

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610164724.5

[51] Int. Cl.

C03C 3/068 (2006.01)

C03B 11/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007年4月11日

[11] 公开号 CN 1944299A

[22] 申请日 2006.8.31

[21] 申请号 200610164724.5

[30] 优先权

[32] 2005.8.31 [33] JP [31] 2005-251207

[71] 申请人 HOYA 株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 林和孝

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 孙秀武 段晓玲

权利要求书2页 说明书22页 附图1页

[54] 发明名称

光学玻璃、精密模压预成型体及其制造方法、
光学元件及制造该元件的方法

[57] 摘要

提供一种在质量上不容易由于诸如表面上灰雾或黄变等的变质层的出现而退化的精密模压光学玻璃，其包括 B_2O_3 、 ZnO 、 La_2O_3 和 ZrO_2 ，并包括以 mol% 计的 0 至小于 0.5% 的 Li_2O 、20-50% 的 B_2O_3 、0-20% 的 SiO_2 、22-42% 的 ZnO 、5-24% 的 La_2O_3 、0-20% 的 Gd_2O_3 、其中 La_2O_3 和 Gd_2O_3 总含量是 10-24%、0.5-10% 的 ZrO_2 、0-15% 的 Ta_2O_5 、0-20% 的 WO_3 、0-15% 的 Nb_2O_5 、0-20% 的 TiO_2 、0-10% 的 Bi_2O_3 、0-10% 的 GeO_2 、0-10% 的 Ga_2O_3 、0-10% 的 Al_2O_3 、0-10% 的 BaO 、0-10% 的 Y_2O_3 和 0-10% 的 Yb_2O_3 ，该光学玻璃具有至少 35 但小于 40 的阿贝数 (vd)。

1、一种用作精密模压用玻璃材料的光学玻璃，其包括 B_2O_3 、 ZnO 、 La_2O_3 和 ZrO_2 ，

该光学玻璃包括以mol%计的0至小于0.5%的 Li_2O 、20—50%的 B_2O_3 、0—20%的 SiO_2 、22—42%的 ZnO 、5—24%的 La_2O_3 、0—20%的 Gd_2O_3 ，前提是 La_2O_3 和 Gd_2O_3 总含量是10—24%，0.5—10%的 ZrO_2 、0—15%的 Ta_2O_5 、0—20%的 WO_3 、0—15%的 Nb_2O_5 、0—20%的 TiO_2 、0—10%的 Bi_2O_3 、0—10%的 GeO_2 、0—10%的 Ga_2O_3 、0—10%的 Al_2O_3 、0—10%的 BaO 、0—10%的 Y_2O_3 和0—10%的 Yb_2O_3 ，

该光学玻璃具有至少35但小于40的阿贝数（ v_d ）。

2、根据权利要求1的光学玻璃，其具有至少35但不大于39.5的阿贝数（ v_d ）。

3、根据权利要求1的光学玻璃，其具有1.86或更大的折射率（ n_d ）。

4、一种由根据权利要求1—3任意一个的光学玻璃形成的精密模压预成型体。

5、根据权利要求4的精密模压预成型体，其表面涂敷有含碳薄膜。

6、一种表面涂敷有含碳薄膜并由玻璃制成的精密模压预成型体，该玻璃具有至少35但小于40的阿贝数（ v_d ）以及530℃或更高的玻璃转化温度（ T_g ）并包含0至小于0.5mol%的 Li_2O 。

7、一种用于制造精密模压预成型体的方法，该方法包括从熔融玻璃中分离出熔融玻璃块，并在冷却步骤中将该玻璃块成形为预成型体，其中该熔融玻璃是根据权利要求1—3任意一个的光学玻璃。

8、一种由根据权利要求1—3任意一个的光学玻璃形成的光学元件。

9、一种用于制造光学元件的方法，该方法包括加热根据权利要求4—6任意一个的精密模压预成型体，并用压模精密模压该预成型体。

10、一种用于制造如权利要求9中所述的光学元件的方法，其中在该精密模压之后清除在所获得的精密模压制品的表面上残留的含碳薄膜。

11、一种用于制造光学元件的方法，该方法包括加热由玻璃制成的精密模压预成型体并用压模制造精密模压制品的步骤，

其中，所述预成型体是根据权利要求4—6的任意一个的精密模压预成型

体，所述预成型体和/或该精密模压制品是在包含碳化合物的气氛中热处理的，并且所述热处理的温度高于比所述玻璃的玻璃转化温度（T_g）低 50℃ 的温度。

光学玻璃、精密模压预成型体及其 制造方法、光学元件及制造该元件的方法

技术领域

本发明涉及光学玻璃、精密模压预成型体、制造该预成型体的方法、光学元件及制造该元件的方法。更具体地，本发明涉及一种质量上不容易由于诸如表面上灰雾或黄变等的变质层的出现而退化的光学玻璃、由该玻璃制成的精密模压预成型体、生产该预成型体的方法、由上面的玻璃形成的光学元件和生产该光学元件的方法。

背景技术

近几年，精密模压方法（也称为成型光学方法）作为一种以低成本稳定地提供大量的诸如非球面透镜等的光学元件的方法受到关注，该光学元件由具有诸如高折射率低色散或高折射率高色散的特性的高功能玻璃制成。

在精密模压方法中，能够以相对较低的温度被成型的低温软化能力光学玻璃被用于减轻对在压模或模的模制表面上提供的脱模膜的损伤，并且被用于增加昂贵的压模的寿命（例如参照专利文献1）。如在 JP-A-2002-362938 中所述，上面的光学玻璃包括作为用于降低玻璃转化温度和槽沉 (sag) 温度的玻璃组分： Li_2O 。

同时，当上面的玻璃用于精密模压时，诸如灰雾或黄变等的变质层易于出现在精密模压制品的表面上。由于透镜是有缺陷的，如果其在表面上存在这种灰雾或黄变，需要通过抛光或类似方法清除在表面上形成的灰雾或发黄。但是，如果需要抛光精密模压制品的透镜表面以清除灰雾或发黄，那么，精密模压方法（以低成本提供大量光学元件）的优势不再。

发明内容

在该情况下，本发明的目的在于提供一种在质量上不容易由于诸如表面上灰雾或黄变等的变质层的出现而退化的精密模压光学玻璃、由上述玻璃制成的精密模压预成型体、生产该预成型体的方法、由上述玻璃形成的光学元件和生产该光学元件的方法。

此外,本发明的另一个目的在于提供一种具有优异的从压模脱模的能力的精密模压预成型体,以及制造来自上述精密模压预成型体的光学元件的方法。

为了达到上述目的,本发明的发明者勤奋研究,得到如下发现:

即,用于精密模压的光学玻璃包含相对大量的如 JP-A-2002-362938 中所述的 Li_2O 。当玻璃在精密模压之前或之后长时间暴露在模压温度环境或高温环境下,由锂离子导致的灰雾或黄变易于在玻璃表面出现,因为锂离子具有大的扩散系数。即,在具有高温的玻璃表面上,锂离子与碳组分(诸如二氧化碳等)在大气中起反应,或者锂离子与作为脱模膜涂敷在玻璃表面上的含碳膜的碳进行反应,产生碳酸锂。由于碳酸盐的产生,在玻璃表面附近的锂离子浓度暂时降低。然而,由于锂离子是很容易在玻璃中移动的,因此,玻璃内部的锂离子朝向玻璃表面移动以克服在接近表面处的锂离子浓度的降低,使在玻璃表面中继续产生碳酸锂。

本发明的发明者假设这样形成的碳酸锂导致玻璃的灰雾和黄变,并发现上述目的可通过对包含在玻璃中的锂的含量进行限制而获得。基于上面的发现完成了本发明。

即,本发明提供:

- (1) 用作精密模压的玻璃材料的光学玻璃,该光学玻璃包括 B_2O_3 、 ZnO 、 La_2O_3 和 ZrO_2 ,
该光学玻璃包括以 mol% 计的 0 至小于 0.5% 的 Li_2O 、20—50% 的 B_2O_3 、0—20% 的 SiO_2 、22—42% 的 ZnO 、5—24% 的 La_2O_3 、0—20% 的 Gd_2O_3 , 前提是 La_2O_3 和 Gd_2O_3 总含量是 10—24%、0.5—10% 的 ZrO_2 、0—15% 的 Ta_2O_5 、0—20% 的 WO_3 、0—15% 的 Nb_2O_5 、0—20% 的 TiO_2 、0—10% 的 Bi_2O_3 、0—10% 的 GeO_2 、0—10% 的 Ga_2O_3 、0—10% 的 Al_2O_3 、0—10% 的 BaO 、0—10% 的 Y_2O_3 、和 0—10% 的 Yb_2O_3 , 该光学玻璃具有至少 35 但小于 40 的阿贝数 (v d);
- (2) 在上面的 (1) 中所述的光学玻璃,其具有至少 35 但不大于 39.5 的阿贝数 (v d);
- (3) 在上面的 (1) 或 (2) 中所述的光学玻璃,其具有 1.86 或更大的折射率 (nd);
- (4) 由上面的 (1) 至 (3) 中任意一个中所述的光学玻璃制成的精密模

压预成型体;

- (5) 在上面的(4)中所述的精密模压预成型体, 其具有以含碳薄膜涂敷的表面;
- (6) 表面以含碳薄膜涂敷并由玻璃制成的精密模压预成型体, 该玻璃具有至少35但小于40的阿贝数(v_d)以及530°C或更高的玻璃转化温度(T_g), 并包含0至小于0.5mol%的 Li_2O ;
- (7) 用于制造精密模压预成型体的方法, 该方法包括从熔融玻璃中分离熔融玻璃块, 并通过冷却步骤将该玻璃块成形为预成型体, 该熔融玻璃是上面的(1)至(3)中任意一个中所述的光学玻璃;
- (8) 由上面的(1)至(3)中任意一个所述的光学玻璃制成的光学元件;
- (9) 用于制造光学元件的方法, 该方法包括加热在上面的(4)至(6)任意一个中所述的精密模压预成型体, 并用压模精密模压该预成型体;
- (10) 用于制造上面的(9)中所述的光学元件的方法, 其中, 在精密模压之后清除在所获得的精密模压制品的表面上残留的含碳薄膜; 以及
- (11) 用于制造光学元件的方法, 该方法包括加热由玻璃制成的精密模压预成型体以及用压模生产精密模压制品的步骤; 其中, 所述预成型体是上面的(4)至(6)任意一个中所述的精密模压预成型体, 将所述预成型体和/或精密模压制品在包含碳化合物的气氛中热处理, 并且所述热处理的温度高于比所述玻璃的玻璃转化温度(T_g)低50°C的温度。

发明效果

根据本发明, 能够提供一种在质量上不容易由于诸如表面上灰雾或黄变的变质层的出现而退化的光学玻璃、由上述玻璃制成的精密模压预成型体、生产该预成型体的方法、由上述玻璃形成的光学元件和生产该光学元件的方法。

附图说明

图1是在实施例和比较例中使用的精密模压装置的横截面示意图。

具体实施方式

下面将依次说明本发明提供的光学玻璃、精密模压预成型体、制造该预成

型体的方法、光学元件以及制造该光学元件的方法。

[光学玻璃]

本发明的光学玻璃是用于精密模压的玻璃材料并包含 B_2O_3 、 ZnO 、 La_2O_3 和 ZrO_2 的光学玻璃，该光学玻璃包括以 mol% 计的 0 至小于 0.5% 的 Li_2O 、20—50% 的 B_2O_3 、0—20% 的 SiO_2 、22—42% 的 ZnO 、5—24% 的 La_2O_3 、0—20% 的 Gd_2O_3 、前提是 La_2O_3 和 Gd_2O_3 总含量是 10—24%、0.5—10% 的 ZrO_2 、0—15% 的 Ta_2O_5 、0—20% 的 WO_3 、0—15% 的 Nb_2O_5 、0—20% 的 TiO_2 、0—10% 的 Bi_2O_3 、0—10% 的 GeO_2 、0—10% 的 Ga_2O_3 、0—10% 的 Al_2O_3 、0—10% 的 BaO 、0—10% 的 Y_2O_3 和 0—10% 的 Yb_2O_3 ，该光学玻璃具有至少 35 但小于 40 的阿贝数 (v_d)。

在本发明中，精密模压意味着通过将压模的成型表面转印至被加热的预成型体的表面而形成光学玻璃的光学功能表面（下文中该术语用于该含义）。该光学功能表面指的是在光学元件中折射、反射、衍射或透射光的表面、并且透镜的透镜表面等相当于该光学功能表面。

下面将就本发明的光学玻璃各组分的功能和含量、该玻璃的特性以及用于制造该玻璃的方法说明本发明的光学玻璃，并且除非另有说明，由 % 示出的这些组分的含量和总含量表示以 mol% 计的含量和总含量。

在本发明的光学玻璃中，玻璃中的 Li_2O 的引入受到限制以使得玻璃表面上出现的灰雾和发黄被降低至对于用作光学元件不会产生问题的程度。即，在本发明的光学玻璃中，玻璃中 Li_2O 的含量被限制为 0 至小于 0.5%。随着玻璃中锂含量的降低，灰雾和发黄的出现的可被减小，因此所引入的 Li_2O 的含量优选为 0.4mol% 或更小，更优选为 0.1mol% 或更小，更优选为零。

B_2O_3 是一种基本组分并起到了形成玻璃网络的氧化物的作用。当大量引入诸如 La_2O_3 的高折射率组分时，需要引入 20% 或更多的 B_2O_3 作为构成网络结构的主要组分以形成玻璃，以使得该玻璃被赋予足够的抗失透稳定性，并使得玻璃的可溶性得到维持。然而，当 B_2O_3 的含量超过 50% 时，玻璃的折射率降低，这不再适合于获得高折射率玻璃的目的。因此 B_2O_3 的含量被限制在 20—50%。为了提高上述效果， B_2O_3 的含量优选为 22—48%，更优选为 24—46%。

SiO_2 是一种可选的组分，当 SiO_2 被引入包含大量 La_2O_3 或 Gd_2O_3 的玻璃中时，其降低了玻璃的液相线温度、提高了玻璃的高温粘性、并还大幅度地提高

了玻璃的稳定性。然而，当引入过量 SiO_2 时，玻璃的折射率降低，并且玻璃转化温度被提高，由此使得玻璃的精密模压变得困难。因此 SiO_2 的含量被限制在 0—20%，优选为 0—18%，更优选为 0.5—18%。

ZnO 是一种基本组分，其降低了玻璃的熔化温度、液相线温度和转化温度，并且对于调整折射率也是必不可少的。在本发明的光学玻璃中， Li_2O 的含量受到限制，因此需要引入比在具有普通含量的 Li_2O 的玻璃中更多的 ZnO 。另一方面，当 ZnO 的含量超过 42% 时，色散变大，抗失透稳定性受损并且化学耐久性降低，因此 ZnO 的含量被限制在 22—42% 的范围之内。优选为 23—41%，更优选为 24—40%。

La_2O_3 也是一种基本组分，其提高了玻璃的折射率和化学耐久性，而不降低抗失透稳定性，或者不增加色散。然而，当 La_2O_3 的含量低于 5%，没有获得足够的效果，当其含量超过 24%，抗失透稳定性大幅降低，因此 La_2O_3 的含量被限制在 5—24%。为了提高上述效果，所引入的 La_2O_3 的含量优选为 6—23%，更优选 7—22%。

类似 La_2O_3 ， Gd_2O_3 是一种提高玻璃折射率和化学耐久性而不退化玻璃抗失透稳定性和低色散特性的组分。当所引入的 Gd_2O_3 的含量超过 20% 时，抗失透稳定性降低，并且玻璃转化温度升高，因此使得精密模压性能易于被退化。因此 Gd_2O_3 的含量被限制在 0—20%。为了提高玻璃的化学耐久性同时赋予该玻璃高折射率，优选引入 1—19% 的 Gd_2O_3 ，更优选引入 2—18% 的 Gd_2O_3 。为了提高玻璃稳定性，优选采用同时包含 La_2O_3 和 Gd_2O_3 的玻璃组成。特别是，如后面将会描述，当光学玻璃被熔化，并且熔融玻璃块从该熔融玻璃中分离出来并在冷却该玻璃的过程中被成形为精密模压预成型体时，重要的是，如上所述，为了防止在玻璃的成形过程中该玻璃的失透，玻璃稳定性得到进一步改善，

为了获得具有低于 40 的阿贝数 (v_d) 并具有更高的折射率和稳定性的玻璃， La_2O_3 和 Gd_2O_3 的总含量被限制为 10—24%，并且该总含量优选为 12—23%，更优选为 13—22%。

ZrO_2 是一种用于实现高折射率玻璃并维持玻璃的低色散性能的基本组分。 ZrO_2 的引入产生玻璃的高温粘性和抗失透稳定性得到提高而没有降低玻璃的折射率的效果。然而，当 ZrO_2 的含量超过 8% 时，液相线温度急剧增加并且抗失透稳定性也被降低。因此 ZrO_2 的含量被限制在 0.5—10%，优选 1—8%，更优

选 1—7%。

Ta_2O_5 是一种实现高折射率低色散玻璃的可选组分。当引入少量的 Ta_2O_5 时, 其产生提高玻璃的高温粘性和抗失透稳定性而没有降低玻璃的折射率的效果。然而, 当引入的 Ta_2O_5 的含量超过 15% 时, 液相线温度急剧增加并且色散变大。因此 Ta_2O_5 的含量被限制在 0—15%, 优选 0—10%, 更优选 0.5—10%。

WO_3 是一种根据需要被引入以提高玻璃稳定性和可溶性并改善折射率的组分。当引入的 WO_3 的含量超过 20% 时, 色散变大并且得不到需要的色散特性。因此 WO_3 的含量被限制在 0—20%, 优选 0—18%, 更优选 1—18%, 特别优选 2—16%。

Nb_2O_5 是一种增加玻璃折射率同时保持稳定性的可选组分。然而, 当它被过量引入时, 色散增加。因此 Nb_2O_5 的含量被限制在 0—15%, 优选 0—10%, 更优选 0.5—10%。

TiO_2 是一种可以被引入以提高玻璃折射率的可选组分。然而, 当引入过量的 TiO_2 时, 色散变大, 而且得不到想要的光学常数。因此, TiO_2 的含量被限制在 0—20%, 优选 0—18%, 更优选 0.5—18%。

Bi_2O_3 是一种起到增加玻璃折射率并改善玻璃稳定性的作用的可选组分。然而, 当过量引入它时, 玻璃的稳定性降低并且液相线温度增加。因此, Bi_2O_3 的含量被限制在 0—10%, 优选被限制在 0—6%。

GeO_2 是一种起到不仅增加玻璃的折射率并且改善玻璃的稳定性的作用的可选组分。 GeO_2 的含量被调整为 0—10%, 优选调整 GeO_2 的含量为 0—8%。然而, 由于 GeO_2 与其它任何组分相比而言极其昂贵, 因此优选不引入 GeO_2 。

Ga_2O_3 也是一种起到不仅增加玻璃的折射率并且改善玻璃的稳定性的作用的可选组分。 Ga_2O_3 的含量被调整为 0—10%, 优选调整 Ga_2O_3 的含量为 0—8%。然而, 由于 Ga_2O_3 与其它任何组分相比而言极其昂贵, 因此优选不引入 Ga_2O_3 。

Al_2O_3 是一种增加玻璃的高温粘性并降低液相线温度、起到改善玻璃的可溶性的作用、也起到改善玻璃的化学耐久性的作用的可选组分。然而, 当引入过量的 Al_2O_3 时, 折射率降低并且抗失透稳定性降低。因此 Al_2O_3 的含量被限制在 0—10%, 优选 0—8%。

BaO 是一种实现高折射率低色散玻璃的可选组分, 当少量引入 BaO 时, 其改善了玻璃的稳定性并改善了化学耐久性。当引入的 BaO 的含量超过 10%

时, 抗失透稳定性大幅减少, 并且玻璃转化温度和槽沉温度增加。因此 BaO 的含量被限制在 0—10%, 优选 0—8%。

Y_2O_3 和 Yb_2O_3 是实现高折射率低色散玻璃的可选组分。当少量引入 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 时, 它们改善了玻璃的稳定性并改善了化学耐久性。当过量引入 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 时, 玻璃的抗失透稳定性大幅减少, 并且玻璃转化温度和槽沉温度增加。因此 Y_2O_3 的含量被限制在 0—10%, 优选 0—8%, Yb_2O_3 的含量被限制在 0—10%, 优选 0—8%。

优选地, La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 的总含量是 10—24%。

此外, Sb_2O_3 是作为消泡成分的可选添加物。当 Sb_2O_3 的含量超过基于所有玻璃组分的总含量的重量的 1% 时, 压模的成型表面在精密模压过程中会受到损伤。优选 Sb_2O_3 的添加量为基于所有玻璃组分的总含量的重量的 0—1%, 优选 Sb_2O_3 的添加量为基于上述总含量的重量的 0—0.5%, 更优选 Sb_2O_3 的添加量为基于上述总含量的重量的 0—0.1%。

PbO 是不希望作为玻璃组分被引入的材料中的一种。 PbO 是有害的, 并且 PbO 导致这样的问题: 当由含有 PbO 的玻璃制成的预成型体在非氧化气氛中被精密模压时, 导致成型制品的表面上产生铅沉积物并损害光学元件的透明度, 或金属铅沉积物附着至压模上。

与其它常用的玻璃组分相比, Lu_2O_3 并不是一种常用的玻璃组分, 并且其具有较高的稀缺价值, 而且对于光学玻璃材料而言是昂贵的, 因此优选不引入 Lu_2O_3 。本发明的光学玻璃可实现适用于精密模压的预成型体, 而不必引入 Lu_2O_3 。

同样优选的是不引入任何一种诸如镉、碲等的导致环境问题的成分、诸如钷的放射性元素以及诸如砷的有毒元素。此外, 考虑到在玻璃熔化过程中的挥发问题, 同样优选不引入氟。

为了增加玻璃的稳定性, 本发明的光学玻璃优选具有至少 35 但小于 40 的阿贝数 (v_d), 并且阿贝数 (v_d) 优选至少 35 但不超过 39.5。

此外, 本发明的光学玻璃优选具有 1.86 或更大的折射率 (nd)。对于折射率 (nd) 的上限没有限制, 并且只要本发明的目的能够达到, 折射率 (nd) 可被增加。然而, 为了赋予该玻璃以优异稳定性, 折射率 (nd) 优选是 1.95 或更小。

本发明的光学玻璃用于精密压模。为了防止压模的磨损以及在该模的成型表面上形成的脱模膜的损伤，该光学玻璃优选具有低玻璃转化温度 (T_g)，并且玻璃转化温度 (T_g) 优选为 630°C 或更低，更优选为 620°C 或更低。另一方面，如上所述，为了防止在玻璃表面上灰雾和发黄，本发明的光学玻璃中的锂含量受到限制。因此，当尝试过量降低玻璃转化温度 (T_g) 时，很容易导致折射率降低或玻璃稳定性降低的问题。因此玻璃转化温度 (T_g) 优选为 530°C 或更高，更优选为 540°C 或更高。

通过称量并调配诸如氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物等原材料以获得计划的玻璃组成、将它们充分混合以制备混合配料、进行加热、熔化、脱气并在熔融容器中搅拌以制备均匀并且无气泡的熔融玻璃、并将其成形或模制可获得本发明的光学玻璃。具体地，可通过已知的熔融方法生产该光学玻璃。

[精密模压预成型体及其制造方法]

下面将说明本发明的精密模压预成型体（下文中有时被简单地称为“预成型体”）。

在本发明中，预成型体是指将被加热并精密模压的预成形玻璃材料。

本发明的预成型体包括两种实施方案。

第一种实施方案（下文中称为“预成型体 I”）是这样一种实施方案：本发明的预成型体由本发明的上述光学玻璃制成。

优选地，在预成型体 I 中，预成型体的表面涂有含碳薄膜。该含碳薄膜理想地是由碳作为主成分（当薄膜中的元素的含量由原子%表示时，碳的含量远大于其它元素的总含量）构成的薄膜。具体地，含碳薄膜包括，例如，碳膜和烃膜。通过用含碳薄膜涂敷预成型体的表面，在精密模压过程中玻璃至模表面的熔粘可被防止，并且在压制过程中由模子构成的腔中充分扩展该玻璃的功能可被增强。由此可见，含碳薄膜优选是石墨状的碳膜。

作为形成含碳薄膜的一种方法，可采用诸如真空汽相沉积、溅射法或离子镀膜法的使用碳材料的已知的方法，或者使用诸如烃的原料气体的热分解的已知方法。

含碳薄膜在精密模压过程中显示出优异的功能。然而，正如已经描述过的那样，本发明的发明人已经发现玻璃中的锂离子和薄膜中的碳在高温状态下相互反应以在玻璃表面产生碳酸盐，该碳酸盐构成导致灰雾或发黄的原因之一。

然而，根据预成型体 I，尽管预成型体表面富含碳，玻璃中的锂含量受到限制，因此可防止由于碳酸盐的产生而导致的灰雾和黄变。

在预成型体 I 中，涂敷在预成型体表面的脱模膜优选是由碳作为主成分构成的含碳薄膜，而除此之外，该脱模膜可以是自组织或自组装膜或类似物。例如，可通过将预成型体 I 与包含有机材料的液体材料或气体材料相接触而形成该自组织或自组装膜。

在第二实施方案（下文中将称为“预成型体 II”）中的预成型体具有这样的特征：其表面涂敷有含碳薄膜并且由具有至少 35 但小于 40 的阿贝数（ v_d ）和 530°C 或更高的玻璃转化温度（ T_g ）、并包含 0 至小于 0.5mol% 的 Li_2O 的玻璃构成。

在预成型体 II 中，涂敷在预成型体 II 的表面上的含碳薄膜与预成型体 I 所述的含碳薄膜相同。此外，预成型体 II 具有在优选范围或更优选范围内的锂含量，各自与针对本发明的光学玻璃所述的范围相同。

构成预成型体 II 的玻璃具有至少 35 但小于 40 的阿贝数（ v_d ），并且为了增加玻璃的稳定性，玻璃优选具有至少 35 但至多 39.5 的阿贝数（ v_d ）。

此外，对于用于精密模压的光学玻璃，预成型体 II 由具有相对较高的玻璃转化温度（ T_g ）的玻璃构成，该玻璃转化温度高达 530°C 或更高。

当玻璃转化温度高时，精密模压中的温度和玻璃的应变点也变高。众所周知，应变点可以是处理温度的指标，在此处玻璃中的应变降低。因此，在其表面上存在含碳薄膜的情况下，就模压温度而言，预成型体 II 可放置在相对较高的温度下，并且在其表面上同样地存在含碳薄膜的情况下，通过精密模压获得的精密模压制品也可以在相对较高的温度下退火。随着模压温度或退火温度的增加，玻璃中的锂离子和玻璃表面上的薄膜中存在的碳之间的反应更被提高。在预成型体 II 中，玻璃中的锂含量如上所述地受到限制，因此即使表面上富有碳，也可以通过精密模压获得无灰雾和黄变的光学元件。

上述说明也适用于预成型体 I 的表面涂敷有含碳薄膜并且由具有 530°C 或更高的玻璃转化温度（ T_g ）的玻璃构成的情况。

被认为导致玻璃灰雾和黄变的原因的碳酸锂不仅是由在含碳薄膜中存在的碳和构成预成型体的玻璃中的锂离子之间的反应产生的，而且是由含碳气氛中的碳和构成预成型体或者精密模压制品的玻璃中的锂离子之间在高温条件下的

反应产生的。

例如，当为了在诸如大气的含碳气氛中在预成型体表面上形成薄膜而加热预成型体或者当精密模压制品被退火时，可产生碳酸锂。然而，在预成型体 I 和 II 中，在每个预成型体的玻璃中的锂含量受到限制，因此能够克服玻璃的灰雾和黄变的问题。

构成预成型体 II 的光学玻璃优选具有包含 B_2O_3 、 ZnO 、和 La_2O_3 作为玻璃组分的玻璃组成，更优选具有包含 B_2O_3 、 ZnO 、 La_2O_3 和 Gd_2O_3 作为玻璃组分的玻璃组成。而且，对于 B_2O_3 、 ZnO 、 La_2O_3 和 Gd_2O_3 的含量，优选地， B_2O_3 的含量为 20—50mol%， ZnO 的含量为 22—42mol%， La_2O_3 的含量为 5—24mol%， Gd_2O_3 的含量为 0—20mol%。当玻璃稳定性特别重要时，更优选地， ZnO 的含量为 23—41mol%， La_2O_3 的含量为 7—22mol%， Gd_2O_3 的含量为 2—18mol%。用于构成预成型体 II 的玻璃优选具有根据本发明的光学玻璃说明的玻璃组成。

此外，用于构成预成型体 II 的玻璃优选具有针对根据本发明的光学玻璃说明相同的折射率 (nd) 和阿贝数 (vd)。

下面将说明由本发明提供的用于制造预成型体的方法。

由本发明提供的用于制造预成型体的方法包括，从本发明的光学玻璃的熔融玻璃中分离熔融玻璃块，并在冷却步骤中将玻璃块成形为预成型体。上面的方法适合于生产上述预成型体 I 和 II。

在具体的实例中，本发明的光学玻璃被充分熔化、澄清并均质化以制备熔融玻璃，并使得熔融玻璃从被调整温度的流出喷嘴或流出管中流出以产生上述预成型体。

例如，通过控制流出喷嘴或流出管的温度的方法进行该温度调整。用于流出喷嘴或流出管的材料理想地是铂或铂合金。具体地，用于制造预成型体的方法包括：(a) 使得熔融玻璃从流出喷嘴滴下，成为具有预定重量的玻璃滴，并被接收在接收部件中以将其成形为预成型体的方法；(b) 使得具有预定重量的熔融玻璃滴滴落至液氮等中以将其成形为预成型体的方法；以及 (c) 使得熔融玻璃流从由铂或铂合金制成的流出管流下，熔融玻璃流的前端部分被接收在接收部件中，在熔融玻璃流的喷嘴侧部分和接收部件侧部分之间形成狭窄的部分，接着，熔融玻璃流在该狭窄的部分处被分离并且具有预定重量的熔融玻璃

块被接收在接收部件中以将其成形为预成型体的方法。

为了制造具有例如自由表面的无缺陷、无脏污或表面变质的光滑表面的预成型体，采用在成形模上将熔融玻璃块成形为预成型体同时通过施用气压使其漂浮的方法；将熔融玻璃滴引入通过液化在室温、大气压下为气态的物质（诸如氮）而制备的介质（诸如液氮）中，以将其成形为预成型体的方法；或其它方法。

在熔融玻璃块被成形为预成型体同时使其漂浮时，气体（称为“漂浮用气体”）被吹向熔融玻璃块以使得气压向上应用至其上。在这种情况下，当熔融玻璃块的粘性太低时，漂浮用气体进入玻璃并以气泡的形式留在预成型体中。然而，熔融玻璃块的粘性被调整到 3—60 dPa·s，由此可使得玻璃块漂浮而不让漂浮用气体进入玻璃。

使得预成型体漂浮的气体包括空气、N₂ 气、O₂ 气、Ar 气、He 气和水蒸气。只要预成型体能够漂浮而不与诸如模表面的固体接触，气压不特别受到限制。

在由本发明提供的预成型体的制造方法中，熔融玻璃块的重量被决定以使得该重量与预期的预成型体的重量精确一致。通过本发明的精密模压预成型体获得各种精密模压制品。当预成型体重量与精密模压制品的重量相比太小时，导致这样的问题：由于在精密模压过程中玻璃并非完全充填至压模的模制表面，可能不会获得希望有的表面精度或者精密模压制品的厚度不像预期厚度那么厚。此外，当预成型体的重量太大时，导致过多的玻璃进入压模部件的缝隙从而形成模压飞边的问题，或者导致模压制品的厚度大于预期厚度的问题。因此需要比普通的模压预成型体更精确地控制精密模压预成型体的重量。为此，熔融玻璃块的重量被确定以使得其与预成型体的重量精确一致。

以上面的方式，可获得其整个表面都由处于熔融态的玻璃的固化而形成的预成型体、或者其整个表面都由玻璃的固化而形成并且未被机械加工的预成型体、或者其整个表面都是自由表面的预成型体。当形成这种预成型体时，可获得光滑的表面（无研磨痕迹和抛光痕迹）。上面的预成型体优选作为本发明的预成型体。此处采用的自由表面指的是在冷却处于熔融状态或软化状态的玻璃的过程中与固体无任何接触并因而未转印该固体的表面形状而形成的表面。具体地，在通过施用气压至玻璃而导致其漂浮时，处于熔融状态或软化状态的玻璃被冷却，由此可制造其整个表面都由处于熔融态的玻璃的固化而形成的预成

型体，或者其整个表面都是自由表面的预成型体。

由本发明的预成型体制成的光学元件包括诸如透镜的许多均具有旋转对称轴的光学元件，以使得预成型体的形状理想地为具有旋转对称轴的形式。具体地，例如，球形或具有一个旋转对称轴的形状。具有一个旋转对称轴的形状包括具有光滑轮廓线的形状，其在包括上面的旋转对称轴的横截面中无凹凸，诸如具有椭圆形轮廓线（其短轴相当于上述横截面中的旋转对称轴）的形状，或者通过将球形收缩成平面形状所获得的形状（通过选择一个穿过球形中心的轴并沿上述轴的方向收缩该球形所获得的形状）。

由本发明提供的预成型体的制造方法适合于制造预成型体 I 或 II，但是预成型体 I 或 II 的制造方法不限于上述方法。可通过这样的方法制造预成型体 I 或 II：将澄清的并均化的熔融玻璃铸入模子以形成成形材料，接着将该成形材料退火以消除应变，其被分为具有预定尺寸的块，并通过切割或分割形成单块，并通过研磨或抛光使每块的表面变光滑以获得具有预定重量的预成型体。

[光学元件及其制造方法]

本发明的光学元件的特征是由本发明的上面的光学玻璃制成。

该光学元件的例子包括诸如非球面透镜、球面透镜、平凹透镜、平凸透镜、双凹透镜、双凸透镜、凸弯月形透镜、凹弯月形透镜等的透镜、微透镜、透镜阵列、具有衍射光栅的透镜、棱镜、具有透镜功能的棱镜等。光学元件的表面根据需要可设置有减反射膜、具有波长选择性的部分反射膜等。

根据本发明的光学元件，可提供有表面上不灰雾并且不黄变的高质量光学元件，特别是可提供具有高反射率低色散特性并具有优异的表面状态的光学元件。

由本发明提供的光学元件的制造方法包括以下两种实施方案。

第一种实施方案（下文中称为“光学元件制造方法 I”）包括加热本发明的预成型体并用压模来模压该预成型体。

在光学元件制造方法 I 中，构成该预成型体的玻璃中的锂含量受到限制，因此可防止由于玻璃外的碳与玻璃内的锂离子之间的反应而引起的灰雾和黄变的出现，并且通过精密模压可制造具有优异的表面状态的光学元件。特别是，即使在预成型体表面上存在含碳薄膜，也不会产生由于与薄膜中的碳反应而引起灰雾和黄变的碳酸锂，因此可通过将预成型体涂敷以含碳薄膜以提高精密模

压中的脱模性，并且在模压过程中可改善玻璃的伸长性。

精密模压使用压模，该压模的成型表面预先被高度精确地加工，并且脱模膜可形成在成型表面上以阻止在压模过程中玻璃的熔粘。脱模膜包括含碳薄膜、氮化物薄膜和贵金属薄膜，并且含碳薄膜优选包括氢化碳薄膜和碳薄膜。在精密模压中，在一对具有在形状上被精确加工的成型表面的上模件和下模件之间供给预成型体，接着，通过加热该模和预成型体使它们的温度一同增加至相应于 10^5-10^9 dPa·s 的光学玻璃粘度的温度以软化预成型体，预成型体被模压，由此成型表面的形状可被转印给预成型体。

在另一个实施方案中，温度预先被增加至相应于 10^4-10^8 dPa·s 的玻璃粘度的温度的预成型体被供给至具有在形状上被精确加工的成型表面的一对相对的上模件和下模件之间，并且该预成型体被模压，由此成型表面的形状可被转印给预成型体。

考虑到光学玻璃的粘度等，可根据需要确定用于模压的压力和时间，并且例如，可在约 5—15MPa 的压力下，在 10—30 秒时间内进行模压。诸如模压时间、压力等模压条件可根据模压制品的形状和大小的需要在已知的范围之内确定。

为了防止压模的成型表面的氧化或者在成型表面上形成脱模膜，精密模压以及在精密模压之前预成型体的加热优选在例如氮气或氮气与氢气的混合气体的非氧化气体的气氛中进行。

在非氧化气体的气氛中，涂敷预成型体表面的含碳薄膜未被氧化并残留在精密模压制品的表面上。最后需要清除上述薄膜，作为一种相对容易地并完全地清除含碳薄膜的方法，采用在例如大气的氧化气氛中加热精密模压制品的方法。作为另一种方法，采用精密模压制品受到氧等离子体灰化的方法，或者精密模压制品被蚀刻的方法。在氧化气氛中加热精密模压制品以清除含碳薄膜的方法中，加热温度选自不会使模压制品热变形的温度，具体地，选自低于玻璃转化温度的温度范围。根据本发明，构成精密模压制品的玻璃中的锂含量受到限制，因此不存在含碳薄膜中的碳或大气中的二氧化碳与玻璃中的锂离子反应从而在玻璃表面上产生碳酸锂的情况。因此，在防止玻璃灰雾和黄变的同时可清除含碳薄膜。

模压之后，冷却模和玻璃模压制品，并优选当该玻璃模压制品逐步具有应

变点的温度或更低的温度时，打开该模并取出模压玻璃制品。为了将光学特性准确地调整至预定值，诸如在冷却期间的退火速率的用于退火该模压玻璃制品的条件可根据需要被调整。

第二实施方案（下文中称为“光学元件制造方法 2”）是用于制造光学元件的方法，该方法包括加热由玻璃形成的精密模压预成型体的步骤，以及用压模制造精密模压制品的步骤，其中所述预成型体是本发明的预成型体，所述预成型体和/或该精密模压制品是在包含碳化合物的气氛中热处理的，并且所述热处理的温度高于比所述玻璃的玻璃转化温度（ T_g ）低 50°C 的温度。

光学元件制造方法 2 主要是当加热处理预成型体或精密模压制品时，防止由在环境气氛中存在的碳引起在玻璃表面上灰雾或黄变的方法。

具体地，当在包含诸如二氧化碳的碳化合物的气氛中退火精密模压制品以减轻或消除应变时，或者当在包含碳化合物的气氛中加热预成型体以在预成型体表面上形成含碳薄膜时，考虑到如果退火或者形成薄膜的热处理温度高于比玻璃转化温度低 50°C 的温度（假设热处理温度高于 $(T_g - 50)^\circ\text{C}$ ），那么在包含锂的玻璃表面上会形成碳酸锂并导致灰雾或黄变。为了抑制碳酸盐的产生，可考虑降低热处理温度。然而，由于热处理所需要的时间和热处理温度具有由下面的公式 (3)（其中 A 和 B 是常数）所示出的关系，如果热处理温度降低，那么热处理所需要的时间大幅增加，因此难以进行有效率的热处理。

热处理所需的时间

$$= B \times \exp(-A/\text{热处理温度}) \dots\dots\dots (3)$$

但是，根据本发明，玻璃中被认为是产生碳酸盐的原因的锂含量受到限制，因此玻璃表面上的灰雾和黄变可被防止，而其使得在有效时间中进行热处理是可行的。在光学元件制造方法 2 中，预成型体优选是预成型体 I 或预成型体 II。

在光学元件制造方法 2 中的精密模压模、使用该精密模压模的方法及其使用条件类似于上述光学元件制造方法 1 所述的那样。

为了保护模表面和在预成型体表面上形成的脱模膜，用于模压的气氛优选是非氧化性的。对于非氧化性气氛，可采用诸如氩气或氮气的惰性气体、诸如氢气的还原气体或者惰性气体与还原气体的混合气体。优选地，可采用氮气或氮气与少量氢气的混合气体。

作为在模压之后将精密模压制品取出压模的一种方法，可采用类似于上面

的光学元件制造方法1所述的方法。

实施例

将参照下文中的实施例和比较例更详细地解释本发明，同时本发明不应当受到这些实施例的限制。

由下面的方法测量光学玻璃的各种特性。

(1) 折射率 (nd) 和阿贝数 (vd)

根据日本光学玻璃工业协会标准的折射率测量方法进行测量。所采用的装置是由 Kalnew 光学公司提供的“GMR-1”。通过以-30°C/小时的温度降低速率，将保持在玻璃转化温度 (T_g) 和槽沉温度 (T_s) 之间的光学玻璃降温，来制备待测量的玻璃样品。

(2) 玻璃转化温度 (T_g)、槽沉温度和平均热膨胀系数 (α)

由 Rigaku 公司提供的热力学分析装置“TMA8510”在 98 mN 的负载下，以 4°C/分钟的升温速率进行测量。此外，α是 100°C 至 300°C 之间的平均热膨胀系数。

(3) 比重

由阿基米德方法进行测量。

实施例 1—29

诸如 H₃BO₃、La₂O₃、ZnO、ZnCO₃、Gd₂O₃、ZrO₂ 等的氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物等作为用于引入表 1—3 中所示的玻璃组成的组分 的原材料被称量以获得具有 250—300 克的重量的玻璃原材料并且被充分混合以制备合成配料。将配料放入铂坩埚内，并在保持在 1,200 至 1,450°C 的电炉中，在空气中熔化 2—4 小时。熔化后，将熔融玻璃浇铸入由碳制成的 40×70×15 mm 的模子中，使得冷却至转化温度，并在冷却之后立即放入退火炉中，玻璃在玻璃转化温度范围内退火约 1 小时，然后使其在炉中冷却至室温，以得到光学玻璃。通过显微镜观察，在以上述方式获得的玻璃中无晶体沉积。

表 4 示出这样获得的光学玻璃的特性。

接着，通过在玻璃外存在碳的条件下将玻璃的温度增加至相应于近似模压温度的温度来产生精密模压的环境，以测试玻璃表面的变化。在该测试中，具有自由表面并具有对应于实施例 1—29 的玻璃组成的 29 种样品被制备，每种样品都与通过热分解可产生二氧化碳的化合物一起被各自放置在不锈钢容器

内。在这种状态下，每种样品都被加热至比玻璃转化温度低 10°C 的温度，保持 3 小时，然后冷却至室温，并将每种样品从不锈钢容器中取出，每个样品的表面都被肉眼观察并被放大并用光学显微镜观察。结果，在每种样品上都没有观察到灰雾，并且当放大样品表面并用光学显微镜观察时，发现样品表面是光滑的。

比较例 1

以与实施例 1—29 同样的方式制备包含多于 $0.5\text{mol}\%$ 的 Li_2O 的光学玻璃。

接着，制备具有相应于上面的玻璃组成的玻璃组成的样品，并以与实施例 1—29 相同的方式测试表面上的变化。结果，肉眼观察到明显的灰雾，并且在放大并用光学显微镜观察时，观察到在其整个表面上都产生颗粒状物。

表1

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
Li ₂ O	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B ₂ O ₃	mol%	29.50	30.77	29.23	30.77	30.08	30.08
	wt%	13.76	14.05	12.99	14.44	14.68	14.01
SiO ₂	mol%	10.73	7.69	7.69	7.69	7.52	7.52
	wt%	4.32	3.03	2.95	3.11	3.17	3.02
ZnO	mol%	26.05	27.69	27.69	27.69	27.07	27.07
	wt%	14.21	14.78	14.38	15.19	15.44	14.73
La ₂ O ₃	mol%	16.86	13.85	14.62	13.85	13.53	13.53
	wt%	36.80	29.59	30.39	30.40	30.91	29.50
Gd ₂ O ₃	mol%	3.07	4.62	5.38	4.62	4.51	4.51
	wt%	7.44	10.98	12.46	11.28	11.46	10.94
ZrO ₂	mol%	4.60	3.08	3.08	3.08	3.01	3.01
	wt%	3.80	2.49	2.42	2.56	2.60	2.48
Ta ₂ O ₅	mol%	3.83	4.62	4.62	2.31	2.26	2.26
	wt%	11.34	13.38	13.02	6.87	6.99	6.67
WO ₃	mol%	5.36	7.69	7.69	7.69	7.52	12.03
	wt%	8.33	11.70	11.38	12.02	12.22	18.66
Nb ₂ O ₅	mol%	0.00	0.00	0.00	2.31	0.00	0.00
	wt%	0.00	0.00	0.00	4.13	0.00	0.00
TiO ₂	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	4.51	0.00
	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	2.53	0.00
总量	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	wt%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

		实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
Li ₂ O	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B ₂ O ₃	mol%	30.08	29.32	29.32	28.57	29.55	28.15
	wt%	15.10	14.12	13.48	13.58	13.97	13.98
SiO ₂	mol%	7.52	7.52	7.52	7.52	6.06	7.41
	wt%	3.26	3.12	2.98	3.08	2.47	3.18
ZnO	mol%	27.07	27.07	27.07	27.07	27.27	26.67
	wt%	15.89	15.24	14.55	15.04	15.08	15.49
La ₂ O ₃	mol%	13.53	14.29	14.29	15.04	15.15	14.81
	wt%	31.80	32.20	30.74	33.44	33.53	34.44
Gd ₂ O ₃	mol%	4.51	4.51	4.51	4.51	4.55	4.44
	wt%	11.79	11.31	10.80	11.16	11.19	11.50
ZrO ₂	mol%	3.01	3.01	3.01	3.01	3.03	2.96
	wt%	2.67	2.56	2.45	2.53	2.54	2.61
Ta ₂ O ₅	mol%	0.00	2.26	2.26	2.26	2.27	0.74
	wt%	0.00	6.89	6.58	6.80	6.82	2.34
WO ₃	mol%	7.52	7.52	12.03	7.52	7.58	7.41
	wt%	12.57	12.06	18.42	11.90	11.93	12.25
Nb ₂ O ₅	mol%	2.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	wt%	4.32	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	mol%	4.51	4.51	0.00	4.51	4.55	7.41
	wt%	2.60	2.49	0.00	2.46	2.47	4.22
总量	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	wt%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表2

		实施例 13	实施例 14	实施例 15	实施例 16	实施例 17	实施例 18
Li ₂ O	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B ₂ O ₃	mol%	28.57	28.15	28.57	29.01	29.01	27.74
	wt%	14.02	13.55	13.17	13.61	13.20	13.24
SiO ₂	mol%	7.52	7.41	7.52	7.63	7.63	7.30
	wt%	3.18	3.08	2.99	3.09	3.00	3.01
ZnO	mol%	27.07	26.67	27.07	27.48	27.48	26.28
	wt%	15.52	15.00	14.58	15.07	14.61	14.67
La ₂ O ₃	mol%	15.04	14.81	15.04	15.27	15.27	14.60
	wt%	34.52	33.37	32.43	33.52	32.50	32.62
Gd ₂ O ₃	mol%	4.51	4.44	4.51	4.58	4.58	4.38
	wt%	11.52	11.14	10.83	11.19	10.85	10.89
ZrO ₂	mol%	3.01	2.96	3.01	3.05	3.05	5.84
	wt%	2.61	2.52	2.45	2.54	2.46	4.93
Ta ₂ O ₅	mol%	2.26	0.74	2.26	3.82	3.82	2.19
	wt%	7.02	2.26	6.60	11.37	11.02	6.64
WO ₃	mol%	4.51	10.37	10.53	4.58	7.63	7.30
	wt%	7.37	16.62	16.16	7.16	11.56	11.61
Nb ₂ O ₅	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	mol%	7.52	4.44	1.50	4.58	1.53	4.38
	wt%	4.23	2.45	0.80	2.47	0.80	2.40
总量	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	wt%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

		实施例 19	实施例 20	实施例 21	实施例 22	实施例 23	实施例 24
Li ₂ O	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B ₂ O ₃	mol%	28.57	28.57	28.57	28.57	28.57	28.15
	wt%	13.89	13.46	13.37	13.79	12.97	13.14
SiO ₂	mol%	7.52	7.52	7.52	7.52	7.52	7.41
	wt%	3.15	3.06	3.04	3.13	2.95	2.98
ZnO	mol%	27.07	27.07	27.07	27.07	27.07	28.15
	wt%	15.38	14.90	14.81	15.27	14.36	15.36
La ₂ O ₃	mol%	15.04	15.04	15.04	15.04	15.04	14.81
	wt%	34.21	33.15	32.93	33.97	31.95	32.36
Gd ₂ O ₃	mol%	4.51	4.51	4.51	4.51	4.51	4.44
	wt%	11.42	11.06	10.99	11.34	10.66	10.80
ZrO ₂	mol%	6.02	6.02	3.01	3.01	3.01	2.96
	wt%	5.17	5.01	2.49	2.57	2.42	2.45
Ta ₂ O ₅	mol%	2.26	2.26	2.26	2.26	2.26	0.74
	wt%	6.96	6.74	6.70	6.91	6.50	2.19
WO ₃	mol%	4.51	7.52	9.02	6.02	12.03	13.33
	wt%	7.30	11.79	14.06	9.67	18.19	20.72
Nb ₂ O ₅	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	mol%	4.51	1.50	3.01	6.02	0.00	0.00
	wt%	2.52	0.81	1.61	3.33	0.00	0.00
总量	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	wt%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表 3

		实施例 25	实施例 26	实施例 27	实施例 28	实施例 29
Li ₂ O	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
B ₂ O ₃	mol%	28.15	28.15	29.01	29.01	33.14
	wt%	13.34	13.55	13.00	13.40	16.82
SiO ₂	mol%	7.41	7.41	7.63	7.63	0.00
	wt%	3.03	3.08	2.95	3.04	0.00
ZnO	mol%	28.15	28.15	27.48	27.48	30.86
	wt%	15.59	15.83	14.40	14.84	18.31
La ₂ O ₃	mol%	14.81	14.81	15.27	15.27	10.29
	wt%	32.85	33.37	32.02	33.00	24.44
Gd ₂ O ₃	mol%	4.44	4.44	4.58	4.58	8.82
	wt%	10.97	11.14	10.69	11.02	23.31
ZrO ₂	mol%	2.96	2.96	3.05	3.05	4.41
	wt%	2.49	2.52	2.42	2.50	3.96
Ta ₂ O ₅	mol%	0.74	0.74	3.82	3.82	0.00
	wt%	2.23	2.26	10.86	11.19	0.00
WO ₃	mol%	11.85	10.37	9.16	6.11	4.41
	wt%	18.70	16.62	13.67	9.39	7.45
Nb ₂ O ₅	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.73
	wt%	0.00	0.00	0.00	0.00	1.42
TiO ₂	mol%	1.48	2.96	0.00	3.05	7.35
	wt%	0.81	1.64	0.00	1.62	4.28
总量	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	wt%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

表4

	T _g (°C)	T _s (°C)	$\alpha(\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C})$	nd	vd	比重
实施例 1	614	661	79	1.8618	39.3	5.31
实施例 2	603	650	76	1.8656	37.8	5.40
实施例 3	607	655	79	1.8771	37.6	5.52
实施例 4	599	645	77	1.8698	37.0	5.25
实施例 5	599	645	78	1.8706	36.4	5.23
实施例 6	597	643	77	1.8675	37.1	5.36
实施例 7	596	641	79	1.8753	35.5	5.08
实施例 8	603	649	79	1.8773	36.2	5.29
实施例 9	598	643	76	1.8702	36.8	5.42
实施例 10	604	650	80	1.8830	36.1	5.33
实施例 11	603	649	80	1.8848	36.1	5.34
实施例 12	601	647	81	1.8856	35.2	5.21
实施例 13	607	653	81	1.8856	35.9	5.23
实施例 14	600	645	80	1.8816	35.5	5.30
实施例 15	601	646	80	1.8784	36.5	5.42
实施例 16	609	657	80	1.8826	36.8	5.35
实施例 17	607	653	79	1.8797	37.0	5.45
实施例 18	605	652	81	1.8822	36.4	5.25
实施例 19	610	659	81	1.8816	37.2	5.27
实施例 20	608	653	80	1.8789	37.3	5.37
实施例 21	604	649	80	1.8807	36.2	5.37
实施例 22	606	652	81	1.8843	36.0	5.28
实施例 23	600	645	80	1.8762	36.7	5.46
实施例 24	593	637	81	1.8715	36.7	5.40
实施例 25	595	639	81	1.8739	36.5	5.37
实施例 26	596	642	77	1.8759	36.2	5.32
实施例 27	605	653	80	1.8777	37.2	5.48
实施例 28	607	654	78	1.8813	36.9	5.40
实施例 29	600	639	80	1.8792	36.4	5.30

实施例 30

以下面的方式由实施例 1 至 29 的玻璃制备预成型体。

首先，使得在保持在 1,050 至 1,450°C（相应于 4 至 0.05 dPa·s 的玻璃粘度）的电炉中的熔融玻璃从铂合金制成的温度被调整为 1,050°C（对应于 4 dPa·s 的玻璃粘度）的管中以恒定速率流下，熔融玻璃流的前端被接收到玻璃预成型体成形模中。使得该成形模在具有预定重量的熔融玻璃块可从上述前端分离的时刻，以远大于熔融玻璃流向下流动的速率向下移动，以分离该熔融玻璃块。当使得熔融玻璃向下流时，该玻璃具有 7 dPa·s 的粘度。

分离后的熔融玻璃块被成形为球形玻璃预成型体并被退火，同时通过施压气压使得其在上述成形模上漂浮。将玻璃预成型体的重量设定在 0.01—5 克的范围内。每个熔融玻璃块和与该熔融玻璃块相应的玻璃预成型体都具有相等的重量，并且这种预成型体的重量精度在该设定重量的±1%范围之内。

在每个这样制得的玻璃预成型体中，整个表面都是由熔融玻璃的固化形成的并且是自由表面。此外，在任何预成型体的任何表面或内部都没有发现诸如条纹、失透、断裂、气泡等的缺陷。

实施例 31

以下面的方式从在实施例 30 中制备的玻璃预成型体获得精密模压制品。玻璃预成型体 4 放置在由 SiC 制成并各自具有涂敷有含碳薄膜（类金刚石碳膜）的成型表面的上模件 1 和下模件 2 之间。接着，在石英管 11 中产生氮气氛，并将加热器 12 通电以加热石英管 11 的内部。模中的温度增加至模压玻璃预成型体 4 具有约 10^5 — 10^9 dPa·s 的粘度的温度，接着在保持该温度的同时，压棒 13 向下移动以从上方压制上模件 1 从而压制模中的模压玻璃预成型体 4。压制压力设置在 5—15 MPa，压制时间设置在 10—300 秒。压制完毕后，移去压制压力，通过模压获得的呈非球形的模压玻璃制品逐渐地冷却至玻璃转化温度，此时为模压玻璃制品与上模件 1 和下模件 2 相接触的状态。接着，模压玻璃制品被迅速冷却至室温左右的温度，并且将呈非球状的模压玻璃制品从模中取出。图 1 中，数字 3 表示套筒，数字 10 表示支承床，数字 9 表示支承棒，数字 14 表示热电偶。

由此获得的精密模压制品在 560°C 下在大气中退火 3 小时以获得非球面透镜。所获得的透镜在视觉上没有观察到灰雾，并且当放大这些表面并用光学显

显微镜观察时，发现它们的表面是光滑的。上述透镜的折射率 (nd) 和阿贝数 (v d) 与形成上述玻璃预成型体的光学玻璃的值相等。

尽管在该实施例中生产出非球面透镜，可根据需要通过选择压模的形状和尺寸生产出诸如球面透镜、微透镜、透镜阵列、衍射光栅、具有衍射光栅的透镜、棱镜、具有透镜功能的棱镜等各种光学元件。可在这些各种光学元件的每一个的表面上形成诸如减反射膜等的光学多层膜。

比较例 2

通过以与在实施例 30 和 31 中相同的步骤、在与实施例 30 和 31 中相同的条件下，由比较例 1 中采用的玻璃生产非球面透镜。这样获得的透镜的表面在视觉上可观察到灰雾，并且当放大这些表面并用光学显微镜观察时，发现在整个表面上都产生颗粒状物。

产业实用性

本发明的光学玻璃是一种在质量上不容易由于诸如表面上灰雾或黄变的变质层的出现而退化的精密模压光学玻璃，并且通过精密模压预成型体适用于制造具有优异质量的光学元件。

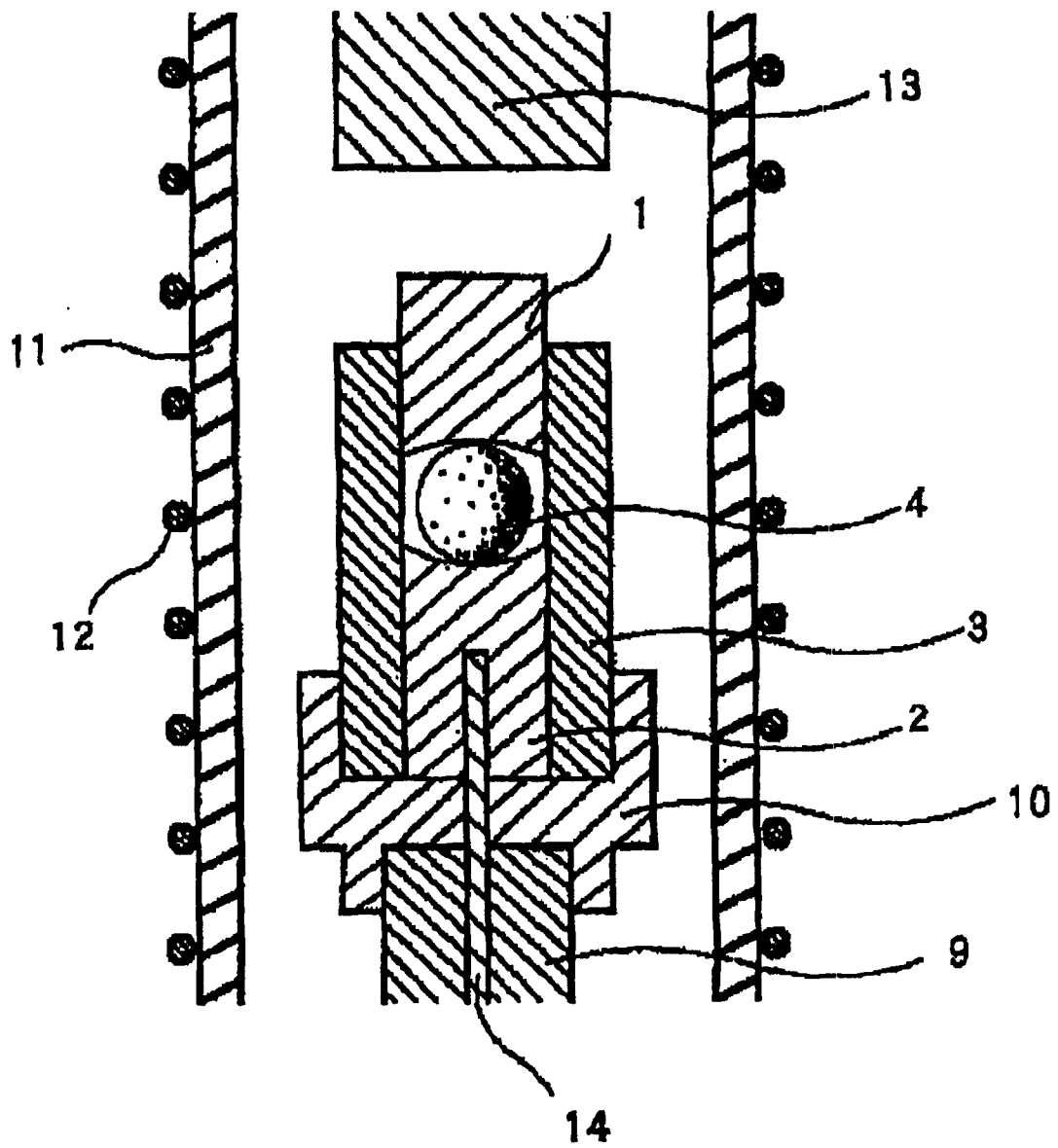


图 1