



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103140448 A

(43) 申请公布日 2013.06.05

(21) 申请号 201180047124.X

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038

(22) 申请日 2011.09.21

代理人 李英

(30) 优先权数据

2010-224954 2010.10.04 JP

2011-195062 2011.09.07 JP

(51) Int. Cl.

G03C 15/00 (2006.01)

G03B 32/00 (2006.01)

G02B 1/00 (2006.01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2013.03.29

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/005305 2011.09.21

(87) PCT申请的公布数据

W02012/046400 EN 2012.04.12

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 高岛健二 张祖依 小谷佳范

杉山亨

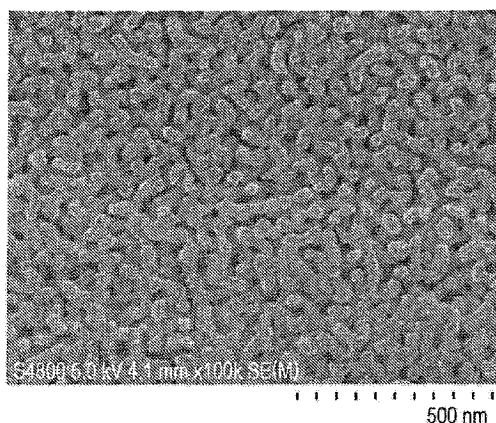
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

多孔玻璃、多孔玻璃的制造方法、光学部件和摄像装置

(57) 摘要

本发明提供具有高强度和低折射率的多孔玻璃、通过使用该多孔玻璃的光学部件和该多孔玻璃的制造方法。多孔玻璃的制造方法包括如下步骤：在第一温度下对通过加热能够相分离并且由多种组分形成的玻璃体进行热处理以实现相分离；在高于第一温度的第二温度下对已在第一温度下进行了热处理的玻璃体进行热处理以实现相分离；和使已在第二温度下进行了热处理的玻璃体与水溶液接触，其中在第一温度下的热处理时间和在第二温度下的热处理时间的合计时间为7小时以上。



CN 103140448 A

1. 多孔玻璃的制造方法,包括以下步骤:

在第一温度下对通过加热而相分离并且由多种组分形成的玻璃体进行热处理以实现相分离;

在高于第一温度的第二温度下对已在第一温度下进行了热处理的玻璃体进行热处理以实现相分离;和

使已在第二温度下进行了热处理的玻璃体与水溶液接触,

其中在第一温度下的热处理时间和在第二温度下的热处理时间的合计时间为7小时以上。

2. 多孔玻璃,其包括10nm-100nm的骨架直径 $X$ 和大于 $0.16X+32.4\%$ 且小于等于60%的孔隙率 $Y$ 。

3. 光学部件,其包括根据权利要求2的多孔玻璃。

4. 摄像装置,其包括根据权利要求3的光学部件和图像传感器。

## 多孔玻璃、多孔玻璃的制造方法、光学部件和摄像装置

### 技术领域

[0001] 本发明涉及多孔玻璃和该多孔玻璃的制造方法。具体地,本发明涉及用于光学部件的多孔玻璃和该多孔玻璃的制造方法。而且,本发明涉及通过使用该多孔玻璃的摄像装置。

### 背景技术

[0002] 关于多孔玻璃的制造方法,可提及利用相分离现象的方法。通常,利用相分离现象的多孔玻璃的基材是由二氧化硅、氧化硼、碱金属氧化物等制成的硼硅酸盐玻璃。关于制备,通过将成型的硼硅酸盐玻璃保持在恒定的温度下的热处理(以下称为相分离处理)来实现相分离现象,并且通过用酸溶液的蚀刻来将非富二氧化硅相洗脱。构成多孔玻璃的骨架主要为二氧化硅。相分离处理前的组成以及相分离处理的温度和时间显著地影响这样得到的多孔玻璃的骨架直径、孔隙直径和孔隙率。这样的相分离玻璃具有较高的强度。因此,相分离玻璃作为尽管低折射率但具有强度的光学材料受到关注。

[0003] 关于具有高孔隙率的相分离玻璃,例如,NPL1 中公开了由具有较小含量的二氧化硅组分的基材玻璃制备的玻璃。

[0004] 此外,PTL1 和 PTL2 公开了多种具有不同孔隙直径和孔隙率的多孔玻璃,尽管没有公开详细的组成。

[0005] [ 引用列表 ]

[0006] [ 专利文献 ]

[0007] PTL1 :日本专利公开 No. 11-057432

[0008] PTL2 :日本专利公开 No. 2007-242454

[0009] [ 非专利文献 ]

[0010] NPL1 :Supervised by Tetsuro Izumitani,“Atarashii Garasu to Sono Bussei”New Glass and Properties Thereof”,第 2 章

### 发明内容

[0011] 技术问题

[0012] 现有技术中对于相分离玻璃的相分离处理通过在恒定的温度下保持几小时至几十小时来进行。随着处理温度变高和处理时间变长,最终得到的多孔玻璃的骨架直径(结构体部分的厚度)和孔隙直径(孔的尺寸)增加,同时,孔隙率也增加。即,如果为了降低折射率而使孔隙率增加,骨架直径(结构体部分的厚度)增加并且孔隙直径(孔的尺寸)也增加,以致骨架部分变得粗糙并且强度降低。关于具有相同组成的玻璃,难以在使孔隙率增加的同时使骨架直径减小并且不使孔隙直径显著增加,即,难以在使孔隙率增加的同时尽可能使骨架部分致密。

[0013] NPL1 中公开了一种玻璃,其中基材中二氧化硅组分的含量较小。PTL1 和 PTL2 中公开的多孔玻璃自身具有低强度,通常将它们与支持体结合是必要的。

[0014] 已需要能够单独用作光学部件并且具有高强度的多孔玻璃。而且,为了控制光学特性,特别是在采用低折射率材料的情况下,已需要在宽范围内控制孔隙率的相分离技术。

[0015] 本发明提供具有高强度和低折射率的多孔玻璃、通过使用该多孔玻璃的光学部件和该多孔玻璃的制造方法。

[0016] 问题的解决方案

[0017] 根据本发明的多孔玻璃的制造方法包括以下步骤:在第一温度下对通过加热能够相分离并且由多种材料形成的玻璃体进行热处理以实现相分离;在比上述第一温度高的第二温度下对已在上述第一温度下进行了热处理的玻璃体进行热处理以实现相分离;和使已在上述第二温度下进行了热处理的玻璃体与水溶液接触,其中在上述第一温度下的热处理时间和在上述第二温度下的热处理时间的合计时间为 7 小时以上。

[0018] 根据本发明的多孔玻璃具有 10nm-100nm 的骨架直径 X 和大于  $0.16X+32.4\%$  且小于等于 60% 的孔隙率 Y。

[0019] 根据本发明的光学部件包括上述的多孔玻璃。

[0020] 发明的有利效果

[0021] 根据本发明,能够提供具有高强度和宽控制范围的低折射率的多孔玻璃。特别地,能够制备具有高强度和多孔结构的玻璃,该多孔结构具有增加的孔隙率。

#### 附图说明

[0022] 图 1 是实施例 1 中制备的多孔玻璃的表面的电子显微照片。

[0023] 图 2 是用于解释骨架直径的图。

[0024] 图 3 是表示实施例 1-11 和比较例 1-8 中得到的骨架直径和孔隙率之间的关系图。

[0025] 图 4 是比较例 1 中制备的多孔玻璃的表面的电子显微照片。

[0026] 图 5 是现有技术中的多孔玻璃的表面的电子显微照片。

#### 具体实施方式

[0027] 本发明提供具有高强度并且实现低折射率的多孔玻璃、该多孔玻璃的制造方法和通过使用该多孔玻璃的光学部件。

[0028] 关于根据本发明的多孔玻璃的制造方法,首先,在第一温度下对通过加热能够相分离并且含有多种组分的玻璃体进行热处理以实现相分离。然后,在比上述第一温度高的第二温度下对已在上述第一温度下进行了热处理的玻璃体进行热处理以实现相分离。随后,使已在上述第二温度下进行了热处理的玻璃体与溶解上述多种材料中的至少一种的处理溶液接触。其中,在上述第一温度下的热处理时间和在上述第二温度下的热处理时间的合计时间为 7 小时以上。

[0029] 以下对进行本发明的一个实施方案进行说明。

[0030] 对于用作根据本发明的多孔玻璃的基材的玻璃体(以下可称为可相分离的玻璃)并无特别限制,只要该材料能够通过加热而相分离。其实例包括氧化硅基多孔玻璃 I(基材玻璃组成:氧化硅-氧化硼-碱金属氧化物)、氧化硅基多孔玻璃 II(基材玻璃组成:氧化硅-氧化硼-碱金属氧化物-(碱土金属氧化物、氧化锌、氧化铝、氧化锆))、和氧化钛基多

孔玻璃(基材玻璃组成:氧化硅-氧化硼-氧化钙-氧化镁-氧化铝-氧化钛)。特别地,硼硅酸盐玻璃,其为含有氧化硅、氧化硼和碱金属作为主要组分的无定形玻璃,能够用作可相分离的基材玻璃。其中,参照将含有氧化硅、氧化硼、和包括碱金属的氧化物的硼硅酸盐玻璃用作玻璃体的情形对“相分离”进行说明。“相分离”是指具有比相分离前的组成大的含有碱金属的氧化物和氧化硼的组成的相(非富二氧化硅相)和具有比相分离前的组成小的含有碱金属的氧化物和氧化硼的组成的相(富二氧化硅相)分离的事实。

[0031] 通常,用氧化硅( $\text{SiO}_2$ )、氧化硼( $\text{B}_2\text{O}_3$ )和碱金属氧化物的重量比表示硼硅酸盐玻璃。

[0032] 可相分离的硼硅酸盐玻璃的实例包括  $\text{SiO}_2$  (55-80 重量%) -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  - ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 基玻璃、 $\text{SiO}_2$  (35-55 重量%) -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  基玻璃、 $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  基玻璃、 $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{RO}$  (R:碱土金属、Zn) 基玻璃、和  $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{CaO}$  -  $\text{MgO}$  -  $\text{Na}_2\text{O}$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  -  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiO}_2$  至多为 49.2 摩尔%) 基玻璃的硼硅酸盐玻璃。

[0033] 通过以确保上述组成的方式准备玻璃原料,通过混合和熔融而得到玻璃体,通过加热实现得到的玻璃体的相分离,和将非富二氧化硅相除去来制备根据本发明的多孔玻璃。

[0034] [通过玻璃原料的混合和熔融而得到玻璃体的步骤]

[0035] 将玻璃原料混合并且熔融以得到玻璃体。除了以确保上述组成的方式准备原料以外,能够采用现有技术中的方法进行制备。具体地,以确保上述组成的方式准备原料,将准备的原料加热熔融,根据需要,成型为所需的形状,以致制备玻璃体。进行加热熔融的情况下,可根据原料组成等适当地设定加热温度。但是,加热温度优选规定在通常 1,350-1,450°C、特别地 1,380-1,430°C 的范围内。

[0036] 例如,关于原料,可将碳酸钠、氧化硼和氧化硅混合均匀并且在 1,350-1,450°C 下加热熔融。这种情况下,可使用任何原料,只要获得具有上述组成的玻璃体。

[0037] 关于得到的多孔玻璃的形状,可采用任何形状,例如管、板、球或膜状。因此,关于玻璃体的形状,考虑任何形状,例如管、板、球或膜状。将玻璃体的形状制成管、板、球、膜状等的情况下,将玻璃原料混合并且熔融,然后,可在约 1,000-1,200°C 的温度下进行成为各种形状的成型。例如,可采用如下方法,其中将上述原料熔融后,将温度从熔融温度降低,并且在将温度保持在 1,000-1,200°C 的同时进行成型。

[0038] [在第一温度下热处理的步骤、在第二温度下热处理的步骤]

[0039] 对玻璃体进行热处理以实现相分离。

[0040] 本发明包括在第一温度下进行热处理以实现相分离的步骤和在高于上述第一温度的第二温度下对已在上述第一温度下进行了热处理的玻璃体进行热处理以实现相分离的步骤。

[0041] 通常,通过将约 500-700°C 的温度保持几小时至几十小时的热处理来实现玻璃的相分离现象。通过相分离形成旋节线结构或双结点结构。取决于温度和保持时间来使相分离发生的方式改变,并且使得到的多孔玻璃的骨架直径、孔隙直径和孔隙率变化。

[0042] 相分离的硼硅酸盐玻璃中,具有比相分离前的组成大的含有碱金属的氧化物和氧化硼的组成的非富二氧化硅相可溶于含有例如酸的水溶液中。即,使玻璃体与例如能够较容易地溶解构成玻璃体的氧化硼但与氧化硼相比不容易溶解氧化硅的水溶液接触。结果,

非富二氧化硅相经历反应并且洗脱,以致只有富二氧化硅相作为骨架残留并且形成多孔玻璃。这种结构通过扫描电子显微镜(SEM)等的观察技术容易鉴别。

[0043] 以下可溶于水溶液中的相可称为可溶相,不溶于水溶液中的相可称为不可溶相。

[0044] 通常,在实现相分离的温度范围内的恒定温度下长期保持来进行相分离。随着在相分离的温度范围内温度变高并且随着保持时间变长,作为多孔玻璃的骨架的结构体的厚度(骨架直径)和由骨架包围的孔的尺寸(孔隙直径)增加,同时孔隙率倾向于增加。尽管这种现象的机理并不确定,考虑了如下所述的假设。直至到达某温度下的相分离的平衡状态,需要约几百个小时。认为目前进行的相分离处理的几个小时至几十个小时的时间范围内,随着时间增加,越接近相分离的平衡状态,并且相分离变得越明显,即,骨架直径和孔隙直径增加。而且,温度的增加发挥增加反应速率的效果,处理时间相同时随着温度变高,越接近相分离的平衡状态,由此,相分离的状态变得明显,即,骨架直径和孔隙直径增加。此外,温度的增加使相分离的平衡状态下的相的组成彼此接近。因此,认为非富二氧化硅相的二氧化硅含量增加,由此由酸蚀刻除去的部分相对增加以增加孔隙率。

[0045] 因此,采用现有技术中的相分离处理法,难以得到具有小的骨架直径和大的孔隙率的多孔玻璃,在现有技术中的相分离处理法中,在相分离的温度范围内的某恒定温度下进行长期保持。

[0046] 根据本发明的光学部件用多孔玻璃的制造方法在相分离处理中包括至少两个步骤,其中进行在第一温度下热处理的步骤,然后进行至少一次在高于第一温度的第二温度下热处理的步骤。

[0047] 第一温度和第二温度包括预定的温度和在预定的温度区域内使温度变化的状态。使温度变化的情况下,在保持升温速率或降温速率的同时能够进行施加热的处理。通常,在 $500^{\circ}\text{C}$  -  $700^{\circ}\text{C}$ 的区域中发生相分离现象或结构体的旋节线分解。即,实现相分离的温度通常在 $500^{\circ}\text{C}$  -  $700^{\circ}\text{C}$ 的区域中。第一温度和第二温度在该温度范围内是必要的。在这方面,预定的温度区域的宽度优选为 $20^{\circ}\text{C}$ 以下,更优选 $10^{\circ}\text{C}$ 以下,进一步优选 $5^{\circ}\text{C}$ 以下。没有使温度从预定的温度变化时进行加热(热处理)的情形下,第一温度和第二温度是指预定的温度。同时,在使温度在预定的温度区域内变化时进行加热(热处理)的情形下,第一温度和第二温度是指它们各自的平均温度。以变得高于第一温度的方式设定第二温度。各个步骤的加热时间为1分钟以上,更优选为5分钟以上。在这方面,在第一温度下的热处理时间和在第二温度下的热处理时间的合计时间优选为7小时以上。两个步骤的合计时间没有达到7小时的情况下,相分离中形成富二氧化硅相变得不足。因此,在后续的使玻璃体与水溶液接触的步骤中使非富二氧化硅相洗脱的过程中使玻璃体断裂。

[0048] 在第一温度下热处理的步骤中形成旋节线结构,由此大致确定骨架直径。在第二温度下热处理的步骤中,孔隙率的变化大于骨架直径的变化。特别地,在高于上述第一温度的温度下进行热处理,以致孔隙率增加。尽管机理并不确定,但考虑了如下的现象。在第一温度下热处理中形成旋节线结构。然后,将温度设定为较高温度区域,因此,使相分离的组成迁移为较高温度下的平衡状态下的组成。随着温度变高,相分离的平衡状态下的组成变得彼此接近。而且,随着温度变高,反应速率增加,以致骨架直径和孔隙率可增加。但是,形成了旋节线结构的情况下,关于各个相之间物质的迁移的发生以建立平衡状态,从富二氧化硅相向非富二氧化硅相的迁移可较迅速地发生。认为在骨架直径、孔隙直径、孔隙率增加

的同时发生使构成骨架的二氧化硅洗脱的现象,由此骨架直径难以变化并且只有孔隙率增加。

[0049] 根据需要,在第一温度下热处理的步骤之前可增加至少一个热处理步骤,只要不显著影响旋节线结构的形成。其温度可高于第一步骤的温度区域。而且,在第一温度下热处理的步骤和在第二温度下热处理的步骤之间或者在第二温度下热处理的步骤后可进一步增加类似的热处理步骤。

[0050] 关于第一温度,在实现相分离的温度中能够在尽可能低的温度下进行加热。同时,认为关于在第二温度下热处理的步骤和随后的步骤,通过在实现相分离的温度中在尽可能接近上限温度的温度下进行加热,孔隙率大幅度地增加。在这方面,为了进一步增加孔隙率而不增加骨架直径,希望在第二温度下热处理的步骤和随后步骤的处理时间小于在第一温度下热处理的处理时间。

[0051] 根据该多段热处理,能够制备具有骨架直径和孔隙率的多孔玻璃,这是现有技术中通过对具有各种组成的玻璃实施相分离处理法无法得到的。

[0052] [与水溶液接触的步骤]

[0053] 使已在第二温度下进行了热处理的玻璃体与水溶液接触以溶解构成玻璃体的多种材料的一部分。结果,使已在第二温度下进行了热处理的玻璃体,即进行了相分离的玻璃体的可溶相溶解并且制备其中不可溶相作为结构体残留的多孔玻璃。

[0054] 通常,用于将作为孔的部分从相分离的玻璃体除去的方法是通过与水溶液接触来使可溶相洗脱。

[0055] 通常,使水溶液与玻璃接触的方法是将玻璃浸入水溶液中,尽管并无具体限制,只要该方法使玻璃与水溶液接触,例如,可将水溶液倒到玻璃上。关于水溶液,可使用任何已经可利用的溶液,例如水、酸溶液或碱溶液,它们能够使可溶相洗脱。可根据目的,选择多种使其与水溶液接触的步骤。

[0056] 关于相分离的玻璃的通常的蚀刻,从对不可溶相部分的损伤小和选择性蚀刻的程度的观点出发,能够使用酸处理。通过与含有酸的溶液接触,通过洗脱将作为酸可溶的组分的富碱金属氧化物-氧化硼的相除去,而不可溶相的侵蚀在较低的水平上并且能够实现高选择性蚀刻性。

[0057] 关于含有酸的水溶液,例如,能够使用无机酸例如盐酸和硝酸。通常,含有酸的溶液能够以其中水用作溶剂的水溶液的形式使用。含有酸的溶液的浓度可通常适当地设定在 $0.1\text{mol/l}$ - $2.0\text{mol/l}$  ( $0.1$ - $2\text{N}$ ) 的范围内。

[0058] 本步骤中,水溶液的温度可规定在室温- $100^{\circ}\text{C}$ 的范围内,并且处理时间可规定为约 $1$ - $100$ 小时。

[0059] 对根据本发明的多孔玻璃进行说明。

[0060] 根据本发明的多孔玻璃具有如下结构,其中骨架直径 $X$  nm为 $10\text{nm}$ - $100\text{nm}$ 并且孔隙率 $Y\%$ 为大于 $0.16X+32.4\%$ 且小于等于 $60\%$ 。

[0061] 空气的折射率小于多孔玻璃材料,例如二氧化硅的折射率,随着孔隙率增加,整个多孔玻璃的折射率减小。关于具有相同水平的孔隙率的多孔玻璃,在旋节线结构骨架在空间形成较致密的网络,即,结构体(骨架)具有较小的厚度(其对应于骨架直径)的情况下,该多孔玻璃具有较高的强度。尽管机理并不确定,但当骨架直径增加时,骨架和孔的周期增

加。认为局部应力倾向于由此施加于骨架,以使强度减小。骨架直径  $X$  nm 为 10nm-100nm 的情况下,得到具有高强度的多孔玻璃。如果骨架直径小于 10nm,即使形成旋节线结构的网络,活性也高,水等吸附,并且作为材料的稳定性差。另一方面,如果骨架直径大于 100nm,孔隙直径增加,发生光的散射以引起白化,因此光学部件的适合性差。

[0062] 此外,孔隙率  $Y\%$  大于  $0.16X+32.4\%$  且小于等于 60% 的情况下,能够得到具有低折射率和高强度的多孔玻璃。其中,旋节线结构是指例如如图 1 中所示由作为骨架的复杂缠绕的结构形成的结构。

[0063] 可通过采用例如 SEM 的图像(电子显微照片)测定多孔玻璃的骨架直径。在 50,000、100,000 和 150,000 的放大倍率下拍摄电子显微照片。关于图像中的多孔玻璃的骨架部分,用多个椭圆近似预定范围内的多孔体表面的骨架,测定得到的各个椭圆的短轴,并且对于 30 个以上的点重复该操作。可由得到的值的平均值计算骨架直径。具体地,如图 2 中所示,例如,使用多孔体表面的电子显微照片,用多个椭圆 13 近似骨架 2,确定各个椭圆的短轴 14 的平均值。在这方面,附图标记 1 表示多孔体的孔。

[0064] 关于孔隙率的计算,作为简单的方法,例如,可采用将电子显微照片的图像双值化的处理。在电子显微照片中,多孔玻璃的骨架部分主导地为白色,孔部分主导地为黑色。但是,即使在骨架部分中,也存在灰色部分,即使在孔部分中,也存在相对于轻微地看到下层的骨架部分的部分发亮的位置。为了将它们完全分离,通过双值化将图像会聚为只是白色和黑色。计算黑色部分的面积与整个面积(白色部分和黑色部分的面积之和)之比。使用在 50,000、100,000 和 150,000 的放大倍率下拍摄电子显微照片,并且将其平均值作为孔隙率。由孔隙率计算折射率的值。对于具有 550nm 的波长的光,空气的折射率约为 1,构成骨架的二氧化硅的折射率约为 1.46。通过使用孔隙率将各个分布相加而得到折射率。用作光学部件用低折射率材料的情况下,较低的折射率是有利的,并且优选折射率低于 1.3。

[0065] 关于这样制备的多孔二氧化硅玻璃的强度,通过使用铅笔强度来表示对从外部施加的应力的耐久性。铅笔强度可由基于 JIS-K5400 的铅笔划痕试验确定。为了单独地用于光学部件,希望铅笔强度为 H 以上。

[0066] 根据本发明的光学部件包括上述的多孔玻璃。光学部件的实例包括光学部件,例如,电视、计算机等的各种显示器和液晶显示装置中使用的偏光器、照相机用寻像透镜、棱镜、复眼透镜和复曲面透镜。其实例还包括摄像光学系统、观察光学系统例如双目镜、用于液晶投影仪等的投影光学系统和用于激光束打印机等的扫描光学系统的各种透镜,其中使用多孔玻璃。特别地,根据本发明的多孔玻璃可用作部分光学部件,该部分光学部件用于包括成像传感器的摄像装置,例如数码相机或数码摄像机。而且,根据本发明的多孔玻璃可用作部分光学部件,该部分光学部件用于成像装置,例如激光束打印机,该成像装置包括曝光光源、由曝光光源在其上形成潜像的光电导体和使该光电导体带电的带电器件。

[0067] 实施例

[0068] 以下参照实施例对本发明更具体地说明。但是,本发明并不限于下述实施例。

[0069] (基材玻璃制备例 1-3)

[0070] 关于基材制备例 1-3,对于根据本发明的实施例和比较例,形成了具有三种可相分离的组成的基材玻璃。原料化合物为二氧化硅粉末( $\text{SiO}_2$ )、氧化硼( $\text{B}_2\text{O}_3$ )和碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ),并且将氧化铝( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )也用于部分玻璃。将各个制备例中的各个金属元素氧化物



的以重量 % 表示的组成示于表 1 中。将混合的粉末放入铂坩埚中并且在 1,500°C 下熔融 24 小时。然后,将玻璃的温度降低到 1,300°C,并且将玻璃倒入石墨模具中。在空气中进行冷却 20 分钟。随后,将得到的硼硅酸盐玻璃块切割为 40mm\*30mm\*11mm 并且将两个表面抛光为镜面精加工表面。

[0071] [表 1]

[0072]

玻璃名称	SiO <sub>2</sub> wt%	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%	Na <sub>2</sub> Owt%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> wt%
制备例 1	59	30.5	9	1.5
制备例 2	64	26	7	3
制备例 3	65	27	8	

[0073] 实施例 1-11

[0074] 关于实施例 1-11,如表 2 中所示,使用了制备例 1-3 中制备的玻璃,并且通过使用各个温度分布进行了相分离处理。该处理包括多次在高温下保持的步骤。

[0075] 认为由于施加热,在玻璃表面上形成改性层。因此,将处理过的玻璃的表面抛光,以除去表面的几百纳米至几微米。

[0076] 由得到的玻璃切割 15mm\*15mm 的玻璃样品,并且用含有酸的水溶液进行蚀刻。关于含有酸的水溶液,使用了 50g 的 1mol/L 硝酸。将硝酸放入聚丙烯容器中,并且预先在烘箱中将温度规定为 80°C。将玻璃放入其中,同时以位于溶液中的中央部的方式用铂丝吊挂。用盖覆盖聚丙烯容器并且静置 24 小时,同时保持在 80°C。将用硝酸处理后的玻璃放入 80°C 的水中并且进行漂洗处理。

[0077] 比较例 1-9

[0078] 关于比较例 1-9,如表 2 中所示,使用了制备例 1-3 中制备的玻璃,并且通过使用各个温度分布进行了相分离处理。如实施例中那样,进行了表面的抛光和用酸的蚀刻。

[0079] [表 2]

[0080]

样品	使用的玻璃	第一步		第二步		第三步	
		平均温度	处理时间	平均温度	处理时间	平均温度	处理时间
实施例 1	制备例 1	560	50	600	5		
实施例 2	制备例 1	520	100	600	5		
实施例 3	制备例 1	520	50	600	5		
实施例 4	制备例 1	540	100	600	5		
实施例 5	制备例 1	540	50	600	5		
实施例 6	制备例 1	540	50	580	5	600	5
实施例 7	制备例 1	540	50	590	5	600	10
实施例 8	制备例 2	560	50	590	5		
实施例 9	制备例 3	600	50	620	10		
实施例 10	制备例 2	560	10	590	1.5		
实施例 11	制备例 2	560	6	590	1.5		
比较例 1	制备例 1	540	50				
比较例 2	制备例 2	500	25				
比较例 3	制备例 2	525	24				
比较例 4	制备例 2	560	50				
比较例 5	制备例 3	620	100				
比较例 6	制备例 3	620	150				
比较例 7	制备例 3	600	50				
比较例 8	制备例 3	620	50				
比较例 9	制备例 1	560	3	600	0.5		

[0081] 通过用 SEM 的观察确认, 实施例 1-11 和比较例 1-8 的样品为多孔玻璃。而且, 关于实施例 1-11 和比较例 1-8 的样品, 在 50, 000、100, 000 和 150, 000 的放大倍率下拍摄 SEM 的图像(电子显微照片)。关于拍摄的图像中多孔玻璃的骨架部分, 由多个椭圆近似预定的范围内的多孔体表面的骨架, 测定得到的各个椭圆的短轴, 并且对于 30 点以上重复该操作。由得到的值的平均值计算各个样品的骨架直径。将其结果示于表 3 中。在这方面, 蚀刻过程中比较例 9 的样品断裂, 因此, 没有进行用 SEM 的观察, 也没有进行其后的结构的评价。

[0082] 随后, 关于实施例 1-11 和比较例 1-8 的样品, 为了评价孔隙率, 进行了电子显微照片的图像的双值化处理。使用了在 50, 000、100, 000 和 150, 000 的放大倍率下拍摄电子显微照片, 它们的每一个的骨架部分会聚为白色, 孔部分会聚为黑色。因此, 将深度方向上的信息消除, 得到了最外表面的骨架和孔隙的信息。对于所有图像, 计算黑色部分的面积与整个面积(白色部分和黑色部分的面积之和)之比的平均值并且作为各个样品的孔隙率, 如

表 3 中所示。由孔隙率的值计算折射率,并且示于表 3 中。

[0083] 图 3 表示实施例 1-11 和比较例 1-8 的样品的骨架直径和孔隙率之间的关系。图 3 中的实线表示  $Y=0.16X+32.4$ ,可知实施例的样品的孔隙率在大于  $0.16X+32.4\%$  并且小于等于 60% 的范围内。另一方面,可知比较例的样品并没有落在该范围内。

[0084] 然后,关于实施例 1-11 和比较例 1-8 的样品,进行基于 JIS-K5400 的铅笔划痕试验。将结果示于表 3 中。

[0085] 比较例的样品满足折射率为 1.3 以上和骨架直径为 100nm 以上中的任一者。

[0086] [表 3]

[0087]

样品	骨架直径	孔隙率	折射率	铅笔强度
实施例 1	32.3	45.7	1.25	2H
实施例 2	34.6	39.7	1.28	2H
实施例 3	30.6	42.8	1.26	2H
实施例 4	34.9	42.9	1.26	2H
实施例 5	32.6	43.8	1.26	2H
实施例 6	41.8	40.4	1.27	2H
实施例 7	42.4	42.5	1.26	2H
实施例 8	23.9	42.4	1.27	2H
实施例 9	80.7	47.8	1.24	2H
实施例 10	20.2	44.0	1.26	2H
实施例 11	19.1	44.7	1.25	2H
比较例 1	24.8	35.3	1.30	2H
比较例 2	13.5	34.0	1.30	2H
比较例 3	15.3	29.8	1.32	2H
比较例 4	26.1	33.6	1.31	2H
比较例 5	127.7	43.9	1.26	HB
比较例 6	143.8	47.6	1.24	B

比较例 7	63.8	38.9	1.28	HB
比较例 8	86.6	38.4	1.28	HB

[0088] 图 1 表示实施例 1 中制备的多孔玻璃的表面的电子显微照片。图 4 表示比较例 1 中制备的多孔玻璃的表面的电子显微照片。而且,图 5 表示除了将温度规定为 600°C 以外,以与比较例 1 中相同的方式制备的多孔玻璃的表面的电子显微照片。从它们中可以看到,通过在第一温度下热处理的步骤和在第二温度下热处理的步骤制备的多孔玻璃的孔隙率大于只通过在第一温度下热处理的步骤制备的多孔玻璃的孔隙率,但骨架直径几乎没有变化。另一方面,关于图 5,其对应于图 4 中所示的比较例 1,不同之处在于将第一温度从 560°C 变为 600°C,可知如果打算在与图 1 中所示的孔隙率相同的水平上获得孔隙率,骨架直径也增加,因此结构变得粗糙并且强度降低。

[0089] 由表 3 可知,关于实施例的样品,折射率为 1.28 以下并且铅笔强度为 2H,而关于比较例的样品,折射率为 1.30 以上或者铅笔强度为 HB 以下。

[0090] 尽管已参照例示实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于所公开的例示实施方案。下述权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形以及等同的结构和功能。

[0091] 本申请要求于 2010 年 10 月 4 日提交的日本专利申请 No. 2010-224954 和 2011 年 9 月 7 日提交的日本专利申请 No. 2011-195062 的权益,在此通过引用将其全文并入本文。

[0092] 工业应用性

[0093] 根据本发明的光学部件用多孔玻璃具有高强度和低折射率并且该多孔玻璃能够单独使用。因此,能够广泛地应用于光学部件。而且,该多孔玻璃的制造方法能够控制多孔玻璃结构,以用于宽组成的相分离现象和光学部件以外的目的。

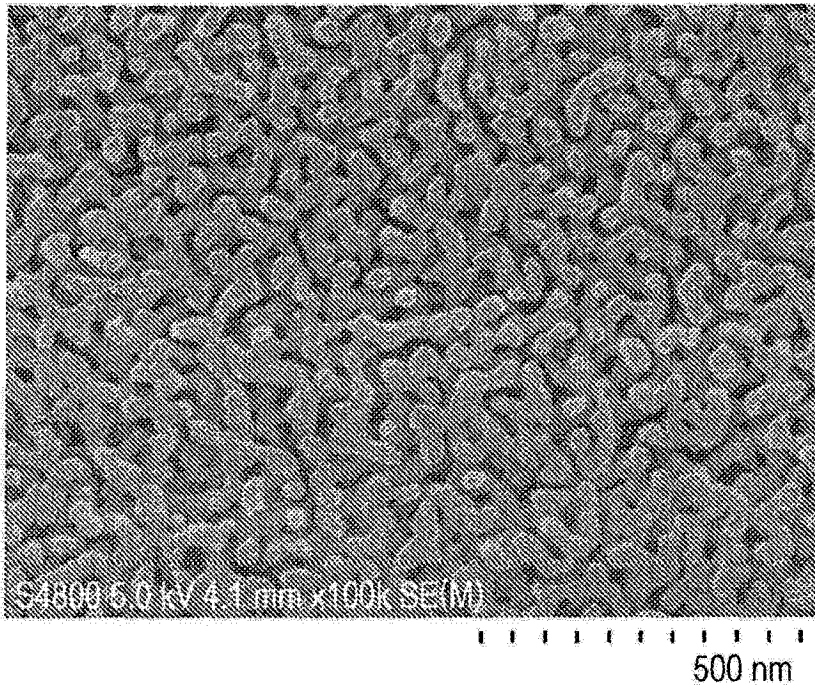


图 1

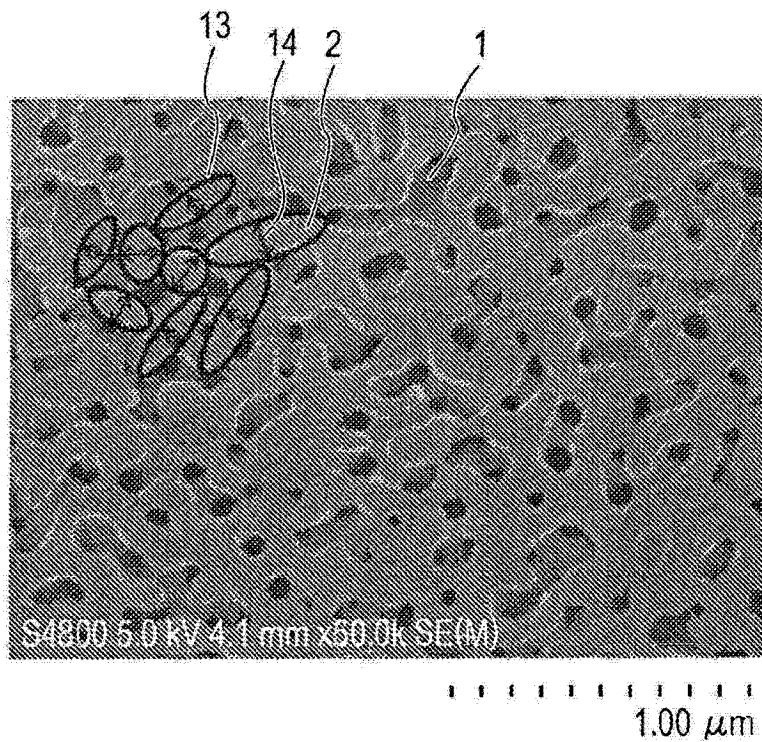


图 2

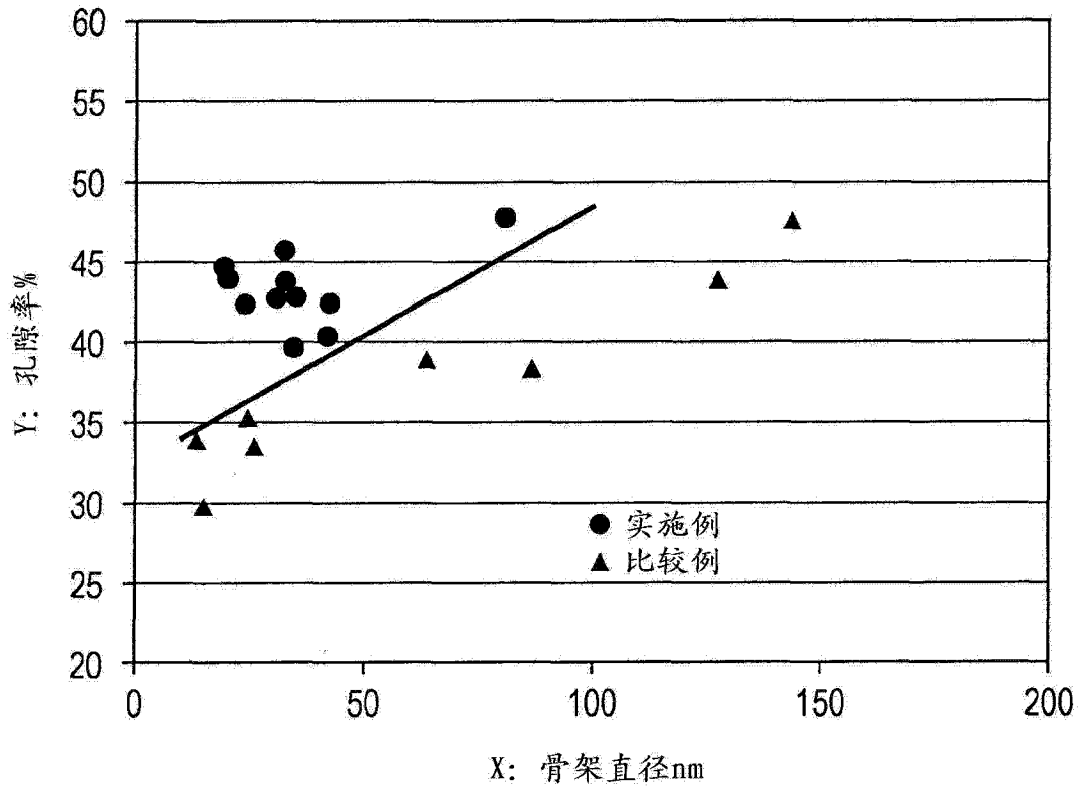


图 3

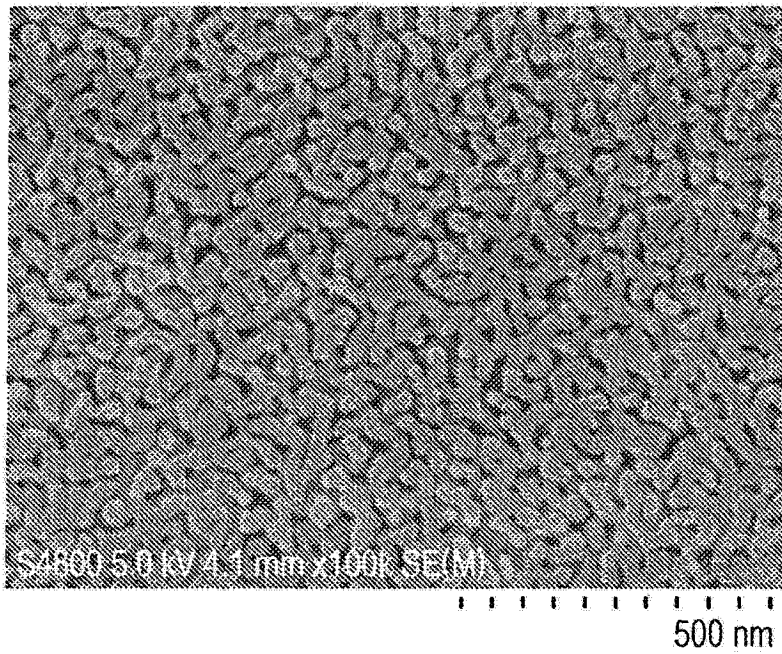


图 4

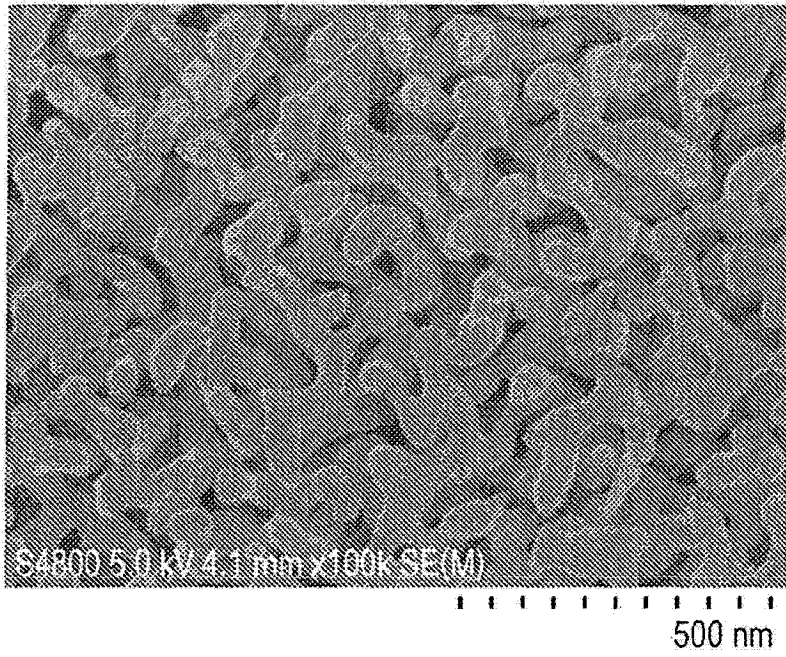


图 5