



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105461219 B

(45)授权公告日 2018.05.29

(21)申请号 201510575612.8

(22)申请日 2015.09.11

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 105461219 A

(43)申请公布日 2016.04.06

(30)优先权数据
2014-202517 2014.09.30 JP

(73)专利权人 HOYA株式会社
地址 日本东京

(72)发明人 桑谷俊伍

(74)专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事
务所(普通合伙) 11413
代理人 袁波 刘继富

(51)Int.Cl.

G03C 3/068(2006.01)

G02B 1/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 103395981 A,2013.11.20,

JP S5756344 A,1982.04.03,

CN 102320739 A,2012.01.18,

审查员 王公领

权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

玻璃、压制成型用玻璃材料、光学元件坯件
及光学元件

(57)摘要

本发明涉及玻璃,提供具有范围为1.75~1.80的折射率 n_d 和范围为47~52的阿贝数 v_d 、能够稳定供给、能够实现高制造成品率的玻璃。该玻璃至少包含 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、以及选自 B_2O_3 和 SiO_2 中的一者或两者,以质量%表示, B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量为28~38%, La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量为48~60%, Gd_2O_3 含量为不足3%, Yb_2O_3 含量为不足2%, ZrO_2 含量为2~14%, W_2O_6 含量为不足1%, MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 的合计含量为5%以下,质量比 $((La_2O_3+Y_2O_3)/(La_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3))$ 为0.94以上, $((La_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3)/(B_2O_3+SiO_2))$ 为1.9以下, $(Nb_2O_5/(La_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3+Nb_2O_5+TiO_2+W_2O_6))$ 为0.003以上, $(ZnO/(ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5))$ 为0.2~1.4, (ZnO/Y_2O_3) 为0.30以上, $((Li_2O+ZnO)/(La_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3+ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5))$ 为0.11以下, n_d 的范围为1.75~

1.80, v_d 的范围为47~52。

1. 一种玻璃,其中,至少包含 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、以及选自 B_2O_3 和 SiO_2 中的一者或两者,

以质量%表示,

B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量为28~38%,

La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量为48~60%,

Gd_2O_3 含量为不足3%,

Yb_2O_3 含量为不足2%,

ZrO_2 含量为2~14%,

WO_3 含量为不足1%,

MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 的合计含量为5%以下,

质量比 $((\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3))$ 为0.94以上,

质量比 $((\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2))$ 为1.9以下,

质量比 $(\text{Nb}_2\text{O}_5/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{WO}_3))$ 为0.003以上,

质量比 $(\text{ZnO}/(\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5))$ 为0.2~1.4,

质量比 $(\text{ZnO}/\text{Y}_2\text{O}_3)$ 为0.40以上,

质量比 $((\text{Li}_2\text{O}+\text{ZnO})/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5))$ 为0.11以下,

折射率 n_d 的范围为1.75~1.80,并且阿贝数 v_d 的范围为47~52。

2. 如权利要求1所述的玻璃,其中, Y_2O_3 含量为不足12质量%。

3. 如权利要求1或2所述的玻璃,其中,玻璃化转变温度为645℃以上。

4. 一种压制成型用玻璃材料,由权利要求1~3的任一项所述的玻璃构成。

5. 一种光学元件坯件,由权利要求1~3的任一项所述的玻璃构成。

6. 一种光学元件,由权利要求1~3的任一项所述的玻璃构成。

玻璃、压制成型用玻璃材料、光学元件坯件及光学元件

技术领域

[0001] 本发明涉及玻璃、压制成型用玻璃材料、光学元件坯件及光学元件。具体涉及折射率 n_d 的范围为1.75~1.80,并且阿贝数 v_d 的范围为47~52的玻璃,以及由该玻璃构成的压制成型用玻璃材料、光学元件坯件及光学元件。

背景技术

[0002] 作为构成相机镜头等摄像光学系统、投影仪等投射光学系统等光学系统的光学元件材料,使用具有范围为1.75~1.80的折射率 n_d 和范围为47~52的阿贝数 v_d 的高折射率、低色散光学玻璃。例如在专利文献1~10中记载有这样的高折射率、低色散光学玻璃。另外在以下只要没有特别说明,折射率、阿贝数指的是相对于d线的折射率 n_d 、相对于d线的阿贝数 v_d 。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开昭61-219738号公报

[0006] 专利文献2:日本特开2004-231501号公报

[0007] 专利文献3:W02013/034082

[0008] 专利文献4:日本特开昭59-195553号公报

[0009] 专利文献5:日本特开昭55-116641号公报

[0010] 专利文献6:日本特开昭56-041850号公报

[0011] 专利文献7:日本特开2005-239544号公报

[0012] 专利文献8:日本特开2007-269584号公报

[0013] 专利文献9:日本特开2008-222479号公报

[0014] 专利文献10:US2009/0088310A1

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 在玻璃成分中,稀土类氧化物能够在不大幅提高色散的情况下(不大幅降低阿贝数的情况下)提高折射率,因此被作为对于制作高折射率、低色散玻璃而有用的成分。因此专利文献1~3所记载的光学玻璃均含有一种以上稀土类氧化物。在稀土类氧化物中尤其是 Gd_2O_3 作为能够赋予高折射率、低色散特性和抑制玻璃的着色的成分而为公众所知,例如在专利文献1中公开了含有3.0质量%以上的 Gd_2O_3 的光学玻璃。但是用于制作包含 Gd_2O_3 的光学玻璃的Gd化合物属于重稀土类金属化合物,在稀土类化合物中特别昂贵,是以例如同为稀土类的La、Y化合物的4倍以上的高价在市场流通。因此,为了廉价稳定地供给高折射率、低色散光学玻璃,期望降低 Gd_2O_3 含量。

[0017] 另一方面,在专利文献3的实施例中公开了不包含 Gd_2O_3 的光学玻璃。但是根据本发明人的研究,专利文献3所记载的光学玻璃存在制造成品率低的问题。这是由于以下的原因造成的。专利文献3所记载的光学玻璃在使玻璃熔融时,原料未完全熔解,原料的一部分在玻璃中残留。将像这样残留在玻璃中的原料称为未熔解物。因为对光学玻璃要求高均质性,

所以制造的玻璃中存在未熔解物的部分变成不合格品而不得不废弃,制造成品率会降低。

[0018] 根据本发明人的研究,在专利文献4、6~10所记载的光学玻璃中也存在与上述同样的问题。

[0019] 此外,根据本发明人们的研究,在专利文献5所记载的光学玻璃中也存在制造成品率低的问题。这是由于在玻璃制造时易于晶化。

[0020] 如上所述,对于现有技术的具有范围为1.75~1.80的折射率 n_d 和范围为47~52的阿贝数 v_d 的高折射率、低色散光学玻璃,在稳定供给和制造成品率的方面要求进一步改善。

发明内容

[0021] 本发明的一个方式的目的在于提供一种玻璃,其具有范围为1.75~1.80的折射率 n_d 和范围为47~52的阿贝数 v_d ,能够稳定供给,能够实现高制造成品率。

[0022] 用于解决问题的方案

[0023] 本发明的一个方式涉及一种玻璃,

[0024] 至少包含 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、以及选自 B_2O_3 和 SiO_2 中的一者或两者,

[0025] 以质量%表示,

[0026] B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量为28~38%,

[0027] La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量为48~60%,

[0028] Gd_2O_3 含量为不足3%,

[0029] Yb_2O_3 含量为不足2%,

[0030] ZrO_2 含量为2~14%,

[0031] W_2O_5 含量为不足1%,

[0032] MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 的合计含量为5%以下,

[0033] 质量比 $((\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3))$ 为0.94以上,

[0034] 质量比 $((\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2))$ 为1.9以下,

[0035] 质量比 $(\text{Nb}_2\text{O}_5/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{W}_2\text{O}_5))$ 为0.003以上,

[0036] 质量比 $(\text{ZnO}/(\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5))$ 为0.2~1.4,

[0037] 质量比 $(\text{ZnO}/\text{Y}_2\text{O}_3)$ 为0.30以上,

[0038] 质量比 $((\text{Li}_2\text{O}+\text{ZnO})/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5))$ 为0.11以下,

[0039] 折射率 n_d 的范围为1.75~1.80,并且阿贝数的范围 v_d 为47~52。

[0040] 上述的一个方式涉及的玻璃是具有上述范围的折射率和阿贝数的玻璃,能够在降低 Gd_2O_3 含量的同时,通过满足上述的含量和质量比,从而抑制未熔解物的产生和玻璃制造时的晶化。

[0041] 发明效果

[0042] 根据本发明的一个方式,能够提供 Gd_2O_3 含量少、能够稳定供给、并且能够实现高制造成品率的玻璃。进而,根据本发明的一个方式,能够提供由上述玻璃构成的压制成型用玻璃材料、光学元件坯件及光学元件。

附图说明

[0043] 图1是在比较例2中评价的玻璃的照片。

[0044] 图2是在比较例3中评价的玻璃的照片。

[0045] 图3是以与比较例2、3同样的方法评价的后述的表1的No.12的组成的玻璃的照片。

具体实施方式

[0046] [玻璃]

[0047] 本发明的一个方式涉及的玻璃是具有上述玻璃组成、具有范围为1.75~1.80的折射率nd和范围为47~52的阿贝数vd的玻璃。以下,对于上述玻璃的细节进行说明。

[0048] <玻璃组成>

[0049] 在本发明中,将玻璃的玻璃组成以氧化物为基准来表示。在此“以氧化物为基准的玻璃组成”是指玻璃原料在熔融时全部被分解,在玻璃中作为氧化物存在来进行换算而得到玻璃组成。此外,只要没有特别说明,玻璃组成设为以质量为基准(质量%,质量比)来表示。

[0050] 本发明中的玻璃组成,能够通过例如ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry,电感耦合等离子体-原子发射光谱法)等方法而定量。通过ICP-AES求出的分析值有时包含分析值±5%左右的误差。此外,在本说明书和本发明中,构成成分的含量为0%或者不包含抑或不导入意味着实质上不包含该构成成分,指的是该构成成分的含量为杂质水平程度以下。

[0051] 以下,对于上述玻璃的玻璃组成,进行进一步详细地说明。

[0052] B_2O_3 、 SiO_2 均是形成玻璃的网络的成分。通过将 B_2O_3 的含量和 SiO_2 的含量的合计,即 B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量($B_2O_3+SiO_2$)设为28%以上,从而能够提高玻璃的热稳定性。根据热稳定性高的玻璃,能够抑制玻璃制造时的晶化(失透)。通过使 B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量为38%以下,从而能够提高折射率。因此,将 B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量的范围设为28~38%。 B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量的优选的下限为29%,更优选的下限为30%, B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量的优选的上限为36%,更优选的上限为35%。

[0053] B_2O_3 是发挥改善玻璃的热稳定性、熔融性的作用的成分。通过改善熔融性,从而能够没有玻璃原料的熔融残留,得到均质的玻璃。为了得到这样的效果, B_2O_3 的含量的优选的下限为25%,更优选的下限为28%。另一方面,当 B_2O_3 的含量变多时,示出折射率降低的倾向。为了在维持玻璃的热稳定性的同时得到期望的光学特性, B_2O_3 的含量的优选的上限为36%,更优选的上限为33%。

[0054] SiO_2 是对于改善玻璃的热稳定性、化学耐久性,调整对熔融玻璃进行成型时的粘度有效的成分。为了得到这样的效果, SiO_2 的含量的优选的下限为1%,更优选的下限为1.5%。另一方面,当 SiO_2 的含量变多时,示出折射率降低的倾向,并且也示出玻璃的熔融性降低的倾向。此外,示出玻璃化转变温度过度地上升的倾向。为了在维持玻璃的热稳定性、熔融性的同时得到期望的光学特性, SiO_2 的含量的优选的上限为5%,更优选的上限为4%。

[0055] La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 均是具有在不提高色散的情况下(不使阿贝数降低的情况下)提高折射率的作用的成分。如果 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的各成分的含量合计,即 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量($La_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3$)为48%以上,则能够得到期望的光学特性。另一方面,如果 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量为60%以下,则能够提高玻璃的热稳定性,能够抑制玻璃制造时的玻璃的失透。此外,也能够提高熔融性,抑制在玻璃

中残留原料的未溶解物。此外,也能够抑制玻璃化转变温度的过度地上升。因此,将 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量的范围设为48~60%。 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量的优选的下限为50%,更优选的下限为52%。 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量的优选的上限为58%,更优选的上限为56%。

[0056] 在 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 中, La_2O_3 是即使含有得比较多也不易降低玻璃的热稳定性的成分。因此,在上述玻璃中,为了在抑制 Gd_2O_3 和 Yb_2O_3 的含量的同时维持玻璃的热稳定性,得到期望的光学特性,含有 La_2O_3 以及 Y_2O_3 。为了在实现期望的光学特性的同时维持玻璃的热稳定性,将 La_2O_3 和 Y_2O_3 的合计含量($\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$)相对于 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量的质量比($(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)$)设为0.94以上。为了在减少 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 的含量的同时维持玻璃的热稳定性,得到需要的光学特性,优选使质量比($(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)$)为0.96以上,更优选为0.98以上。

[0057] 为了维持玻璃的热稳定性,得到期望的光学特性,优选使质量比($\text{La}_2\text{O}_3/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$)为0.9以下。为了维持玻璃的热稳定性,得到期望的光学特性,质量比($\text{La}_2\text{O}_3/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$)的更优选的上限为0.85,优选的下限为0.70,更优选的下限为0.75。

[0058] Gd_2O_3 具有使玻璃的可见光区域的短波长侧的透射率降低的作用。此外,具有使玻璃的比重增加的作用。进而,与 La_2O_3 、 Y_2O_3 相比, Gd_2O_3 的原料化合物的供给量减少,如之前记载的那样,原料价格高涨。因此,在上述玻璃中,为了提高玻璃的可见光区域的短波长侧的透射率,抑制比重的增加,抑制玻璃的生产成本的上升,使 Gd_2O_3 的含量为不足3%(不足3.0%)。即, Gd_2O_3 含量的范围为0~3%。 Gd_2O_3 含量的优选的范围为2%以下,更优选的范围为1%以下,进一步优选的范围为0.5%以下。玻璃也可以不含有 Gd_2O_3 ,即,使 Gd_2O_3 含量为零。

[0059] 如前所述, Yb_2O_3 是在稀土类氧化物中原料化合物昂贵的成分。此外,在玻璃中具有吸收近红外线的作用。因此,为了抑制玻璃的生产成本的上升,改善近红外线的透射率,将 Yb_2O_3 的含量设为不足2%。 Yb_2O_3 的含量的优选的范围为0%以上且不足1%,更优选的范围为0~0.9%,进一步优选的范围为0~0.5%,再进一步优选的范围为0%以上且不足0.1%,也可以将 Yb_2O_3 含量设为0%。

[0060] 作为玻璃的网络形成成分的 B_2O_3 、 SiO_2 具有维持热稳定性的作用。另一方面,当含有大量对于获得高折射率低色散特性是有效的成分的 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 时,玻璃的热稳定性恶化,玻璃会变得易失透。因此,为了良好地维持玻璃的热稳定性,在上述玻璃中,将 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量除以 B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量的值,即,质量比($(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$)设为1.9以下。质量比($(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2)$)的优选的上限为1.8,更优选的上限为1.7,优选的下限为1.45,更优选的下限为1.55。

[0061] ZrO_2 是对于在提高折射率的同时改善玻璃的热稳定性有效的成分。如果 ZrO_2 的含量的范围为2%~14%,则能够得到良好的热稳定性。此外,通过 ZrO_2 的含量为14%以下,也能够得到低色散特性。因此,在上述玻璃中,将 ZrO_2 的含量设为2~14%。 ZrO_2 的含量的优选的下限为3%,更优选的下限为4%,优选的上限为12%,更优选的上限为10%。

[0062] Nb_2O_5 是发挥在维持玻璃的热稳定性的同时提高折射率的作用的必要成分。为了在维持玻璃的热稳定性的同时得到期望的光学特性,将 Nb_2O_5 的含量除以 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、

Yb_2O_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 及 WO_3 的合计含量($\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{WO}_3$)的值,即,质量比($\text{Nb}_2\text{O}_5/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{WO}_3)$)设为0.003以上。为了维持热稳定性,质量比($\text{Nb}_2\text{O}_5/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{WO}_3)$)的优选的下限为0.005,更优选的下限为0.01。为了在维持玻璃的热稳定性的同时得到期望的光学特性,质量比($\text{Nb}_2\text{O}_5/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{WO}_3)$)的优选的上限为0.04,更优选的上限为0.03。

[0063] Nb_2O_5 含量的优选的范围如下所述。为了改善玻璃的热稳定性, Nb_2O_5 的含量的优选的下限为0.3%,更优选的下限为0.6%。此外,为了维持玻璃的热稳定性,抑制着色, Nb_2O_5 的含量的优选的上限为2%,更优选的上限为1.5%。

[0064] Ta_2O_5 是具有改善玻璃的热稳定性的作用的成分。但是,也是高折射率化成分中尤其昂贵的成分,发挥使玻璃的比重增加的作用。此外,当 Ta_2O_5 的含量变多时,示出玻璃着色的倾向。因此,为了通过抑制玻璃的生产成本而更稳定地供给玻璃,抑制比重的增加和着色,优选使 Ta_2O_5 的含量的范围为0~3%,更优选的范围为0~2%。也能够使 Ta_2O_5 的含量为0%。

[0065] TiO_2 也是发挥提高玻璃的折射率的作用的成分。为了在维持玻璃的热稳定性的同时得到期望的光学特性, TiO_2 的含量的优选的范围为0~2%,更优选的范围为0~1%,也能够为0%。

[0066] WO_3 是具有提高折射率的作用的成分。但是大量包含 WO_3 的玻璃由于光谱透射率的短波长侧的光吸收边长波长化,因此紫外线的透射率降低。另一方面,将光学元件固定于镜筒等时,通常使用紫外线固化型粘接剂,通常,透过光学元件对粘接剂照射紫外线。此外,在将光学元件用于将光学元件(透镜)彼此胶合得到胶合透镜的情况下,通常透镜彼此的胶合以如下的方式进行。首先,在透镜彼此的胶合面涂敷紫外线固化型粘接剂,使透镜彼此贴合。其后,透过透镜对粘接剂照射紫外线使粘接剂固化。在此,当构成透镜的玻璃的紫外线透射率低时,粘接剂的固化费时间或者固化变得困难。因此,作为玻璃,期望使用将光谱透射率的短波长侧的光吸收边短波长化的玻璃。关于该点,如果 WO_3 的含量不足1%,则能够避免玻璃的光谱透射率的短波长侧的光吸收边长波长化导致的紫外线的透射率显著地降低。因此,在上述玻璃中,将 WO_3 的含量设为不足1%。即,在上述玻璃中, WO_3 含量为0%以上且不足1%。 WO_3 含量优选为0.5%以下,也可以设为0%。

[0067] ZnO 是对于改善熔融性、抑制玻璃化转变温度的过度的上升、调整光学特性而有效的必要成分。 ZnO 的含量根据 ZrO_2 、 Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 的合计含量($\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5$)、以及 Y_2O_3 的含量,以如下方式确定。

[0068] 如果将 ZnO 含量除以 ZrO_2 、 Nb_2O_5 及 Ta_2O_5 的合计含量的值,即,质量比($\text{ZnO}/(\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5)$)为0.2以上,则能够改善熔融性,因此能够防止原料熔融残留(未熔解物残留)、玻璃的均质性显著地降低。此外,如果质量比($\text{ZnO}/(\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5)$)为0.2以上,则能够防止由于玻璃化转变温度变得过高而示出玻璃的成型性恶化的倾向。此外也能够维持在维持玻璃的热稳定性的同时得到需要的光学特性。来自原料的未熔解物是本来应该与其它的成分一同玻璃化而成为玻璃成分但是却未玻璃化而作为杂质残留在玻璃中的物质。因此,在未熔解物大量地产生的玻璃中,特定成分的含量变得比目标值少。其结果是,制作的玻璃的特性偏离了目标值。当为了使原料完全地熔解而过度地提高玻璃的熔解温度时,构成熔融容器的铂会作为离子溶入到玻璃熔液中而使玻璃的着色增加,或者会作为固体混入到玻

璃熔液而使玻璃的均质性降低。进而,在玻璃熔融时具有挥发性的硼B等特定成分从玻璃熔液挥发,有时生产的玻璃的特性会随时间变化,或者在成型的玻璃中产生被称为条纹的光学上不均一的部分。为了防止玻璃熔融时的晶化而过度地提高玻璃的熔解温度也会产生同样的现象。

[0069] 因此为了不发生上述的现象,良好地维持玻璃的熔解性和热稳定性从稳定地生产高品质的玻璃考虑是优选的。

[0070] 如果质量比($ZnO/(ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5)$)为1.4以下,则能够在维持热稳定性的同时得到需要的光学特性。此外,也能够得到研磨、抛光等加工性良好的玻璃。

[0071] 从以上的方面出发,在上述玻璃中,将质量比($ZnO/(ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5)$)的范围设为0.2~1.4。质量比($ZnO/(ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5)$)的优选的下限为0.3,更优选的下限为0.4,优选的上限为1.1,更优选的上限为0.9。

[0072] 通过使 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 的合计含量适当化,从而能够改善玻璃的热稳定性。通过热稳定性的改善,也能够使液相线温度降低。 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 与同样是高折射率化成分的 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 相比较,是随着含量增加容易使玻璃高色散化的(容易使阿贝数降低)成分。为了在维持玻璃的热稳定性的同时实现期望的光学特性, ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 的合计含量($ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5$)的优选的下限为3%,更优选的下限为4%,进一步优选的下限为5%,优选的上限为14%,更优选的上限为12%,进一步优选的上限为10%。

[0073] 为了改善玻璃的熔融性、热稳定性,实现期望的光学特性, ZnO 的含量的优选的范围为2~9%。 ZnO 的含量的优选的下限为3%,更优选的下限为4%,优选的上限为7%,更优选的上限为6%。

[0074] 通过将 ZnO 含量除以 Y_2O_3 含量的值,即,质量比(ZnO/Y_2O_3)设为0.30以上,从而能够改善玻璃的熔融性,因此能够防止原料的残留。此外,也能够防止玻璃化转变温度过度地上升而使玻璃的成型性恶化。因此,在上述玻璃中,将质量比(ZnO/Y_2O_3)设为0.30以上。质量比(ZnO/Y_2O_3)的优选的下限为0.35,更优选的下限为0.40。

[0075] 可是,在玻璃特性中,玻璃化转变温度是对应于成型性、加工性的玻璃的物性值。当玻璃化转变温度过高时,必须以高温成型玻璃。因此,将成型模长时间暴露于高温,成型模的热老化变得显著。另一方面,当玻璃化转变温度低时虽然能够改善成型性,但是在研磨或者抛光玻璃时的加工性示出恶化的倾向。例如前述的专利文献2所记载的光学玻璃的玻璃化转变温度低,研磨或者抛光玻璃时的加工性称不上良好。为了兼顾成型性和加工性,期望适当地保持具有使玻璃化转变温度降低的作用的 ZnO 、 Li_2O 的含量和具有使玻璃化转变温度上升的作用的 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 的含量的平衡。因此,将 Li_2O 含量和 ZnO 含量的合计(Li_2O+ZnO)除以 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 的合计含量($La_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3+ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5$)的值,即,质量比($(Li_2O+ZnO)/(La_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3+ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5)$)设为0.11以下。通过将上述质量比设为0.11以下,从而能够防止玻璃化转变温度过度降低而使加工性恶化。质量比($(Li_2O+ZnO)/(La_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3+ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5)$)的优选的上限为0.10,更优选的上限为0.09。另一方面,为了维持玻璃的成型性,质量比($(Li_2O+ZnO)/(La_2O_3+Y_2O_3+Gd_2O_3+Yb_2O_3+ZrO_2+Nb_2O_5+Ta_2O_5)$)的优选的下限为0.04,更优选的下限为0.06。

[0076] MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 虽然具有改善玻璃的熔融性的作用,但是当 MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO

的各成分的含量的合计 ($MgO+CaO+SrO+BaO$) 超过5%时,折射率降低,变得难以得到期望的光学特性,并且示出玻璃的热稳定性降低的倾向。因此,在上述玻璃中, MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 的合计含量 ($MgO+CaO+SrO+BaO$) 的范围设为0~5%。更优选上述合计含量的范围设为0~3%,进一步优选设为0~1%,也可以设为0%。

[0077] F显著地提高熔融时的玻璃的挥发性。因此,F的含量多的玻璃的光学特性易变动,易产生条纹或者均质性易降低。为了得到均质性强、光学特性稳定的玻璃,优选将F的含量设为不足0.1%,更优选设为0.05%以下。也可以将F的含量设为0%。

[0078] 在稀土类成分中,即使较多含有 La_2O_3 也能够维持玻璃的热稳定性。因此上述玻璃包含 La_2O_3 作为必要成分。因为当 La_2O_3 的含量变多时示出玻璃的热稳定性降低的倾向,所以优选将 La_2O_3 的含量的范围设为35~55%。 La_2O_3 的含量的更优选的下限为38%,进一步优选的下限为40%,更优选的上限为50%,进一步优选的上限为48%。

[0079] Y_2O_3 是通过使其适量含有而示出改善玻璃的热稳定性的作用的成分。为了得到这样的效果,上述玻璃包含 Y_2O_3 作为必要成分。优选将 Y_2O_3 的含量设为5%以上。另一方面,为了维持玻璃的热稳定性,优选将 Y_2O_3 的含量设为15%以下,更优选设为14%以下,进一步优选设为13%以下,再进一步优选设为不足12%。 Y_2O_3 的含量的更优选的下限为7%,进一步优选的下限为8%。

[0080] Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 具有改善玻璃的熔融性的作用。为了得到期望的折射率和良好的热稳定性,优选将 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 及 Cs_2O 的各成分的含量的合计 ($Li_2O+Na_2O+K_2O+Cs_2O$) 的范围设为0~5%,更优选的范围为0~3%,进一步优选的范围为0~1%,也可以设为0%。

[0081] GeO_2 是网络形成氧化物,即,玻璃的网络形成成分,也发挥提高折射率作用。因此,是能够在维持玻璃的热稳定性的同时提高折射率的成分。但是, GeO_2 因为是非常昂贵的成分,所以是期望控制其含量的成分。 GeO_2 的含量的优选的范围为0~3%,更优选的范围为0~1%,进一步优选为0~0.5%,再进一步优选为0~0.1%。能够使 GeO_2 的含量为0%。

[0082] Bi_2O_3 发挥提高折射率并且改善玻璃的热稳定性的作用。因为当过度地含有 Bi_2O_3 时,会使光谱透射率的短波长侧的吸收边短波长化,所以 Bi_2O_3 的含量的优选的范围为0~3%,更优选的范围为0~1%,进一步优选的范围为0~0.5%,再进一步优选的范围为0~0.1%。也能够使 Bi_2O_3 的含量为0%。

[0083] Al_2O_3 如果是少量则发挥改善玻璃的热稳定性和化学耐久性的作用,但是过度的导入会有液相线温度上升、热稳定性恶化的倾向。从以上的方面出发, Al_2O_3 的含量的优选的范围为0~3%,更优选的范围为0~1%,进一步优选的范围为0~0.5%,再进一步优选的范围为0~0.1%。也能够使 Al_2O_3 的含量为0%。

[0084] Sb_2O_3 能够作为澄清剂而添加,虽然少量地添加也发挥抑制由于Fe等杂质混入而造成的光线透射率的降低的作用,但是当使 Sb_2O_3 的添加量过多时,由于Sb自身的光吸收而示出玻璃的着色增大的倾向。从以上的方面出发, Sb_2O_3 的外加添加量的优选的范围为0~0.1%,更优选的范围为0~0.06%,进一步优选的范围为0~0.04%。另外外加的 Sb_2O_3 含量意味着将 Sb_2O_3 以外的玻璃成分的含量的合计设为100质量%时的以质量%表示的 Sb_2O_3 的含量。

[0085] SnO_2 也能够作为澄清剂而添加。当外加添加超过0.5%时,玻璃会着色,或者在加热、软化玻璃而进行压制成型等再成型时,Sn成为生成晶核的起点而产生失透倾向。因此,

优选将SnO₂的外加添加量的范围设为0~0.5%，更优选的范围为0~0.3%，进一步优选为不添加。另外外加的SnO₂含量意味着将SnO₂以外的玻璃成分的含量的合计设为100质量%时的以质量%表示的SnO₂的含量。

[0086] 上述玻璃能够在维持玻璃的热稳定性的同时实现高折射率低色散的光学特性，不需要含有Lu、Hf这样的成分。因为Lu、Hf也是昂贵的成分，所以优选将Lu₂O₃、HfO₂的含量分别控制在0~3%，更优选分别控制在0~1%，进一步优选分别控制在0~0.5%，再进一步优选分别控制在不足0.1%，特别优选分别不导入Lu₂O₃、不导入HfO₂。

[0087] 此外，考虑到环境影响，上述玻璃优选实质上不包含Pb。实质上不包含Pb意味着换算成PbO，PbO的含量小于0.05%，也可以是0%。

[0088] 另外，优选也不导入会对环境带来影响的As、U、Th、Cd。

[0089] Te因为也会对环境带来影响，所以不优选导入大量的Te。TeO₂的含量的优选的范围为0~1%，更优选的范围为0~0.5%，进一步优选的范围为0~0.1%，也可以不含有TeO₂。

[0090] 进而，为了利用玻璃的优秀的射线透射性，优选不导入Cu、Cr、V、Fe、Ni、Co等成为着色的主要原因的物质。

[0091] 上述玻璃为高折射率、低色散玻璃，能够成为着色少的玻璃，适合于作为光学玻璃。

[0092] 以上，对于上述玻璃的玻璃组成进行了说明。接着，对于上述玻璃的玻璃特性进行说明。

[0093] <玻璃特性>

[0094] (折射率nd、阿贝数vd)

[0095] 从作为构成摄像光学系统、投射光学系统等光学系统的光学元件材料的有用性，具体是色像差校正、光学系统的高功能化等观点出发，上述玻璃的折射率nd的范围为1.75~1.80。折射率nd的下限优选为1.76，更优选为1.765。折射率nd的上限优选为1.79，更优选为1.785。

[0096] 此外，从同样的观点出发，上述玻璃的阿贝数vd的范围为47~52。阿贝数vd的下限优选为48，更优选为49。阿贝数vd的上限优选为51，更优选为50。

[0097] (着色度λ₅、λ₇₀、λ₈₀)

[0098] 如之前记载的那样，在透过光学元件对紫外线固化型粘接剂照射紫外线的情况下，优选光学元件的光谱透射率的短波长侧的吸收边处于短波长区域。作为定量地评价该短波长侧的吸收边的指标，能够使用着色度λ₅。λ₅表示在从紫外线区域到可见光区域中厚度10mm的玻璃的光谱透射率(包含表面反射损失)为5%的波长。后述的实施例所示出的λ₅是在280~700nm的波长区域中测定的值。光谱透射率是例如更具体来说使用抛光成10.0±0.1mm的厚度的具有互相平行的面的玻璃试样，使光从相对于上述抛光的面垂直的方向入射而得到的光谱透射率，即，将入射到上述玻璃试样的光的强度设为I_{in}、将透射出上述玻璃试样的光的强度设为I_{out}时的I_{out}/I_{in}的值。

[0099] 根据着色度λ₅，能够定量地评价光谱透射率的短波长侧的吸收边。为了高效率地进行紫外线固化型粘接剂的固化，上述玻璃的λ₅优选为335nm以下，更优选为325nm以下，进一步优选为315nm以下。对于λ₅的下限，作为一个例子，能够将300nm设为目标，但是越低越

好没有特别限定。

[0100] 另一方面,作为玻璃的着色度的指标,也可举出着色度 λ_{70} 、 λ_{80} 。 λ_{70} 表示用关于 λ_5 所记载的方法测定的光谱透射率为70%的波长。 λ_{80} 表示用关于 λ_5 所记载的方法测定的光谱透射率为80%的波长。上述玻璃的 λ_{70} 优选为380nm以下,更优选为370nm以下,进一步优选为365nm以下。对于 λ_{70} 的下限,作为一个例子,能够将340nm设为目标,但是越低越好没有特别限定。此外,上述玻璃的 λ_{80} 优选为420nm以下,更优选为400nm以下,进一步优选为390nm以下。对于 λ_{80} 的下限,作为一个例子,能够将360nm设为目标,但是越低越好没有特别限定。

[0101] (部分色散特性)

[0102] 从色像差校正的观点出发,优选上述玻璃是在固定了阿贝数 v_d 时的相对部分色散小的玻璃。

[0103] 在此,相对部分色散 $P_{g,F}$ 使用g线、F线、c线处的各折射率 n_g 、 n_F 、 n_c ,表示为 $(n_g - n_F) / (n_F - n_c)$ 。

[0104] 为了提供适合于高阶的色像差校正的玻璃,上述玻璃的相对部分色散 $P_{g,F}$ 的范围优选为0.545~0.560。

[0105] (玻璃化转变温度 T_g)

[0106] 当退火温度、压制成型时的玻璃的温度变得过高时,会招致退火炉、压制成型模的消耗。为了减轻退火炉、压制成型模的热负荷,玻璃化转变温度 T_g 优选为680°C以下,更优选为675°C以下。

[0107] 当玻璃化转变温度 T_g 过低时,示出研磨、抛光等机械加工的加工性降低的倾向。因此,为了维持加工性,优选使玻璃化转变温度 T_g 为645°C以上,更优选使其为650°C以上。

[0108] (液相线温度 L_T)

[0109] 液相线温度是玻璃的热稳定性的指标之一。为了抑制玻璃制造时的晶化、失透,优选液相线温度 L_T 为1100°C以下,更优选为1080°C以下。对于液相线温度 L_T 的下限,作为一个例子为1000°C以上,但是优选为低的温度没有特别限定。

[0110] (比重)

[0111] 例如,当在将上述玻璃使用在具有自动对焦功能的镜头的情况下等的透镜的质量大时,聚焦时的功耗增加,电池的消耗加快。作为用于使透镜轻量化手段之一,可举出使玻璃的比重降低。上述玻璃的比重优选为4.60以下,更优选为4.50以下。此外,比重的下限根据上述组成范围自然而然地确定。比重的下限的目标为4.0。

[0112] <玻璃的制造方法>

[0113] 上述玻璃能够由以下方式得到:以能得到目标的玻璃组成的方式,将作为原料的氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物等称量、调配并充分地混合而制成混合批料(批量原料),在例如用铂等贵金属制作的熔融容器内进行加热、熔融、脱泡、搅拌,作成均质且不含气泡的熔融玻璃,将其成型。具体地说,能够使用公知的熔融法而作成。因为玻璃A、B不但是具有上述光学特性的高折射率低色散玻璃,并且热稳定性优秀,所以能够使用公知的熔融法、成型法稳定地制造。

[0114] [压制成型用玻璃材料、光学元件坯件、及它们的制造方法]

[0115] 本发明的另一个方式涉及

- [0116] 由上述的玻璃构成的压制成型用玻璃材料；
- [0117] 由上述的玻璃构成的光学元件坯件。
- [0118] 根据本发明的另一个方式，也提供
- [0119] 压制成型用玻璃材料的制造方法，其包括将上述的玻璃成型为压制成型用玻璃材料的工序；
- [0120] 光学元件坯件的制造方法，其包括通过将上述的压制成型用玻璃材料使用压制成型模压制成型而制作光学元件坯件的工序；以及，
- [0121] 光学元件坯件的制造方法，其包括将上述的玻璃成型为光学元件坯件的工序。
- [0122] 光学元件坯件是指近似于作为目标的光学元件的形状，在光学元件的形状加上了抛光余量(通过抛光而除去的表面层)、根据需要加上了研磨余量(通过研磨而除去的表面层)的光学元件母材。通过对光学元件坯件的表面进行研磨、抛光，从而完成光学元件。在一个方式中，能够通过将对上述玻璃适量地熔融而得到的熔融玻璃进行压制成型的方法(称为直接压制法。)而制作光学元件坯件。在另一个方式中，也能够通过固化将上述玻璃适量地熔融而得到的熔融玻璃而制作光学元件坯件。
- [0123] 此外，在另一个方式中，也能够通过制作压制成型用玻璃材料，对制作的压制成型用玻璃材料进行压制成型，从而制作光学元件坯件。
- [0124] 压制成型用玻璃材料的压制成型能够通过用压制成型模压制处于加热、软化的状态的压制成型用玻璃材料的公知的方法来进行。加热、压制成型均能够在大气中进行。通过在压制成型后进行退火而降低玻璃内部的应力，从而能够得到均质的光学元件坯件。
- [0125] 压制成型用玻璃材料除了以原本的状态供给到用于光学元件坯件制作的压制成型的被称为压制成型用玻璃料滴的材料之外，还包括实施切断、研磨、抛光等机械加工并经过压制成型用玻璃料滴而供给到压制成型的材料。作为切断方法，有在玻璃板的表面的想要切断的部分用被称为刻划的方法形成槽，从形成有槽的面的背面对槽的部分加以上局部的压力，在槽的部分使玻璃板断裂的方法；通过切刀切断玻璃板的方法等。此外，作为研磨、抛光方法可举出滚筒抛光等。
- [0126] 对于压制成型用玻璃材料，例如能够通过将熔融玻璃浇铸到铸模来成型为玻璃板，将该玻璃板切断为多个玻璃片来制作。此外，也能够成型适量的熔融玻璃而制作压制成型用玻璃料滴。也能够通过将压制成型用玻璃料滴再加热、软化而进行压制成型而制作，从而制作光学元件坯件。将玻璃再加热、软化而进行压制成型而制作光学元件坯件的方法相对于直接压制法被称为再加热压制法。
- [0127] [光学元件及其制造方法]
- [0128] 本发明的另一个方式涉及
- [0129] 由上述的玻璃构成的光学元件。
- [0130] 此外，根据本发明的一个方式，也提供
- [0131] 光学元件的制造方法，其包括通过将上述的光学元件坯件研磨和/或抛光而制作光学元件的工序。
- [0132] 在上述光学元件的制造方法中，研磨、抛光只要应用公知的方法即可，通过在加工后将光学元件表面充分洗净、干燥等，能够得到内部品质和表面品质高的光学元件。像这样，能够得到由折射率 n_d 的范围为1.75~1.80、并且阿贝数 v_d 的范围为47~52的上述玻璃

构成的光学元件。作为光学元件,能够例示球面透镜、非球面透镜、微透镜等各种透镜、棱镜等。

[0133] 此外,由上述玻璃构成的光学元件也适合作为构成胶合光学元件的透镜。作为胶合光学元件,能够例示将透镜彼此胶合起来的元件(胶合透镜)、将透镜和棱镜胶合起来的元件等。例如,胶合光学元件能够通过以下方式来制作:对胶合的2个光学元件的胶合面以使形状为反转形状的方式进行精密加工(例如,球面抛光加工),涂敷在胶合透镜的粘接中使用的紫外线固化型粘接剂,贴合后透过透镜照射紫外线而使粘接剂固化。为了像这样制作胶合光学元件,优选具有之前记载的吸收特性的玻璃。通过将胶合的多个光学元件使用阿贝数 v_d 不同的多种玻璃分别进行制作、胶合,从而能够成为适合于色像差的校正的元件。

[0134] 实施例

[0135] 以下,基于实施例对本发明进行进一步说明。但是,本发明不限于实施例所示的方式。

[0136] (实施例1)

[0137] 以能得到具有表1所示的组成的玻璃的方式,作为原料适宜地使用碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐、氢氧化物、氧化物、硼酸等。称量各原料粉末并充分混合,制成调配原料。将该调配原料加入到铂制坩埚以 $1100\sim 1400^{\circ}\text{C}$ 加热、熔融 $1\sim 3$ 小时,澄清、搅拌,得到均质的熔融玻璃。将该熔融玻璃流入到预热的铸模进行骤冷,在玻璃化转变温度附近的温度保持1小时后,进行缓冷,得到具有表1所示的组成的各玻璃。另外表1所示的玻璃均不包含F。

[0138] 所有玻璃中均未发现晶体的析出。此外,确认在玻璃中也没有原料的熔融残留(未熔解物)。

[0139] 各玻璃的特性用以下所示的方法进行测定。在表1示出测定结果。

[0140] (1) 折射率 n_d 和阿贝数 v_d

[0141] 对以每小时 30°C 的降温速度冷却的玻璃进行测定。

[0142] (2) 玻璃化转变温度 T_g

[0143] 使用热机械分析装置,在升温速度 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 的条件下进行测定。

[0144] (3) 液相线温度 L_T

[0145] 将玻璃加入到加热到规定温度的炉内保持2小时,冷却后,对玻璃内部用100倍的光学显微镜进行观察,根据晶体的有无决定液相线温度。

[0146] (4) 比重

[0147] 通过阿基米德法进行测定。

[0148] (5) 着色度 λ_5 、 λ_{70} 、 λ_{80}

[0149] 使用具有互相相向的2个光学抛光的平面的厚度为 $10\pm 0.1\text{mm}$ 的玻璃试样,利用分光光度计,从相对于抛光的面垂直方向入射强度 I_{in} 的光,测定透射玻璃试样的光的强度 I_{out} ,算出光谱透射率 I_{out}/I_{in} ,将光谱透射率为5%的波长作为 λ_5 ,将光谱透射率为70%的波长作为 λ_{70} ,将光谱透射率为80%的波长作为 λ_{80} 。

[0150] (6) 相对部分色散 P_g, F

[0151] 测定折射率 n_F 、 n_C 、 n_g ,根据测定结果算出。

[0152] [表1]

[0153]

No.	玻璃组成 (质量%)														合计	SiO ₂ (外源)
	SiO ₂	B ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Yb ₂ O ₃	ZnO	SrO	BaO	ZrO ₂	Nb ₂ O ₅	TiO ₂	Ta ₂ O ₅	WO ₃		
1	2.00	31.26	42.99	11.02	0.00	0.00	5.01	0.00	0.00	6.31	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
2	2.01	31.61	43.13	11.05	0.00	0.00	4.45	0.00	0.00	5.84	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
3	2.43	31.31	43.06	11.03	0.00	0.00	4.44	0.00	0.00	5.52	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
4	2.01	31.07	41.98	11.06	0.00	0.00	5.03	0.00	0.00	5.84	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
5	2.00	31.27	43.00	11.02	0.00	0.00	5.02	0.00	0.00	7.05	0.64	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
6	2.01	31.95	43.11	11.05	0.00	0.00	5.61	0.00	0.00	5.76	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
7	1.98	30.73	43.74	10.92	0.00	0.00	4.97	0.00	0.00	6.38	1.10	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
8	2.00	31.28	43.01	11.03	0.00	0.00	5.03	0.00	0.00	7.47	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
9	2.00	31.28	43.00	11.02	0.00	0.00	5.02	0.00	0.00	7.20	0.38	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
10	2.00	31.15	41.26	11.00	2.00	0.00	5.00	0.00	0.00	6.60	0.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
11	2.01	31.28	42.54	11.53	0.00	0.00	5.02	0.00	0.00	6.32	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
12	2.75	30.56	44.00	10.16	0.00	0.00	4.98	0.00	0.00	6.56	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
13	2.01	31.36	44.60	9.42	0.00	0.00	5.01	0.00	0.00	6.00	1.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
14	2.00	31.54	42.51	11.01	0.00	0.00	5.02	0.00	0.00	6.51	1.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
15	2.73	29.98	43.68	10.08	0.00	0.00	4.84	1.08	0.00	6.32	0.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
16	2.74	30.07	43.63	10.07	0.00	0.00	4.83	1.08	0.00	6.31	0.88	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
17	2.75	30.56	43.49	10.16	0.00	0.00	4.98	0.00	0.00	6.37	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
18	2.75	30.56	43.49	10.16	0.00	0.00	4.98	0.00	0.00	6.37	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
19	2.75	30.56	43.49	10.16	0.00	0.00	4.98	0.00	0.00	6.37	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02
20	2.75	30.56	43.49	10.16	0.00	0.00	4.98	0.00	0.00	6.37	0.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02

[0154]

No.	合计含量、质量比 (以质量为准)				
	$B_2O_3+SiO_2$	$La_2O_3+Y_2O_3+Ga_2O_3+Yb_2O_3$	$(La_2O_3+Y_2O_3)/(La_2O_3+Y_2O_3+Ga_2O_3+Yb_2O_3)$	$(La_2O_3+Y_2O_3+Ga_2O_3+Yb_2O_3)/(B_2O_3+SiO_2)$	$Nb_2O_5/(La_2O_3+Y_2O_3+Ga_2O_3+Yb_2O_3+TiO_2+WO_3)$
1	33.26	54.01	1.000	1.624	0.0201
2	33.92	54.18	1.000	1.612	0.0301
3	33.74	54.08	1.000	1.603	0.0201
4	33.38	53.84	1.000	1.613	0.0202
5	33.27	54.02	1.000	1.624	0.0117
6	33.36	54.16	1.000	1.624	0.0201
7	32.71	54.88	1.000	1.671	0.0197
8	33.28	54.04	1.000	1.624	0.0035
9	33.28	54.02	1.000	1.623	0.0070
10	33.15	54.26	0.963	1.637	0.0179
11	33.29	54.07	1.000	1.624	0.0182
12	33.31	54.16	1.000	1.626	0.0180
13	33.37	54.02	1.000	1.619	0.0182
14	33.24	54.02	0.991	1.625	0.0207
15	32.71	53.78	1.000	1.644	0.0179
16	32.6	53.7	1.000	1.637	0.0179
17	33.21	54.15	0.991	1.638	0.0180
18	33.31	53.65	1.000	1.611	0.0180
19	33.31	53.65	1.000	1.611	0.0180
20	33.31	53.65	1.000	1.611	0.0181

[0155]

No.	合计含量、质量比 (以质量为准)					
	ZnO/(ZrO ₂ +Nb ₂ O ₅ +Ta ₂ O ₅)	ZrO ₂ /Y ₂ O ₃	(Lu ₂ O ₃ +ZrO ₂)/(La ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃ +Ce ₂ O ₃ +Nd ₂ O ₃ +Ta ₂ O ₅)	MgO+CaO+SrO+BaO	Li ₂ O+Na ₂ O+K ₂ O+Cs ₂ O	La ₂ O ₃ /(La ₂ O ₃ +Y ₂ O ₃)
1	0.646	0.455	0.081	0.00	0.00	0.793
2	0.574	0.403	0.072	0.00	0.00	0.793
3	0.574	0.403	0.072	0.00	0.00	0.796
4	0.648	0.424	0.082	0.00	0.00	0.790
5	0.653	0.456	0.081	0.00	0.00	0.796
6	0.817	0.509	0.092	0.00	0.00	0.795
7	0.848	0.455	0.080	0.00	0.00	0.800
8	0.855	0.455	0.081	0.00	0.00	0.796
9	0.834	0.456	0.081	0.00	0.00	0.795
10	0.868	0.455	0.081	0.00	0.00	0.790
11	0.859	0.455	0.081	0.00	0.00	0.797
12	0.860	0.490	0.081	0.00	0.00	0.812
13	0.850	0.532	0.081	0.00	0.00	0.826
14	0.850	0.456	0.081	0.00	0.00	0.812
15	0.859	0.490	0.081	0.00	0.00	0.794
16	0.858	0.490	0.081	1.06	0.00	0.813
17	0.859	0.490	0.081	1.06	0.00	0.812
18	0.859	0.490	0.081	0.00	0.00	0.811
19	0.859	0.490	0.081	0.00	0.00	0.811
20	0.818	0.490	0.081	0.00	0.00	0.811

[0156]

No.	特性									
	nd	n/d	P _g F	玻璃化转变温度 T _g (°C)	液相线温度 (°C)	比重	λ 80 (nm)	λ 70 (nm)	λ 5 (nm)	
1	1.77221	49.44	0.5522	667	1060	4.251	387	358	305	
2	1.77041	49.54	0.5517	670	1060	4.231	389	360	307	
3	1.77026	49.60	0.5535	670	1060	4.234	374	347	303	
4	1.77130	49.44	0.5521	668	1060	4.238	375	347	302	
5	1.77170	49.66	0.5523	665	1060	4.246	376	347	298	
6	1.76959	49.62	0.5535	663	1060	4.242	375	348	302	
7	1.77511	49.28	0.5528	667	1100	4.279	374	348	302	
8	1.77129	49.92	0.5505	666	1100	4.249	370	343	289	
9	1.77124	49.82	0.5507	667	1100	4.25	375	345	294	
10	1.77153	49.46	0.5502	666	1060	4.263	386	359	305	
11	1.77099	49.61	0.5537	666	1060	4.24	383	356	303	
12	1.77147	49.48	0.5514	666	1060	4.258	386	358	304	
13	1.77143	49.48	0.5507	664	1060	4.255	391	364	307	
14	1.77211	49.44	0.5518	667	1060	4.255	387	359	305	
15	1.77324	49.47	0.5548	663	1100	4.28	377	351	302	
16	1.77333	49.32	0.5514	663	1100	4.283	379	351	301	
17	1.77165	49.50	0.5537	665	1060	4.263	368	343	300	
18	1.77456	48.65	0.5525	665	1060	4.25	382	360	324	
19	1.77187	49.32	0.555	666	1060	4.259	373	351	314	
20	1.77179	49.38	0.5551	667	1060	4.26	372	344	301	

[0157] 热稳定性的评价(1)

[0158] 以能得到具有玻璃No.12的组成的玻璃的方式,调配玻璃原料,将各调配原料150g加入到铂坩锅中以1350℃加热、熔融120分钟后,将熔融物冷却得到固化物。对固化物进行

观察,结果没有晶体析出。进而,即使将玻璃以1100℃保持120分钟,晶体也未析出,将保持温度下降到1060℃进行保持,也没有晶体析出。

[0159] 对于表1所示的其它的组成也同样地进行评价,结果是同样没有晶体析出。

[0160] (比较例1)

[0161] 在专利文献5的实施例中,对于不包含 Nb_2O_5 的实施例3、6、7、质量比 $((\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2))$ 为1.93的实施例11的各组成,与上述同样地,对以1350℃加热、熔融120分钟后冷却熔融物而得到的固化物进行观察,结果实施例3、7、11析出大量的晶体。实施例6没有观察到晶体的析出。

[0162] 接着,对实施例6的玻璃进行加热,以1100℃保持120分钟后,冷却至室温,进行观察,结果发现许多的晶体。对于实施例3、7、11也进行了同样的实验,结果观察到许多的晶体析出。

[0163] 根据以上的结果,能够确认实施例的玻璃具有比在比较例1中评价的玻璃优秀的热稳定性。

[0164] (比较例2)

[0165] 在专利文献3的实施例1~10中,以能得到具有质量比 $(\text{ZnO}/\text{Y}_2\text{O}_3)$ 最大的实施例8(质量比 $(\text{ZnO}/\text{Y}_2\text{O}_3)$ 为0.28)的组成的玻璃的方式,调配玻璃原料,将50g调配原料加入到铂坩埚中以1150℃熔融20分钟。

[0166] 其后,将熔融物连同坩埚一起骤冷,将固化的玻璃从坩埚取出,对玻璃的内部进行观察。

[0167] 图1是在比较例2中评价的玻璃(从坩埚取出的玻璃)的照片。通过图1可以清楚地看出,若干的玻璃片包含很多原料的熔融残留,白浊而失去了透明性。

[0168] 除了使熔解温度为1200℃以外,与上述方法相同的方法制作了玻璃,结果在从坩埚取出的玻璃的边缘的部分有很多原料熔融残留。

[0169] (比较例3)

[0170] 以得到具有质量比 $(\text{ZnO}/(\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5))$ 为0.044的专利文献4的实施例2的组成的玻璃的方式,调配玻璃原料,将调配原料50g加入到铂坩埚中以1150℃熔融20分钟。

[0171] 将熔融物连同坩埚一起骤冷,将固化的玻璃从坩埚取出,对玻璃的内部进行观察。

[0172] 图2是在比较例3中评价的玻璃(从坩埚取出的玻璃)的照片。通过图2很清楚,若干的玻璃片包含很多原料的残留,白浊而失去了透明性。

[0173] 热稳定性的评价(2)

[0174] 对于表1的玻璃No.12的组成,进行了与比较例2、3同样的实验。即,将调配原料50g加入到铂坩埚中以1150℃进行20分钟熔融,将熔融物连同坩埚一起骤冷,将固化的玻璃从坩埚取出。

[0175] 图3是像上述那样用与比较例2、3同样的方法进行评价的表1的No.12的组成的玻璃(从坩埚取出的玻璃)的照片。根据图3可以清楚地看出,在玻璃中没有发现原料的残留,能够作成均质的玻璃。

[0176] 进而即使将熔解温度下降至1130℃,也没有原料的残留,能够得到均质的玻璃。

[0177] 根据以上的结果,能够确认实施例的玻璃具有比在比较例2、3中评价的玻璃优秀的热稳定性。

[0178] (实施例2)

[0179] 使用在实施例1中得到的各种玻璃制作了压制成型用玻璃块(玻璃料滴)。将该玻璃块在大气中进行加热、软化,用压制成型模进行压制成型,制作透镜坯件(光学元件坯件)。将制作的透镜坯件从压制成型模取出,退火,进行包括抛光的机械加工,制作由在实施例1中制作的各种玻璃构成的球面透镜。

[0180] (实施例3)

[0181] 将期望量的在实施例1中制作的熔融玻璃用压制成型模进行压制成型,制作透镜坯件(光学元件坯件)。将制作的透镜坯件从压制成型模取出,退火,进行包括抛光的机械加工,制作由在实施例1中制作的各种玻璃构成的球面透镜。

[0182] (实施例4)

[0183] 对将在实施例1中制作的熔融玻璃固化而制作的玻璃块进行退火,进行包括抛光的机械加工,制作由在实施例1中制作的各种玻璃构成的球面透镜。

[0184] (实施例5)

[0185] 将在实施例2~4中制作的球面透镜与由其它种类的玻璃构成的球面透镜贴合,制作胶合透镜。在实施例2~4中制作的球面透镜的胶合面是凸面,由其它种类的玻璃构成的球面透镜的胶合面是凹面。上述2个胶合面是以使曲率半径的绝对值互相相等的方式制作的。在胶合面涂敷光学元件胶合用的紫外线固化型粘接剂,将2个透镜以胶合面彼此贴合。其后,透过在实施例2~4中制作的球面透镜,对在胶合面涂敷的粘接剂照射紫外线,使粘接剂固化。

[0186] 像上述那样制作了胶合透镜。胶合透镜是胶合强度足够高,光学性能也足够水平的透镜。

[0187] 最后,对前述的各方式进行总结。

[0188] 根据一个方式,能够提供如下玻璃,该玻璃至少包含 La_2O_3 、 Y_2O_3 、 ZrO_2 、 ZnO 、 Nb_2O_5 、以及选自 B_2O_3 和 SiO_2 中的一者或两者,以质量%表示, B_2O_3 和 SiO_2 的合计含量为28~38%, La_2O_3 、 Y_2O_3 、 Gd_2O_3 及 Yb_2O_3 的合计含量为48~60%, Gd_2O_3 含量为不足3%, Yb_2O_3 含量为不足2%, ZrO_2 含量为2~14%, W_2O_6 含量为不足1%, MgO 、 CaO 、 SrO 及 BaO 的合计含量为5%以下,质量比 $((\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3))$ 为0.94以上,质量比 $((\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3)/(\text{B}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2))$ 为1.9以下,质量比 $(\text{Nb}_2\text{O}_5/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{TiO}_2+\text{W}_2\text{O}_6))$ 为0.003以上,质量比 $(\text{ZnO}/(\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5))$ 为0.2~1.4,质量比 $(\text{ZnO}/\text{Y}_2\text{O}_3)$ 为0.30以上,质量比 $((\text{Li}_2\text{O}+\text{ZnO})/(\text{La}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3+\text{Gd}_2\text{O}_3+\text{Yb}_2\text{O}_3+\text{ZrO}_2+\text{Nb}_2\text{O}_5+\text{Ta}_2\text{O}_5))$ 为0.11以下,折射率 n_d 的范围为1.75~1.80,并且阿贝数 v_d 的范围为47~52。

[0189] 上述玻璃是具有上述范围的折射率和阿贝数的玻璃,因为降低了 Gd_2O_3 含量和 Yb_2O_3 含量所以能够稳定供给,并且通过满足上述的含量和质量比,从而能够抑制未熔解物的产生和玻璃制造时的晶化。

[0190] 在一个方式中,根据进一步改善玻璃的热稳定性的观点,优选 Y_2O_3 含量为不足12质量%。

[0191] 在一个方式中,从研磨、抛光等机械加工的加工性的观点出发,优选上述玻璃的玻璃化转变温度为 645°C 以上。

[0192] 使用以上说明的玻璃,能够制作压制成型用玻璃材料、光学元件坯件及光学元件。

即,根据另一个方式,提供由上述玻璃构成的压制成型用玻璃材料、光学元件坯件及光学元件。

[0193] 此外,根据另一个方式,也提供压制成型用玻璃材料的制造方法,其包括将上述玻璃成型为压制成型用玻璃材料的工序。

[0194] 根据再另一个方式,也提供光学元件坯件的制造方法,其包括将上述压制成型用玻璃材料通过使用压制成型模而压制成型来制作光学元件坯件的工序。

[0195] 根据再另一个方式,也提供光学元件坯件的制造方法,其包括将上述玻璃成型为光学元件坯件的工序。

[0196] 根据再另一个方式,也提供光学元件的制造方法,其包括将上述光学元件坯件通过研磨和/或抛光来制作光学元件的工序。

[0197] 此次公开的实施方式在所有的方面都是例示,应认为是非限制性的。本发明的范围不通过上述的说明而通过专利所要求保护的表示,意图上包括与专利所要求保护的等同的意思及范围内的所有的变更。

[0198] 例如,通过对于上述的例示的玻璃组成,进行说明书所记载的组成调整,能够得到本发明的一个方式涉及的玻璃。

[0199] 此外,当然能够对作为在说明书例示或优选的范围而记载的事项的2项以上进行任意组合。

[0200] 产业上的可利用性

[0201] 本发明在各种光学元件的制造领域中是有用的。

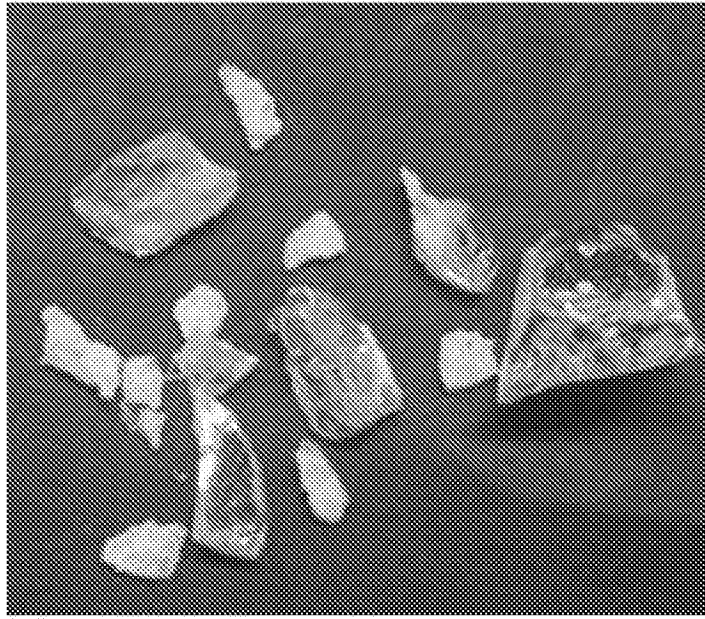


图1



图2

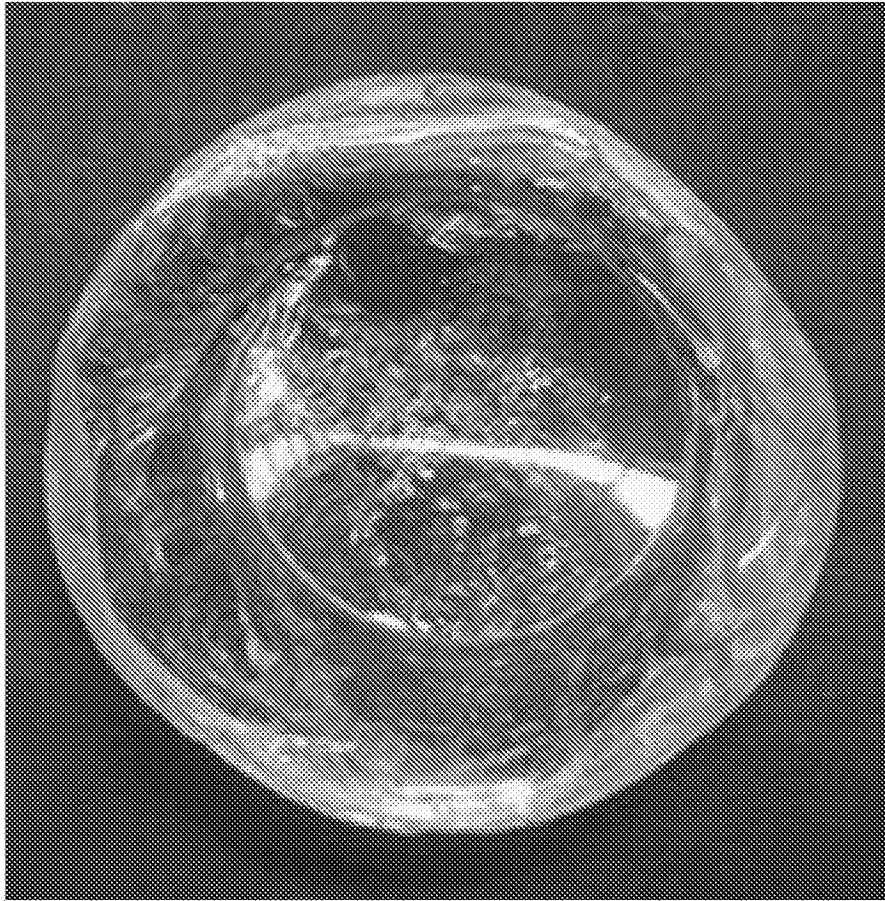


图3