



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113135653 B

(45) 授权公告日 2022.11.01

(21) 申请号 202011144491.9

(74) 专利代理机构 北京柏杉松知识产权代理事

(22) 申请日 2018.07.04

务所(普通合伙) 11413

(65) 同一申请的已公布的文献号

专利代理人 杨卫萍 刘继富

申请公布号 CN 113135653 A

(51) Int.CI.

(43) 申请公布日 2021.07.20

C03C 3/068 (2006.01)

(30) 优先权数据

C03C 4/00 (2006.01)

2017-140934 2017.07.20 JP

G02B 1/00 (2006.01)

2018-125896 2018.07.02 JP

(56) 对比文件

(62) 分案原申请数据

CN 105366938 A, 2016.03.02

201880002819.8 2018.07.04

CN 104981439 A, 2015.10.14

(73) 专利权人 HOYA株式会社

CN 105593181 A, 2016.05.18

地址 日本东京

CN 105461219 A, 2016.04.06

(72) 发明人 三上修平

JP 2014224024 A, 2014.12.04

CN 104250062 A, 2014.12.31

审查员 游张晶

权利要求书2页 说明书19页

(54) 发明名称

光学玻璃和光学元件

(57) 摘要

本发明提供一种光学玻璃和光学元件。本发明的光学玻璃包含3~45质量%的B₂O₃、20~60质量%的La₂O₃，包含选自TiO₂、Nb₂O₅、WO₃和Bi₂O₃中的至少1个氧化物，下述式(2)所示的β OH的值为0.1~2.0mm⁻¹。 $\beta OH = -[\ln(B/A)]/t \dots$

(2)。

1. 一种光学玻璃,包含3~45质量%的B₂O₃、20~60质量%的La₂O₃,
包含选自TiO₂、Nb₂O₅、WO₃和Bi₂O₃中的至少1个氧化物,
P₂O₅的含量为2质量%以下,
折射率nd为1.83481以上,
下述式(2)所示的βOH的值为0.1~2.0mm⁻¹,
$$\beta OH = -[\ln(B/A)]/t \quad \dots \quad (2)$$

式(2)中,t表示外部透射率的测定中使用的所述玻璃的厚度,A表示对所述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长2500nm处的以%表示的外部透射率,B表示对所述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长2900nm处的以%表示的外部透射率,所述厚度的单位为mm,此外,ln为自然对数,

$\lambda 70$ 满足下述式(3):

$$\lambda 70 \leq a \times b + 373 \quad \dots \quad (3)$$

式(3)中,a为175,b为TiO₂的含量与B₂O₃和La₂O₃的合计含量的质量比即TiO₂/(B₂O₃+La₂O₃)。

2. 根据权利要求1所述的光学玻璃,其中,包含0.1~25质量%的SiO₂。

3. 根据权利要求1所述的光学玻璃,其中,包含0.5~15质量%的SiO₂、3~30质量%的B₂O₃、20~60质量%的La₂O₃。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学玻璃,其中,以质量%表示,B₂O₃的含量大于SiO₂的含量。

5. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学玻璃,其中,TiO₂的含量与B₂O₃和La₂O₃的合计含量的质量比TiO₂/(B₂O₃+La₂O₃)为0.030以上。

6. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学玻璃,其中,阿贝数vd为20~45,折射率nd为1.83481~2.50。

7. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学玻璃,其中,Nb₂O₅和TiO₂的合计含量为13质量%以上。

8. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学玻璃,其中,Nb₂O₅和TiO₂的合计含量为40质量%以下。

9. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学玻璃,其中,Nb₂O₅、TiO₂、WO₃和Bi₂O₃的合计含量为40质量%以下。

10. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学玻璃,其中,Nb₂O₅、TiO₂、WO₃和Bi₂O₃的合计含量为1.0质量%以上。

11. 根据权利要求1~3中任一项所述的光学玻璃,其中,B₂O₃、La₂O₃、SiO₂、P₂O₅、Al₂O₃、ZnO、BaO、MgO、CaO、SrO、Gd₂O₃、Y₂O₃、Yb₂O₃、ZrO₂、TiO₂、Nb₂O₅、WO₃、Bi₂O₃、Ta₂O₅、Li₂O、Na₂O、K₂O、Cs₂O、Sc₂O₃、HfO₂、Lu₂O₃和GeO₂的合计含量大于95质量%。

12. 一种光学玻璃,包含3~45质量%的B₂O₃、20~60质量%的La₂O₃、超过0质量%的TiO₂、超过0质量%的ZnO,

TiO₂的含量与Nb₂O₅、TiO₂、WO₃和Bi₂O₃的合计含量的质量比TiO₂/(Nb₂O₅+TiO₂+WO₃+Bi₂O₃)为0.4以上,

P₂O₅的含量为2质量%以下,

折射率nd为1.83481以上，

下述式(2)所示的 β_{OH} 的值为 $0.1\sim2.0\text{mm}^{-1}$ ，

$$\beta_{OH} = -[\ln(B/A)]/t \quad \dots \quad (2)$$

式(2)中，t表示外部透射率的测定中使用的所述玻璃的厚度，A表示对所述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长2500nm处的以%表示的外部透射率，B表示对所述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长2900nm处的以%表示的外部透射率，所述厚度的单位为mm，此外， \ln 为自然对数，

λ_{70} 满足下述式(3)：

$$\lambda_{70} \leq a \times b + 373 \quad \dots \quad (3)$$

式(3)中，a为175，b为 TiO_2 的含量与 B_2O_3 和 La_2O_3 的合计含量的质量比即 $\text{TiO}_2 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)$ 。

13. 根据权利要求1~3、12中任一项所述的光学玻璃，其中，铂Pt的含量小于10质量ppm。

14. 根据权利要求1~3、12中任一项所述的光学玻璃，其中，体积为100ml以上，折射率分布为0.00050以内。

15. 根据权利要求1~3、12中任一项所述的光学玻璃，其中，折射率nd为1.85135以上。

16. 一种光学元件，其由权利要求1~15中任一项所述的光学玻璃形成。

光学玻璃和光学元件

[0001] 本申请是申请号为201880002819.8的发明专利申请的分案申请,原申请的申请日为2018年7月4日,发明名称为“光学玻璃和光学元件”。

技术领域

[0002] 本发明涉及光学玻璃及光学元件。

背景技术

[0003] 近年来,随着成像光学系、投影光学系等装置的高性能化、紧凑化,作为有效的光学元件的材料,高折射率的光学玻璃的需要正在增高。

[0004] 像专利文献1所记载的那样的高折射率的光学玻璃通常大量地含有Ti、Nb、W、Bi等高折射率成分作为玻璃成分。这些成分在玻璃的熔融过程中易于被还原,被还原的这些成分吸收可见光区域的短波长侧的光,因此,成为玻璃的着色(以下,有时称为“还原色”)的原因。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2007-112697号公报。

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 本发明是鉴于这样的实际情况而作出的,目的在于提供降低了还原色的光学玻璃和光学元件。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 本发明的要旨如下所述。

[0012] [1]一种光学玻璃,包含1~45质量%的B₂O₃、10~60质量%的La₂O₃,

[0013] 包含选自TiO₂、Nb₂O₅、WO₃和Bi₂O₃中的至少1个氧化物,

[0014] 下述式(2)所示的βOH的值为0.1~2.0mm⁻¹。

[0015] $\beta OH = -[\ln(B/A)]/t \dots (2)$

[0016] [式(2)中,t表示外部透射率的测定中使用的上述玻璃的厚度(mm),A表示对上述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长2500nm处的外部透射率(%),B表示对上述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长2900nm处的外部透射率(%).此外,ln为自然对数.]

[0017] [2]根据[1]所述的光学玻璃,其中,包含0.1~25质量%的SiO₂。

[0018] [3]根据[1]所述的光学玻璃,其中,包含0.5~15质量%的SiO₂、1~30质量%的B₂O₃、20~60质量%的La₂O₃。

[0019] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的光学玻璃,其中,以质量%表示,B₂O₃的含量大于SiO₂的含量。

[0020] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的光学玻璃,其中,TiO₂的含量与B₂O₃和La₂O₃的合

计含量的质量比 $[TiO_2 / (B_2O_3 + La_2O_3)]$ 为 0.030 以上。

[0021] [6] 根据 [1] ~ [5] 中任一项所述的光学玻璃, 其中, 阿贝数 v_d 为 20 ~ 45, 折射率 n_d 为 1.75 ~ 2.50。

[0022] [7] 一种光学元件, 由上述 [1] ~ [6] 中任一项所述的光学玻璃形成。

[0023] 发明效果

[0024] 根据本发明, 能够提供降低了还原色的光学玻璃和光学元件。

具体实施方式

[0025] 以下, 对本发明的一个方式进行说明。另外, 在本发明和本说明书中, 玻璃组成只要没有特别说明则以氧化物基准表示。在此“氧化物基准的玻璃组成”是指作为在熔融时玻璃原料全部分解而在玻璃中以氧化物的形式存在的物质进行换算而得到的玻璃组成, 各玻璃成分的符号依据惯例, 记载为 SiO_2 、 TiO_2 等。玻璃成分的含量和合计含量只要没有特别说明则为质量基准, “%”意为“质量%”、“ppm”意为“质量 ppm”。

[0026] 玻璃成分的含量能够通过公知的方法例如电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 等方法定量。此外, 在本说明书和本发明中, 构成成分的含量为 0% 表示基本上不含该构成成分, 允许以不可避免的杂质水平包含该成分。

[0027] 在本说明书中, 只要没有特别记载, 折射率是指氦的 d 线 (波长 587.56nm) 处的折射率 n_d 。

[0028] 阿贝数 v_d 用作表示色散相关的性质的值, 用下述式 (1) 表示。在此, n_F 是蓝色氢的 F 线 (波长 486.13) 处的折射率, n_C 是红色氢的 C 线 (波长 656.27nm) 处的折射率。

$$v_d = (n_d - 1) / (n_F - n_C) \cdots (1)$$

[0029] 在本发明的实施方式的光学玻璃中,

[0030] 包含 1 ~ 45 质量% 的 B_2O_3 、10 ~ 60 质量% 的 La_2O_3 ,

[0031] 包含选自 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 和 Bi_2O_3 中的至少 1 个氧化物,

[0032] 下述式 (2) 所示的 β_{OH} 的值为 0.1 ~ 2.0 mm^{-1} 。

[0033] $\beta_{OH} = -[\ln(B/A)]/t \cdots (2)$

[0034] [式 (2) 中, t 表示外部透射率的测定中使用的上述玻璃的厚度 (mm), A 表示对上述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长 2500nm 处的外部透射率 (%), B 表示对上述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长 2900nm 处的外部透射率 (%). 此外, \ln 为自然对数.]

[0035] 以下, 对本实施方式的光学玻璃 (以下, 有时简记为“玻璃”。) 进行详细说明。

[0036] 本实施方式的玻璃含有 1 ~ 45% 的 B_2O_3 . B_2O_3 的含量的下限优选为 2%, 进而依次更优选为 3%、4%、6%。此外, B_2O_3 的含量的上限优选为 30%, 进而依次更优选为 25%、20%、15%。

[0037] B_2O_3 是玻璃的网络形成成分, 具有维持低色散性、改善玻璃的热稳定性的作用。另一方面, 当 B_2O_3 的含量多时, 玻璃熔融时玻璃成分的挥发量可能增加。此外, 有耐失透性下降的倾向。因此, B_2O_3 的含量优选为上述范围。

[0038] 本实施方式的玻璃含有 10 ~ 60% 的 La_2O_3 . La_2O_3 的含量的下限优选为 20%, 进而依次更优选为 22%、24%、27%、30%。此外, La_2O_3 的含量的上限优选为 57%, 进而依次更优选为 55%、53%。

[0040] La_2O_3 具有提高折射率nd的作用。此外,还具有提高化学耐久性的作用。另一方面,当 La_2O_3 的含量变多时,比重增加,此外玻璃的热稳定性下降。因此, La_2O_3 的含量优选设为上述范围。

[0041] 本实施方式的玻璃包含选自 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 和 Bi_2O_3 中的至少1个氧化物。 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 WO_3 和 Bi_2O_3 均为有助于高折射率化的成分,通过包含这些成分,从而可得到高折射率的光学玻璃。

[0042] 在本实施方式的玻璃中,下述式(2)所示的 β_{OH} 的值为 $0.1 \sim 2.0 \text{ mm}^{-1}$ 。 β_{OH} 的值的下限优选为 0.2 mm^{-1} ,进而依次更优选为 0.25 mm^{-1} 、 0.3 mm^{-1} 、 0.35 mm^{-1} 。此外, β_{OH} 的值的上限优选为 1.8 mm^{-1} ,进而依次更优选为 1.6 mm^{-1} 、 1.5 mm^{-1} 、 1.4 mm^{-1} 、 1.2 mm^{-1} 。

$$[\text{0043}] \quad \beta_{\text{OH}} = -[\ln(B/A)]/t \cdots (2)$$

[0044] 在此,在上述式(2)中,t表示外部透射率的测定中使用的上述玻璃的厚度(mm),A表示对上述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长2500nm处的外部透射率(%),B表示对上述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长2900nm处的外部透射率(%).此外,在上述式(2)中,ln为自然对数。 β_{OH} 的单位为 mm^{-1} 。

[0045] 另外,“外部透射率”是指透过玻璃的透射光的强度 I_{out} 与入射到玻璃的入射光的强度 I_{in} 的比($I_{\text{out}}/I_{\text{in}}$),即,将玻璃的表面的表面反射也考虑到的透射率,透射率可使用分光光度计测定透射光谱而得到。

[0046] 上述式(2)所示的 β_{OH} 意为由羟基导致的吸光度。因此,通过评价 β_{OH} ,从而能够评价玻璃中的水(和/或氢氧化物离子,以下,简称为“水”。)的含量。即, β_{OH} 高的玻璃意味着玻璃中的水的含量高。

[0047] 通过提高玻璃中的水的含量、提高 β_{OH} 的值,从而能够降低还原色,缩短退火处理时间。此外,可得到脱泡、澄清效果。另一方面,当 β_{OH} 的值过高时,有来自熔融玻璃的挥发物量增加的倾向。因此, β_{OH} 的值优选设为上述范围。

[0048] 提高玻璃的 β_{OH} 的方法没有特别限定,可举出例如:在熔融工序中进行提高熔融玻璃中的水分量的操作等。作为提高熔融玻璃中的水分量的操作,可举出例如:在熔融气氛中附加水蒸气的处理、在熔融物内用包含水蒸气的气体进行鼓泡的处理等。

[0049] (玻璃成分)

[0050] 以下对本实施方式中的除上述以外的玻璃成分进行详述。

[0051] 在本实施方式的玻璃中, SiO_2 的含量的下限优选为0.1%,进而依次更优选为0.5%、1%、1.5%、2%、3%。此外, SiO_2 的含量的上限优选为25%,进而依次更优选为15%、10%、8%、7%。

[0052] SiO_2 是玻璃的网络形成成分,具有改善玻璃的热稳定性、化学耐久性、耐候性的作用。另一方面,当 SiO_2 的含量多时,玻璃的耐失透性可能下降。因此, SiO_2 的含量优选设为上述范围。

[0053] 在本实施方式的玻璃中, P_2O_5 的含量优选小于7%,进而依次更优选为5%以下、4%以下、3%以下、2%以下、1%以下。 P_2O_5 的含量可以是0%。

[0054] P_2O_5 是使折射率nd下降的成分,也是使玻璃的热稳定性下降的成分。因此, P_2O_5 的含量优选设为上述范围。

[0055] 在本实施方式的玻璃中, Al_2O_3 的含量优选为5%以下,进而依次更优选为4%以下、

3%以下、2%以下、1%以下。 Al_2O_3 的含量可以是0%。

[0056] Al_2O_3 是具有改善玻璃的化学耐久性、耐候性的作用的玻璃成分,能够作为网络形成成分来考虑。另一方面,当 Al_2O_3 的含量多时,玻璃的耐失透性下降。此外,容易产生玻璃化转变温度Tg上升、热稳定性下降等问题。因此, Al_2O_3 的含量优选为上述范围。

[0057] 在本实施方式的玻璃中, SiO_2 和 B_2O_3 的合计含量 $[\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3]$ 的下限优选为2%,进而依次更优选为4%、6%、8%、10%。此外,合计含量 $[\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3]$ 的上限优选为35%,进而依次更优选为30%、26%、24%、22%。

[0058] SiO_2 和 B_2O_3 是玻璃的网络形成成分,是改善玻璃的热稳定性和耐失透性的成分。因此, SiO_2 和 B_2O_3 的合计含量 $[\text{SiO}_2+\text{B}_2\text{O}_3]$ 优选为上述范围。

[0059] 此外,在本实施方式的玻璃中,以质量%表示,优选 B_2O_3 的含量 $[\text{B}_2\text{O}_3]$ 大于 SiO_2 的含量 $[\text{SiO}_2]$ ($[\text{B}_2\text{O}_3] > [\text{SiO}_2]$)。更优选 B_2O_3 的含量大于 SiO_2 的含量的1.3倍 ($[\text{B}_2\text{O}_3] > [\text{SiO}_2] \times 1.3$)。

[0060] 通过使 B_2O_3 的含量大于 SiO_2 的含量,从而能够增大阿贝数。

[0061] 在本实施方式的玻璃中, ZnO 的含量的上限优选为30%,进而依次更优选为25%、20%、15%、10%、7%、5%。此外, ZnO 的含量优选超过0%,其下限更优选为0.1%,进而依次更优选为0.3%、0.5%、1%。

[0062] ZnO 为具有改善玻璃的热稳定性且改善玻璃的熔融性、化学耐久性的作用的玻璃成分。另一方面,当 ZnO 的含量过多时,比重上升。因此, ZnO 的含量优选为上述范围。

[0063] 在本实施方式的玻璃中, BaO 的含量的上限优选为20%,进而依次更优选为19%、18%、17%、16%。此外, BaO 的含量的下限优选为0%,进而依次更优选为2%、5%、10%。

[0064] BaO 为对维持高折射率有效的玻璃成分,此外还具有改善玻璃的热稳定性和耐失透性的作用。另一方面,当含量变多时,比重增加,耐失透性下降。因此, BaO 的含量优选为上述范围。

[0065] 在本实施方式的玻璃中, MgO 的含量的上限优选为5%,进而依次更优选为4%、3%、2%、1%。此外, MgO 的含量的下限优选为0%。

[0066] 在本实施方式的玻璃中, CaO 的含量的上限优选为10%,进而依次更优选为8%、6%、4%、2%。此外, CaO 的含量的下限优选为0%。

[0067] 在本实施方式的玻璃中, SrO 的含量的上限优选为7%,进而依次更优选为5%、4%、3%、1%。此外, SrO 的含量的下限优选为0%。

[0068] MgO 、 CaO 、 SrO 均为具有改善玻璃的热稳定性和耐失透性的作用的玻璃成分。另一方面,当这些玻璃成分的含量变多时,比重增加,高色散性受损,此外,玻璃的热稳定性和耐失透性下降。因此,这些玻璃成分的各自含量分别优选为上述范围。

[0069] 在本实施方式的玻璃中, Gd_2O_3 的含量的上限优选为35%,进而依次更优选为30%、25%、20%、17%、12%。此外, Gd_2O_3 的含量的下限优选为0%,进而依次更优选为1%、3%、4%、5%。

[0070] 在本实施方式的玻璃中, Y_2O_3 的含量的上限优选为25%,进而依次更优选为20%、15%、10%、7%、5%。此外, Y_2O_3 的含量的下限优选为0%,进而依次更优选为1%、2%、3%。

[0071] Gd_2O_3 和 Y_2O_3 均为有助于耐候性的改善、高折射率化的成分。另一方面,当含量变得过多时,玻璃的热稳定性下降,玻璃变得容易在制造中失透。因此,这些玻璃成分的各自含

量分别优选为上述范围。

[0072] 在本实施方式的玻璃中, Y_2O_3 的含量的上限优选为 5%, 进而依次更优选为 4%、3%、2%、1%。此外, Yb_2O_3 的含量的下限优选为 0%。

[0073] Yb_2O_3 为有助于耐候性的改善、高折射率化的成分。另一方面, Yb_2O_3 与 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 相比分子量大, 因此, 使玻璃的比重增大。当玻璃的比重增大时, 光学元件的质量增大。例如, 当将质量大的透镜组装到自动对焦式的摄像机镜头中时, 自动对焦时的镜头的驱动所需要的电力增大, 电池的消耗会变得剧烈。因此, 期望降低 Yb_2O_3 的含量, 抑制玻璃的比重的增大。

[0074] 在本实施方式的玻璃中, ZrO_2 的含量的上限优选为 18%, 进而依次更优选为 15%、12%、10%、8%、7%。此外, ZrO_2 的含量的下限优选为 0%, 进而依次更优选为 1%、2%、3%。

[0075] ZrO_2 为有助于高折射率化的成分, 为具有改善玻璃的热稳定性和耐失透性的作用的玻璃成分。另一方面, 当 ZrO_2 的含量过多时, 表现出热稳定性下降的倾向。因此, ZrO_2 的含量优选为上述范围。

[0076] 在本实施方式的玻璃中, TiO_2 的含量优选超过 0%, 其下限更优选为 0.1%, 进而依次更优选为 1%、3%、4%、5%。此外, TiO_2 的含量的上限优选为 30%, 进而依次更优选为 25%、23%、21%、20%。

[0077] TiO_2 为有助于高折射率化的成分, 此外, 为发挥改善化学耐久性的作用的成分。另一方面, 当 TiO_2 的含量过多时, 玻璃的耐失透性可能下降。因此, TiO_2 的含量优选设为上述范围。

[0078] 在本实施方式的玻璃中, Nb_2O_5 的含量的下限优选为 0.1%, 进而依次更优选为 1%、3%、4%、5%。此外, Nb_2O_5 的含量的上限优选为 35%, 进而依次更优选为 30%、25%、20%、16%、15%、14%、12%。

[0079] Nb_2O_5 为有助于高折射率化的成分, 此外, 具有改善玻璃的热稳定性和化学耐久性的作用。另一方面, 当 Nb_2O_5 的含量过多时, 玻璃的热稳定性可能下降, 此外, 有玻璃的着色增强的倾向。因此, Nb_2O_5 的含量优选设为上述范围。

[0080] 在本实施方式的玻璃中, Nb_2O_5 和 TiO_2 的合计含量 [$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$] 的下限优选为 13%, 进而依次更优选为 13.5%、14%、14.5%、15%。此外, 合计含量 [$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2$] 的上限优选为 40%, 进而依次更优选为 35%、32%、31%、30%。

[0081] Nb_2O_5 和 TiO_2 为有助于高折射率化的成分。另一方面, 当 Nb_2O_5 的含量过多时, 玻璃的热稳定性和耐失透性下降。因此, Nb_2O_5 和 TiO_2 的合计含量优选为上述范围。

[0082] 在本实施方式的玻璃中, WO_3 的含量的上限优选为 25%, 进而依次更优选为 20%、15%、10%、5%。 WO_3 的含量的下限优选为 0%。

[0083] WO_3 具有使玻璃化转变温度 T_g 下降的作用。另一方面, 当 WO_3 的含量变得过多时, 玻璃的着色增大且比重增加。因此, WO_3 的含量优选为上述范围。

[0084] 在本实施方式中, Bi_2O_3 的含量的上限优选为 20%, 进而依次更优选为 15%、10%、5%、3%。此外, Bi_2O_3 的含量的下限优选为 0%。

[0085] Bi_2O_3 具有通过适量含有来改善玻璃的热稳定性的作用。另一方面, 当提高 Bi_2O_3 的含量时, 玻璃的着色增大且比重增加。因此, Bi_2O_3 的含量优选为上述范围。

[0086] 在本实施方式的玻璃中, Nb_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2O_3 的合计含量 [$\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3$] 的下限优选为 10%, 进而依次更优选为 12%、14%、16%、18%、20%、22%、24%、26%、28%、30%、32%、34%、36%、38%、40%、42%、44%、46%、48%、50%、52%、54%、56%、58%、60%、62%、64%、66%、68%、70%、72%、74%、76%、78%、80%、82%、84%、86%、88%、90%、92%、94%、96%、98%、100%。

Bi_2O_3]的上限优选为40%，进而依次更优选为37%、35%、33%、32%。此外，合计含量 $[\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3]$ 的下限优选为1.0%，进而依次更优选为1.5%、5%、10%、13%、13.5%、14%、14.5%、15%。

[0087] TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2O_3 与 Nb_2O_5 一同，是有助于高折射率化的成分。因此，合计含量 $[\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3]$ 优选为上述范围。

[0088] 在本实施方式的玻璃中，优选 TiO_2 的含量与 B_2O_3 和 La_2O_3 的合计含量的质量比 $[\text{TiO}_2 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)]$ 小，其下限优选为0.030，进而依次更优选为0.035、0.040、0.045、0.050、0.055、0.060、0.065、0.070、0.075、0.080、0.085、0.090、0.095、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35、0.40、0.45、0.50。此外，质量比 $[\text{TiO}_2 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)]$ 的上限优选为1.5，进而依次更优选为1.0、0.8、0.6。

[0089] 在 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2O_3 中，质量%表示的每单位含量的折射率nd增加作用最大的成分为 TiO_2 。此外， TiO_2 在熔融的过程中容易被还原，当 TiO_2 被还原时，可见短波长区域的透射率容易大幅下降。另一方面，本实施方式的玻璃中，作为主要成分的 B_2O_3 和 La_2O_3 不会产生这样的因还原而导致的问题。因此，优选相对于会使可见短波长区域的透射率大幅下降的 TiO_2 的含量，不会产生这样的问题的 B_2O_3 和 La_2O_3 的合计含量大，即，质量比 $[\text{TiO}_2 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)]$ 小。

[0090] 在本实施方式的玻璃中， TiO_2 的含量与 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2O_3 的合计含量的质量比 $[\text{TiO}_2 / (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3)]$ 的下限优选为0.05，进而依次更优选为0.25、0.30、0.40、0.45。此外，质量比 $[\text{TiO}_2 / (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3)]$ 的上限优选为1.00，进而能够设为0.90、0.80、0.75。

[0091] 如上所述， TiO_2 在熔融的过程中容易被还原，当 TiO_2 被还原时，可见短波长区域的透射率容易大幅下降。在本实施方式中，即使在 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 WO_3 和 Bi_2O_3 等有助于高折射率化的成分中特别容易成为着色的原因的 TiO_2 的含量多，即，质量比 $[\text{TiO}_2 / (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{WO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3)]$ 为上述范围的情况下，通过在熔融工序中在气氛中导入气体、在熔融物中用气体鼓泡，从而也能够抑制着色的增大。

[0092] 在本实施方式的玻璃中， Ta_2O_5 的含量的上限优选为25%，进而依次更优选为20%、16%、12%、8%、4%。此外， Ta_2O_5 的含量的下限优选为0%。

[0093] Ta_2O_5 为有助于高折射率化的成分，还具有改善玻璃的热稳定性的作用。另一方面，当 Ta_2O_5 的含量变多时，玻璃的热稳定性下降，在将玻璃熔融时容易产生玻璃原料的熔融残留。因此， Ta_2O_5 的含量优选为上述范围。

[0094] 在本实施方式的玻璃中， Li_2O 的含量的上限优选为10%，进而依次更优选为7%、5%、4%、3%、2%、1%。 Li_2O 的含量的下限优选为0%。

[0095] 在本实施方式的玻璃中， Na_2O 的含量的上限优选为10%，进而依次更优选为7%、5%、4%、2%、1%。 Na_2O 的含量的下限优选为0%。

[0096] 在本实施方式的玻璃中， K_2O 的含量的上限优选为10%，进而依次更优选为7%、5%、4%、2%、1%。 K_2O 的含量的下限优选为0%。

[0097] Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 均具有降低液相线温度、改善玻璃的热稳定性的作用，但当这些的含量变多时，化学耐久性、耐候性下降。因此， Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的各含量分别优选为上述范围。

[0098] 在本实施方式的玻璃中, Cs_2O 的含量的上限优选为 5%, 进而依次更优选为 4%、3%、2%、1%。 Cs_2O 的含量的下限优选为 0%。

[0099] Cs_2O 具有改善玻璃的热稳定性的作用, 但当这些的含量变多时, 化学耐久性、耐候性下降。因此, Cs_2O 的各含量优选为上述范围。

[0100] 在本实施方式的玻璃中, Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 和 Cs_2O 的合计含量 [$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$] 的上限优选为 15%, 进而依次更优选为 10%、7%、5%、3%、1%。此外, 合计含量 [$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$] 的下限优选为 0%。

[0101] 通过合计含量 [$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$] 的下限满足上述, 从而能够改善玻璃的熔融性和热稳定性, 降低液相线温度。此外, 通过合计含量 [$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{Cs}_2\text{O}$] 的上限满足上述, 从而能够抑制耐失透性的下降。

[0102] 在本实施方式的玻璃中, Sc_2O_3 的含量优选为 2% 以下。此外, Sc_2O_3 的含量的下限优选为 0%。

[0103] 在本实施方式的玻璃中, HfO_2 的含量的上限优选为 2% 以下, 进而依次更优选为 1%、0.5%、0.1%。此外, HfO_2 的含量的下限优选为 0%。

[0104] Sc_2O_3 、 HfO_2 具有提高玻璃的高色散性的作用, 但为昂贵的成分。因此, Sc_2O_3 、 HfO_2 的各含量优选为上述范围。

[0105] 在本实施方式的玻璃中, Lu_2O_3 的含量优选为 2% 以下。此外, Lu_2O_3 的含量的下限优选为 0%。

[0106] Lu_2O_3 具有提高玻璃的高色散性的作用, 但由于分子量大, 也是使玻璃的比重增加的玻璃成分。因此, Lu_2O_3 的含量优选为上述范围。

[0107] 在本实施方式的玻璃中, GeO_2 的含量优选为 2% 以下。此外, GeO_2 的含量的下限优选为 0%。

[0108] GeO_2 具有提高玻璃的高色散性的作用, 但在通常使用的玻璃成分中, 为特别昂贵的成分。因此, 从降低玻璃的制造成本的观点出发, GeO_2 的含量优选为上述范围。

[0109] 本实施方式的玻璃优选主要由上述的成分, 即, 作为必需成分的 B_2O_3 和 La_2O_3 , 作为任意成分的 SiO_2 、 P_2O_5 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 BaO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 TiO_2 、 Nb_2O_5 、 W_2O_3 、 Bi_2O_3 、 Ta_2O_5 、 Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Cs_2O 、 Sc_2O_3 、 HfO_2 、 Lu_2O_3 和 GeO_2 构成, 上述的玻璃成分的合计含量优选设为大于 95%, 更优选设为大于 98%, 进一步优选设为大于 99%, 进而优选设为大于 99.5%。

[0110] 在本实施方式中, 作为进一步优选的方式, 可举出:

[0111] 包含 1~45% 的 B_2O_3 、10~60% 的 La_2O_3 、超过 0% 的 TiO_2 、超过 0% 的 ZnO ,

[0112] TiO_2 的含量与 Nb_2O_5 、 TiO_2 、 W_2O_3 和 Bi_2O_3 的合计含量的质量比 [$\text{TiO}_2 / (\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{TiO}_2 + \text{W}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3)$] 为 0.4 以上,

[0113] 下述式(2)所示的 β_{OH} 的值为 0.1~2.0 mm^{-1} 的光学玻璃。

[0114] $\beta_{\text{OH}} = -[\ln(B/A)]/t \dots (2)$

[0115] [式(2)中, t 表示用于外部透射率的测定的上述玻璃的厚度 (mm), A 表示对上述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长 2500nm 处的外部透射率 (%), B 表示对上述玻璃与其厚度方向平行地入射光时的波长 2900nm 处的外部透射率 (%). 此外, \ln 为自然对数。]

[0116] 对于上述的进一步优选的方式中的 B_2O_3 、 La_2O_3 、 TiO_2 和 ZnO 的含量、质量比 [$\text{TiO}_2 /$

(Nb₂O₅+TiO₂+WO₃+Bi₂O₃]以及βOH的值,能够应用上述的更优选的数值范围。此外,对于其他的玻璃成分的含量和质量比,也能够适当应用上述的优选的数值范围。

[0117] 在本实施方式的玻璃中,铂Pt的含量优选小于10ppm,进而依次更优选为8ppm以下、7ppm以下、5ppm以下。Pt的含量的下限没有特别限定,不可避免地包含0.001ppm左右。

[0118] 通过将Pt的含量设为上述范围,从而能够降低由Pt导致的玻璃的着色,改善透射率。

[0119] 本实施方式的玻璃在其制造工序中,在非氧化性气氛中熔融玻璃原料。作为非氧化性气氛,可举出例如:氮、二氧化碳、氩、氦等非活性气体,水蒸气。通常,熔融气氛中的氧与作为熔融容器(坩埚等)等材料的铂反应,生成二氧化铂、铂离子(Pt⁴⁺),其溶入熔融玻璃中,由此产生着色。在本实施方式中,通过降低熔融气氛中的氧分压,能够抑制铂的氧化,降低溶入熔融玻璃中的Pt量。其结果,能够降低来自Pt的着色。

[0120] <其他成分组成>

[0121] Pb、As、Cd、Tl、Be、Se均具有毒性。因此,优选本实施方式的光学玻璃不将这些元素作为玻璃成分而含有。

[0122] U、Th、Ra均为放射性元素。因此,优选本实施方式的光学玻璃不将这些元素作为玻璃成分而含有。

[0123] V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Ce会增大玻璃的着色,可成为荧光的发生源。因此,优选本实施方式的光学玻璃不将这些元素作为玻璃成分而含有。

[0124] 硫酸盐作为澄清剂发挥功能的能够任意地添加的氧化剂。硫酸盐通过加热而分解生成澄清气体SO₂和O₂。作为硫酸盐没有特别限定,可举出例如硫酸锌、硫酸锆等。

[0125] 硫酸盐的含量表示为外加比例。即,在将除硫酸盐以外的全部玻璃成分的合计含量作为100质量%时的硫酸盐的含量优选小于1质量%,更优选小于0.5质量%,进一步优选小于0.3质量%。硫酸盐的含量也可以是0质量%。

[0126] Sb(Sb₂O₃)也是作为澄清剂发挥功能的能够任意地添加的元素。但是,Sb(Sb₂O₃)氧化性强,当使添加量多时,可能促进来自铂坩埚的铂的氧化。此外,在精密压制成型时,玻璃所含的Sb(Sb₂O₃)将压制成型模具的成型面氧化,因此,在反复精密成型时,成型面可能显著劣化而不能进行精密压制成型。其结果,成型的光学元件的表面品质下降。因此,本实施方式的玻璃优选不含Sb(Sb₂O₃)。

[0127] 另外,本实施方式的玻璃优选基本由上述玻璃成分构成,但在不妨碍本发明的作用效果的范围内,也能够含有其他的成分。此外,在本发明中,并不排除含有不可避免的杂质。

[0128] (玻璃特性)

[0129] <折射率nd>

[0130] 在本实施方式的玻璃中,折射率nd优选为1.75以上,进而也可以为1.77以上,1.80以上。此外,折射率nd优选为2.50以下,进而也可以为2.20以下、2.10以下。折射率nd能够通过增加Nb₂O₅、TiO₂、WO₃和Bi₂O₃的合计含量[Nb₂O₅+TiO₂+WO₃+Bi₂O₃]从而提高,此外能够通过增加SiO₂的含量而降低。

[0131] <阿贝数vd>

[0132] 在本实施方式的玻璃中，阿贝数 v_d 为20以上。阿贝数 v_d 可以为20~45、或21~45的范围。阿贝数 v_d 能够通过增加 La_2O_3 的含量而提高，此外能够通过增加 B_2O_3 的含量而降低。

[0133] <玻璃的透光性>

[0134] 在本实施方式的光学玻璃的透光性能够通过着色度 λ_{70} 进行评价。

[0135] 对于厚度 $10.0\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ 的玻璃试样，在波长 $200\sim 700\text{nm}$ 的范围测定光谱透射率，将外部透射率成为70%的波长设为 λ_{70} 。

[0136] 本实施方式的光学玻璃的 λ_{70} 优选为480nm以下，更优选为470nm以下，进一步优选为450nm以下，特别优选为440nm以下。 λ_{70} 能够通过降低铂Pt含量而降低。

[0137] 此外，本实施方式的光学玻璃的 λ_{70} 优选满足下述式(3)。

[0138] $\lambda_{70} \leq a \times b + 373 \cdots \cdots (3)$

[0139] 式(3)中， a 优选为200，进而依次更优选为195、190、185、180、175。

[0140] 此外， b 为 TiO_2 的含量与 B_2O_3 和 La_2O_3 的合计含量的质量比 $[\text{TiO}_2 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)]$ 。

[0141] 当质量比 $[\text{TiO}_2 / (\text{B}_2\text{O}_3 + \text{La}_2\text{O}_3)]$ 增加时，可见短波长区域的透射率降低，着色度 λ_{70} 增大。在本实施方式的光学玻璃中，降低了还原色，能够将 λ_{70} 抑制为上述式(3)所示的范围。

[0142] < T_{450} >

[0143] 本实施方式的光学玻璃的透光性能够通过 T_{450} 进行评价。

[0144] 在本实施方式中， T_{450} 是换算为厚度 10.0mm 时的波长450nm处的外部透射率。“外部透射率”是指对加工成具有相互平行且经光学抛光的平面的玻璃试样在经光学抛光的一个平面垂直地入射，透过玻璃的透射光的强度 I_{out} 与的入射光的强度 I_{in} 的比 (I_{out}/I_{in}) ，即，将玻璃的表面的表面反射也考虑到的透射率。透射率可使用分光光度计测定透射光谱而得到。

[0145] 另外，测定时的玻璃的厚度可以为 10.0mm ，在厚度不是 10.0mm 的情况下，可以用公知的方法换算为厚度 10.0mm 时的透射率。

[0146] 本实施方式的光学玻璃的 T_{450} 优选为65%以上，更优选为70%以上，进一步优选为75%以上。 T_{450} 能够通过降低玻璃的还原色而提高。

[0147] < T_{400} >

[0148] 本实施方式的光学玻璃的透光性能够通过 T_{400} 进行评价。

[0149] 用分光光度计对厚度为 $10.0\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ 的玻璃试样测定波长400nm处的外部透射率 T_{400} 。可以用公知的方法换算为厚度 10.0mm 时的透射率。 T_{400} 的值越大，意味着透射率越优异，玻璃的着色越降低。

[0150] 本实施方式的光学玻璃的 T_{400} 优选为50%以上，更优选为60%以上，进一步优选为70%以上。 T_{400} 能够通过降低玻璃的还原色而提高。

[0151] < τ_{400} >

[0152] 本实施方式的光学玻璃的透光性能够通过 τ_{400} 进行评价。

[0153] 用分光光度计对厚度为 $10.0\text{mm} \pm 0.1\text{mm}$ 的玻璃试样测定波长400nm处的内部透射率 τ_{400} 。可以用公知的方法换算为厚度 10.0mm 时的透射率。 τ_{400} 的值越大，意为透射率越优异，玻璃的着色越降低。

[0154] 本实施方式的光学玻璃的 τ_{400} 优选为50%以上，更优选为60%以上，进一步优选

为70%以上。 τ_{400} 能够通过降低玻璃的还原色而提高。

[0155] <玻璃的比重>

[0156] 在本实施方式的玻璃中,比重优选为7以下,进而依次更优选为6.5以下、6以下。此外,比重优选为2.5以上,进而依次更优选为3以上、3.5以上。如果能够降低玻璃的比重,则能够减少镜片的重量。其结果为,能够降低搭载镜片的摄像机镜头的自动对焦驱动的消耗电力。另一方面,当过度减少比重时,会导致热稳定性下降。

[0157] <玻璃化转变温度Tg>

[0158] 在本实施方式的光学玻璃的玻璃化转变温度Tg优选为800℃以下,进而依次更优选为770℃以下、750℃以下。此外,玻璃化转变温度Tg优选为300℃以上,进而依次更优选为350℃以上、400℃以上。玻璃化转变温度Tg能够通过增加 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的合计含量 [$\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$] 从而降低。

[0159] 通过使玻璃化转变温度Tg的上限满足上述范围,从而能够抑制玻璃的成型温度和退火温度的上升,能够减轻对压制成型用设备和退火设备的热损伤。此外,通过使玻璃化转变温度Tg的下限满足上述范围,从而易于在维持期望的阿贝数、折射率的同时良好地维持玻璃的热稳定性。

[0160] (光学玻璃的品质)

[0161] 通常作为光学玻璃的缺点,有泡、渣滓(异物)、条纹。

[0162] 这些缺点的评价可通过测定每单位量的玻璃中所含的缺点的多少而进行。阻碍透光性的比例根据玻璃的每单位截面积的泡、渣滓的存在量而变化。

[0163] 然而,在评价缺点的单位(评价单位)极小的情况下,当选定不存在泡、渣滓的区域时,该范围内会不存在光学缺点。但是,在作为通常使用的工业制品的光学玻璃中,不仅要求例如1mm×1mm那样的微小的范围的均质性,还要求例如100mm×100mm左右的截面积或具有规定以上的体积的玻璃的均质性。

[0164] 而且,不仅是评价单位,还应该讨论光学玻璃的生产单位。

[0165] 在制作1ml的玻璃的情况下和在制作1000kg的玻璃的情况下,即使要求的均质性相同,制造的难易度也是判若云泥。即,即使在使同一原料熔融、玻璃化的情况下,根据玻璃量,需要的热量会变化,例如就熔融温度1250℃、熔融时间2小时的条件而言,在制作1ml的玻璃情况下,能够制作出没有泡、渣滓的熔液(熔融玻璃),与此相对,在制作1000kg的玻璃的情况下,原料甚至不能充分融解。

[0166] 根据玻璃的量,不仅是玻璃化所需要的条件会变化,脱泡(澄清)所需要的温度、时间也需要变化。当玻璃量增加时,玻璃化所需要的热量增加,熔融时间、澄清时间也变长。其结果,构成坩埚的铂Pt在熔融玻璃中的溶出量增加。

[0167] 即,在生产作为工业制品的光学玻璃的情况下,需要将玻璃容量设为规定以上,与实验、小规模的玻璃制作比较,熔融·澄清条件、从生产装置(坩埚等)混入到玻璃中的Pt的量也会变化。

[0168] 对于条纹,均质度更是重要的特性。“条纹”这一缺点本来就是讨论规定的体积的光学均质性(空间的折射率分布)时的缺点,因此,评价单位自然需要为规定以上。就制作相同的1000ml的玻璃的情况而言,一次制作1000ml的熔液的情况和制作100次10ml的玻璃熔液的情况的折射率的均一性不同。

[0169] 通常在制作光学玻璃的情况下,一次制作1000ml的玻璃熔液时能够得到均质性优异的玻璃。

[0170] 像以上那样,关于作为工业制品处理的光学玻璃,对在制作规定以上的容量的情况进行讨论,在该范围生产高品质的光学玻璃的难度的讨论与相应于其制造方法的光学玻璃的特性、品质的讨论是密不可分的。

[0171] 对极小规模(例如小规模的实验)的玻璃融解进行讨论的技术不能直接适用于工业制品水平的玻璃融解。而且,在玻璃制作规模不同的情况下,不能一概地比较用各自的方法制作的玻璃的特性、品质。

[0172] 在本实施方式中,为了区别这样实验水平的玻璃的特性、品质与工业水平的玻璃的特性、品质,导入了玻璃的均质度这一概念。玻璃的均质度能够通过折射率分布进行评价。

[0173] <折射率分布>

[0174] 本实施方式的光学玻璃的折射率分布优选为0.00050以内,进一步优选为0.00030以内,进一步优选为0.00010以内,进一步优选为0.00007以内,进一步优选为0.00005以内。折射率分布对具有100ml以上的玻璃体积的连续体进行测定。此外,将折射率测定中使用的试样的玻璃容量设为1ml以上。

[0175] 另外,玻璃的体积例如可以测定玻璃的质量、根据测定结果和比重算出。

[0176] 具体而言,准备100ml以上的玻璃a,测定任意的位置A和与A完全相对的位置B这2处的折射率。

[0177] 此外,如果有已知折射率的部位,则将该部位设为A,测定距离A最远的部位B的折射率。从玻璃a中取得合计2处以上的玻璃片,进行折射率测定。

[0178] 在本实施方式中,折射率分布的评价使用折射率nd进行,但也可以适当使用其他的波长处的折射率进行评价。

[0179] (光学玻璃的制造)

[0180] 本发明的实施方式的光学玻璃可以以成为上述规定的组成的方式调合玻璃原料,使用调合的玻璃原料按照公知的玻璃制造方法进行制作。例如,调合多种化合物,充分混合而制成批料,将批料加入到铂坩埚中进行粗融解(融解工序)。

[0181] 在本实施方式的玻璃的融解工序中,能够在玻璃原料中添加还原剂。作为还原剂没有特别限定,可举出例如:Al、Si、Ti、W、H₂、CO、C等表现还原性的物质。更具体而言,作为表现还原性的物质,能够示例碳化合物、活性炭C。通过在玻璃原料中添加还原剂,从而在玻璃原料玻璃化时产生的反应活性高的氧与还原剂反应,可抑制来自铂坩埚的铂的氧化反应。其结果能够降低玻璃中的Pt含量。

[0182] 本实施方式的玻璃的融解工序中的熔融气氛优选为非氧化性气氛。通过在非氧化气氛中进行融解工序,从而可降低熔融气氛中的氧分压,抑制铂坩埚的铂的氧化,能够降低熔融玻璃中溶入的Pt量。

[0183] 作为非氧化性气氛没有特别限定,可举出例如:氮、二氧化碳、氩、氦等非活性气体气氛,附加水蒸气的气氛。为了提高最终得到的玻璃的βOH,优选附加水蒸气的气氛。

[0184] 通过在熔融气氛中附加水蒸气,从而能够提高最终得到的光学玻璃的βOH的值,并且能够有效地防止Pt等溶入玻璃且能够对玻璃供给充分的用于改善脱泡性和澄清性的溶

存气体。

[0185] 在熔融气氛中附加水蒸气的方法没有特别限定,可举出例如:从熔融装置中设定的开口部将连结管插入到坩埚内,根据需要通过该管向坩埚内的空间供给水蒸气的方法等。

[0186] 在融解工序中,为了搅拌熔融物,也能够伴随鼓泡。融解时的鼓泡在调合材料熔融后也可以继续进行。通过在熔融工序中搅拌熔融物,从而仅进行玻璃成分的氧化,而抑制来自铂坩埚的铂的氧化。这是因为玻璃成分有比铂易于被氧化的倾向。其结果,可抑制玻璃成分的还原反应而降低还原色,并且还可抑制铂溶入熔融物而降低来自铂的着色。

[0187] 用于鼓泡的气体并无特别限定,能够使用公知的气体。可举出例如:氮、二氧化碳、氩、氦等非活性气体,空气,以及包含水蒸气的这些气体。

[0188] 通过使用包含水蒸气的气体作为用于鼓泡的气体,从而能够提高最终得到的光学玻璃的 β_{OH} 的值,有效地防止铂溶入玻璃中且能够对玻璃供给充分的用于改善脱泡性和澄清性的溶存气体。

[0189] 这样的包含水蒸气的气体中的水蒸气的含量优选为10体积%以上,更优选为20体积%以上,进一步优选为30体积%以上,进而优选为40体积%以上,更进而优选为50体积%以上,进一步进而优选为60体积%以上,再进而优选为70体积%以上,特别优选为80体积%以上,进而特别优选为90体积%以上。水蒸气的含量越高越优选,特别是通过设为上述范围,从而能够提高最终得到的光学玻璃的 β_{OH} 的值。

[0190] 对通过粗融解得到的熔融物进行急冷、粉碎,制作碎玻璃。进而将碎玻璃加入铂坩埚中,进行加热、再熔融(remelt)而制成熔融玻璃,在进一步进行澄清、均质化后对熔融玻璃进行成型,缓慢冷却而得到光学玻璃。熔融玻璃的成型、缓慢冷却能够应用公知的方法。

[0191] 另外,如果能够以期望的含量将期望的玻璃成分导入玻璃中,则在调合批料时使用的化合物没有特别限定,作为这样的化合物,可举出:氧化物、碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物、氟化物等。

[0192] (光学元件等的制造)

[0193] 为了使用本发明的实施方式的光学玻璃制作光学元件,可以应用公知的方法。例如,将上述的熔融玻璃流入铸模中成型为板状,制作由本发明的光学玻璃形成的玻璃胚料。对得到的玻璃胚料适当进行切断、研磨、抛光,制作适于压制成型的大小、形状的切片。

[0194] 将切片加热、软化,用公知的方法进行压制成型(二次热压),制作与光学元件的形状近似的光学元件坯件。能够将光学元件坯件进行退火、用公知的方法进行研磨、抛光而制作光学元件。

[0195] 也能够将切片进行粗抛光加工(滚筒抛光),将重量均等化且使脱模剂易于附着在表面上,将进行了再加热、软化的玻璃压制成型为与期望的光学元件的形状相近的形状,最后进行研磨、抛光而制作光学元件。

[0196] 此外,可以将规定重量的熔融玻璃从成型模上分离而直接压制成型,最后进行研磨和抛光而制造光学元件。

[0197] 在制作的光学元件的光学功能面,可以根据使用目的涂覆防反射膜、全反射膜等。

[0198] 实施例

[0199] 以下,通过实施例对本发明进行更加详细的说明。但是,本发明并不受实施例中所

示的方式的限制。

[0200] 以如下顺序制作具有表1所示的玻璃组成的玻璃样品,进行各种评价。

[0201] [光学玻璃的制造]

[0202] (实施例1-A)

[0203] 首先,准备对应于玻璃的构成成分的氧化物、氢氧化物、碳酸盐以及硝酸盐作为原材料,以得到的光学玻璃的玻璃组成成为表1所示的各组成的方式将上述原材料进行称量、调合,充分地混合原材料。将像这样进行而得到的调合原料(批料)投入到铂坩埚中,在1250℃~1400℃加热2小时熔融而制成熔融玻璃(融解工序),在1300~1400℃搅拌1~2小时以期均质化,澄清(均质化·澄清工序)。将熔融玻璃浇铸到预热为适当的温度的模具中。将铸入的玻璃在比玻璃化转变温度Tg低100℃的温度热处理30分钟,在炉内放置冷却到室温,由此得到玻璃样品。

[0204] 在融解工序、均质化·澄清工序中进行下述的操作。

[0205] 将铂制管从熔融炉外插入到配置于炉内的铂制坩埚内,通过该铂制管,向铂制坩埚内的空间供给水蒸气。供给的水蒸气的流量设为25cc/min。

[0206] 此外,通过上述铂制管向铂制坩埚内的空间供给氮,并且从设置于坩埚下部的管在熔融物中用水蒸气鼓泡。供给的氮和水蒸气的流量设为氮30L/min、水蒸气0.1cc/min。

[0207] 进而,将添加材料的有无、融解工序和均质化·澄清工序的条件如表2~4所示进行变更,制作玻璃样品。具体而言如下所述。

[0208] (实施例1-B)

[0209] 将对应于表1中记载的No.1的调合原料与表2所示的添加材料一同投入到铂坩埚中,在表2所示的条件1-1~条件1-9的各条件下加热、熔融而制成熔融玻璃(融解工序),搅拌以期均质化,澄清(均质化·澄清工序),除此以外,与实施例1-A同样地得到玻璃样品。

[0210] (实施例1-C)

[0211] 将对应于表1中记载的No.2的调合原料与表3所示的添加材料一同投入到铂坩埚中,在表3所示的条件2-1~条件2-4的各条件下加热、熔融而制成熔融玻璃(融解工序),搅拌以期均质化,澄清(均质化·澄清工序),除此以外,与实施例1-A同样地得到玻璃样品。

[0212] (实施例1-D)

[0213] 将对应于表1中记载的No.4的调合原料与表4所示的添加材料一同投入到铂坩埚中,在表4所示的条件4-1~条件4-5的各条件下加热、熔融而制成熔融玻璃(融解工序),搅拌以期均质化,澄清(均质化·澄清工序),除此以外,与实施例1-A同样地得到玻璃样品。

[0214] [玻璃成分组成确认]

[0215] 用电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES)对得到的玻璃样品测定各玻璃成分的含量,确认为如表1所示的各组成。

[0216] [玻璃中的Pt量的测定]

[0217] 利用电感耦合等离子体质谱分析法(ICP-MS)对玻璃中的铂Pt的含量进行定量。定量结果如表1~4所示。

[0218] [脱泡·澄清效果确认]

[0219] 对于得到的玻璃样品,数出玻璃内部所观察到的气泡的数量,算出每单位质量(kg)所含的气泡(残留泡)的数量。计算结果如表2~4所示。

[0220] [光学特性的测定]

[0221] 对得到的玻璃样品测定 β_{0H} 、 λ_{70} 、T400和T450。此外,将得到的玻璃样品进一步在710℃退火处理72小时后,在炉内以降温速度-30℃/小时冷却到室温,制作退火样品,测定折射率nd、ng、nF和nC、阿贝数vd、 λ_{70} 以及T400。

[0222] (i) 折射率nd、ng、nF、nC和阿贝数vd

[0223] 通过JIS标准JIS B7071-1的折射率测定法,对上述退火样品测定折射率nd、ng、nF、nC,基于式(1)算出阿贝数vd。结果如表1所示。

$$[0224] vd = (nd - 1) / (nF - nC) \cdots (1)$$

[0225] (ii) β_{0H}

[0226] 将上述玻璃样品加工成厚度为1mm的具有相互平行且经光学抛光的平面的板状玻璃试样。在该板状玻璃试样的抛光面从垂直方向入射光,使用分光光度计分别测定波长2500nm处的外部透射率A和波长2900nm处的外部透射率B,通过下述式(2)算出 β_{0H} 。结果如表1~4所示。

$$[0227] \beta_{0H} = -[\ln(B/A)]/t \cdots (2)$$

[0228] 上述式(2)中,ln为自然对数,厚度t相当于上述2个平面的间隔。此外,外部透射率也包含玻璃试样表面的反射损耗,为透射光的强度与入射到玻璃试样的入射光的强度的比(透射光强度/入射光强度)。

[0229] (iii) λ_{70}

[0230] 将实施例1-A所得到的玻璃样品以厚度为10mm、具有相互平行且经光学抛光的平面的方式进行加工,测量从波长280nm到700nm的波长区域的光谱透射率。将在经光学抛光的一个平面垂直入射的光线的强度设为强度A,将从另一个平面出射的光线的强度设为强度B,算出光谱透射率B/A。将光谱透射率成为70%的波长设为 λ_{70} 。另外,光谱透射率中也包含试料表面处光线的反射损耗。结果如表1所示。

[0231] 对于实施例1-B~1-D所得到的玻璃样品,与上述同样地测定退火处理前(热处理前)和退火处理后(热处理后)的 λ_{70} 。在表2~4中,示出退火处理前(热处理前)和退火处理后(热处理后)的 λ_{70} 。

[0232] (iv) T400

[0233] 对实施例1-B所得到的玻璃样品测定退火处理前(热处理前)和退火处理后(热处理后)的T400。具体而言,将玻璃样品或退火样品以厚度为10mm、具有相互平行且经光学抛光的平面的方式进行加工,测量波长400nm处的光谱透射率。另外,光谱透射率中也包含试样表面处光线的反射损耗。

[0234] 在表2中,示出退火处理前(热处理前)和退火处理后(热处理后)的T400。

[0235] (v) T450

[0236] 将实施例1-A所得到的玻璃样品以厚度为10mm、具有相互平行且经光学抛光的平面的方式进行加工,测量波长450nm处的光谱透射率。另外,光谱透射率中也包含试样表面处光线的反射损耗。结果如表1所示。

[0237] [表1]

No.	折射率nd	阿贝数νd	玻璃组成(质量%)												$\beta-\text{OH}$ ($/\text{m m}$) (ppm)	$\lambda=700$ (nm)	熔解温度 (°C) (%)								
			SiO ₂	B ₂ O ₃	Li ₂ O	ZnO	CaO	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	TiO ₂	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅	WO ₃											
1	2.00100	29.13	4.7	9.4	—	1.3	—	49.5	7.6	0.6	5.8	13.1	8	—	—	100.0	21.1	21.1	1.13	1.5	400	1350	78.2		
2	2.00069	25.46	6.2	8.3	—	1.3	—	15.7	33.4	—	6.6	20.2	8.3	—	—	100.0	—	28.5	1.02	1.4	405	1350	77.3		
3	1.98375	32.32	5.9	10.5	—	3	—	—	47.2	9.5	1.6	5.8	8.8	7.7	—	—	100.0	16.5	16.5	0.95	1.1	389	1350	78.9	
4	1.91082	35.25	6.9	12.4	—	4.7	—	—	43.2	11.4	2.6	5.7	6	7.1	—	—	100.0	13.1	13.1	1.1	0.95	384	1350	80.2	
5	1.88300	40.80	6.7	10.9	—	5.2	—	—	41	9.4	3.7	5.7	—	1.5	15.9	—	100.0	1.5	1.5	0.68	2.1	355	1400	82.1	
6	1.88100	40.14	6.3	12.2	—	2	—	—	34.9	21	4	5.6	1.4	1.2	8.5	—	97.1	2.6	2.6	1.21	1.6	380	1400	80.9	
7	1.87070	40.73	7.9	13.7	—	0.3	—	—	51.2	—	10.8	6.7	—	9.4	—	—	100.0	9.4	9.4	0.76	2.3	370	1400	80.7	
8	1.90043	37.37	6.4	12.7	—	1.4	—	—	36.6	21.2	3.7	6	4.4	4.9	2.7	—	100.0	9.3	9.3	1.19	1.7	385	1400	80.0	
9	1.90043	37.37	7.2	12.5	—	2	—	—	50.4	—	9.7	6.3	3.2	8.7	—	—	100.0	11.9	11.9	1.17	1.8	385	1400	79.1	
10	1.90366	31.32	6.9	13.3	—	3.8	3.2	10.5	37.9	—	5.9	12.9	5.6	—	—	100.0	18.5	18.5	0.98	0.87	390	1300	80.7		
11	2.05090	26.94	4.3	6.6	—	0.8	—	—	45.3	10.8	0.5	6.9	15.5	9.3	—	—	100.0	24.8	24.8	1.35	1.6	410	1400	75.5	
12	1.83481	42.72	4	21.7	—	3.9	—	—	40.3	13.2	2.7	6.4	—	7.8	—	—	100.0	7.8	7.8	1.4	1.1	365	1300	83.3	
13	1.83481	42.72	4.5	21.5	—	3.5	—	—	44.6	—	11.2	6.6	—	8.1	—	—	100.0	8.1	8.1	1.33	2.1	365	1350	82.6	
14	1.88202	37.22	0.6	14.7	—	15.8	—	—	31	10.2	—	3.5	—	—	12.4	11.8	100.0	11.8	11.8	0.0	1.22	1	380	1250	
15	1.85135	40.10	2.6	16.2	—	15.6	—	—	32.3	10	—	3.7	—	—	14.1	5.5	100.0	5.5	5.5	0.0	1.26	1.8	377	1300	81.0
16	1.82130	42.72	2.1	20.8	0.5	11.3	—	—	29.7	15.7	—	4.3	—	—	10.2	6.4	100.0	6.4	6.4	0.0	1.57	0.79	365	1250	83.8
17	1.95150	29.83	1.2	11	—	14.2	—	—	29.1	0.9	—	2.7	1.5	9.8	10.8	18.8	100.0	30.1	11.3	1.1	1.3	390	1300	79.6	

[0239]

[表2]

条件	添加材料 w t %	气氢导入气体 N ₂	H ₂ O cc/min	氢泡	融解工序 温度 (°C)	时间 (小时)	均质化 - 烧清工序 温度 (°C)	时间 (min)	等入烧黑时的 熔融玻璃的温度 (°C)		Pt (质量ppm) (个/k g)	残留池 nm	热处理前 nm	热处理后 nm	β OH (fmm)		
									进入烧黑时的 熔融玻璃的温度 (°C)	(质量ppm) (个/k g)							
1-1	0.1	0.1	—	25	—	1250	2	1380	60	1210	1.9	10	472	51.5	401	60.3	1.13
1-2	0.2	0.1	—	25	—	1250	2	1380	60	1210	2.8	7	452	52.9	403	59.9	1.14
1-3	0.05	0.1	—	25	—	1250	2	1380	60	1210	1.1	15	476	51.5	399	61.1	1.13
1-4	—	—	—	25	—	1250	2	1380	60	1210	3.6	113	406	57.9	405	58.6	0.74
1-5	0.1	—	—	25	—	1250	2	1380	60	1210	3.6	3	404	58.3	405	58.3	0.75
1-6	0.1	—	—	25	—	1250	2	1380	60	1210	4.9	4	407	57.7	408	57.7	0.77
1-7	0.1	—	—	25	—	1250	2	1380	60	1210	3.6	7	405	58.7	405	58.7	0.93
1-8	0.1	—	30	—	0.1	1250	2	1380	60	1210	4.5	13	409	57.4	407	58.1	0.31
1-9	0.1	—	30	—	0.5	1250	2	1380	60	1210	3.2	18	404	58.7	404	58.7	0.46

[0240]

[表3]

[0241]

[0242]

条件	添加材料		氮气导入气体		融解工序		均质化·退清工序		铸入模具时的 熔融玻璃的温度 (°C)		Pt (质量ppm) (个/kg)	残留泡 mm	热处理前 λ70 mm	热处理后 λ70 (μm)	
	S0 ₃ w t %	还原剂 w t %	N ₂	H ₂ O	温度 (°C)	时间 (小时)	温度 (°C)	时间 (min)	温度 (°C)	时间 (min)					
2-1	—	0.3	—	25	—	1200	2	1310	60	1200	2.2	13	479	408	1.07
2-2	—	—	—	25	—	1200	2	1310	60	1200	3.9	11	413	414	0.92
2-3	—	—	30	—	0.1	1200	2	1310	60	1200	5.1	20	453	418	0.46
2-4	—	—	30	—	0.5	1200	2	1310	60	1200	3.3	8	423	412	0.62

[0243] [表4]

[0244]

条件	添加材料		气氮导入气体		融解工序		均质化·退漬工序		进入熔窑时的 熔融玻璃的温度		Pt (质量ppm) (个/kg)	残留物 热处理前	热处理后 βOH		
	S0 ₃ w t %	还原剂 w t %	N ₂	H ₂ O cc/min	温度 (°C)	时间 (小时)	温度 (°C)	时间 (min)	温度 (°C)	时间 (min)					
4-1	0	0.3	—	25	—	1300	2	1380	90	1210	1.3	22	388	383	1.06
4-2	0.1	0.3	—	25	—	1300	2	1380	60	1210	2.1	1	388	385	1.02
4-3	0.05	0.3	—	25	—	1300	2	1380	60	1210	2.8	105	390	386	1.04
4-4	0.07	0.3	—	25	—	1300	2	1380	60	1210	3.6	56	389	387	1.06
4-5	0.15	0.1	—	25	—	1300	2	1380	60	1210	5.2	13	390	390	1.12

[0245] 根据表1的结果,在熔融气氛中导入水蒸气,在熔融玻璃中用水蒸气鼓泡而提高 βOH 的值的结果是,能够得到着色少、波长450nm处的光谱透射率高的光学玻璃。

[0246] 根据表2~4的结果可知,通过提高玻璃的 βOH 的值,从而在玻璃成型后,在未在氧化性气氛中进行长时间的加热处理的条件下得到着色少、可见区域的透射率高的光学玻璃。

[0247] (实施例2)

[0248] 制作由具有表1所示的No.1的组成且通过表2的条件1-1而制作的玻璃形成的15mm×175mm×1500mm的玻璃块,将其切断而进行5等分,取得5个15mm×175mm×300mm的玻璃块。使用5等分的各玻璃块制作5个折射率测定用试样1~5,测定各试样的折射率nd。以切断前的2个端部中的一者的试样1的折射率为基准,试样2~5的折射率分布如下所述。

[0249] 从与试样1相邻的部位采取的试样2的折射率nd与试样1的折射率nd的差为+0.00001,从中央部采取的试样3的折射率nd与试样1的折射率nd的差为+0.00002,从与试样3相邻的部位采取的试样4的折射率与试样1的折射率的差为0.00000,从切断前的2个端部中的与试样1的完全相对的端部采取的试样5的折射率与试样1的折射率的差为-0.00003。

[0250] 如以上那样,5处的折射率分布为0.00005。

[0251] 用同样的方法对具有表1所示的No.1的组成且根据表2的条件1-2～条件1-9而制作的玻璃测定折射率分布,结果5个地方的折射率分布为0.00005以内。

[0252] 进而,用同样的方法对具有表1所示的No.2～17的各组成且根据实施例1-A的条件而制作的玻璃测定折射率分布,结果5个地方的折射率分布为0.00005以内。

[0253] (实施例3)

[0254] 使用在实施例1-A～1-D中制作的各光学玻璃,通过公知的方法制作透镜坯件,将透镜坯件通过抛光等公知的方法进行加工而制作各种透镜。

[0255] 制作的光学透镜为双凸透镜、双凹透镜、平凸透镜、平凹透镜、凹弯月透镜、凸弯月透镜等各种透镜。

[0256] 各种透镜通过与由其他种类的光学玻璃形成的透镜组合,从而能够良好地校正二次的色像差。

[0257] 此外,由于玻璃为低比重,因此比与各透镜具有同等的光学特性、大小的透镜的重量小,适合用于各种摄影机器、特别是由于能够节能的理由等而适合用于自动对焦式的摄影机器。同样地进行,使用在实施例1-A～1-D制作的各种光学玻璃制作棱镜。

[0258] 应当认为本次公开的实施方式在所有方面均为示例而并非限制性的。本发明的范围不是通过上述的说明而是通过专利请求的范围来表示,意在包含与专利请求的范围等同的含义和范围内的全部变更。

[0259] 例如,对于上述示例的玻璃组成,进行说明书中记载的组成调节,由此能够制作本发明的一个方式的光学玻璃。

[0260] 此外,当然能够将作为说明书中示例或优选的范围中记载的2个以上的事项任意组合。