

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C03B 11/00

C03B 11/08 C23C 14/00

C23C 16/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03110720.6

[43] 公开日 2003年10月1日

[11] 公开号 CN 1445183A

[22] 申请日 2003.2.19 [21] 申请号 03110720.6

[30] 优先权

[32] 2002.2.19 [33] JP [31] 42287/2002

[71] 申请人 保谷株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 广田慎一郎 坂井裕之 高桥岳志

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

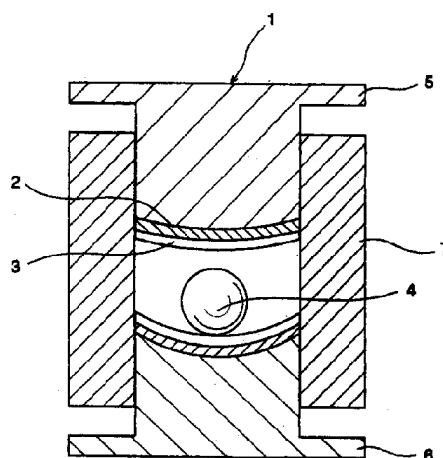
代理人 吴立明 叶恺东

权利要求书2页 说明书23页 附图5页

[54] 发明名称 玻璃光学元件的制造方法

[57] 摘要

本发明提供能够稳定制造品质良好的玻璃光学元件的方法以及能够防止玻璃厚度不均的玻璃光学元件的制造方法。包含把被成型玻璃原材料供给于成型模具,接着对所供给的被成型玻璃原材料利用成型模具进行挤压成型的玻璃光学元件的制造方法。包含使被成型玻璃原材料降落到至少由上模具和下模具构成的成型模具的所述下模具的成型面上降落来供给,接着对所供给的被成型玻璃原材料利用成型模具进行挤压成型的玻璃光学元件的制造方法。所述成型模具至少在成型面上具有由溅射法形成的碳素薄膜,所述被成型玻璃原材料在表面上具有碳膜,且所述挤压成型在非氧化性气氛中进行。



ISSN 1008-4274

1. 一种玻璃光学元件的制造方法，该方法是包含把被成型玻璃原材料供给于成型模具，接着对所供给的被成型玻璃原材料利用成型模具进行挤压成型的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述成型模具至少在成型面上具有由溅射法形成的碳素薄膜，所述被成型玻璃原材料在表面上具有碳膜，且所述挤压成型在非氧化性气氛中进行。

2. 一种玻璃光学元件的制造方法，该方法是包含使被成型玻璃原材料降落到至少由上模具和下模具构成的成型模具的所述下模具的成型面上降落来供给，接着对所供给的被成型玻璃原材料利用成型模具进行挤压成型的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述成型模具至少在成型面上具有由溅射法形成的碳素薄膜，所述被成型玻璃原材料在表面上具有碳膜，且所述挤压成型在非氧化性气氛中进行。

3. 如权利要求 1 或 2 记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳素薄膜由使用惰性气体作为溅射气体、使用石墨作为溅射靶的溅射法成膜。

4. 如权利要求 1~3 的任意一项记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳素薄膜的膜厚为 3~200nm。

5. 如权利要求 1~4 的任意一项记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳膜通过烃的热解法形成。

6. 如权利要求 1~4 的任意一项记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳膜通过蒸镀形成。

7. 如权利要求 1~6 的任意一项记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳膜的平均厚度为 0.1~2nm。

8. 如权利要求 1~7 的任意一项记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述成型模具的至少成型面附近由通过 CVD 法制成的碳化硅构成。

9. 如权利要求 8 记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳化硅部分和所述碳素薄膜之间具有中间层。

10. 如权利要求 9 记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述中间层由离子电镀法形成。

11. 如权利要求 1~10 的任意一项记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：供给于成型模具的被成型玻璃原材料的温度高于成

型模具的温度。

12. 如权利要求 1~11 的任意一项记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：将供给于成型模具的被成型玻璃原材料加热至相当于其粘度成 $10^{5.5} \sim 10^9$ 泊的温度，接受被成型玻璃原材料的成型模具被
5 预热至相当于被成型玻璃原材料粘度成 $10^7 \sim 10^{12}$ 泊的温度。

13. 如权利要求 1~12 的任意一项记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：向成型模具供给被成型玻璃原材料包含：利用气流使被成型玻璃原材料浮到浮皿上并使之软化；以及使被成型玻璃原材料从浮皿降落到下模具的成型面上。

10 14. 如权利要求 13 记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述被成型玻璃原材料的降落用导向装置进行。

15. 如权利要求 13 记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：在挤压成型前由位置修正装置对降落的被成型玻璃原材料进行定位。

15 16. 如权利要求 1~15 的任意一项记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述被成型玻璃原材料由镧系玻璃或磷酸盐系玻璃构成。

玻璃光学元件的制造方法

技术领域

- 5 本发明涉及通过挤压成型来制造光学透镜等玻璃光学元件的方法，尤其涉及防止成型模具和玻璃原材料之间熔融粘着和成型模具劣化来制造具有高表面精度的玻璃光学元件的方法。本发明进而是包含使被成型玻璃原材料降落到下模具的成型面上来供给的制造玻璃光学元件的方法，涉及能够防止玻璃厚度不均的方法。

10 背景技术

- 为了一下子成型得到无需在挤压后进行研削、研磨的高精度透镜，已知有使用以高形状精度进行了镜面加工的成型模具，把模具温度加热至比玻璃化温度高的温度进行挤压成型的方法。此时加热软化玻璃与成型模具熔融粘着成了问题，作为防止该问题的有效手段，有人提出使碳素系薄膜夹在加热软化玻璃和成型模具之间的方法。

- 15 特开昭 64-83529 号公报中公开了通过溅射法在成型模具的底座材料上形成碳素膜的成型模具制造方法。该制造方法中底座材料温度为 250~450℃，使用惰性气体作为溅射气体，并使用石墨作为溅射靶来成膜。该碳素膜不含氢，而且成膜温度为比较高的温度。该碳素膜即使在 600℃ 氮气气氛中保持 12 小时后冷却，也能维持与模具表面(实施例中是通过 CVD 法形成的 SiC)的粘接力和硬度，记载为优于在室温下成膜的 i-碳等。进一步记载，通过使用形成了上述碳素膜的成型模具，至发生熔融粘着的挤压次数改善到 200~300 次。

- 25 特开平 2-199036 号公报中记载了通过离子电镀法由阳极和阴极构成的电离源生成烃离子，在 200~400℃ 的模具表面形成 i-碳膜作为成型模具的方法。

- 30 但是，特开平 6-191864 号中，关于形成由离子电镀法得到的 i-碳膜的成型模具有如下记载。耐热性、抗氧化性及与底座的粘接性优异，且也不易发生成型时的玻璃熔融粘着。但是膜结构致密，与玻璃接触的膜表面具有高平滑性，因此挤压成型时在玻璃表面和膜表面之间会存储从玻璃表面释放的气体(氢气等)，有时在被成型玻璃表面产生微小的凹部。还存在产生浑浊、因在高平滑性面上粘接玻璃而存

在脱模性不充分等问题。

进一步，特开平 6-191864 号中记载，如果在模具表面形成由溅射法得到的碳素膜，虽然耐热性及脱模性优异，但因含有非晶质石墨，所以尤其是以 600℃ 以上高温的挤压成型温度反复多次挤压操作，则膜的一部分会发生剥离。

所以，特开平 6-191864 号中公开了一种通过制成在成型模具的加工面上顺次层压 i-碳和碳素来构成具有碳素质双层构造膜的成型模具谋求解决上述问题的发明。

作为在加热软化玻璃和成型模具之间夹入碳素系薄膜的方法，除了如上所述在成型面上设置碳素系薄膜外，还有人提出在玻璃上设置碳素系薄膜的方法。

例如，在特开平 8-217468 号公报中公开了通过由乙炔热解，在玻璃粗成品表面形成 10~50Å 的碳素膜，防止玻璃粗成品和成型模具熔融粘着的方法。但是，该公报中虽然记载有把该玻璃粗成品再热挤压，但没有公开使用哪种成型模具进行了再热挤压。

特开平 8-259241 号公报中公开了使用表面被碳膜覆盖的玻璃坯料和成型面由硬质碳素膜构成的成型模具的玻璃光学元件的挤压成型方法。

如在后述，特开平 8-259241 号公报记载的设置于成型面的硬质碳素膜与所述特开昭 64-83529 号及特开平 6-191864 号公开的设置于成型面的碳素膜相比，因其各自的制法不同，而实质上存在差异。

光学玻璃的精密挤压中，如上所述，存在作用于成型模具和被成型玻璃原材料的界面的各种各样的物理性、化学性作用引起的多种问题。

对成型面，要求不引起玻璃熔融粘着的优异的脱模性。若使用特开昭 64-83529 号公报中公开的成型模具，可以在某种程度上改善该问题。但是，还不能说直至发生熔融粘着时，挤压的次数就足够了。

在高温下加压成型时玻璃伸展，粘接在模具的成型面上，通过反复冷却脱模，对成型面施加较大的力。即使为了防止熔融粘着而在模具表面上设置碳素薄膜，随着重复挤压碳素薄膜对成型面的粘接力下降，引起部分性剥离。例如，由 CVD 法制作的碳化硅能够进行致密的镜面加工，且在高温下的耐氧化性高，因此是成型模具有希望的材料。

但是，如果如上所述引起碳素薄膜的剥离，碳化硅的极表面会被氧化，因此软化玻璃会熔融粘着，由挤压后冷却时的应力碳化硅表面以斑点状被挖去（该现象叫做拉去（pullout）），这种情况是已知的。如果产生这种拉去现象，模具无法继续使用。因此，有通过使碳素薄膜不易被剥离来防止拉去，想延长模具寿命的课题。

还必须避免挤压成型时在模具的成型面和被成型玻璃原材料之间存储有气体而在被成型玻璃表面生成微小的凹部，或产生浑浊等使透镜外观差的问题。

进一步，根据所成型玻璃的玻璃种类（如镧系光学玻璃或磷酸盐系玻璃）或形状，还存在容易发生裂开或裂纹并降低生产性的问题。裂开是指产生于光学元件的表面形状的非连续部分等上的裂缝。

希望能够通过这种作用于被成型玻璃原材料与模具表面的界面的力来消除挤压成型引起的各种各样的不合适（熔融粘着、拉去、透镜外观差等），找出适合于玻璃光学元件的成型的，被成型玻璃原材料和模具表面的相互关系。

特开平 8-259241 号中记载，如上所述光学元件成型用模具的成型面由硬质碳素膜构成。硬质碳素膜是使用离子束沉积装置把 CH_4 和 H_2 引入到电离室，施加加速电压引出离子束照射到成型面，与母材表面的 TiN 膜形成了 35nm 厚的混合层。于是，特开平 8-259241 号中记载的“硬质碳素膜”是含大量氢的膜，与特开昭 64-83529 号记载的通过溅射法成膜的碳素膜实质上大不相同，而且存在与所述特开平 2-199036 号公报中记载的通过离子电镀法得到的碳素膜相同的问题。

另外，不能说使用该离子束形成的硬质碳素膜的脱模性足够，甚至因含氢，所成型的光学元件容易产生浑浊或发泡引起的凹部。

进一步，如果使用特开平 8-259241 号公报中记载的坯料和成型模具，因两者的滑动性不够充分，所以在模具上以坯料偏移了的状态直接被挤压，所成型的光学元件容易引起厚度不均。

如上所述，在成型模具表面形成碳素系膜、或在被成型玻璃原材料上形成碳素系膜虽然各自具有长处但是也有问题，有人提出有在成型模具表面和被成型玻璃原材料上分别形成某种碳素系膜，并把它们用于挤压成型中，但无论如何也不能说得到了具有足够性能的成型方法。

所以本发明的第一个目的是提供根据作用于被成型玻璃原材料与成型模具表面的界面的力来消除挤压成型引起的各种各样的不合适（熔融粘着、拉去、透镜外观差等），能够稳定地制造品质优良的光学元件的方法。

5 但是，使用精密加工的成型模具挤压成型高精度玻璃光学元件的成型方法分为，使玻璃和成型模具具有实质上相等的温度进行挤压成型的等温挤压法、和在玻璃温度高、模具温度低的状态下开始挤压成型的非等温挤压法。等温挤压法是例如在非氧化性气氛中把非成型玻璃原材料和模具升温至玻璃的软化点附近，在被成型玻璃原材料和模
10 具几乎相等的温度下由模具对玻璃加压，并维持加压把模具温度降温至玻璃化温度以下的方法。另一方面，非等温挤压法是把例如加热至 $10^{5.5} \sim 10^{9.5}$ 泊粘度的玻璃原材料用在比它低的温度下、调温成使该玻璃原材料成为 $10^7 \sim 10^{12}$ 泊粘度的温度的成型用模具挤压成型后，以在 $10 \sim 250^\circ\text{C}/\text{min}$ 范围内所选冷却速度冷却至至少成型模具的温度在玻
15 璃化温度以下，然后进行脱膜的方法。非等温挤压法与等温挤压法相比具有用于生产一个玻璃光学元件所需的时间即周期时间大幅度缩短的优点。

所述非等温挤压法需要预热被成型玻璃原材料。该预热最好是例如把被成型玻璃原材料在浮皿上由气流漂浮着加热来进行。使加热软
20 化了的被成型玻璃原材料从浮皿降落到下模具的成型面上，然后被挤压成型。该方法中如果被成型玻璃原材料降落供给到与成型面中心偏离的地方并以这种状态直接挤压成型，就会引起玻璃的厚度不均，无法得到良好的挤压成型品。所以，有人提出有从浮皿降落到下模具的成型面上时，在下模具和浮皿之间插入漏斗式导向装置，根据把拼合
25 模具式浮皿在水平上打开降落到下模具上的方法（特开平 11-35332 号公报）。进一步，该公报还记载了在把被成型玻璃原材料供给到下模具的成型面上后，用位置修正装置修正被成型玻璃原材料的位置，以使被成型玻璃原材料的垂直中心和下模具成型面的中心点实质上对
30 齐。通过使用这种导向装置，可以把被成型玻璃原材料稳定地降落到下模具的成型面上，因此能够防止光学元件的厚度不均，并且还能够在防止向成型面外飞出。还有，通过使用位置修正装置，可以使被成型玻璃原材料位于下模具成型面的中央，因此能够防止光学元件的厚度

不均。

然而，根据本发明人的研究判明了，即使在使用了如上所述的导向装置或位置修正装置的情况下，有时依然引起玻璃厚度不均，妨碍了成品率的提高。这判明了，即使使用导向装置或位置修正装置把被
5 成型玻璃原材料引导至下模具的成型面中心，但在被成型玻璃原材料不是球形等时也不能使它移动到下模具的成型面中心，有时被成型玻璃原材料成为挂在导向装置或位置修正装置上的状态，有时被成型玻璃原材料在偏离成型面中心的状态下被挤压。

于是，本发明的第二个目的是提供是使被成型玻璃原材料降落到
10 下模具的成型面上、然后挤压成型的方法，能够容易地把被成型玻璃原材料引导到下模具的成型面中心，其结果能够防止玻璃厚度不均的玻璃光学元件的制造方法。

发明内容

本发明人发现了，在碳素系膜中存在各种各样的膜质（构造、成分、表面状态），根据制法这些性质大不相同。进一步，发现通过对
15 成型模具和被成型玻璃原材料的每一个采用最佳的膜质，能够根据作用于被成型玻璃原材料与模具表面的界面的力来消除挤压成型引起的各种各样的不合适（熔融粘着、拉去、透镜外观差等），能够稳定地制造品质优良的光学元件，以至完成了本发明第一实施模式的制造方法。
20

进一步，发现通过在成型模具和被成型玻璃原材料的每一个上设置给定膜质的碳素系膜，可防止被成型玻璃成为挂在导向装置或位置修正装置上的状态，可容易地使被成型玻璃原材料位于成型面中心，以至完成了本发明第二个实施模式的制造方法。

25 本发明的第一实施模式是一种玻璃光学元件的制造方法（本发明第 1 方面），该方法是包含把被成型玻璃原材料供给于成型模具，接着对所供给的被成型玻璃原材料利用成型模具进行挤压成型的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述成型模具至少在成型面上具有由溅射法形成的碳素薄膜，所述被成型玻璃原材料在表面上具有碳
30 膜，且所述挤压成型在非氧化性气氛中进行。

进一步，本发明的第二实施模式是一种玻璃光学元件的制造方法（本发明第 2 方面），该方法是包含使被成型玻璃原材料降落到至少

由上模具和下模具构成的成型模具的所述下模具的成型面上来供给，接着对所供给被成型玻璃原材料利用成型模具进行挤压成型的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述成型模具至少在成型面上具有由溅射法形成的碳素薄膜，所述被成型玻璃原材料在表面上具有碳膜，且所述挤压成型在非氧化性气氛中进行。

进一步，本发明含有以下实施模式。

本发明第3方面，如本发明第1方面或本发明第2方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳素薄膜由使用惰性气体作为溅射气体、使用石墨作为溅射靶的溅射法成膜。

10 本发明第4方面，如本发明第1~3方面的任一方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳素薄膜的膜厚为3~200nm。

本发明第5方面，如本发明第1~4方面的任一方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳膜通过烃的热解法形成。

15 本发明第6方面，如本发明第1~4方面的任一方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳膜通过蒸镀形成。

本发明第7方面，如本发明第1~6方面的任一方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳膜的平均厚度为0.1~2nm。

20 本发明第8方面，如本发明第1~7方面的任一方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述成型模具的至少成型面附近由通过CVD法制成的碳化硅构成。

本发明第9方面，如本发明第8方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述碳化硅部分和所述碳素薄膜之间具有中间层。

本发明第10方面，如本发明第9方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述中间层由离子电镀法形成。

25 本发明第11方面，如本发明第1~10方面的任一方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：供给于成型模具的被成型玻璃原材料的温度高于成型模具的温度。

30 本发明第12方面，如本发明第1~11方面的任一方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：供给于成型模具的被成型玻璃原材料被加热至相当于其粘度成 $10^{5.5} \sim 10^9$ 泊的温度，接受被成型玻璃原材料的成型模具被预热至相当于被成型玻璃原材料粘度成 $10^7 \sim 10^{12}$ 泊的温度。

本发明第 13 方面，如本发明第 1~12 方面的任一方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：向成型模具供给被成型玻璃原材料包含：利用气流使被成型玻璃原材料浮到浮皿上并使之软化；以及使被成型玻璃原材料从浮皿降落到下模具的成型面上。

5 本发明第 14 方面，如本发明第 13 方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述被成型玻璃原材料的降落用导向装置进行。

本发明第 15 方面，如本发明第 13 方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：在挤压成型前由位置修正装置对降落的被成型玻璃原材料进行定位。

10 本发明第 16 方面，如本发明第 1~15 方面的任一方面记载的玻璃光学元件的制造方法，其特征在于：所述被成型玻璃原材料由镧系玻璃或磷酸盐系玻璃构成。

附图说明

15 图 1 为用于本发明制造方法的光学元件成型用模具的一个实施模式（挤压前的状态）示意图。

图 2 为用于本发明制造方法的光学元件成型用模具的一个实施模式（挤压后的状态）示意图。

图 3 为用于形成 i-碳膜的离子电镀装置概略图。

图 4 为用于通过溅射法形成碳素薄膜的溅射装置概略图。

20 图 5 为用于通过乙炔的热解法形成碳膜的装置的概略图。

具体实施方式

用于本发明制造方法（以下，在所述本发明制造方法的情况下，如没有特殊说明，则指第一形态和第二形态这两者。）的成型模具至少 25 在成型面上具有通过溅射法形成的碳素薄膜。该通过溅射法形成的碳素薄膜与通过离子电镀法形成的 i-碳不同，不含氢，挤压成型时不产生由氢气产生带来的问题。这里，所谓成型面指接触成型玻璃元件的成型模具面。还有，成型模具至少由上模具和下模具构成，上模具和下模具的成型面都具有通过溅射法形成的碳素薄膜。

30 成型模具除了上模具和下模具外还具有中间模具的情况，在挤压成型时如果中间模具上有与被成型玻璃元件接触的部分，则可以在该部分施加通过溅射法形成的碳素薄膜。但是，也可以在中间模具的与被成型玻璃元件接触的部分上不施加通过溅射法形成的碳素薄膜。

所述碳素薄膜可以是例如通过使用惰性气体作为溅射气体、使用石墨作为溅射靶的溅射法，在例如 200~450℃ 温度下成膜。利用溅射法的到成型面的碳素薄膜的形成在下面说明。

5 溅射法使用容纳有支撑挤压成型模具底座的底座固定器、和与它对置的溅射靶的溅射装置来实施。该溅射法（如磁控管溅射法）中，所述底座温度优选 200~450℃。因为如果在 200℃ 以上则得到较高的膜硬度，如果在 450℃ 以下则成膜的膜表面的表面粗度不会降低。作为溅射气体使用的惰性气体举例有如氩气。作为溅射靶可以使用石墨，通过由高频波使等离子体发生来溅射石墨，可在挤压成型模具底座的成型面形成碳素薄膜。

10 碳素薄膜的厚度优选在 3~200nm 范围，更优选在 10~100nm 范围。

该碳素薄膜与后述的玻璃原材料的碳膜的滑动性特别好。

15 本发明制造方法中，作为挤压成型的被成型玻璃原材料使用在表面具有碳膜的被成型玻璃原材料。在被成型玻璃原材料表面上设置的碳膜优选不含氢或含氢量少，这种碳膜可以通过例如使用碳素材料的蒸镀法或气态烃的热解形成。

20 用蒸镀法时可以使用公知的蒸镀装置，在 10^{-4} Torr 程度的真空气中，用电子束、直接通电或弧光加热碳素材料，把根据蒸发和升华从材料发生的碳素蒸气输送到基材上，通过使之凝缩和析出而形成碳膜。例如直接通电的情况，可以对断面积 0.1cm^2 程度的碳素材料通电 100V-50A 程度的电，对碳素材料进行通电加热。基材加热温度优选室温~400℃ 程度。其中，在基材的玻璃化温度 (T_g) 在 450℃ 以下时，基材加热的上限温度优选 $T_g-50^\circ\text{C}$ 。

25 通过热解烃气体形成碳膜时，在给定温度下在真空中导入烃，通过分解成碳素和氢，使碳素沉积在被成型玻璃原材料的表面上。

30 作为气态烃可以是例如乙炔、乙烯、丁烷、乙烷等低级气态烃，特别优选乙炔，因为容易分解。热解烃时的反应体系内的压力为 10~200Torr，优选 50~200Torr。可以使压力伴随热解反应的进程逐渐增加或减少，也可以保持为一定。

通过热解烃气体形成碳膜时的温度可以根据所使用烃的热解温度和所使用被成型玻璃原材料的软化温度适当决定，通常在 250℃~600

℃范围内。其中，作为烃使用乙炔时，上述形成温度优选 400 ~ 520℃。

用于热解的烃优选根据其保管状态，在事前充分去除水分。

5 设置于被成型玻璃原材料上的碳膜的平均膜厚优选在 0.05 ~ 10nm 范围，更优选在 0.1 ~ 2nm 范围。碳膜的平均膜厚可以由热解时的温度、导入烃的压力、处理时间来控制。在分多次导入烃时可以根据其次数控制平均膜厚。

上述碳膜的膜厚为平均值。即，当膜厚极其小时微观上不成为均匀的膜状，可能是碳以岛状在被成型玻璃原材料表面大致均匀分散的状态，但这种状态也包括在本发明中所说的碳膜。

10 本发明中所说的平均膜厚，换句话说是在被成型玻璃原材料表面每单位面积上的碳素的负载量的平均值。碳素的膜厚，可以使用 ESCA (Electron spectroscopy for chemical analysis, 化学分析电子频谱) 来测定来自碳素膜的 C1s 信号强度，并通过把设置于玻璃上的碳素膜的膜厚与来自已知的参照试样的 C1s 信号强度相比较来得到。

15 本发明制造方法中，设置于被成型玻璃原材料上的碳膜优选含氢量在 15at% 或以下，更优选在 8.5at% 或以下，进一步优选在 5at% 或以下。含氢量在 15at% 或以下，具有防止挤压成型时氢气发生引起的玻璃与模具界面的发泡的优点。

20 用于本发明制造方法的成型模具除了至少在成型面上具有通过溅射法形成的碳素薄膜外，成型模具的至少成型面附近由通过 CVD 法制作的 β 型碳化硅，优选由 β 型碳化硅构成。通过使用成型面附近由通过 CVD 法制作的 β 型碳化硅构成的成型模具，具有可进行高精度的镜面加工、耐热性高的优点。

25 所谓“至少成型面附近”是指，成型模具的底座自身由通过 CVD 法形成的碳化硅构成，或者只有成型面附近由通过 CVD 法形成的碳化硅构成。这种成型模具举例有底座为碳化硅烧结体，只有成型面附近由通过 CVD 法形成的碳化硅构成的模具。

30 至少在成型面上具有通过溅射法形成的碳素薄膜，且至少成型面附近由通过 CVD 法制作的 β 型碳化硅构成的成型模具可以在根据所需玻璃成型体形状而加工形成给定形状的成型面的碳化硅部分上直接或隔着中间层设置通过所述溅射法形成的碳素薄膜来调制。或者，也可以在由通过 CVD 法制作的 β 型碳化硅构成的部分上进一步通过不同制

法设置碳化硅层，或设置由其他组成形成的层或膜，进一步在其上施加通过所述溅射法形成的碳素薄膜来调制成型模具。

作为中间层例如可举出通过离子电镀法形成的 i-碳膜。

通过离子电镀法形成 i-碳膜可以用以下方法进行。离子电镀法是用具有阳极电极和第一阴极电极和支撑玻璃挤压成型模具底座的底座固定器，进一步具有以包围所述第一阴极电极和阳极电极的形状配置的反射极的离子电镀装置来实施。在该离子电镀装置中，在所述阳极电极与第一阴极电极之间施加 50~150V 的低电压使烃离子的等离子体发生。该低电压如果不足 50V 则电离效率低而不起作用，如果超过 150V 则由于等离子体不稳定，所以优选上述范围 (50~150V)。还有，所用烃可以适当选择，且优选碳原子数与氢原子数的比例 (C/H) 在 1/3 以上的，作为其例有苯 (C/H=6/6)、甲苯 (C/H=7/8)、二甲苯 (C/H=8/10) 等芳香族烃；乙炔 (C/H=2/2)、甲基乙炔 (C/H=3/4)、丁炔 (C/H=4/6) 等三键不饱和烃；乙烯 (C/H=2/4)、丙烯 (C/H=3/6)、丁烯 (C/H=4/8) 等双键不饱和烃；乙烷 (C/H=2/6)、丙烷 (C/H=3/8)、丁烷 (C/H=4/10)、戊烷 (C/H=5/12) 等饱和烃。这些烃可以单独使用，也可以混合两种以上使用。

还有对于上述阳极电极，可以施加 0.5~2.5kV 电压以使所述底座固定器成为第二阴极电极，以促进烃离子加速。

离子电镀处理时的模具底座温度优选 200~400℃。因为在该温度范围形成的 i-碳膜最不易剥离。

i-碳膜厚度优选在 5~1000nm 范围。如果不足 5nm 则难以形成均匀的膜，如果超过 1000nm 则因膜中的歪斜而容易剥离。

本发明中可以在成型模具的成型面附近设置金刚石膜或含有 50% 以上金刚石结构的碳素膜。作为金刚石膜或含有 50% 或以上金刚石结构的碳素膜举例有例如通过热丝法形成的 DLC 膜。还有，金刚石膜或含有 50% 或以上金刚石结构的碳素膜可以是由使用了固态碳的 PVD (物理蒸镀) 在常温成膜的碳素膜。作为金刚石膜或含有 50% 或以上金刚石结构的碳素膜最佳使用密度 3.2~3.4g/cm²、硬度 Hv6000~10000 的。

膜厚优选在 0.05~10μm 范围。该碳素膜是在一次加工了成型模具底座形状之后来成膜，但由此形状精度劣化时可以进行二次加工。即所述成型模具是，通过一次加工把模具底座的成型面附近加工成给定的

形状后，形成所述金刚石膜或含有 50%或以上金刚石结构的碳素膜，然后二次加工形状，以及所述成型模具是，在所述金刚石膜或含有 50%或以上金刚石结构的碳素膜与所述碳素薄膜之间具有中间层，所述中间层可以是通过离子电镀法形成的 i-碳膜。

- 5 在使用本发明制造方法的构成成型模具的成型模具底座中，如上述那样除了可以使用通过 CVD 法制作的 β 型碳化硅以外，作为成型模具用材料还适合使用的公知的原材料，例如碳化钨系超硬合金等。或也可以在例如碳化钨系超硬合金等底座材料上直接或间接地在成型面附近形成由碳化硅构成的薄膜。也可以用烧结 SiC 作为成型模具底座，
10 用 CVD SiC 作为成型面附近。

用于本发明制造方法的成型模具优选如上所述，通过离子电镀法在由通过 CVD 法形成的碳化硅构成的底座材料上形成 i-碳膜，在其上层积通过溅射法形成的碳素薄膜。

- 用于本发明制造方法的被成型玻璃原材料的玻璃种类不做特别限定，可特别有效地使用钡硼硅酸盐光学玻璃、镧系光学玻璃等。钡硼
15 硅酸盐光学玻璃容易引起熔融粘着或拉去，镧系光学玻璃容易破裂，但根据本发明制造方法可以高精度成型。

钡硼硅酸盐光学玻璃的玻璃组成可以是特征如下的光学玻璃，例如，作为玻璃成分含有：

- 20 SiO_2 为 30~55wt%、
 B_2O_3 为 5~30wt%、
其中 SiO_2 和 B_2O_3 的总量为 56~70wt%、
 $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ 的重量比为 1.3~12.0；
 Li_2O 为 7~12wt%（不包含 7wt%）、
25 Na_2O 为 0~5wt%、
 K_2O 为 0~5wt%、
其中 Li_2O 和 Na_2O 和 K_2O 的总量为 7~12wt%（不包含 7wt%）；
 BaO 为 10~30wt%、
 MgO 为 0~10wt%、
30 CaO 为 0~20wt%、
 SrO 为 0~20wt%、
 ZnO 为 0~20wt%、

其中 BaO、MgO、CaO、SrO、ZnO 的总量为 10~30wt% 的玻璃, 所述玻璃成分中 SiO₂、B₂O₃、Li₂O 及 BaO 的含量为 72wt% 或以上, 不含 TeO₂。

或者对于上述玻璃进一步也适合使用含有如下组成的玻璃:

Al₂O₃ 为 1~7.5wt%、P₂O₅ 为 0~3wt%、La₂O₃ 为 0~15wt%、Y₂O₃ 为 0~5wt%、Gd₂O₃ 为 0~5wt%、TiO₂ 为 0~3wt%、Nb₂O₅ 为 0~3wt%、ZrO₂ 为 0~5wt%、PbO 为 0~5wt%。

作为具体的被成型玻璃原材料有包含 SiO₂ 为 37.8、B₂O₃ 为 24.0、Al₂O₃ 为 5.3、Li₂O 为 8.5、CaO 为 5.0、BaO 为 16.1、La₂O₃ 为 3.3、As₂O₃ 为 0.5、Sb₂O₃ 为 0.2 (均为 wt%), T_g 为 500℃ 的玻璃原材料, 或含 SiO₂ 为 41.2、B₂O₃ 为 19.5、Al₂O₃ 为 5.2、Li₂O 为 9.0、BaO 为 16.1、La₂O₃ 为 9.0、As₂O₃ 为 0.5、Sb₂O₃ 为 0.2 (均为 wt%), T_g 为 495℃ 的玻璃原材料等。

还有, 作为镧系光学玻璃举例有作为玻璃成分以重量%计, 含有: B₂O₃ 为 25~42%、La₂O₃ 为 14~30%、Y₂O₃ 为 2~13%、SiO₂ 为 2~20%、Li₂O 为 2~9%、CaO 为 0.5~20%、ZnO 为 2~20%、Gd₂O₃ 为 0~8%、ZrO₂ 为 0~8%、Gd₂O₃+ZrO₂ 为 0.5~12%, 且这些成分的总计含量为 90% 以上, 进一步根据情况含有 Na₂O 为 0~5%、K₂O 为 0~5%、MgO 为 0~5%、SrO 为 0~5%、BaO 为 0~10%、Ta₂O₅ 为 0~5%、Al₂O₃ 为 0~5%、Yb₂O₃ 为 0~5%、Nb₂O₅ 为 0~5%、As₂O₃ 为 0~2% 及 Sb₂O₃ 为 0~2% 的光学玻璃。

优选使用上述玻璃, 各个必须成分的含量以重量%计为, 氧化硼 27~39%、氧化镧 16~28%、氧化钇 4~12%、氧化硅 4~18%、氧化锂 2.5~8%、氧化钙 1~18%、氧化锌 3~18%、氧化钆 0~6%、氧化铈 0~7%、氧化钆和氧化铈总计 0.5~11%, 这些必须成分的总计含量为 92% 以上, 且作为任意成分以重量%计, 含有氧化钠 0~3%、氧化钾 0~3%、氧化镁 0~3%、氧化铟 0~3%、氧化钡 0~7%、氧化钽 0~3%、氧化铝 0~3%、氧化镱 0~3%、氧化铌 0~3%、氧化砷 0~2% 及氧化铋 0~2% 的光学玻璃。

作为具体的被成型玻璃原材料有含 SiO₂ 为 15、B₂O₃ 为 28、Li₂O 为 3、CaO 为 11、La₂O₃ 为 21、As₂O₃、Y₂O₃ 为 8、ZnO 为 8、ZrO₂ 为 6 (均为 wt%), T_s (屈服点) 为 590℃ 的玻璃原材料等。

还有, 被成型玻璃原材料可以是由钡硼硅酸盐玻璃构成, 碳膜的膜厚为 0.05~1nm, 或被成型玻璃原材料是由镧系玻璃或磷酸盐系玻

璃构成，碳膜的膜厚为 1 ~ 2nm。

对于利用本发明制造方法制造的玻璃光学元件的形状不做特别限制，但制造至少具有一个凸面的玻璃光学元件时，可显著得到本发明效果。尤其，制造镧系光学玻璃，并且至少具有一个凸面的玻璃光学元件时，效果好。进一步本发明制造方法有效的玻璃光学元件的形状
5 举例有外缘薄的凸弯月面透镜及双凸透镜。

本发明制造方法中，使表面具有碳膜的被成型玻璃原材料至少在成型面上具有通过溅射法形成的碳素薄膜，由成型模具挤压成型。此时，挤压成型在非氧化性气氛中进行。所谓非氧化性气氛可举例有氮气、含数%氢气的氮气和氢气的混合气体、氩气等。
10

本发明制造方法中的挤压成型方法及条件可以直接使用公知的玻璃光学元件制造方法中的挤压成型方法及条件。尤其本发明制造方法对等温挤压法和非等温挤压法都能适用。

等温挤压法是把玻璃和成型模具以实质上相等的温度挤压成型的方法，具体来说，是在非氧化性气氛中把非成型玻璃原材料和模具升温至玻璃的软化点附近，以被成型玻璃原材料和模具几乎相等的温度由模具加压玻璃，并维持加压把模具温度降温至玻璃化温度以下的方法。采用等温挤压法，成型模具的复制性良好、容易得到形状精度。只是与非等温挤压法相比，成型的周期时间长。
15

非等温挤压法是在玻璃温度高且模具温度比玻璃温度低的状态下开始挤压成型的方法，具体来说，是把例如加热至 $10^{5.5} \sim 10^{9.5}$ 泊粘度的被成型玻璃原材料用比它低的温度，用调温成使该玻璃原材料成 $10^7 \sim 10^{12}$ 泊粘度的温度的成型模具挤压成型后，以 $10 \sim 250^\circ\text{C}/\text{min}$ 范围的所选冷却速度冷却至至少成型模具的温度成为玻璃化温度以下，
20 然后脱膜的方法。非等温挤压法与等温挤压法相比周期时间大幅度缩短。

被成型玻璃原材料的温度以玻璃粘度优选相当于 $10^{6.5} \sim 10^8$ 泊，模具温度优选相当于 $10^{7.5} \sim 10^{10}$ 泊，冷却速度进一步优选 $20 \sim 100^\circ\text{C}/\text{min}$ 。
25

对于所述非等温挤压法，需要在被成型玻璃原材料挤压成型前进行预热。预热时和/或输送预热软化了的被成型玻璃原材料供给于成型模具上时，优选在与被成型玻璃原材料非接触的状态下，通过利用气
30

流使被成型玻璃原材料浮到浮皿上，对被成型玻璃原材料在非接触状态下进行预热及输送。

可以利用气流使被成型玻璃原材料浮到浮皿上并使之软化，传送到下模具紧上方，使其从浮皿降落到下模具上，然后进行挤压成型。

- 5 尤其，本发明的第二实施模式中，使被成型玻璃原材料降落到成型模具（至少由上模具和下模具构成）的下模具的成型面上来供给，接着对所供给的被成型玻璃原材料通过成型模具进行挤压成型。

10 本发明的第二实施模式中，降落到下模具成型面上的被成型玻璃原材料，通过在下模具的成型面上施加通过溅射法形成的碳素薄膜，且在被成型玻璃原材料表面上施加碳膜，具有成型面上的滑动性良好，容易向给定位置移动的至今未知的优点。但是，能获得该效果只限于成型面的碳素薄膜为通过溅射法形成的碳素薄膜，且被成型玻璃原材料表面的碳素膜为碳膜的情况。对于该点在实施例中进一步说明。

- 15 尤其，所述被成型玻璃原材料能够容易地向给定位置移动的效果是，如在后面所述，用导向装置进行被成型玻璃原材料的降落时或用位置修正装置修正被成型玻璃原材料在成型面上的位置时尤其有效。对于任何一种情况，被成型玻璃原材料都配置于下模具成型面的所希望位置（中央）上，由于挤压时能在模具内均匀地扩展故防止了厚度不均，因此能够防止被成型玻璃原材料从模具挤出或产生次品。

20 本发明制造方法中，采用非等温挤压法时，利用气流使预热的了的被成型玻璃原材料浮到浮皿上，在被接触状态下降落供给到成型模具上，是有效的。此时，还可以在浮皿和下模具间使用导向装置，以使被成型玻璃原材料从浮皿正确降落供给到下模具的中央。该导向装置具有形成被成型玻璃原材料的降落通道，且能够使被成型玻璃原材料实质性地垂直降落的向导部。优选的导向装置是被成型玻璃原材料降落通道的至少一部分是具有朝下方变窄的漏斗形状的漏斗式导向装置。从浮皿向下模具上降落时，在下模具和浮皿间插入漏斗式导向装置，通过把拼合模具式浮皿向水平打开而降落到下模具上，是优选的。

25 导向装置的材质只要是耐热性材质则不做特别限定，可以使用金属、陶瓷、碳素材料。其中，尤其优选高密度碳或对高密度碳表面进行了玻璃碳化的作为导向装置的材质。

30

还有，对下模具的成型面上供给被成型玻璃原材料时，可以修正所供给被成型玻璃原材料的位置。具体来说，优选把被成型玻璃原材料供给于下模具的成型面上后，用位置修正装置把被成型玻璃原材料的位置修正成玻璃原材料的垂直中心和下模具成型面的中心点实质上对齐。根据此，可以使被成型玻璃原材料配置于模具的所希望位置（中央）上，由于挤压时能在模具内均匀地扩展故防止厚度不均，因此能够防止被成型玻璃原材料从模具挤出或产生次品。位置修正装置可使用环状、卡子状等，最适合使用从两侧夹紧方式的卡子形状的定位装置。位置修正装置的材料只要有耐热性则不做特别限定，可以使用金属、陶瓷、碳素系材料。其中，尤其优选高密度碳或对高密度碳表面进行了玻璃碳化的材料。位置修正装置优选在成型模具温度以下的高温下使用。

上述漏斗式导向装置及位置修正装置在例如特开平 11-35332 号公报中公开了。

本发明制造方法中，挤压成型后，可以把施加在被成型玻璃原材料上的碳膜通过例如氧化处理去除。通过氧化处理的去除，可以把需要氧化处理的玻璃成型品放置在给定温度，例如 250℃ 以上玻璃变形点以下的氧化性气氛中进行。作为去除方法也可以使用氧等离子体灰化等其他方法的氧化处理。

还有，挤压成型后，通过把玻璃成型品在玻璃化温度-10℃ 以下，且变形点以上的氧化性气氛中保持给定时间，并以给定冷却速度冷却，可以去除碳膜同时进行消除变形和调整折射率。此时至变形点-30℃ 的冷却速度优选 10℃ ~ 80℃/hr。

25 实施例

实施例 1

图 1 及图 2 表示本发明制造方法中使用的光学元件成型用模具的一个实施形态。图 1 表示挤压前，图 2 表示挤压后的状态。图 1 中，1 是模具底座全体由通过 CVD 法制作的 β 型碳化硅构成的成型模具，2 是由通过离子电镀法形成的 i-碳膜构成的中间层，3 是构成成型模具的最表面层的通过溅射法形成的碳素薄膜。4 是被成型玻璃原材料，其表面覆盖有通过乙炔的热解法形成的碳膜。如图 2 所示通过用模具挤

压成型被成型玻璃原材料 4, 本实施例中得到挤压外径 $\phi 16\text{mm}$ 、中心壁厚 3mm、外缘厚 0.8mm 的凸弯月面透镜。

接着详细说明本实施例中使用的光学元件成型用模具。作为模具母材使用通过 CVD 法制作的 β 型碳化硅加工成给定形状。成型面加工成透镜要求的形状精度和表面粗度。接着在所述成型面上通过离子电镀法覆盖 i-碳膜。

图 3 是用于形成 i-碳膜的离子电镀装置的概略图, 在图 3 所示的离子电镀装置中, 在真空槽 11 的上部设有内藏加热器 19 的底座固定器 12, 由此支撑着由通过 CVD 法形成的碳化硅构成的成型模具底座 13。在与底座固定器 12 对置的下部设置有由钽 (Ta) 丝构成的第一阴极电极 14 和由钨 (W) 底座构成的阳极电极 15, 以包围该两个电极 14、15 的形状设置有圆筒形的反射极 16, 其目的是把生成的离子向底座 13 的方向集中。还有, 图中 17 是氦气及苯气体的导入口、18 是用于真空排气的排气口。

由排气口 18 把真空槽 11 内的真空度排气至 $5.0 \times 10^{-6}\text{Torr}$ 后, 通过由气体导入口 17 导入氦气, 使真空度保持在 $8.0 \times 10^{-4}\text{Torr}$, 在第一阴极电极 14 和阳极电极 15 之间施加 80V 电压, 在其间使等离子体产生, 根据来自第一阴极电极 14 的热电子使氦气电离。进一步在作为第二阴极电极底座固定器 12 和阳极电极 15 之间施加 1.5kV 电压, 同时对反射极 16 施加 80V 电压, 通过使氦气离子向底座 13 集中性地加速, 对底座 13 表面进行离子轰击以净化。

接着再次进行真空槽 11 的真空排气, 通过由气体导入口 17 导入苯气体, 保持真空度为 $2.0 \times 10^{-3}\text{Torr}$, 在第一阴极电极 14 和阳极电极 15 之间施加 80V 电压使苯气体成为烃离子, 进一步在作为第二阴极电极的底座固定器 12 和阳极电极 15 之间施加 1.5kV 电压, 同时对反射极 16 施加 80V 电压, 使烃离子向底座 13 方向集中性地加速, 在预先加热至 300°C 的成型模具底座 13 的表面上形成了膜厚 40nm 的 i-碳膜。

接着, 把为了通过溅射法在该 i-碳膜上形成碳素薄膜而使用的溅射装置的简图示于图 4。图 4 所示溅射装置中, 在真空槽 20 的上部设有内藏加热器的底座固定器 22, 支撑着已覆盖有 i-碳膜的成型模具底座 21。进一步在真空槽 20 的下部以与所述成型模具底座 21 对置的状

态配置有由石墨构成的靶 23。图中，24 为磁铁、25 为 13.56MHz 高频 RF 电源，26 为氩气导入口、27 为用于真空排气的排气口。

5 由排气口 27 把真空槽 20 内的真空度排气至 5.0×10^{-5} Torr 后，由气体导入口 26 导入氩气，由此使真空度保持在 5.0×10^{-3} Torr，由 RF 电源 25 施加高频电力对所述石墨靶 23 进行溅射，在预先加热至 300 °C 的成型模具底座 21 的 i-碳膜上形成了膜厚 30nm 的碳素薄膜。

10 这样，如图 1、图 2 所示，得到利用离子电镀法在利用 CVD 法以给定形状形成的 β 型碳化硅成型模具上形成 i-碳膜 2，进一步利用溅射法在 i-碳膜 2 上形成了碳素薄膜 3 的本实施例中使用的玻璃挤压成型模具。

15 接着，利用乙炔的热解法在由钡硼硅酸盐光学玻璃（基本组成：SiO₂ 为 37.8、B₂O₃ 为 24.0、Al₂O₃ 为 5.3、Li₂O 为 8.5、CaO 为 5.0、BaO 为 16.1、La₂O₃ 为 3.3、As₂O₃ 为 0.5、Sb₂O₃ 为 0.2（均为 wt%），T_g 为 500°C、T_s 为 540°C）构成的被成型玻璃原材料（以扁平球状热成型的）上形成碳膜。对其方法在下面叙述。

20 把上述被成型玻璃原材料 4 安置到石英制的托板 31 上，如图 5 所示设置在玻璃钟罩 30 内。把玻璃钟罩内排气至 0.5 torr 以下后，加热保持在 480°C。通过从气体导入管 34 通入氩气，并用真空泵排气，由此保持在 160 torr，进行 30 分钟清洗。停止通入氩气，排气至 0.5 torr。然后，关掉连接排气系统的阀后，以 65 sccm 流量继续通入 100 分钟乙炔至压力成为 120 torr。达到给定压力后停止加热停止通入乙炔，抽真空。温度下降后取出被成型玻璃原材料。用 ESCA 测定来自 C1s 的信号强度，与碳素膜厚已知的参照试样的信号做比较，判断膜厚为平均 0.6 nm。

25 接着准备如上所述形成了多个碳膜的被成型玻璃原材料，用所述成型模具挤压成型。如图 1 及 2 所示，在上模具 5 及下模具 6 和引导模具 7 之间配置了被成型玻璃原材料 4 后，重复：在氩气氛中在相当于玻璃粘度 $10^{7.6}$ 泊的温度下在 100 Kg/cm² 压力下挤压 60 秒，以 80 °C /min 的冷却速度冷却至玻璃化温度，然后进一步急冷来取出的操作。
30 这里，挤压成型每 500 次，则利用氧等离子体灰化的氧化处理暂时去除设置于成型模具上的 i-碳膜和通过溅射法形成的碳素薄膜（表面生成的氧化层也去除），重新用与上述相同的方法和条件重复成膜 i-碳

膜和通过溅射法形成的碳素薄膜。挤压结果与后述的实施例 2~4 及比较例一起示于表 1。

在被成型玻璃原材料上形成了碳膜时，成为在挤压成型后的玻璃成型体上附着了碳的状态，因此，这里通过在玻璃化温度-20℃的大气中保持 2 小时，并以 50℃/hr 的冷却速度冷却，在去除碳膜的同时进行消除变形和折射率调整。如从表 1 可以知道，即使进行 50000 次挤压，模具也没有异常情况，并且玻璃成型体的表面精度良好，也看不出外观上的问题（浑浊、气泡等）。

比较例 1

除了不在被成型玻璃原材料表面上覆盖碳膜以外，用与实施例 1 相同的方法进行挤压成型。消除变形和折射率调整与实施例 1 相同来进行，平均 5000 次就发生了拉去。

实施例 2

除了成型体不具有由 i-碳膜构成的中间层以外，用与实施例 1 相同的方法进行挤压成型。如表 1 所示，与实施例 1 相比，平均 10,000 次就发生了拉去。模具寿命与实施例 1 相比较短，但如果与比较例 1 相比，很明显获得了本发明的效果。

实施例 3

本实施例中通过 CVD 法形成的碳化硅成型模具底座进行形状加工后，以 2 μm 厚度形成 DLC 膜（金刚石结构，且一部分为石墨结构的碳素膜），然后进一步研磨加工成所希望的最终形状，然后作为表面层与实施例 1 相同通过溅射法形成碳素薄膜。DLC 膜通过使用固态碳的 PVD 法形成。

对于被成型玻璃原材料的碳膜的成膜与实施例 1 相同。该实施例中，每挤压成型 500 次，便重复用等离子体灰化去除通过溅射法形成的碳素薄膜，重新成膜。此时，金刚石膜不被等离子体灰化去除，直接使用。挤压结果如表 1 所示，即使进行 50,000 次挤压，模具也没有任何异常情况发生。

实施例 4

除了使用不含金属粘合剂的碳化钨系超硬合金成型模具代替由通过 CVD 法的碳化硅构成的成型模具底座以外，与实施例 3 相同，得到与实施例 3 相同的结果。

比较例 2~6

除了不在被成型玻璃原材料表面上覆盖碳膜、或者使用了不具有碳素薄膜和/或中间层的成型模具以外，用与实施例 1 相同的方法进行挤压成型。结果如表 1 所示。

5

表 1

	成型模具			被成型玻璃	挤压成型结果
	底座材料	中间层	表面层		
实施例 1	CVDSiC	i-碳膜 (40nm 厚)	碳素薄膜 (30nm 厚)	碳膜	挤压次数 50,000 次也没有 异常现象。
实施例 2	CVDSiC	无	碳素薄膜 (70nm 厚)	碳膜	挤压次数平均 10,000 次便发 生拉去。
实施例 3	CVDSiC	金刚石膜 (2 μm 厚)	碳素薄膜 (30nm 厚)	碳膜	挤压次数 50,000 次也没有 异常现象。
实施例 4	超硬	金刚石膜 (同上)	碳素薄膜 (同上)	碳膜	挤压次数 50,000 次也没有 异常现象。
比较例 1	CVDSiC	i-碳膜 (40nm 厚)	碳素薄膜 (30nm 厚)	无	挤压次数平均 5,000 次便发生 拉去。
比较例 2	CVDSiC	无	碳素薄膜 (70nm 厚)	无	最初的 500 次挤 压便发生剥离， 发生拉去。
比较例 3	CVDSiC	i-碳膜 (70nm 厚)	无	无	产生微小凹部和 浑浊，外观差。 挤压次数平均 1,000 次便发生 拉去。

比较例 4	CVDSiC	无	无	无	一次挤压便多处发生熔融粘着、拉去。
比较例 5	CVDSiC	无	无	碳膜	平均几次挤压便发生拉去。
比较例 6	CVDSiC	i-碳膜 (70nm厚)	无	碳膜	产生微小凹部和浑浊，外观差。

上述实施例 1~4、及比较例 1~6 的结果如表 1 所示。比较例 1 中，挤压次数平均 5,000 次便发生拉去。成型模具无法使用了。还有，此外的比较例中，产生拉去、浑浊引起的外观差、熔融粘着等问题。

- 5 对于此，实施例 1~4 中至少对于 10,000 次挤压也没有发生什么异常现象。进一步，对于实施例 1~4，成型的玻璃成型体没有外观品质、表面精度等方面的问题。

实施例 5

10 本实施例中把由镧系光学玻璃（基本组成：SiO₂ 为 7.0、B₂O₃ 为 34.0、Li₂O 为 3.5、CaO 为 7.5、ZnO 为 9.0、La₂O₃ 为 24.0、Y₂O₃ 为 8.0、Gd₂O₃ 为 3.0、ZrO₂ 为 4.0wt% 的玻璃（T_g 为 530℃、T_s 为 570℃）构成的被成型玻璃原材料（以扁平球状热成型的）挤压成型为与实施例 1 相同的透镜形状。

15 以与实施例 1 相同的方法在成型模具上形成两层膜。首先，在被成型玻璃原材料上不施加碳膜来挤压成型之后，挤压成型体上便发生裂开、裂纹，难以挤压成型。所以，在被成型玻璃原材料表面上以与实施例 1 相同的方法通过乙炔热解法在被成型玻璃原材料表面上形成碳膜，供于挤压成型。用与实施例 1 相同的方法进行挤压成型之后，防止裂开、裂纹的效果显著，但以每 20 次中有一次程度的比例发生裂开。
20 所以把碳膜的厚度定为平均 1.2nm。其结果，能够完全抑制裂开、裂纹的发生，能够稳定地生产品质良好的透镜。进一步，通过碳膜，挤压后的玻璃收缩时的摩擦阻抗减少，玻璃的应力不变大，因此，发挥了防止裂开、裂纹的这样的优异效果。与此不同，在没有碳膜的情况下，在光学元件的具有光学功能面的曲面和周边部的界限上产生圆
25 弧状的裂开（裂缝），光学元件被分割成两个。这被认为是，因被成

型玻璃原材料和模具之间的粘接力，玻璃收缩时发生了大的应力。

实施例 6~9

5 这里，作为被成型玻璃原材料使用镧系光学玻璃（与实施例 5 相同，且以扁平球状进行了热成型），并且并用特开平 11-35332 的实施例 1 的漏斗式导向装置或实施例 2 的位置修正装置，成型了挤压直径 14mm、中心壁厚 4mm、外缘厚 2mm 的双凸透镜。作为漏斗式导向装置和位置修正装置使用把高密度碳的表面进行了透明碳化处理的。

10 其结果得到表 2 所示的结果。表中，①的漏斗式导向装置使用中的“差”是指样品中 10%以上发生严重的厚度不均，无法作为光学元件使用的情况。这被认为是，被成型玻璃原材料在降落到成型模具上时倾斜，成为被漏斗式导向装置悬挂的状态，从该状态去除导向装置，挤压成型引起的。还有，“良好”是指所述不良样品不足 1%，换言之，被成型玻璃原材料降落时在成型模具上滑动并收纳到近乎中心位置上，挤压成型得到良好结果的情况。

15 ②的位置修正装置使用中“差”是指降落到偏离于下模具上中心的位置，并在其位置上停留，使用位置修正装置也不平滑地移动，在此后的挤压成型中成为歪斜形状样品超过 10%以上的情况。良好是指这种不良样品不足 1%，换言之通过位置修正装置平滑地向中心位置移动，在此后的挤压成型中能够得到良好透镜的情况。

20 该透镜因外缘厚，所以不发生裂开、裂纹等问题。

表 2

成型模具			被成型玻璃	①使用漏斗式导向装置 (对应于特开平 11-35332 的实施例 1)		②使用位置修正装置 (对应于特开平 11-35332 的实施例 2)	
底座材料	中间层	表面层					
CVDSiC	i-碳膜 (40nm 厚)	碳素薄膜 (30nm 厚)	碳膜	实施例 6	良好	实施例 8	良好
CVDSiC	无	碳素薄膜 (70nm 厚)	碳膜	实施例 7	良好	实施例 9	良好
CVDSiC	i-碳膜 (70nm 厚)	无	碳膜	比较例 7	差	比较例 11	差
CVDSiC	i-碳膜 (40nm 厚)	碳素薄膜 (30nm 厚)	无	比较例 8	差	比较例 12	差
CVDSiC	无	碳素薄膜 (70nm 厚)	无	比较例 9	差	比较例 13	差
CVDSiC	i-碳膜 (70nm 厚)	无	无	比较例 10	差	比较例 14	差

可以知道，实施例 6-9 中能够得到良好的结果。

- 5 与此不同，可以知道，如比较例 7、11 所示在成型面（表面）上只覆盖 i-碳膜的，即使对被成型玻璃原材料施加碳膜，其滑动性也差，因此，容易引起厚度不均。进一步，没有在被成型玻璃原材料上施加碳膜的比较例 8、9、10、12、13、14 中也发生了厚度不均。

发明的效果

- 10 本发明中，根据通过特定成膜方法形成的模具的成型面的碳素薄膜和玻璃原材料表面的碳膜的相互作用，作用于界面的力（尤其是粘接力、摩擦力）被缓和，使成型面的层不易剥离。于是，不引起拉去问题，模具寿命大幅度提高。进一步，根据本发明，不会在挤压中的界面上产生由发泡引起的微小凹部或浑浊，对提高表面精度有贡献。

还有，即使是容易引起裂开、裂纹的即制造条件严格的玻璃种类，

通过用本发明的方法可缓和作用于成型模具和被成型玻璃原材料界面上的力，能够消除裂开、裂纹等问题。即挤压后玻璃收缩时的摩擦阻抗变小，或玻璃的应力不变大，所以可以发挥优异的效果。例如，关于容易引起裂开、裂纹的玻璃种类（例如镧系光学玻璃）或要得到的光学元件的形状（具有凸面的，尤其外缘薄的形状），根据本发明可以缓和产生于玻璃中的力，因此能够没问题地成型。

进一步，本发明中，根据被成型玻璃原材料表面的碳膜和模具成型面的通过特定成膜方法形成的碳素薄膜的相互作用，供给于模具的被成型玻璃原材料平滑地向模具中移动，容易向中央导入。因此，不易发生厚度不均引起的不良。

还有，碳膜具有良好的追随玻璃变形的柔软性、伸缩性，玻璃在成型面上受到压力变形时，容易滑动，因此可认为是由于阻抗变小能够伸展造成的。

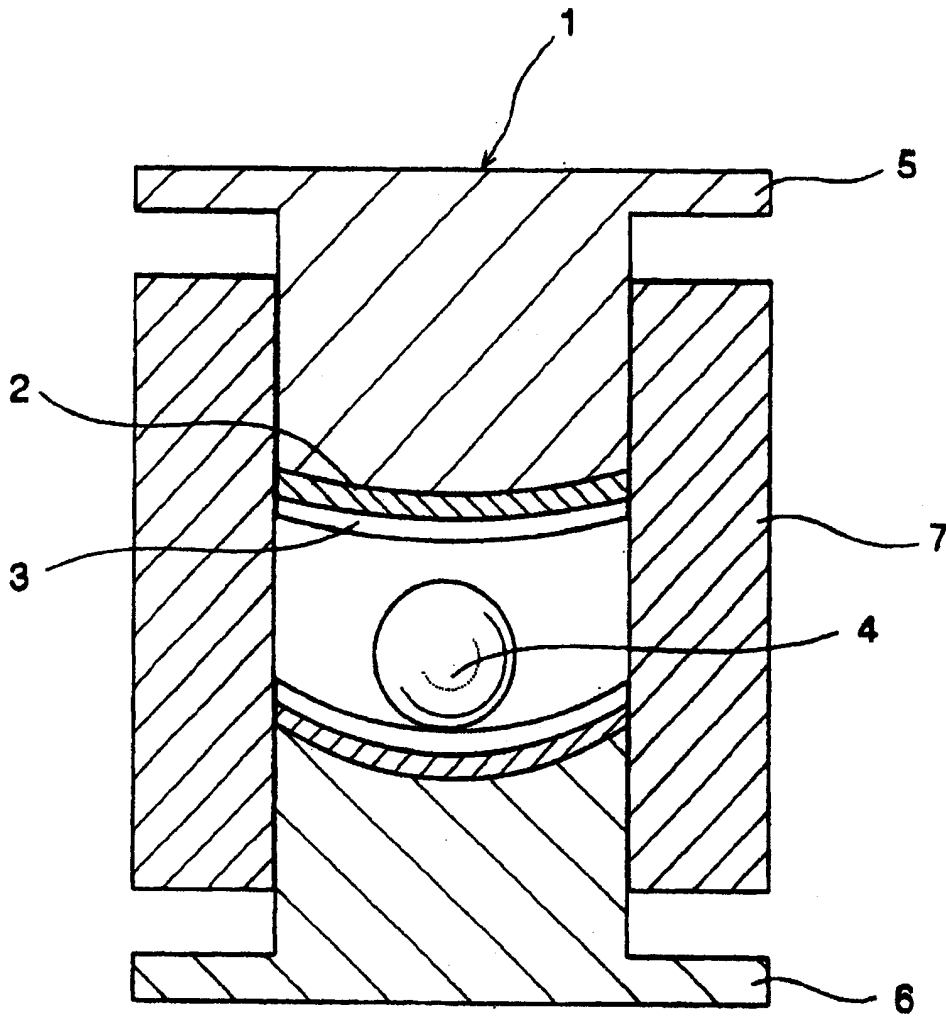


图 1

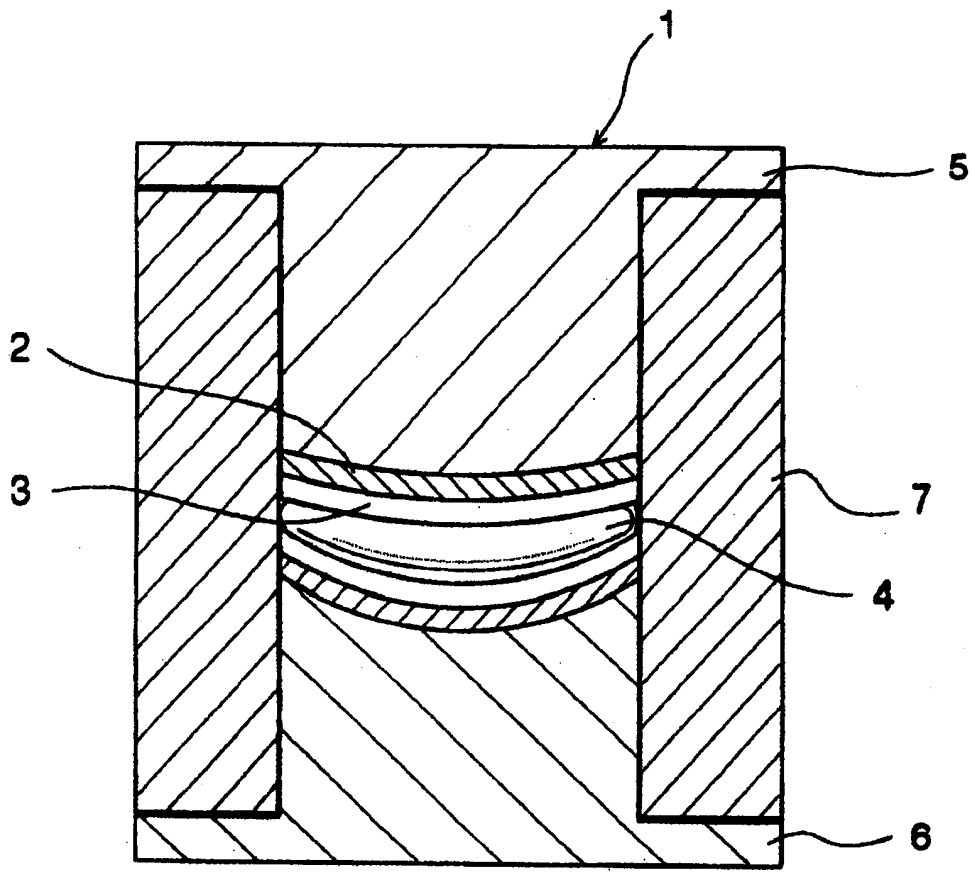


图 2

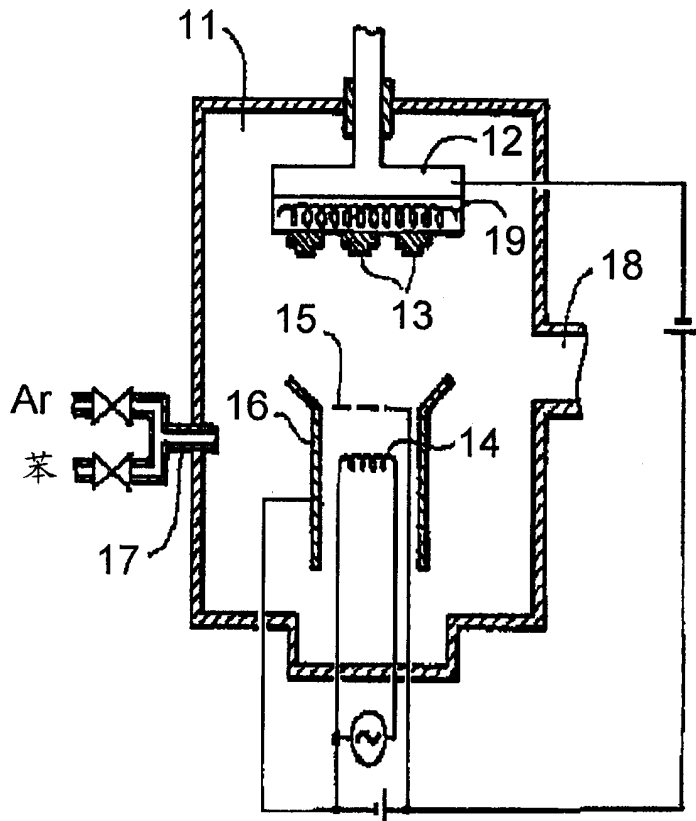


图 3

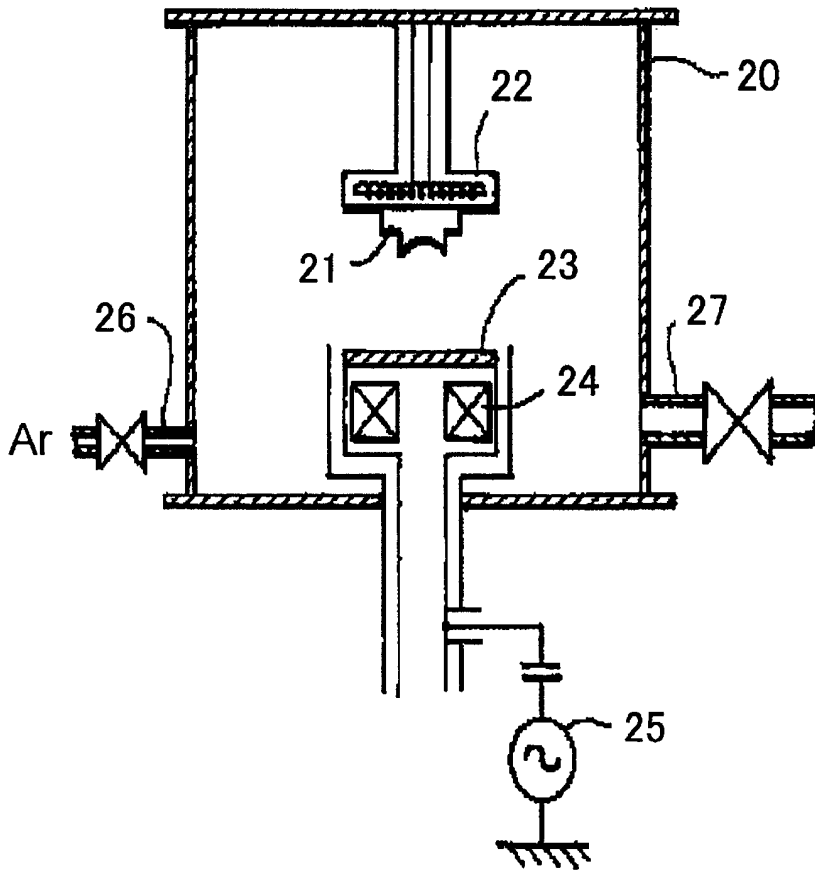


图 4

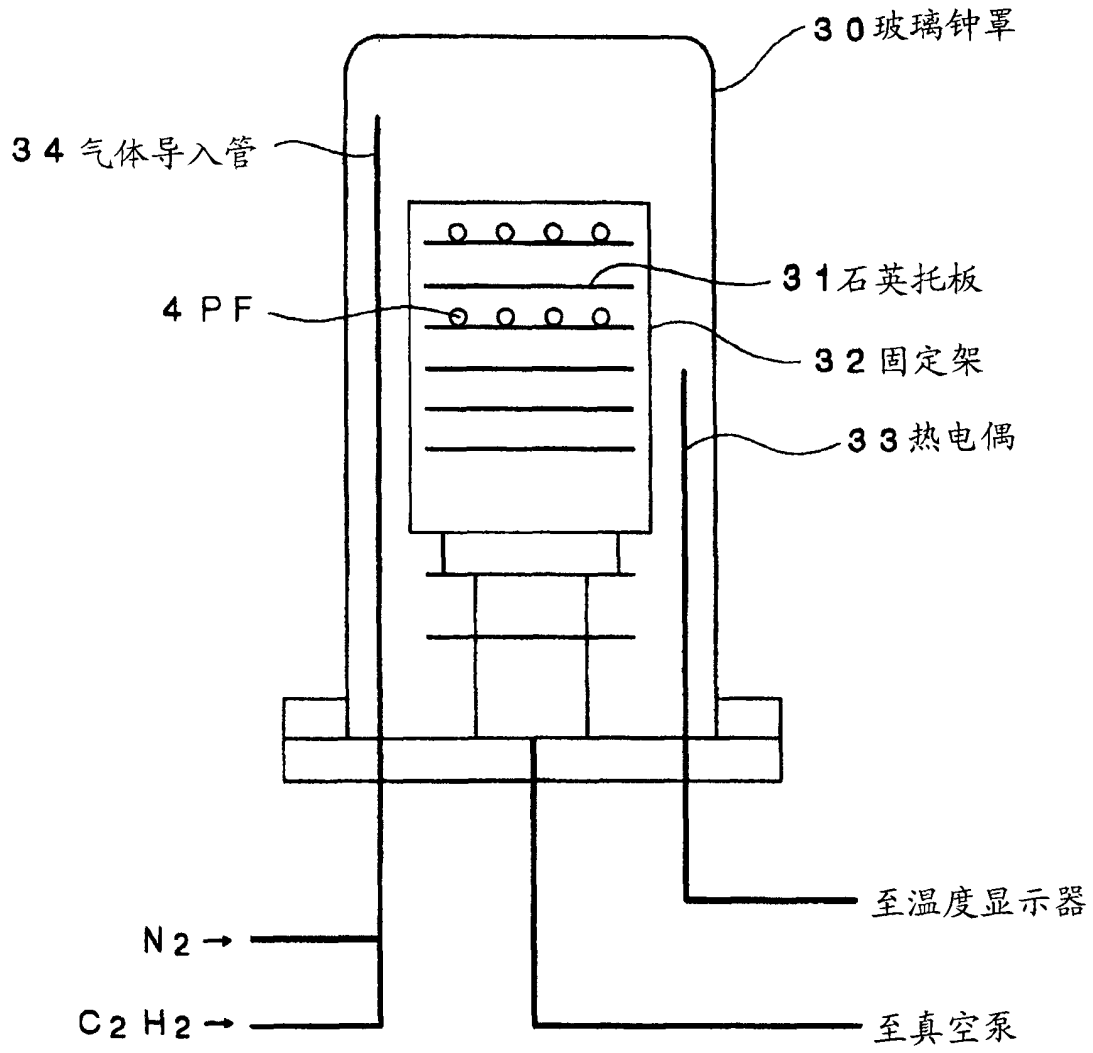


图 5