M2 中含有复合元素 Er、Yb, 得到本实施例的最高折射率 $n_d = 2.388$ 。

[0151] (实施例 6)

[0152] 在本实施例中, 制作式 $\text{LaTi}_{2.25}\text{O}_6$ ($x = 0, y1 = 0, y2 = 2.25, z = 6$) 表示的镧·钛系氧化物玻璃的样品 6。

[0153] 首先, 按得到具有 $\text{LaTi}_{2.25}\text{O}_6$ 组成 (按摩尔比率计, $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 4.5$) 的玻璃原料的比例将 La_2O_3 粉末和 TiO_2 粉末混合, 在约 800°C 下烧结, 准备固态粉末烧结体。将该烧结体装入图 1 所示的气体漂浮炉 2, 利用经流量调节器 4 调节了流量的压缩空气气体的气压使原料在气体漂浮炉 2 内漂浮。对漂浮状态的原料照射激光光束, 将原料加热至熔点 (这里为 1450°C) 以上的温度, 使其熔融。此时, 用放射温度计 11 测定原料的温度, 然后用监测器 8 确认摄像装置 7 拍摄的原料的熔融状态, 考虑原料的蒸发和完全熔融这两个方面的同时加热。另外, 用监测器 8 观察原料的漂浮状态来调节气体流量, 使熔融原料稳定地漂浮。原料完全熔融后, 保持规定时间的熔融状态, 除去熔融原料内的气泡。然后, 屏蔽激光光束, 使熔融原料骤冷·凝固。

[0154] 图 25 所示为得到的镧·钛系氧化物玻璃的光学显微镜照片。根据本实施例, 得到图 25 所示的、直径约 2mm 的球形且对可见光的透明度良好的玻璃。

[0155] 用以下的方法确认本实施例中得到的样品为玻璃。

[0156] 首先, 对得到的样品进行 DTA 测定, 得到图 26 所示的结果。测定结果表明: 将该样品不断加热, 在约 810°C 出现玻璃化温度, 若继续加热, 则在 876°C 从过冷却液体转为结晶。因此, 可以理解为该样品在 800°C 左右之前为玻璃状态。

[0157] 另外, 对 (A) 用上述方法制作的样品 (室温)、(B) 将用上述方法制作的样品在 790°C 下退火 1 分钟后的样品、(C) 将用上述方法制作的样品在 900°C 下退火后的样品这 3 种样品, 分别测定样品的 X 射线衍射图案。测定结果如图 27B、图 27B 和图 27C 所示。图 27C 表明, 将样品在 900°C 下退火后的样品显示具有结晶特有的尖峰的衍射图案, 可知从玻璃转为结晶。另一方面, 用上述方法制作的样品的衍射图案 (参照图 27A) 与在 790°C 下退火 1 分钟后的样品的衍射图案 (参照图 27B) 同样, 由玻璃质特有的散漫曲线形成, 观察不到显示结晶存在的尖锐的峰。

[0158] 以上的结果证实：本实施例中得到的样品为玻璃。

[0159] 接着，对样品，在室温下测定 2 种波长（632.8nm 和 1313nm）下的折射率。测定结果如表 6 所示。另外，关于本实施例中的折射率的测定是利用 Metricon 公司制的折射率测定装置（Model 2010Prism Coupler），用棱镜耦合法进行的测定。测定精度为 ± 0.001 。

[0160] [表 6]

[0161]

波长 (nm)	折射率
1313	2.223
632.8	2.291

[0162] （实施例 7）

[0163] 在本实施例中，制作式 $\text{LaTi}_{2.75}\text{O}_7$ ($x = 0, y_1 = 0, y_2 = 2.75, z = 7$) 表示的镧·钛系氧化物玻璃的样品 7。

[0164] 首先，按得到具有 $\text{LaTi}_{2.75}\text{O}_7$ 组成（按摩尔比率计， $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 5.5$ ）的玻璃原料的比例将 La_2O_3 粉末和 TiO_2 粉末混合，在约 800°C 下烧结，准备固态粉末烧结体。使用该烧结体，用与实施例 6 相同的方法制作样品。对该样品，用与实施例 6 相同的方法（DTA 测定和 X 射线衍射图案）确认为玻璃。此外，用与实施例 6 相同的方法测定波长 632.8nm 下的折射率，折射率为 2.313。

[0165] （实施例 8）

[0166] 在本实施例中，制作式 $\text{LaTi}_{3.15}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_{7.90}$ ($x = 0, y_1 = 0.019, y_2 = 3.21, z = 7.9$) 表示的镧·钛系氧化物玻璃的样品 8。

[0167] 首先，按得到具有 $\text{LaTi}_{3.15}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_{7.90}$ 组成（按摩尔比率计， $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 0.135 : 0.85 : 0.015$ ）的玻璃原料的比例将 La_2O_3 粉末和 TiO_2 粉末混合，在约 800°C 下烧结，准备固态粉末烧结体。使用该烧结体，用与实施例 6 相同的方法制作样品。对该样品，用与实施例 6 相同的方法（DTA 测定和 X 射线衍射图案）确认为玻璃。此外，用与实施例 6 相同的方法测定波长 632.8nm 下的折射率，折射率为 2.312。

[0168] （实施例 9）

[0169] 在本实施例中，制作式 $\text{La}_{1-x}(\text{M}2)_x(\text{Ti}_{1-y_1}(\text{M}3)_{y_1})_{y_2}\text{O}_z$ 表示的镧·钛系氧化物玻璃的样品 9-1 ~ 9-22。各样品的组成如表 7 和表 8 所示，用与实施例 6 相同的方法来制作。对这些样品，用与实施例 6 相同的方法（DTA 和 X 射线衍射图案）确认，如表 7 和表 8 所示，证实所有的样品均为玻璃。各样品的直径和通过肉眼确认的颜色均示于表 7 和表 8。另外，用与实施例 6 相同的方法来制作表 9 所示的组成的样品 9-23 ~ 9-25，但没有玻璃化。

[0170] [表 7]

[0171]

样品	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7	9-8	9-9	9-10	9-11
TiO_2	57	80	82	82	82	82	82	82	82	82	82
La_2O_3	18	20	18	14.5	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
Lu_2O_3	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-	-
Yb_2O_3	-	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-	-
Gd_2O_3	-	-	-	-	-	-	0.9	-	-	-	-
Eu_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-	-	-
Nd_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-	-
Ca_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.9	-
Al_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Fe_2O_3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.9
BaO	-	-	-	3.5	-	-	-	-	-	-	-
ZrO_2	25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

$(La)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$									-		
M2	-	-	-	Ba	Lu	Yb	Gd	Eu	Nd	Ga	-
M3	Zr	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Fe
x	0	0	0	0.12	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0
y1	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.021
y2	2.27	2	2.278	2.523	2.278	2.278	2.278	2.278	2.278	2.278	2.458
z	6.055	5.5	6.058	6.456	6.056	6.056	6.056	6.056	6.056	6.056	6.374
玻璃化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
评价 (直径·着色)	2mm 以上 透明	2mm 以上 白浊	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明

[0172] [表 8]

[0173]

样品	9-12	9-13	9-14	9-15	9-16	9-17	9-18	9-19	9-20	9-21	9-22
TiO ₂	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	86
La ₂ O ₃	15	12	12	12	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	14
Lu ₂ O ₃	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Yb ₂ O ₃	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-
Gd ₂ O ₃	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-
Al ₂ O ₃	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-	-
Fe ₂ O ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
MgO	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	-
CaO	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-
SrO	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-
BaO	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-	-
ZrO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.5	-
$(La)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$											
M2	-	Lu	Yb	Gd	Al	Mg	Ca	Sr	Ba	-	-
M3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	Zr	-
x	0	0.25	0.25	0.25	0.11	0.06	0.06	0.06	0.06	0	0
y1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.018	0
y2	2.833	2.833	2.833	2.833	2.833	2.982	2.982	2.982	2.982	3.2	3.071
z	7.167	7.167	7.167	7.167	7.167	7.439	7.439	7.439	7.439	7.907	7.643
玻璃化	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
评价 (直径·着色)	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	2mm 以上 透明	1mm 左右 透明	1mm 左右 透明	1mm 左右 透明	1mm 左右 透明	1mm 左右 透明	2mm 以上 透明	1mm 左右 透明

[0174] [0174] [表 9]

[0175]

样品	9-23	9-24	9-25
TiO ₂	87.5	87.5	85
La ₂ O ₃	8.75	11.25	12
Lu ₂ O ₃	3.75	-	-
Yb ₂ O ₃	-	1.25	-
Sc ₂ O ₃	-	-	-
Y ₂ O ₃	-	-	-
Ga ₂ O ₃	-	-	-
ZrO ₂	-	-	3
Nb ₂ O ₅	-	-	-
SuO	-	-	-
$(La)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$			
M2	Lu	Yb	-
M3	-	-	Zr
x	0.17	0.13	0
y1	0	0	0.017
y2	4.268	3.431	3.6
z	8.5	8.5	8.833
玻璃化	×	×	×
评价	-	-	-

[0176] 表 7 和表 8 所示的结果证实:镧·钛系氧化物玻璃中,将钛的一部分用其他元素 (M3) 取代后的组成以及将镧的一部分用其他元素 (M2) 取代后的组成也能实现玻璃化。

[0177] 表 9 所示的结果证实 :在 Ti 的含量和与 Ti 置换的元素 (M3) 的含量的总计过大的组成很难玻璃化。

[0178] (实施例 10)

[0179] 在本实施例中,用与实施例 6 相同的制作方法式 $\text{SmTi}_{2.25}\text{O}_6$ ($x = 0$ 、 $y_1 = 0$ 、 $y_2 = 2.25$ 、 $z = 6$)、式 $\text{CeTi}_{2.25}\text{O}_{6.5}$ ($x = 0$ 、 $y_1 = 0$ 、 $y_2 = 2.25$ 、 $z = 6.5$)、式 $\text{PrTi}_{2.25}\text{O}_{6.3}$ ($x = 0$ 、 $y_1 = 0$ 、 $y_2 = 2.25$ 、 $z = 6.3$) 表示的钛系氧化物玻璃的样品。得到的钛系氧化物玻璃的光学显微镜照片如图 28A、图 28B 和图 28C 所示。如图 28A、图 28B 和图 28C 所示,证实本实施例的组成也能玻璃化。另外,图 28A 所示的组成 $\text{SmTi}_{2.25}\text{O}_6$ 的玻璃为浅绿色,直径为 1mm 以下。图 28B 所示的组成 $\text{CeTi}_{2.25}\text{O}_{6.5}$ 的玻璃为黑色,直径为 1mm 以下。图 28C 所示的组成 $\text{PrTi}_{2.25}\text{O}_{6.3}$ 的玻璃为绿色,直径为 1mm 以下。

[0180] 工业上利用的可能性

[0181] 根据本发明的钛系氧化物玻璃及其制造方法,能得到目前未实现的、在可见光区域的折射率高的块状玻璃。此外,根据本发明的制造方法,能在短时间内简单地制造这种折射率高的块状玻璃。因此,本发明可以优选应用于透镜等光学部件。

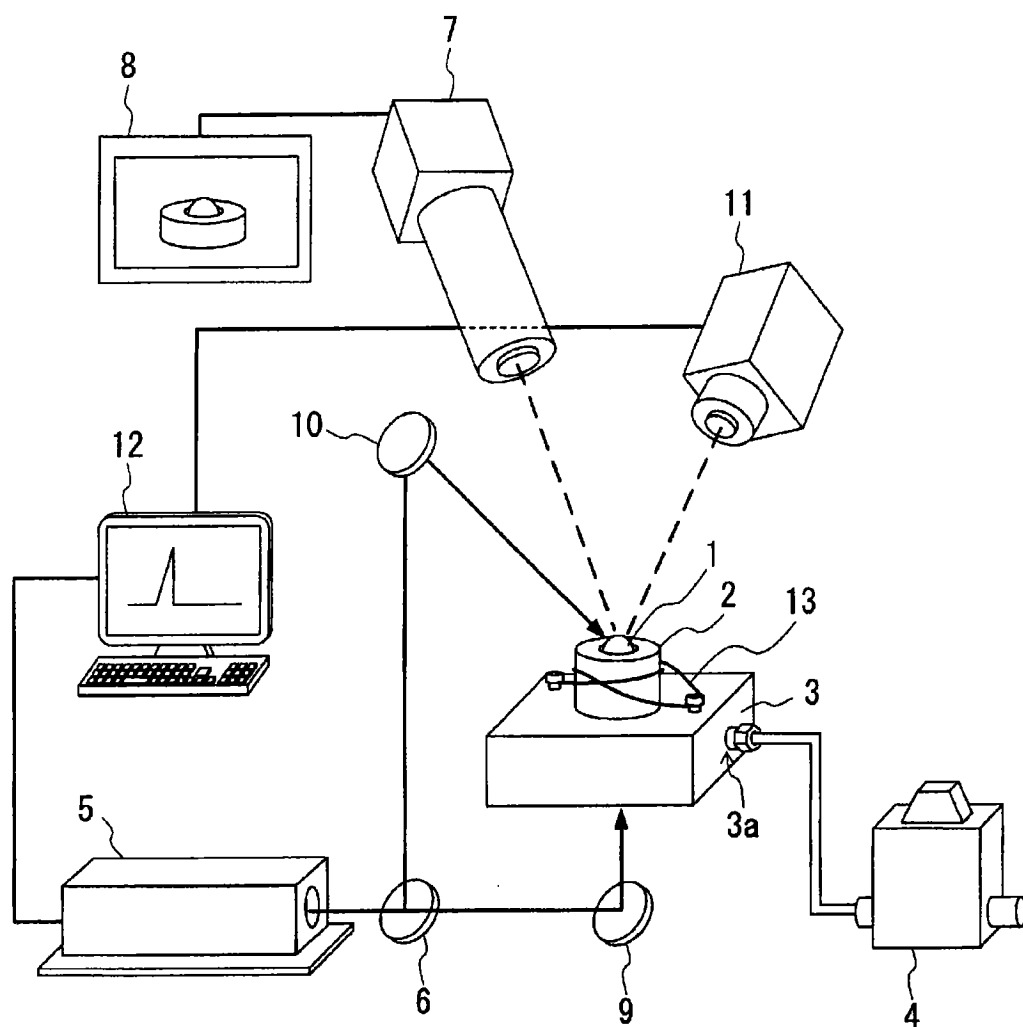


图 1

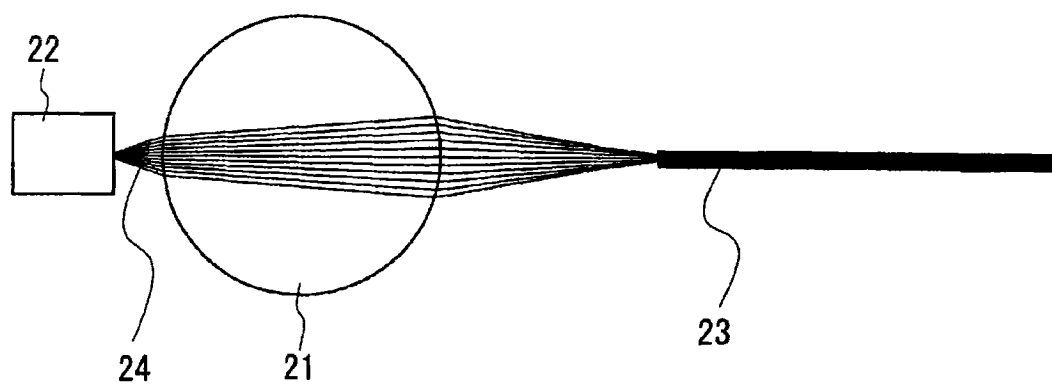


图 2

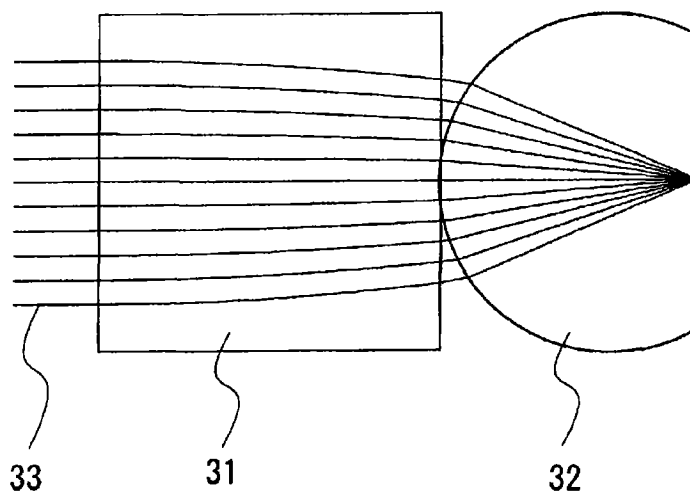


图 3

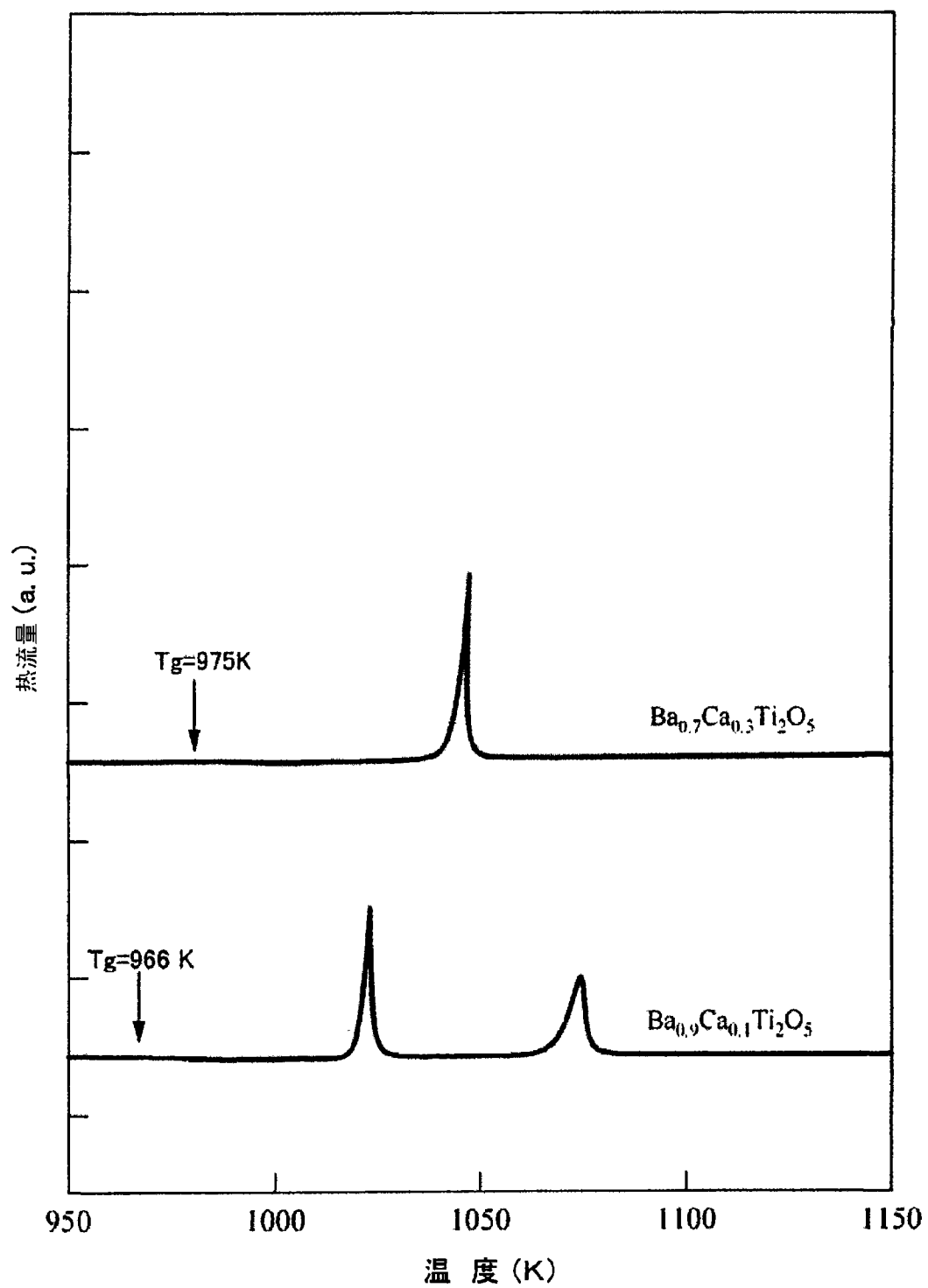


图 4

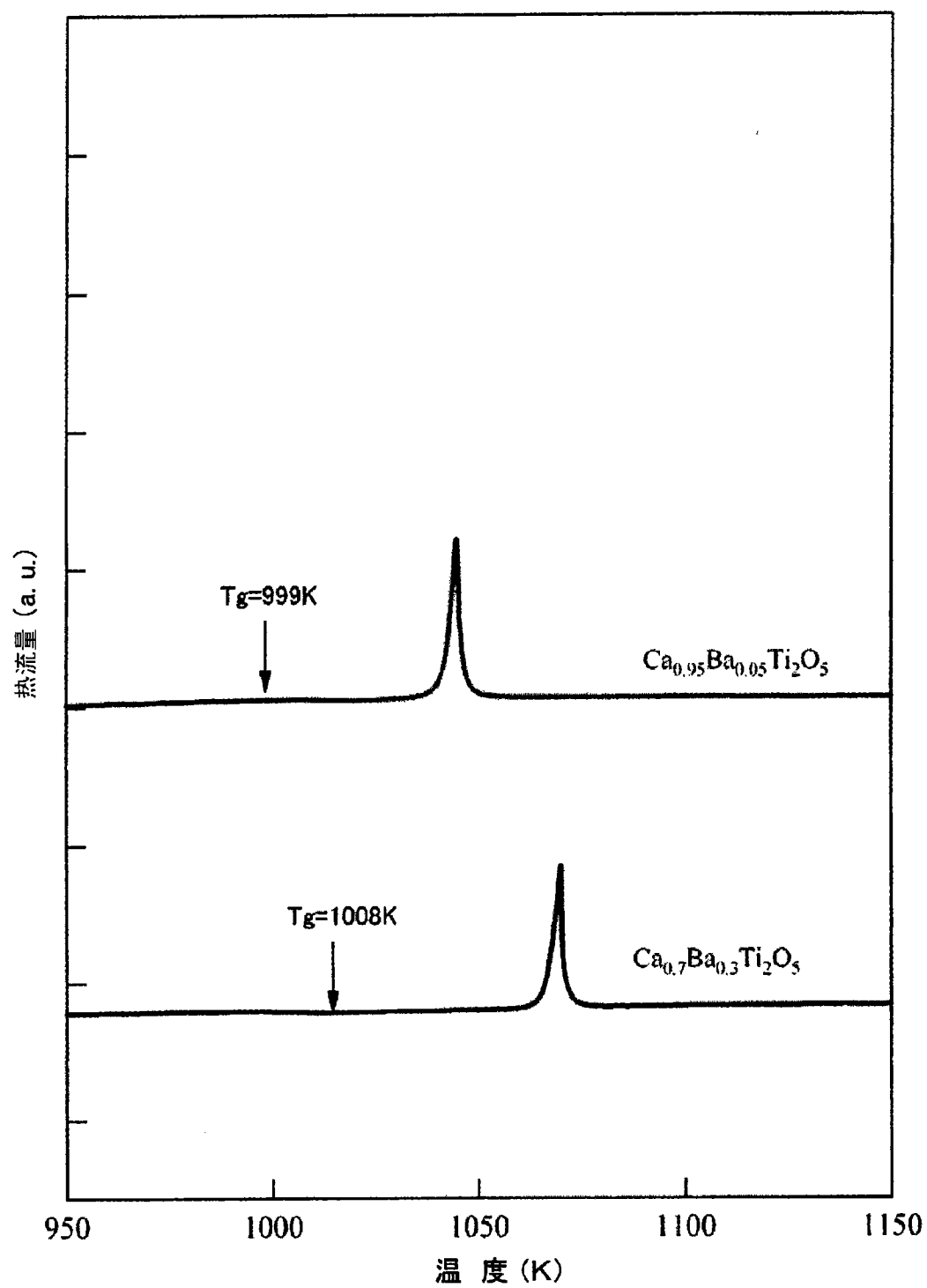


图 5

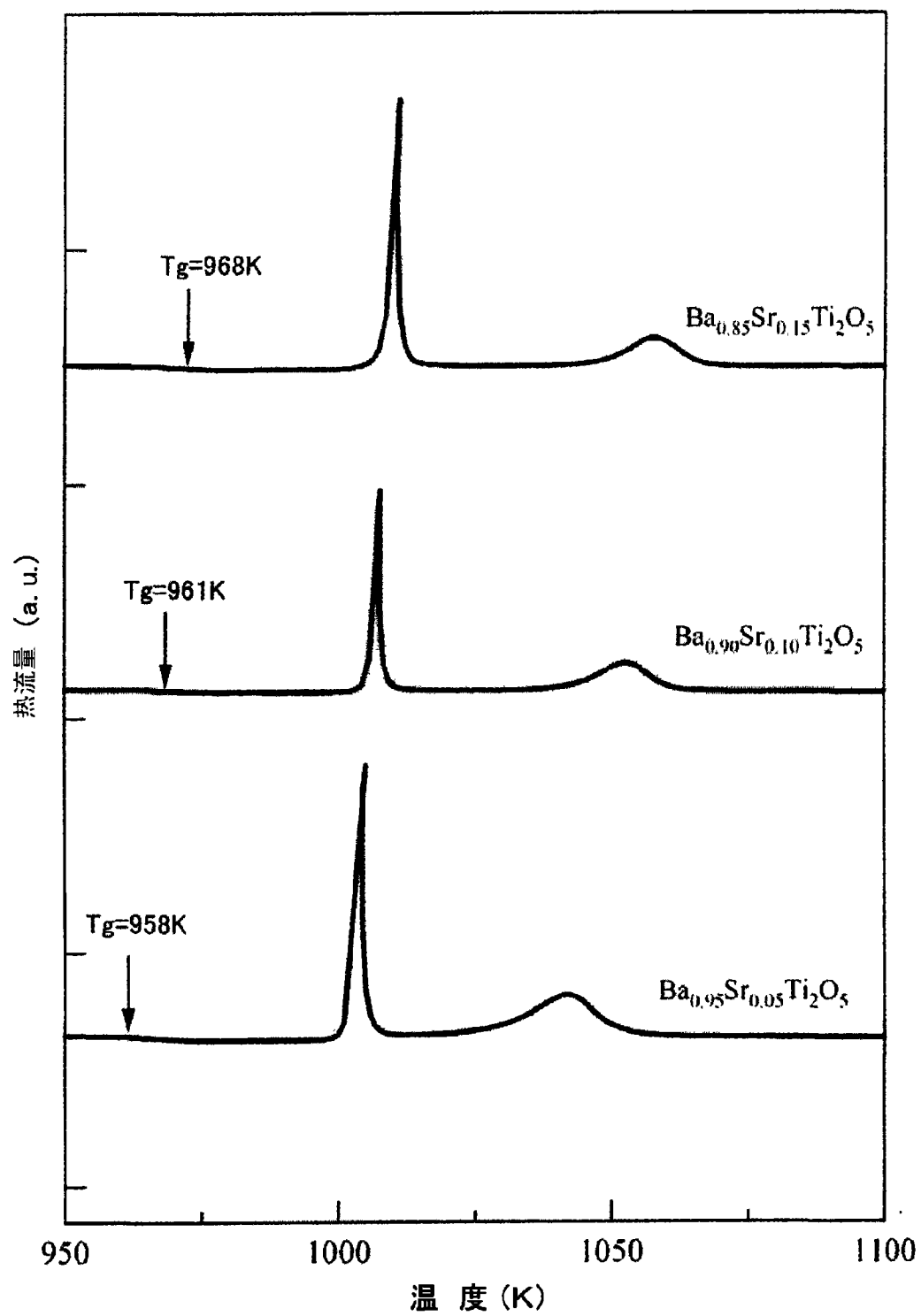


图 6

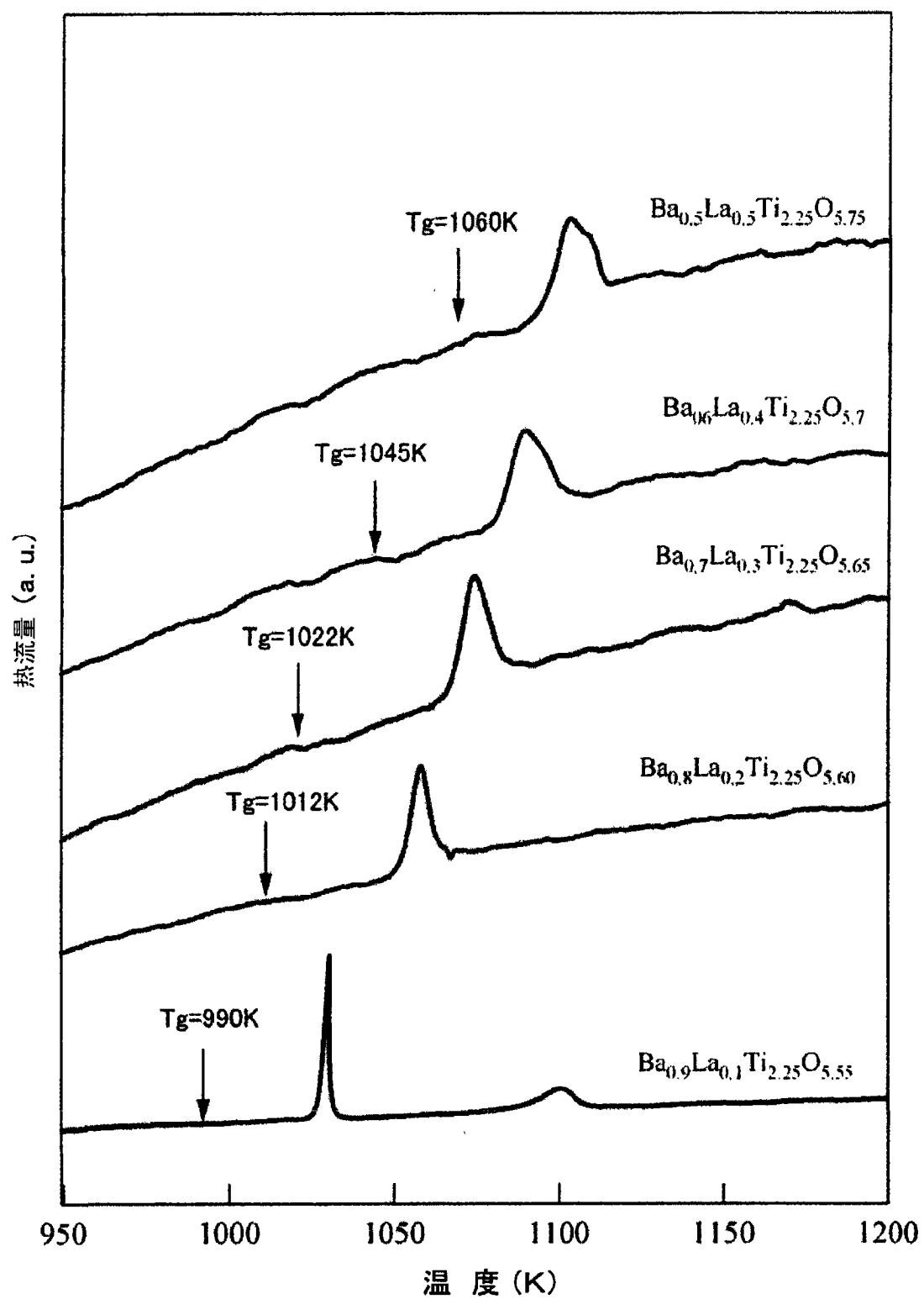


图 7

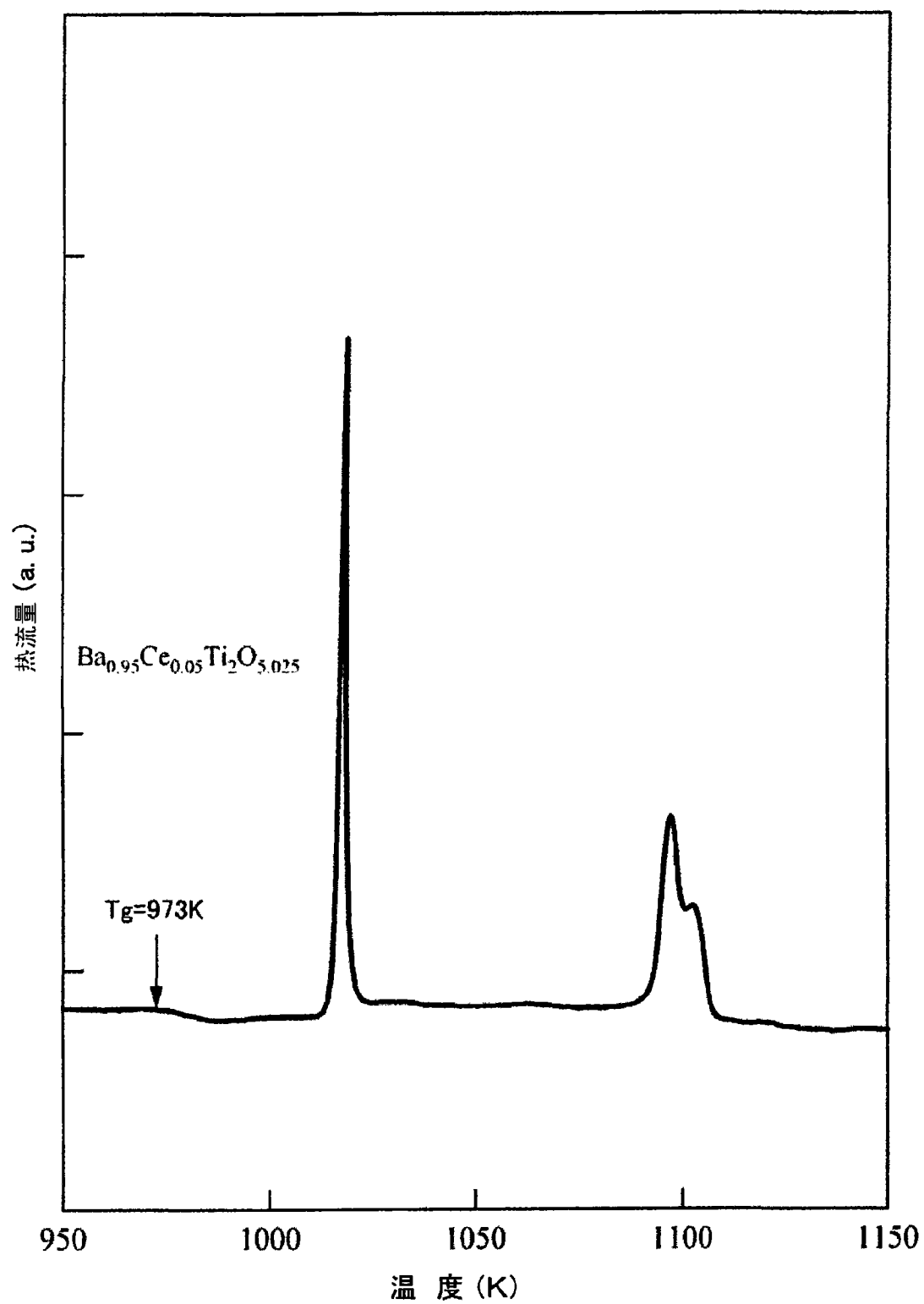


图 8

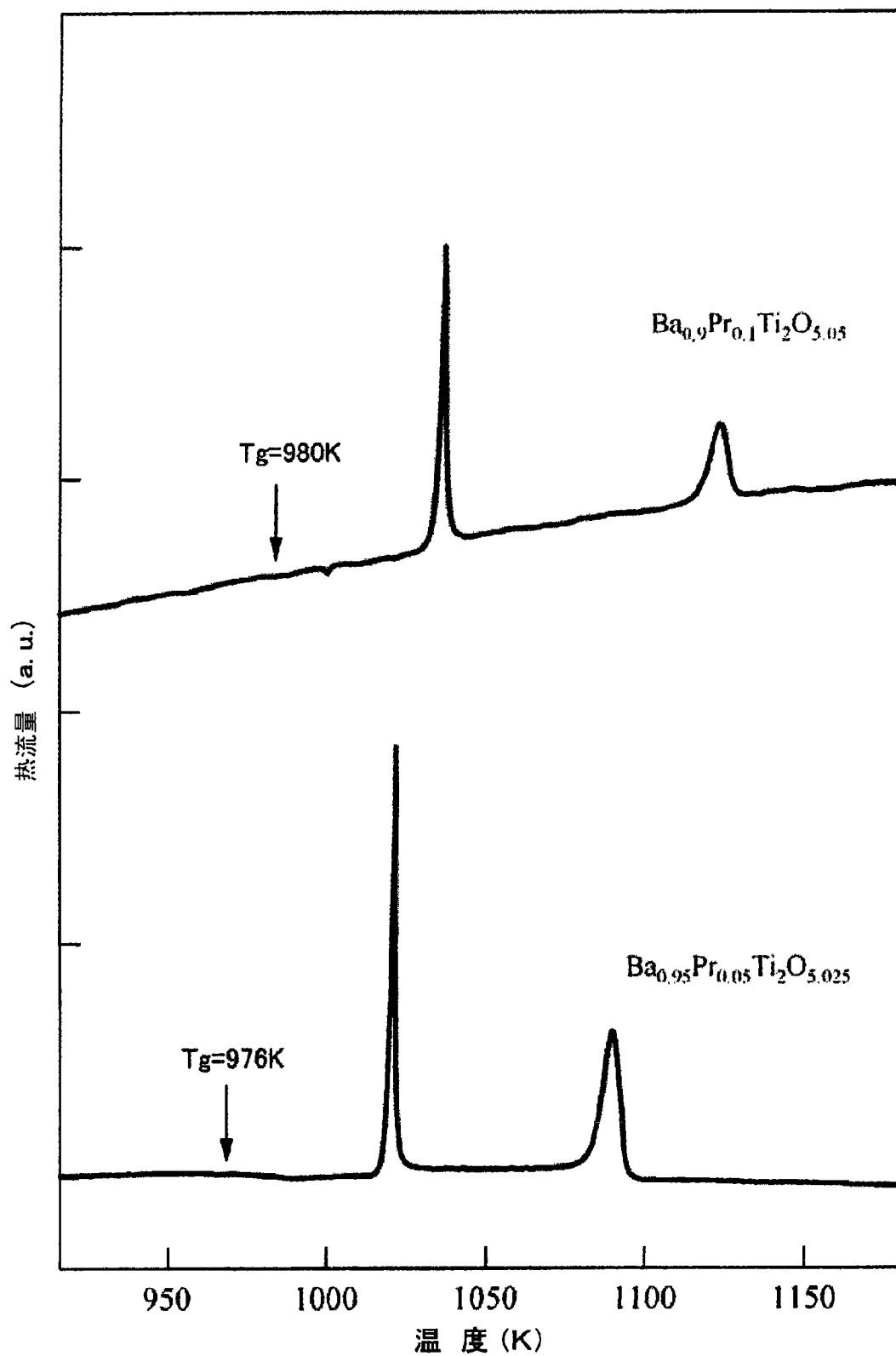


图 9

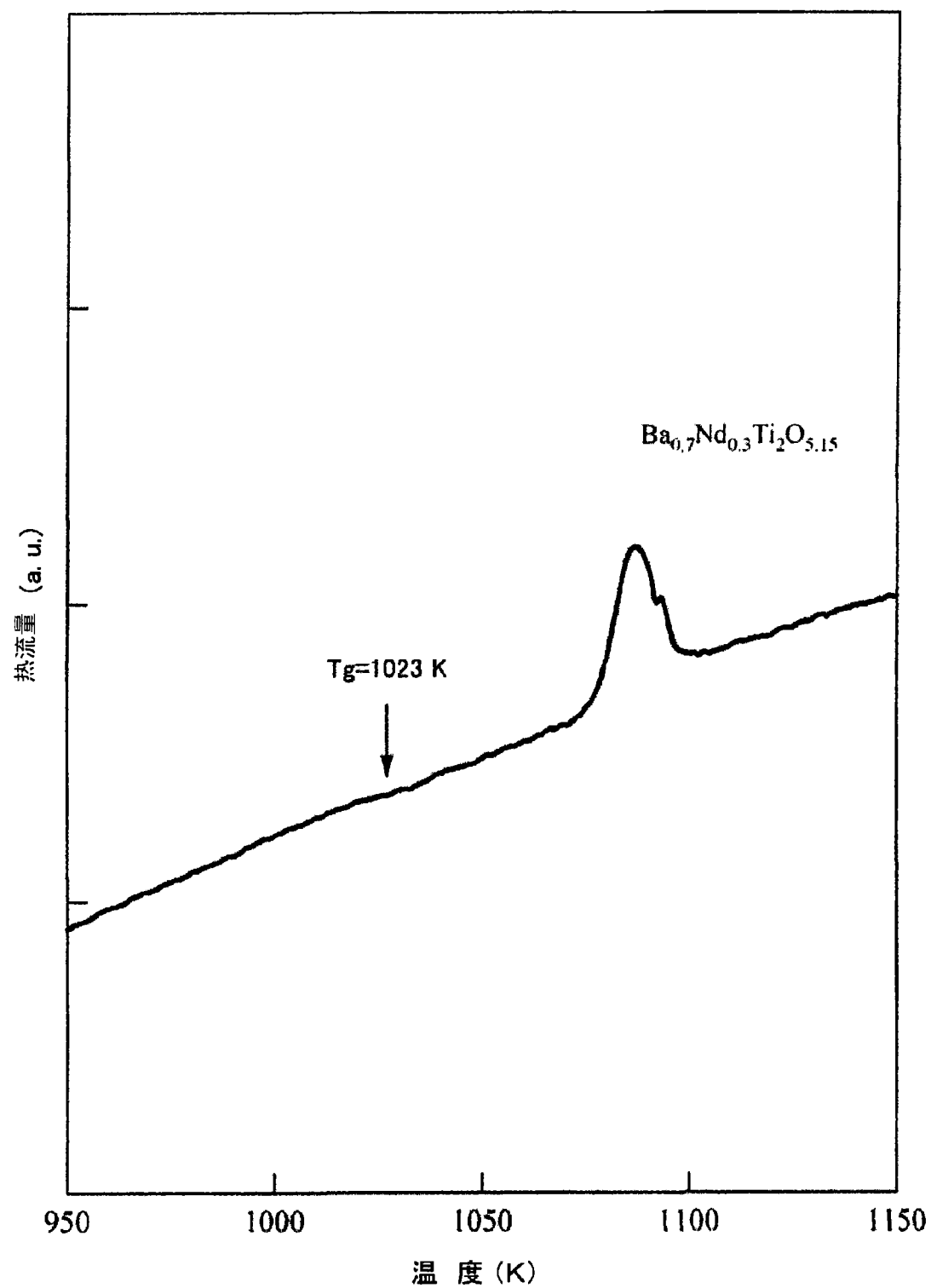


图 10

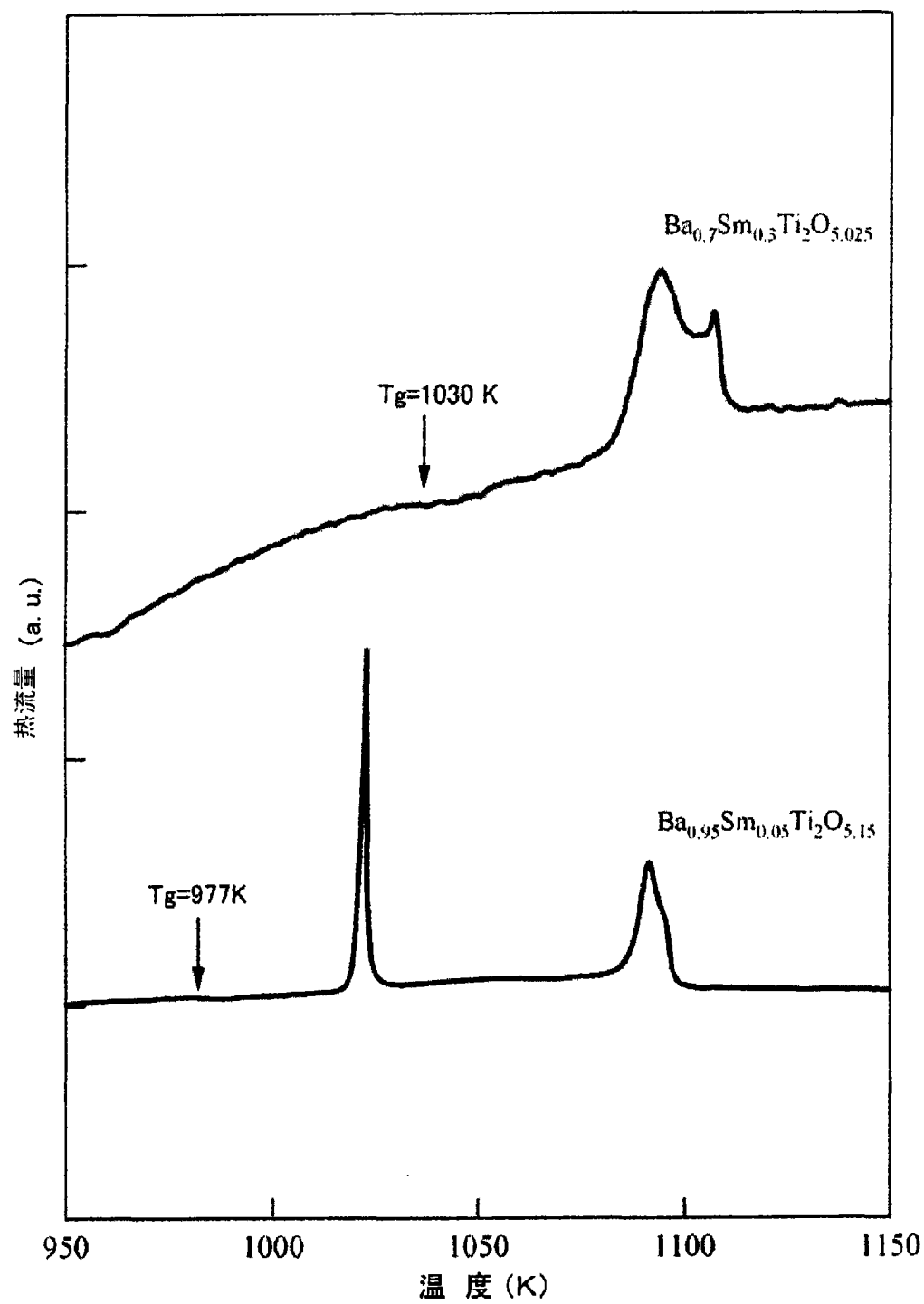


图 11

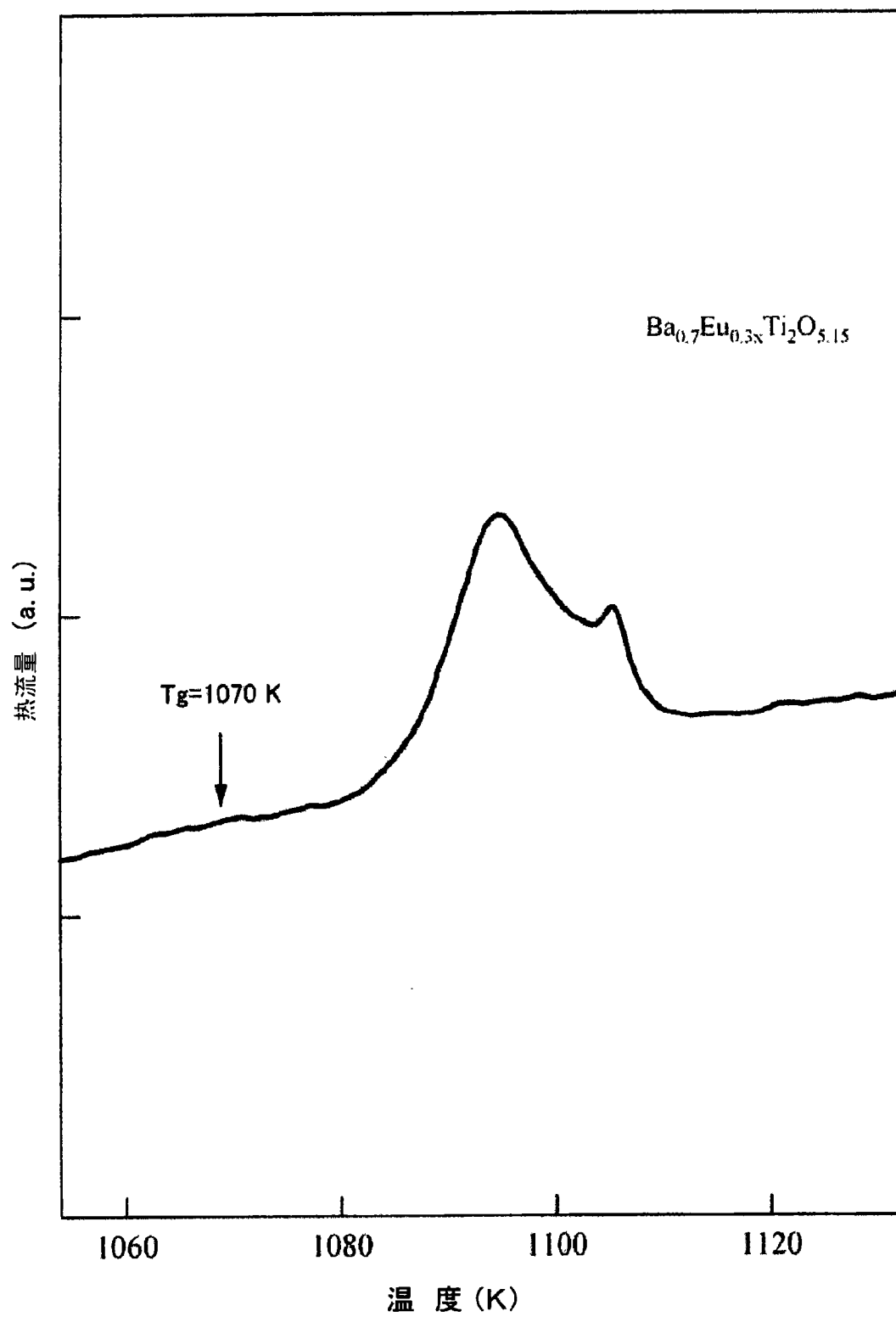


图 12

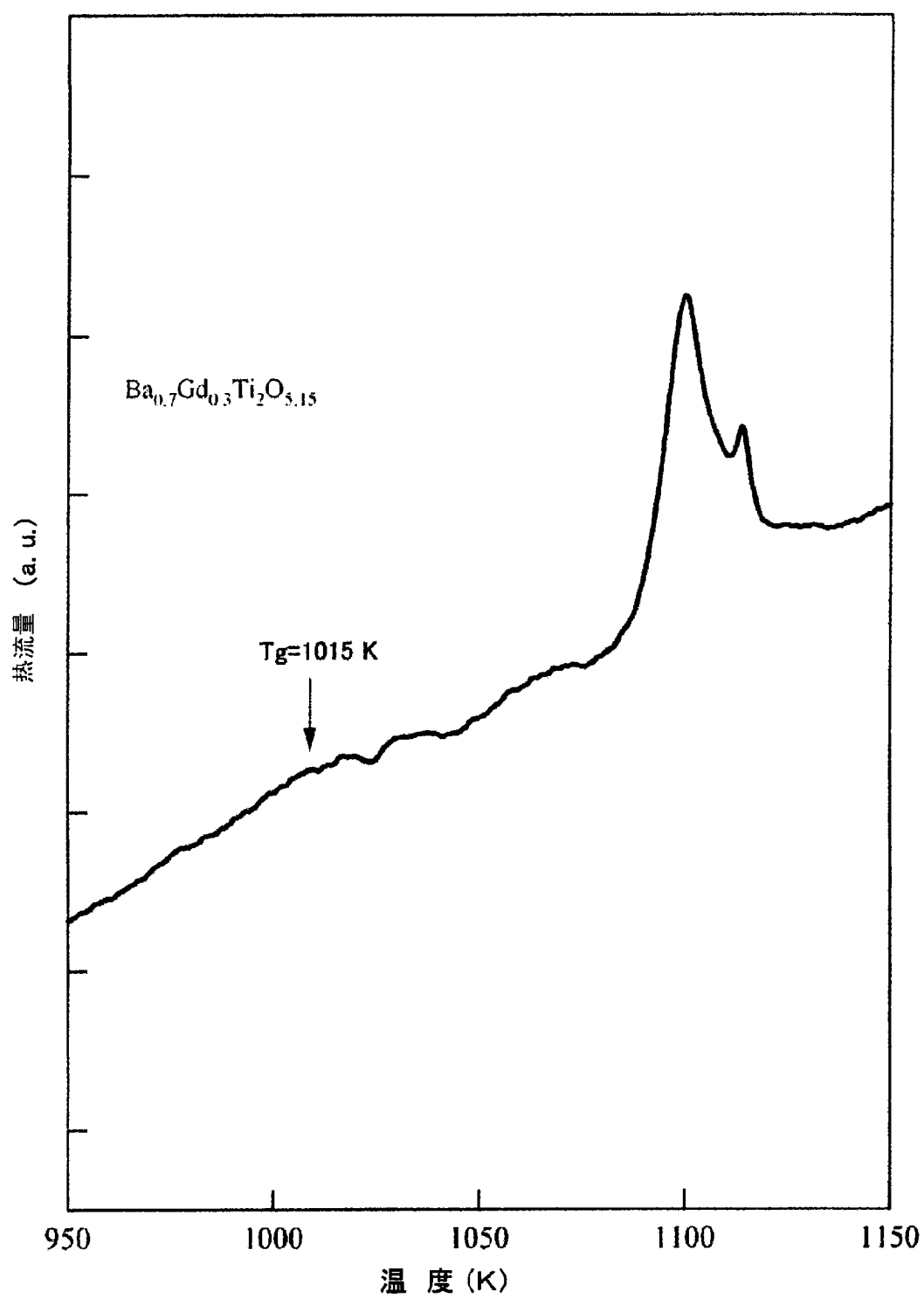


图 13

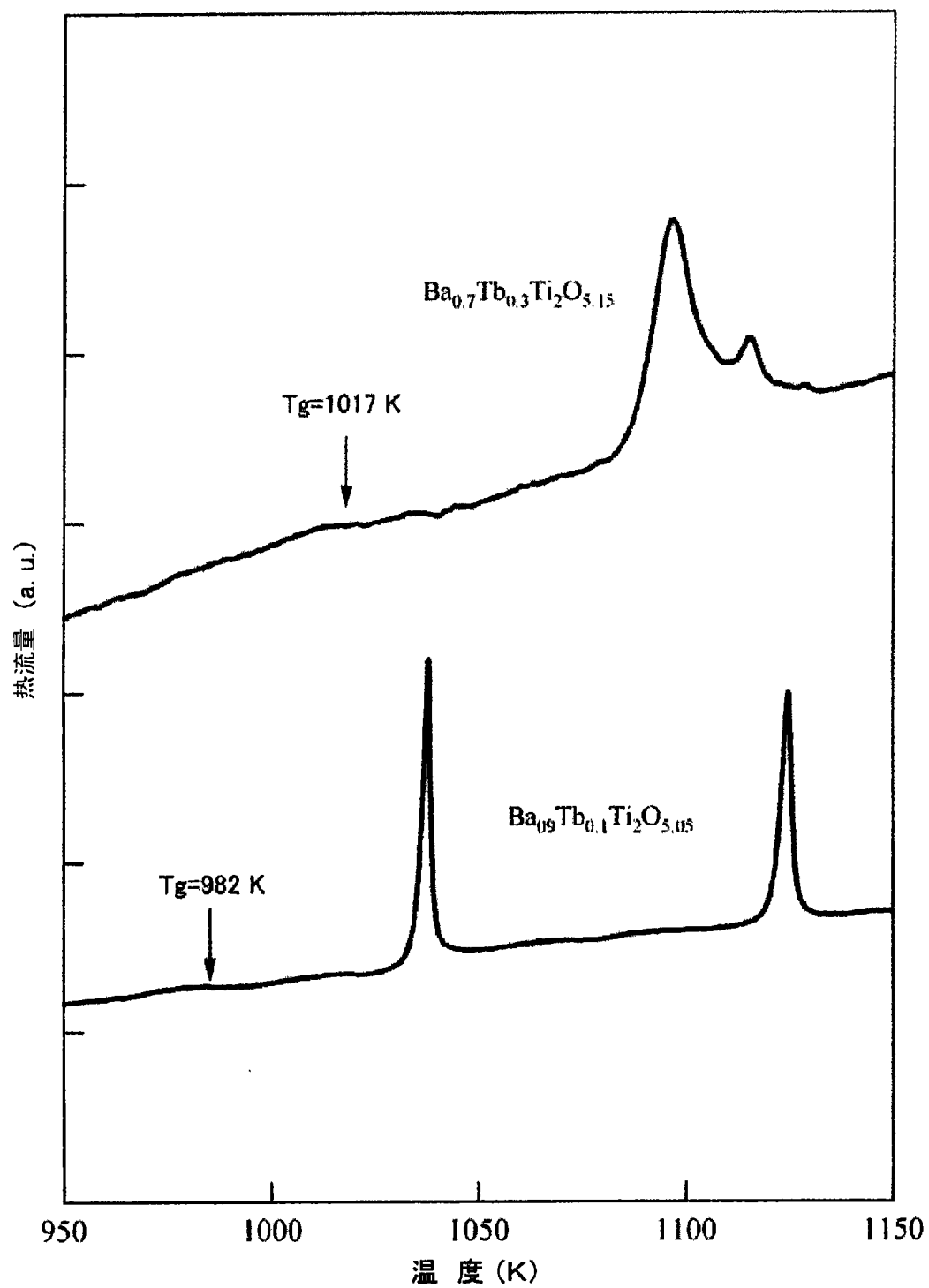


图 14

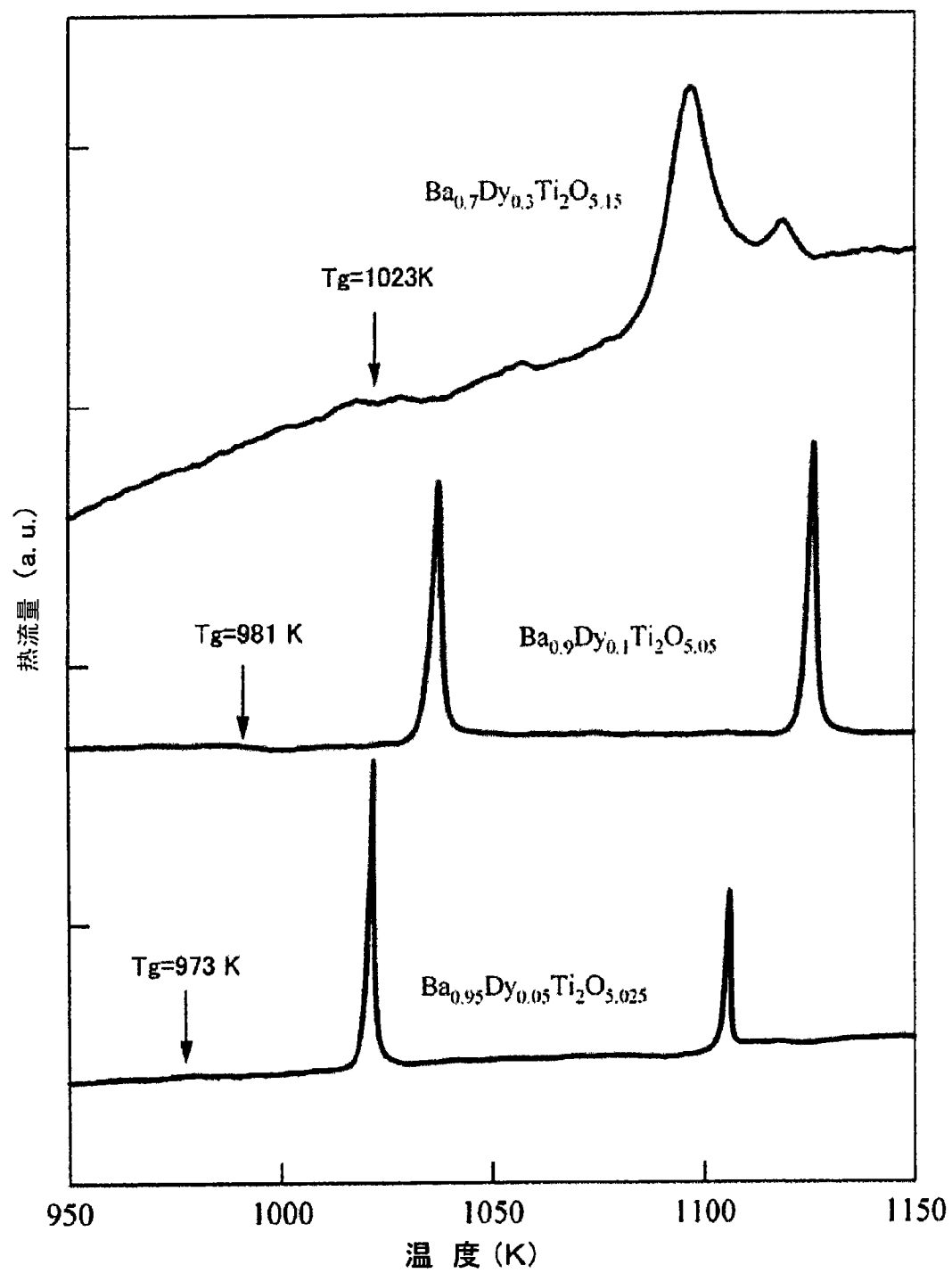


图 15

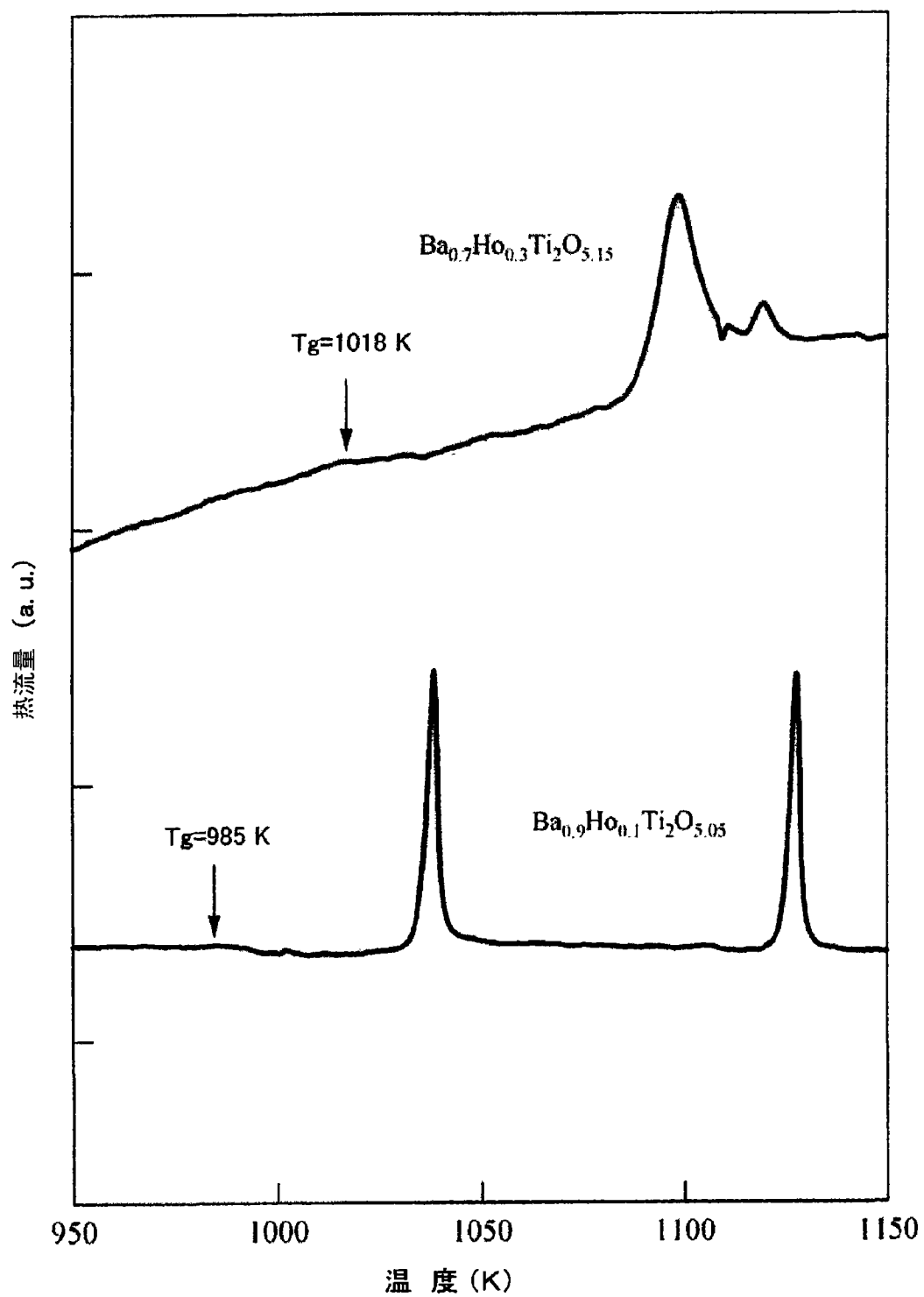


图 16

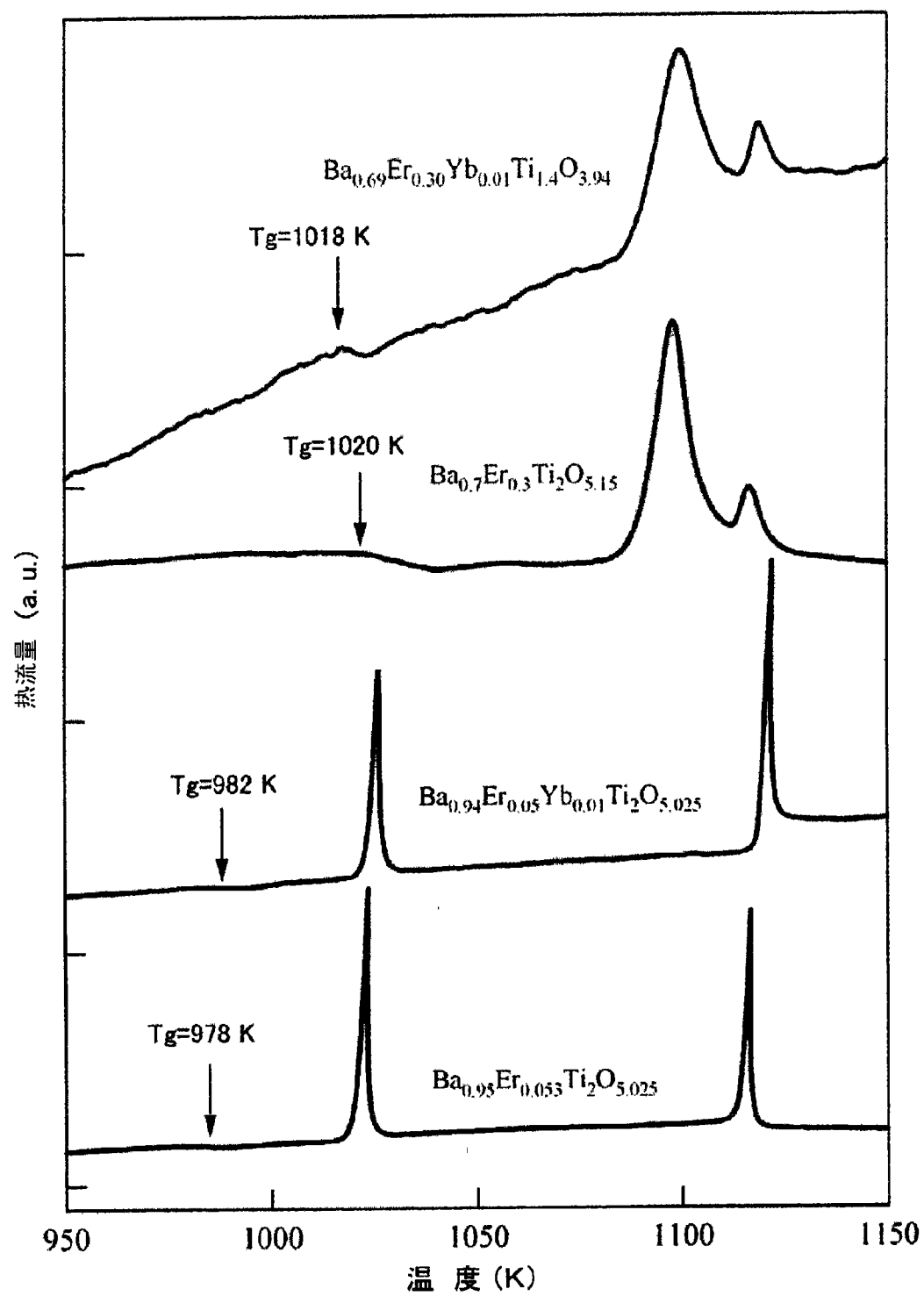


图 17

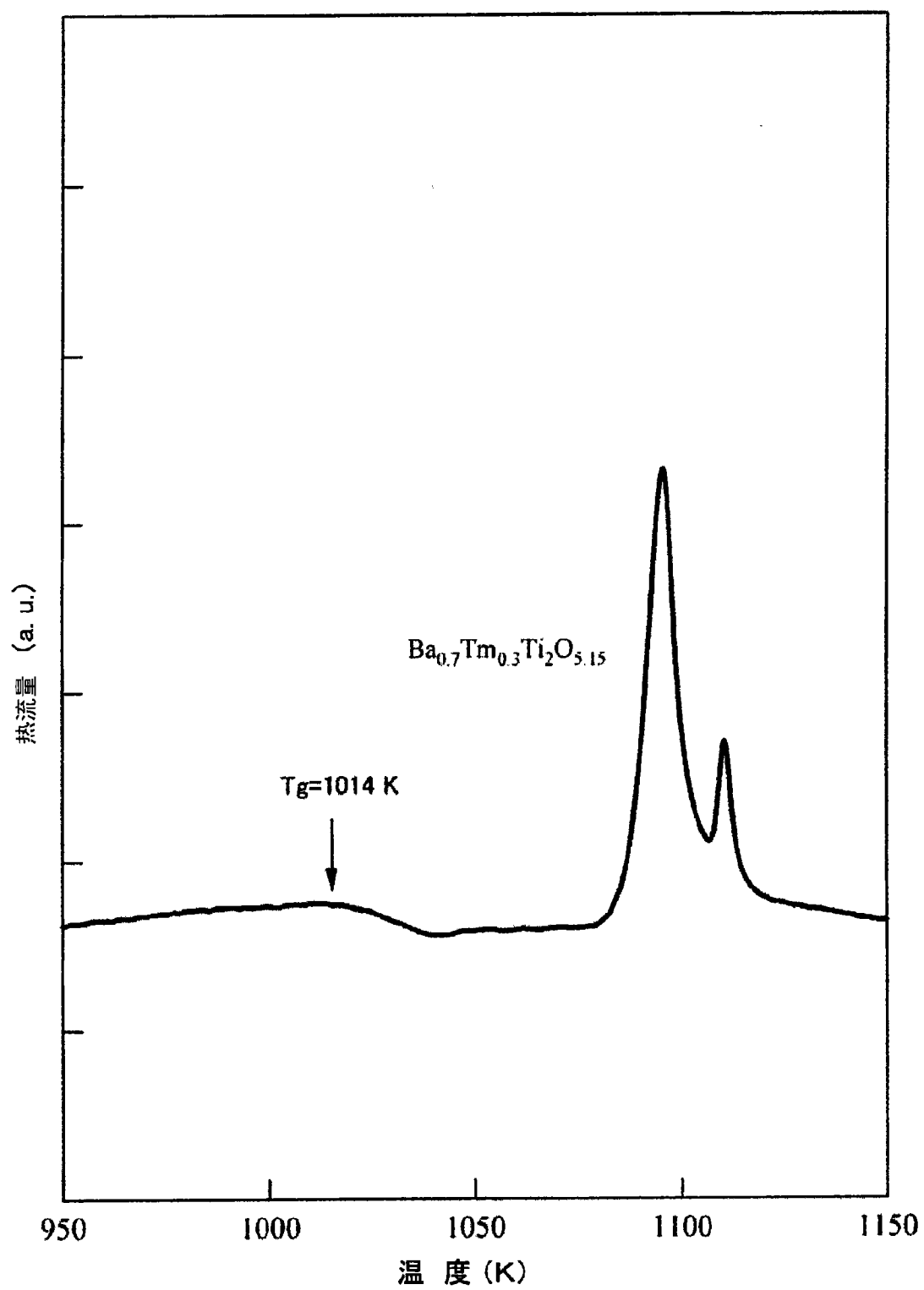


图 18

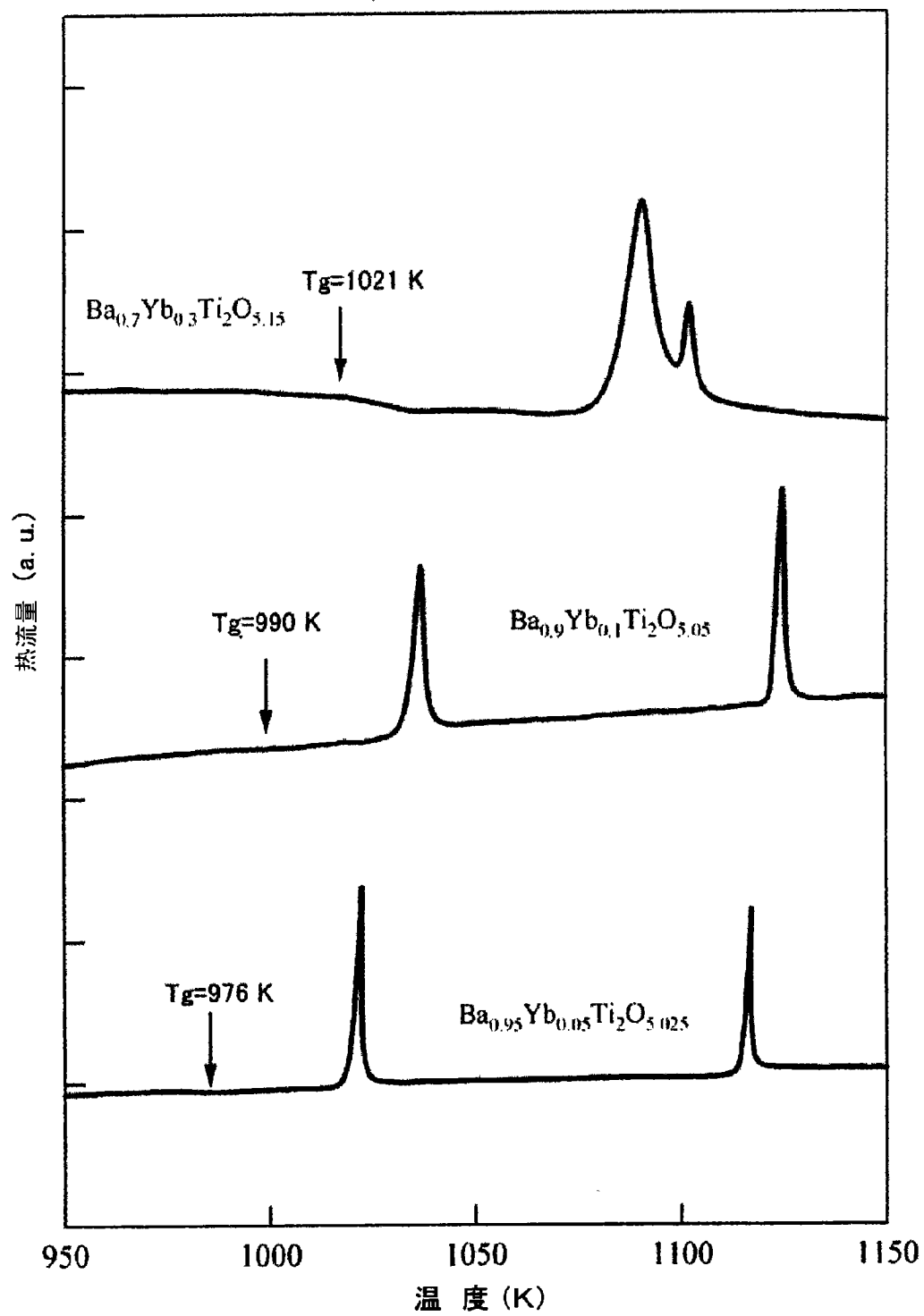


图 19

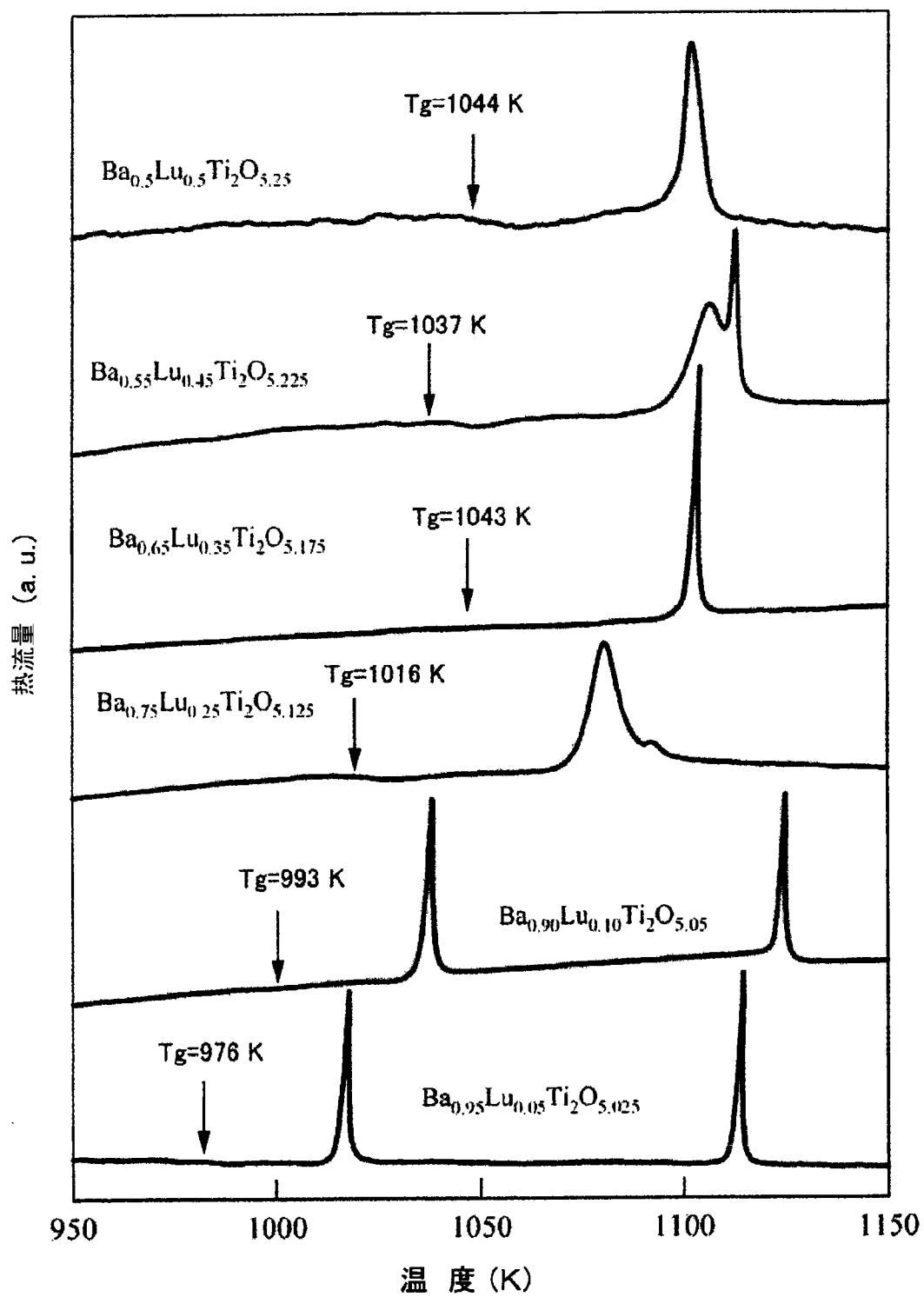


图 20

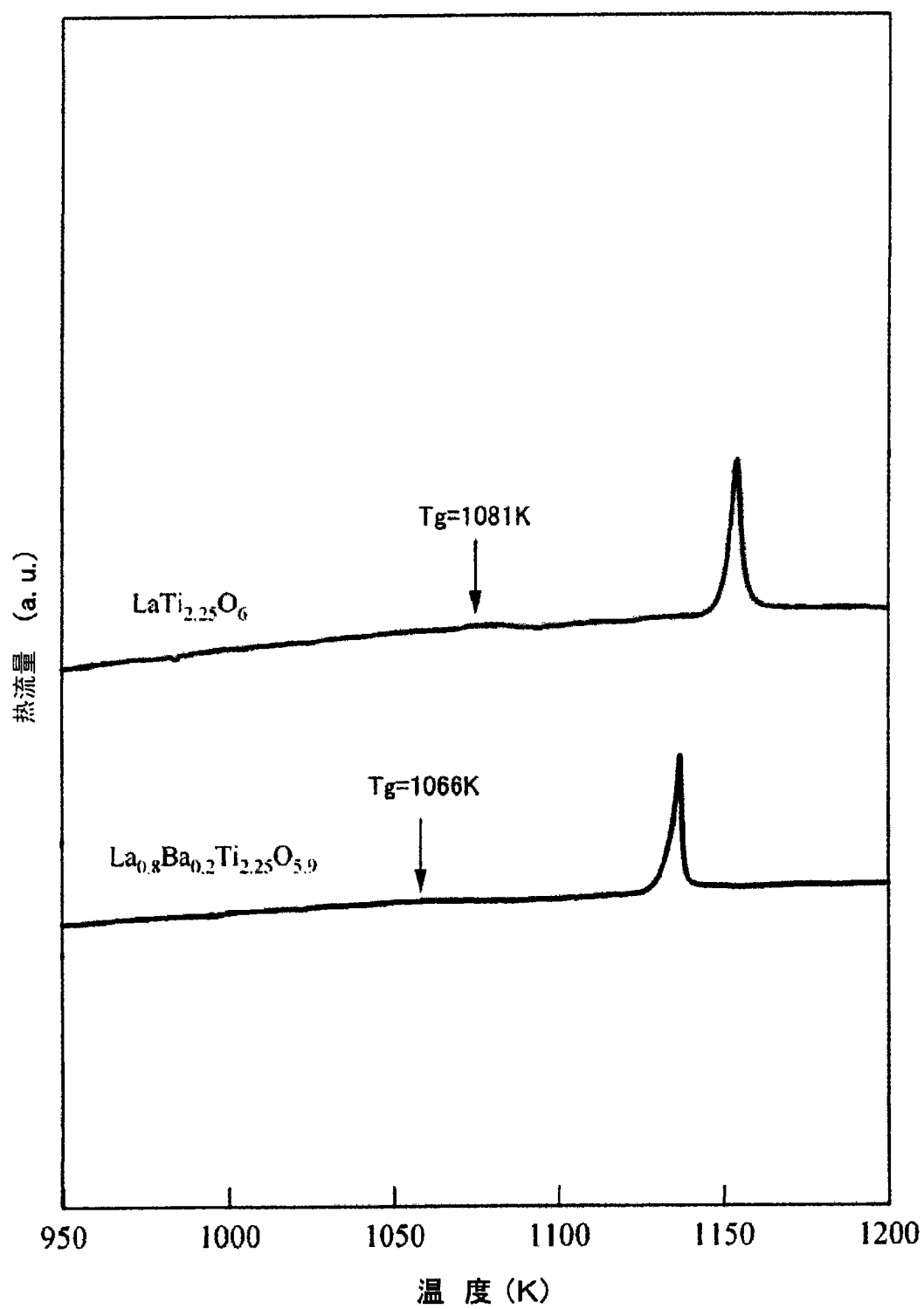


图 21

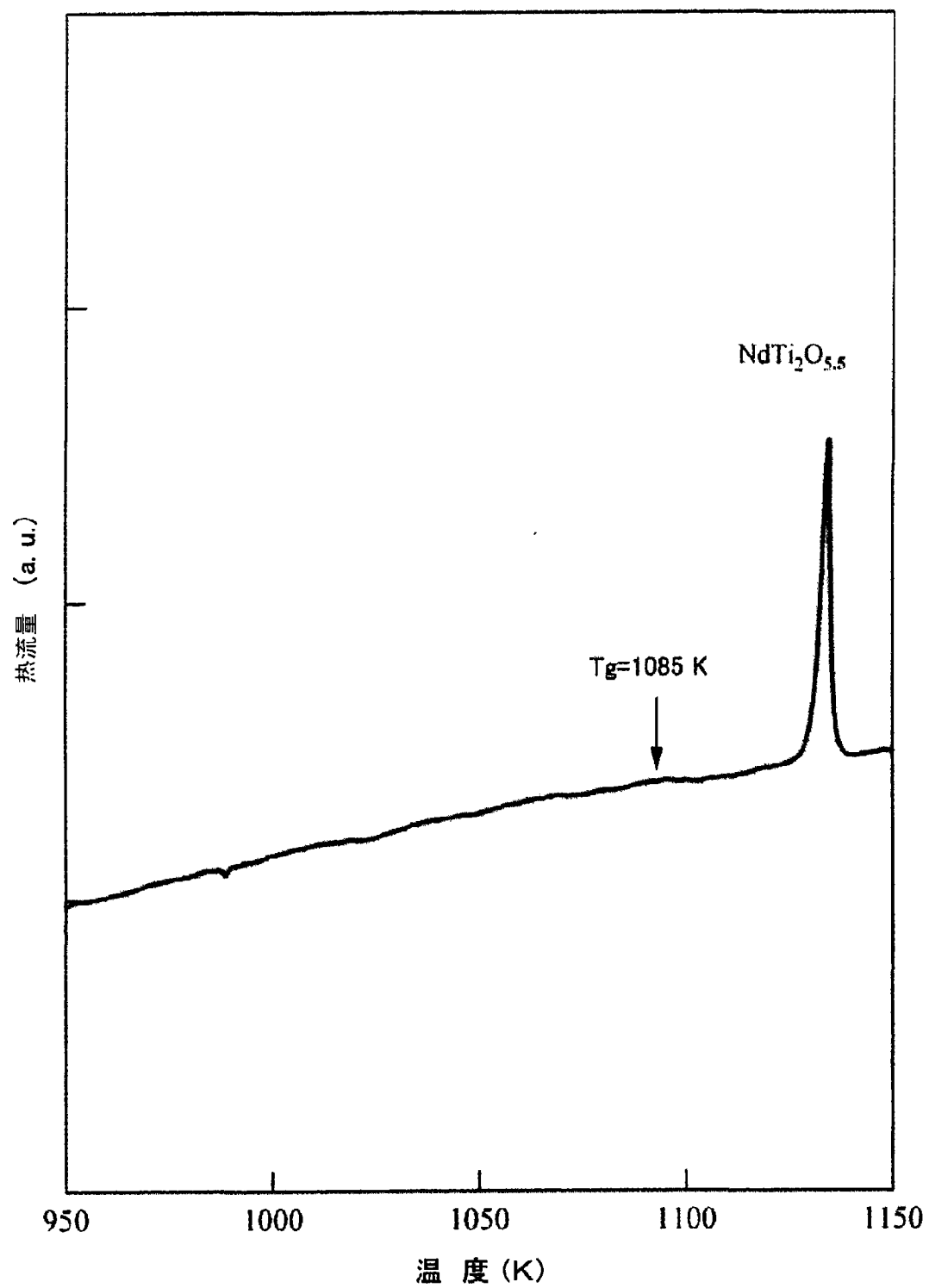


图 22

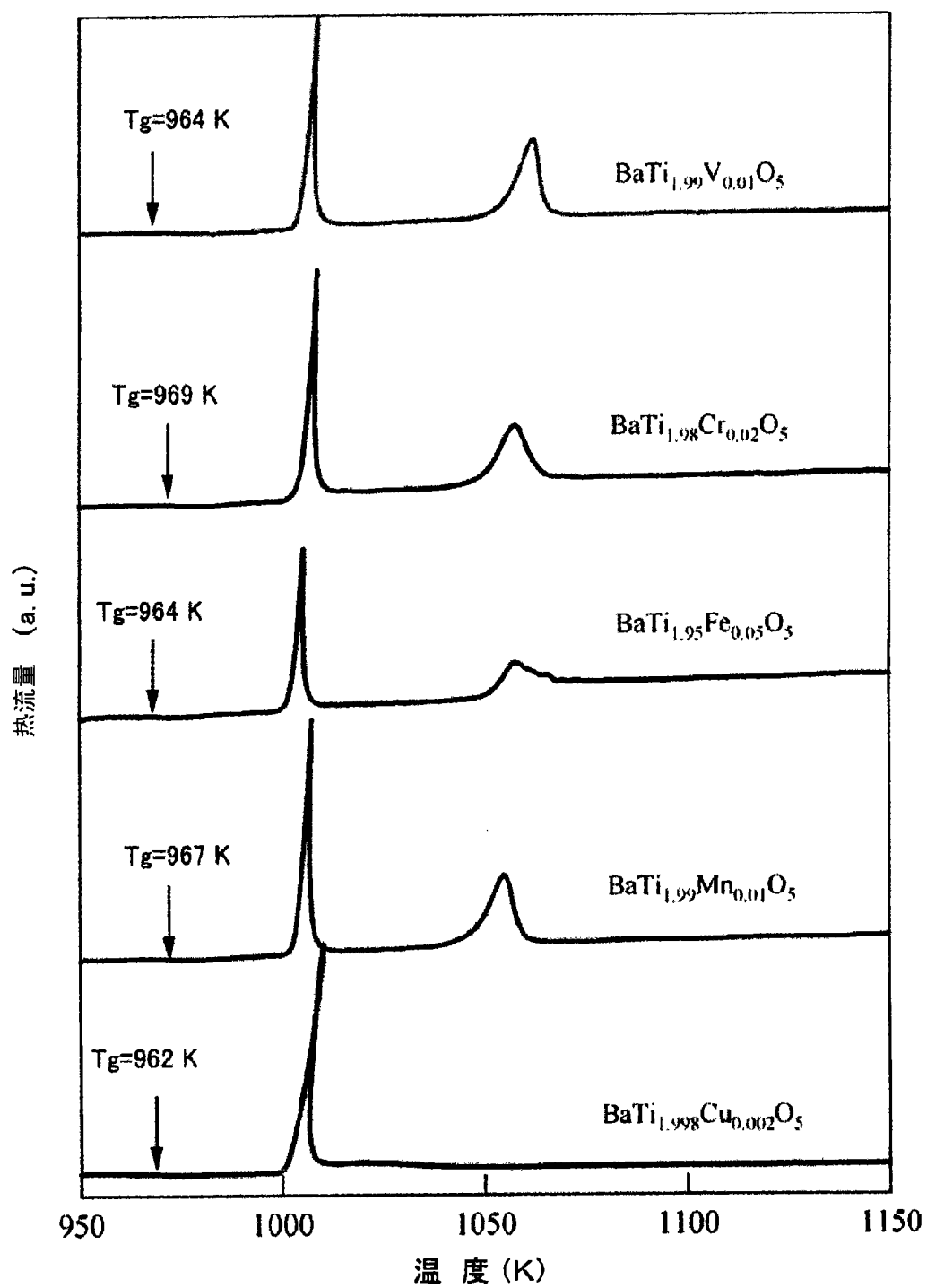


图 23

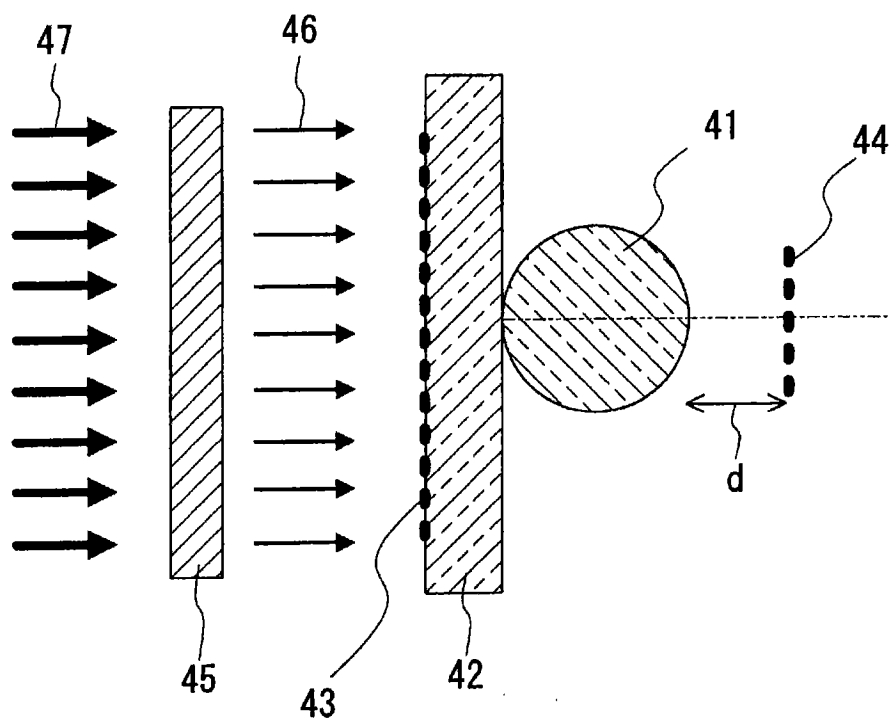


图 24

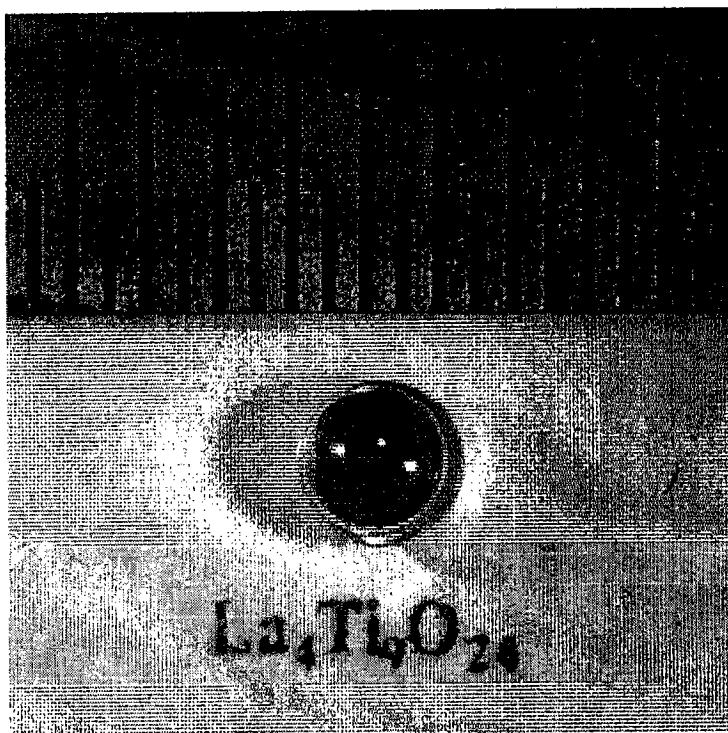


图 25

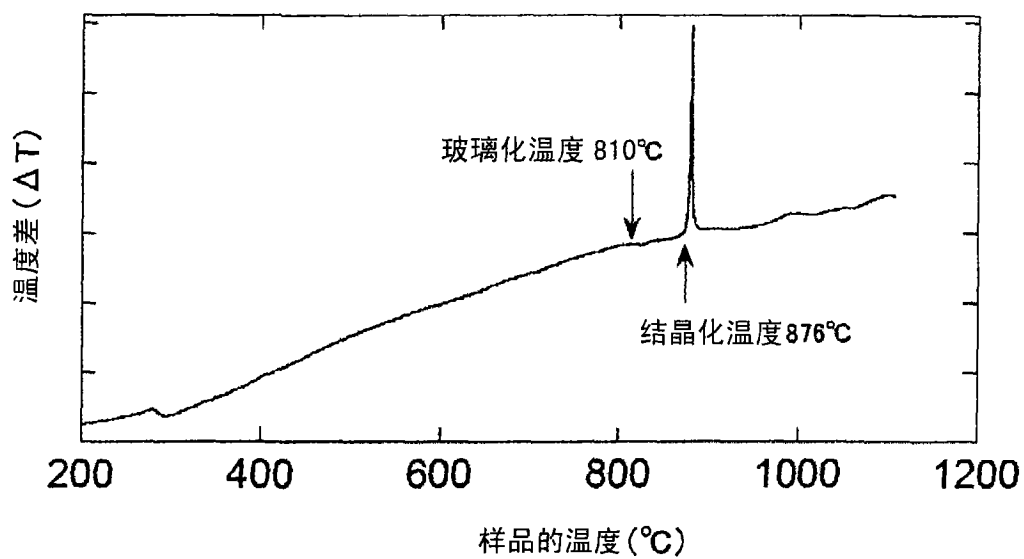


图 26

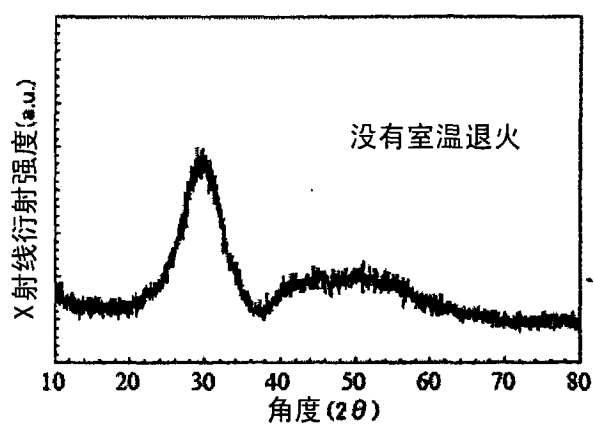


图 27A

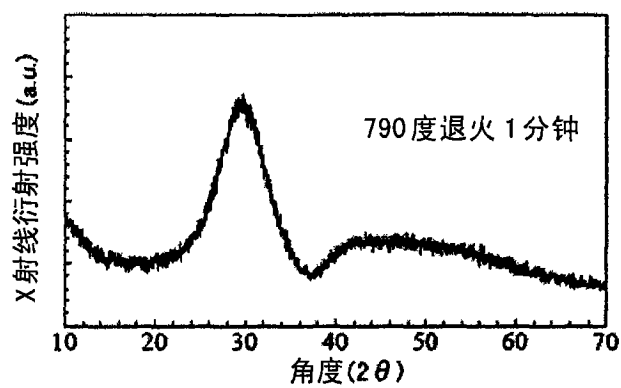


图 27B

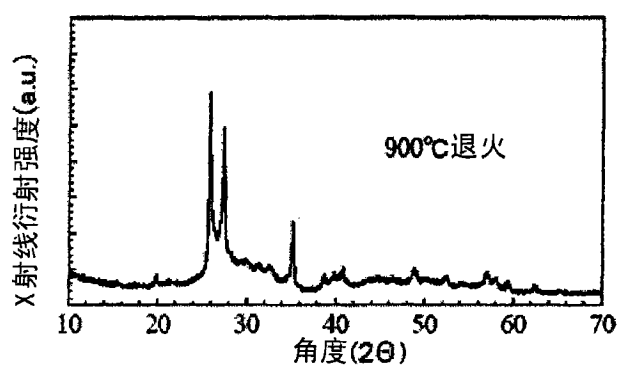


图 27C

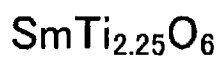


图 28A

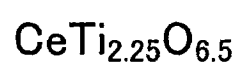
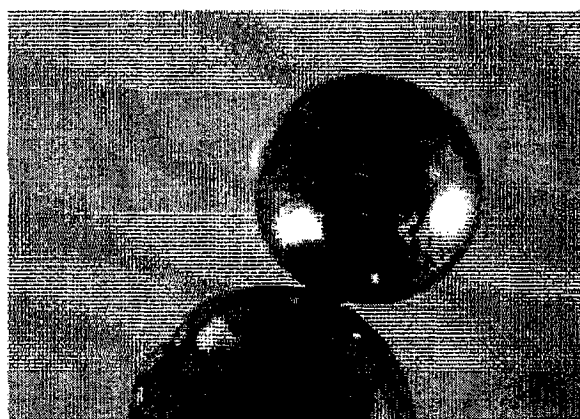


图 28B

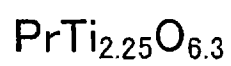


图 28C