

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5085049号
(P5085049)

(45) 発行日 平成24年11月28日(2012.11.28)

(24) 登録日 平成24年9月14日(2012.9.14)

(51) Int.Cl.		F I
C03C	3/062	(2006.01)
C03C	3/064	(2006.01)
C03C	3/066	(2006.01)
C03C	3/068	(2006.01)
C03C	3/12	(2006.01)

C O 3 C	3/062
C O 3 C	3/064
C O 3 C	3/066
C O 3 C	3/068
C O 3 C	3/12

請求項の数 21 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-96787(P2006-96787)
 (22) 出願日 平成18年3月31日(2006.3.31)
 (65) 公開番号 特開2007-269544(P2007-269544A)
 (43) 公開日 平成19年10月18日(2007.10.18)
 審査請求日 平成21年2月9日(2009.2.9)

(73) 特許権者 000113263
 H O Y A 株式会社
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
 (74) 代理人 110000109
 特許業務法人特許事務所サイクス
 (72) 発明者 鄒 学禄
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O
 Y A 株式会社内
 (72) 発明者 藤原 康裕
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O
 Y A 株式会社内
 (72) 発明者 河野 洋
 東京都新宿区中落合2丁目7番5号 H O
 Y A 株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 モールドプレス用ガラス素材、該ガラス素材の製造方法、及びガラス光学素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

W、T i、B i、およびN b からなる易還元成分を少なくとも一種含有する多成分系の光学ガラス(以下、第一のガラスという)からなる芯部と、前記易還元成分の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第二のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有し、
 第一のガラスのエッチングレートをD1とし、第二のガラスのエッチングレートをD2としたとき、

$D1 > D2$ (但し、 $D1 = 0.01 \sim 0.50$ 、 $D2 = 0.000 \sim 0.05$)であることを特徴とするモールドプレス用ガラス素材。

【請求項2】

W、T i、B i、およびN b からなる易還元成分を少なくとも一種含有する多成分系の光学ガラス(以下、第一のガラスという)からなる芯部と、前記易還元成分の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第二のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有し、

第二のガラスは、50 の0.1N HNO₃における、第一のガラスに対する重量減少率の比が10以上であることを特徴とするモールドプレス用ガラス素材。

【請求項3】

前記第一のガラスは、前記易還元成分を、合計5mol%以上含有する、請求項1または2記載のガラス素材。

【請求項4】

前記第一のガラスは、モル%表示で、 P_2O_5 ; 15~45%、 Nb_2O_5 ; 3~35%、 Li_2O ; 2~35%、 TiO_2 ; 0~20%、 WO_3 ; 0~40%、 Bi_2O_3 ; 0~20%、 B_2O_3 ; 0~30%、 BaO ; 0~25%、 ZnO ; 0~25%、 MgO ; 0~20%、 CaO ; 0~20%、 BrO ; 0~20%、 Na_2O ; 0~30%、 K_2O ; 0~30% (但し、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の合計量が45%以下)、 Al_2O_3 ; 0~15%、 SiO_2 ; 0~15%、 La_2O_3 ; 0~10%、 Gd_2O_3 ; 0~10%、 Yb_2O_3 ; 0~10%、 ZrO_2 ; 0~10%および Ta_2O_5 ; 0~10%を含む光学ガラスである、請求項1~3のいずれか1項に記載のガラス素材。

【請求項5】

前記第一ガラスは、モル%表示で SiO_2 ; 0~40、 B_2O_3 ; 4~50%、 Li_2O ; 0~30%、 Na_2O ; 0~25%、 K_2O ; 0~20%、 ZnO ; 0~40%、 CaO ; 0~15%、 BaO ; 0~15%、 SrO ; 0~15%、 MgO ; 0~20%、 La_2O_3 ; 1~25%、 Gd_2O_3 ; 0~20%、 Yb_2O_3 ; 0~15%、 Nb_2O_5 ; 0~30%、 WO_3 ; 0~20%、 TiO_2 ; 0~40%、 Bi_2O_3 ; 0~20%を含む光学ガラスである、請求項1~3のいずれか1項に記載のガラス素材。

【請求項6】

フッ素を含有する多成分系光学ガラス(以下、第三のガラスという)からなる芯部と、前記フッ素の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第四のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有し、
第三のガラスのエッチングレートをD3とし、第四のガラスのエッチングレートをD4としたとき、

$D3 > D4$ (但し、 $D3 = 0.01 \sim 0.50$ 、 $D4 = 0.000 \sim 0.05$)

であることを特徴とするモールドプレス用ガラス素材。

【請求項7】

フッ素を含有する多成分系光学ガラス(以下、第三のガラスという)からなる芯部と、前記フッ素の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第四のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有し、

第四のガラスは、50の0.1N HNO_3 における、第三のガラスに対する重量減少率の比が10以上であることを特徴とするモールドプレス用ガラス素材。

【請求項8】

前記第三ガラスは、モル%表示で、 P^{5+} ; 10~45%、 Al^{3+} ; 5~30%、 Y^{5+} ; 0~5%、 La^{5+} ; 0~5%、 Gd^{5+} ; 0~5%、 Mg^{2+} ; 0~20%、 Ca^{2+} ; 0~25%、 Sr^{2+} ; 0~30%、 Ba^{2+} ; 0~30%、 Zn^{2+} ; 0~20%、 Li^+ ; 0~30%、 Na^+ ; 0~15%、 K^+ ; 0~15%、 B^{5+} ; 0~10%、かつ $F^- / (F^- + O^{2-})$; 0.25~0.95からなることを特徴とする請求項6または7記載のガラス素材。

【請求項9】

第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点 Tg を、それぞれ $Tg1$ 、 $Tg2$ 、 $Tg3$ 、および $Tg4$ とし、第一、および第三のガラスの屈伏点 Ts をそれぞれ $Ts1$ 、および $Ts3$ とするととき、

$Tg1 < Tg2 < Ts1$ (1)

又は

$Tg3 < Tg4 < Ts3$ (2)

の関係が成り立つガラスからなる、請求項1~8のいずれか記載のガラス素材。

【請求項10】

第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点 Tg を、それぞれ $Tg1$ 、 $Tg2$ 、 $Tg3$ 、および $Tg4$ とし、第二、および第四のガラスの屈伏点 Ts をそれぞれ $Ts2$ 、および $Ts4$ とするととき、

$Tg2 > Tg1 > Ts2$ (3)

又は

$Tg4 > Tg3 > Ts4$ (4)

の関係が成り立つガラスからなる、請求項1~8のいずれか1項に記載のガラス素材。

10

20

30

40

50

【請求項 1 1】

第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とするとき

$$Tg1 - 20 < Tg2 < Tg1 + 20 \quad (5)$$

又は、

$$Tg3 - 20 < Tg4 < Tg3 + 20 \quad (6)$$

の関係が成り立つガラスからなる、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか 1 項に記載のガラス素材。

【請求項 1 2】

第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とし、第一、および第三のガラスの屈伏点TsをそれぞれTs1、およびTs3とし、第一、および第三のガラスの粘度がそれぞれのガラスの軟化点（粘度 = $10^{7 \cdot 6}$ dPa · s）の 1 / 1000 以上の粘度を示す温度を、それぞれT1（ただしT1 > Ts1）、およびT3（ただしT3 > Ts3）とするとき

$$Ts1 < Tg2 < T1$$

又は

$$Ts3 < Tg4 < T3$$

の関係が成り立つガラスからなる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のガラス素材。

【請求項 1 3】

第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とし、第二、および第四のガラスの屈伏点TsをそれぞれTs2、およびTs4とし、第二、および第四のガラスがそれぞれのガラスの軟化点（粘度 = $10^{7 \cdot 6}$ dPa · s）の 1 / 100以上の粘度を示す温度を、それぞれT2（ただしT2 > Ts2）、およびT4（ただしT4 > Ts4）とするとき

$$Ts2 < Tg1 < T2$$

又は

$$Ts4 < Tg3 < T4$$

の関係が成り立つガラスからなる、請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のガラス素材。

【請求項 1 4】

第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とするとき

$$(Tg1 - 120) \quad Tg2 \quad 800 \quad (7)$$

又は、

$$(Tg3 - 120) \quad Tg4 \quad 800 \quad (8)$$

の関係が成り立つガラスからなる、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか 1 項に記載のガラス素材。

【請求項 1 5】

第一、第二、第三、および第四のガラスの100 ~ 300 における平均線膨張率を、それぞれ

$$h1, \quad h2, \quad h3, \quad h4 \text{ とするとき、}$$

$$h2 \times 0.8 \quad h1 \quad h2 \times 1.2 \quad (9)$$

$$h4 \times 0.8 \quad h3 \quad h4 \times 1.2 \quad (10)$$

の関係が成り立つガラスからなる、請求項 1 ~ 1 4 のいずれか 1 項に記載のガラス素材。

【請求項 1 6】

被覆部の表面上に、炭素を含有する膜を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 1 5 のいずれか 1 項に記載のガラス素材。

【請求項 1 7】

所定形状に予備成形したガラス素材を加熱により軟化し、成形型を用いてプレス成形を行うことによるガラス光学素子の製造方法において、

W、Ti、Bi、およびNbからなる易還元成分を少なくとも一種含有する多成分系の光学ガラス（以下、第一のガラスという）からなる芯部と、前記易還元成分の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス（以下、第二のガラスという）からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有するガラス素材、

又は、フッ素を含有する多成分系光学ガラス（以下、第三のガラスという）からなる芯部と

10

20

30

40

50

、前記フッ素の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス（以下、第四のガラスという）からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有するガラス素材を、

前記ガラス素材として用い、

プレス成形によって作製された成形体の表面から、第二又は第四のガラスを除去することを特徴とするガラス光学素子の製造方法。

【請求項 18】

成形型の成形面に、炭素を含有する離型膜を設けることを特徴とする、請求項 17 記載の製造方法。

【請求項 19】

成形型の成形面に、金属を含有する離型膜を設けることを特徴とする、請求項 17 記載の製造方法。

【請求項 20】

所定形状に予備成形したガラス素材を加熱により軟化し、成形型を用いてプレス成形を行うことによるガラス光学素子の製造方法において、請求項 1 ~ 16 のいずれか 1 項に記載のガラス素材を用いることを特徴とする、前記製造方法。

【請求項 21】

プレス成形によって作製された成形体の表面上から第二又は第四のガラスを除去することなく、更に、反射防止膜を成膜することを特徴とする、請求項 20 に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、精密モールドプレスによって光学素子を得るために用いる、ガラス素材、及びそれを用いた光学素子の製造方法に関する。特に、本発明は、プレス温度において反応活性の高い成分（還元成分されやすい成分、又は成形面と反応しやすい成分）を含有する硝材を用いても、それらの成分による成形面での反応を抑え、主として成形体表面での融着、クモリ、キズ状の反応痕を防止しつつ、十分な光学性能をもった光学素子を安定に効率よく生産するとともに、成形型の寿命を延ばすために適用できる。

【背景技術】

【0002】

精密モールドプレスによってガラスレンズ等の光学素子を得ることが知られている。プレス成形によって形成された光学機能面には、研磨等の機械加工を行うことなく、所望の光学性能を有する。

【0003】

特許文献 1（特開平08-277125号公報）には、ガラスレンズ成形素材の機能面が形成される面に、IIIIa族金属酸化物の被膜を形成する方法が記載されている。これによると、成形用素材と型表面との融着が防止されると開示されている。

【0004】

特許文献 2（特開昭62-226825号公報）には、プレス温度よりガラス転移温度の高いガラスからなる型を用い、レンズの仕上がり形状の基礎をなす形状を有する被成形ガラス体と上記型との間に融着防止層を介在させ、上記ガラス体をその軟化状態で型によりプレス成形する方法が記載されている。

【特許文献 1】特開平08-277125号公報

【特許文献 2】特開昭62-226825号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

特許文献1に記載の方法によると、ガラス素材の機能面が成形される面に予め、酸化イットリウム、酸化セリウム、酸化ランタン等、周期表IIIIa族元素の金属酸化物被膜を形成し、加圧成形する。成形用のガラス素材としては、 $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3 - \text{La}_2\text{O}_3$ 系ガラス

10

20

30

40

50

、 $P_2O_5 - TiO_2 - Nb_2O_5$ 系ガラスなどが記載されている。

【0006】

しかしながら、上記金属酸化物被膜は、ガラス素材との物性が著しく異なる。ガラス素材が軟化する温度域において、同様な軟化をしないため、プレス成形時にガラス素材が成形型の成形面によって押圧され、変形する際に、柔軟に追従して延伸することができない上、その後の冷却の過程でもガラス素材との収縮率（熱膨張率）が異なる為、被膜に破断が生じてしまう。その結果として、ガラス素材が部分的に成形面に直接圧着されることを防止できず、融着の発生を防止することができないという問題がある。

【0007】

特許文献2に記載された方法は、ガラス製の型を用いてガラスレンズを成形する場合に生じる型とガラスの間の融着を、間に融着防止層を介在させることによって防止するというものである。

10

【0008】

一方、発明者らの検討によると、ガラス製の型を用いてガラス素材をプレス成形する場合に生じる両者の間の融着とは異なり、ガラス素材が、成分として特定のものを含有する場合には、たとえガラス製以外の型材を用いても、それらの成分に起因する界面反応が生じ、十分な性能の光学素子が得にくいことが見出された。

【0009】

精密モールドプレスによるガラス光学素子の成形において、上記のように不要な界面反応が生じると、ガラス表面のキズ状の反応痕、白濁、成形型の消耗の原因となり、優れた光学性能、外観を備えた、レンズ等ガラス素子を満足に成形することができない。

20

【0010】

一方、精密モールドプレスに用いるガラス素材としては、成形によって得られる光学素子の用途に応じ、様々な光学恒数、物理的、化学的物性を有するものが所望されている。特に、小型撮像機器等に有用である高屈折（例えばndが1.7以上）、高分散（ d が35以下）の光学ガラス、或いは、高屈折（同上）、低分散（例えば d が65以上）の光学ガラスもまた、それら撮像機器等において重用されるため、ニーズが高い。発明者らはこうした要求に応じえる高屈折硝材を開発した。

【0011】

高屈折率を達成する為のガラス成分としては、W、Ti、Bi、Nbを用いることが有利である。しかしながらこれらの成分は、ガラス成分として存在しつつ複数の価数を取りえる為、酸化還元反応を生じやすく、例えばプレス成形の際の雰囲気や温度によって還元されやすい。上記に代表されるような反応性の高い成分を含有するガラス素材は、プレス温度において、成形型に圧着されつつ変形する過程で種々の界面反応を生じ、成形型に融着し、又はガラス成形体の表面にクモリや、キズ状の反応痕を残すことが見出された。又は融着に起因して成形面が粗れ、これを転写することで成形体表面に凹凸が生じてクモリが観察されることも生じやすいことが判明した。

30

【0012】

更に、光学機器における色収差補正のため、光学素子に異常分散性を持たせることが有利であり、このためフッ素を含有する光学ガラスが有用に用いられる。しかし、フッ素を含有する光学ガラスからなるガラス素材をプレス成形すると、成形面においてフッ素の揮発による型の表面汚れや成形体の白濁、が生じやすい。更に、成形面に金属が含有される場合（多くは、金属離型膜が成形面に設けられている場合）、フッ素との反応が激しく、レンズ表面にキズ状の反応痕や生じやすいことも判明した。

40

【0013】

そこで、本発明は、これらの成分を含有する光学ガラスを用い、プレス成形の際の不要な界面反応を抑えて、十分な光学性能を有する光学素子を安定に生産できることを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0014】

50

本発明は以下のとおりである。

[1] W、Ti、Bi、およびNbからなる易還元成分を少なくとも一種含有する多成分系の光学ガラス(以下、第一のガラスという)からなる芯部と、前記易還元成分の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第二のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有し、
第一のガラスのエッチングレートをD1とし、第二のガラスのエッチングレートをD2としたとき、

$D1 > D2$ (但し、 $D1 = 0.01 \sim 0.50$ $D2 = 0.000 \sim 0.05$)であることを特徴とするモールドプレス用ガラス素材。

[2] W、Ti、Bi、およびNbからなる易還元成分を少なくとも一種含有する多成分系の光学ガラス(以下、第一のガラスという)からなる芯部と、前記易還元成分の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第二のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有し、

第二のガラスは、50 の0.1N HNO₃における、第一のガラスに対する重量減少率の比が10以上であることを特徴とするモールドプレス用ガラス素材。

[3] 前記第一のガラスは、前記易還元成分を、合計5mol%以上含有する、[1]または[2]記載のガラス素材。

[4] 前記第一のガラスは、モル%表示で、P₂O₅; 15~45%、Nb₂O₅; 3~35%、Li₂O; 2~35%、TiO₂; 0~20%、WO₃; 0~40%、Bi₂O₃; 0~20%、B₂O₃; 0~30%、BaO; 0~25%、ZnO; 0~25%、MgO; 0~20%、CaO; 0~20%、BrO; 0~20%、Na₂O; 0~30%、K₂O; 0~30% (但し、Li₂O、Na₂OおよびK₂Oの合計量が45%以下)、Al₂O₃; 0~15%、SiO₂; 0~15%、La₂O₃; 0~10%、Gd₂O₃; 0~10%、Yb₂O₃; 0~10%、ZrO₂; 0~10%およびTa₂O₅; 0~10%を含む光学ガラスである、[1]~[3]のいずれか1項に記載のガラス素材。

[5] 前記第一ガラスは、モル%表示でSiO₂; 0~40、B₂O₃; 4~50%、Li₂O; 0~30%、Na₂O; 0~25%、K₂O; 0~20%、ZnO; 0~40%、CaO; 0~15%、BaO; 0~15%、SrO; 0~15%、MgO; 0~20%、La₂O₃; 1~25%、Gd₂O₃; 0~20%、Yb₂O₃; 0~15%、Nb₂O₅; 0~30%、WO₃; 0~20%、TiO₂; 0~40%、Bi₂O₃; 0~20%を含む光学ガラスである、[1]~[3]のいずれか1項に記載のガラス素材。

[6] フッ素を含有する多成分系光学ガラス(以下、第三のガラスという)からなる芯部と、前記フッ素の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第四のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有し、
第三のガラスのエッチングレートをD3とし、第四のガラスのエッチングレートをD4としたとき、

$D3 > D4$ (但し、 $D3 = 0.01 \sim 0.50$ $D4 = 0.000 \sim 0.05$)

であることを特徴とするモールドプレス用ガラス素材。

[7] フッ素を含有する多成分系光学ガラス(以下、第三のガラスという)からなる芯部と、前記フッ素の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第四のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有し、

第四のガラスは、50 の0.1N HNO₃における、第三のガラスに対する重量減少率の比が10以上であることを特徴とするモールドプレス用ガラス素材。

[8] 前記第三ガラスは、モル%表示で、P⁵⁺; 10~45%、Al³⁺; 5~30%、Y⁵⁺; 0~5%、La⁵⁺; 0~5%、Gd⁵⁺; 0~5%、Mg²⁺; 0~20%、Ca²⁺; 0~25%、Sr²⁺; 0~30%、Ba²⁺; 0~30%、Zn²⁺; 0~20%、Li⁺; 0~30%、Na⁺; 0~15%、K⁺; 0~15%、B⁵⁺; 0~10%、かつF⁻/ (F⁻+O²⁻) ; 0.25~0.95からなることを特徴とする[6]または[7]記載のガラス素材。

[9] 第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とし、第一、および第三のガラスの屈伏点TsをそれぞれTs1、およびTs3とすると

10

20

30

40

50

き、

$$Tg1 < Tg2 < Ts1 \quad (1)$$

又は

$$Tg3 < Tg4 < Ts3 \quad (2)$$

の関係が成り立つガラスからなる、[1]～[8]のいずれかに記載のガラス素材。

[10] 第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とし、第二、および第四のガラスの屈伏点TsをそれぞれTs2、およびTs4とするとき、

$$Tg2 \quad Tg1 \quad Ts2 \quad (3)$$

又は

$$Tg4 \quad Tg3 \quad Ts4 \quad (4)$$

の関係が成り立つガラスからなる、[1]～[8]のいずれかに記載のガラス素材。

[11] 第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とするとき

$$Tg1 - 20 < Tg2 < Tg1 + 20 \quad (5)$$

又は、

$$Tg3 - 20 < Tg4 < Tg3 + 20 \quad (6)$$

の関係が成り立つガラスからなる、[1]～[10]のいずれかに記載のガラス素材。

[12] 第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とし、第一、および第三のガラスの屈伏点TsをそれぞれTs1、およびTs3とし、第一、および第三のガラスの粘度がそれぞれのガラスの軟化点（粘度 = $10^{7.6}$ dPa・s）の1/1000以上の粘度を示す温度を、それぞれT1（ただしT1 > Ts1）、およびT3（ただしT3 > Ts3）とするとき

$$Ts1 < Tg2 < T1 \text{ 又は}$$

$$Ts3 < Tg4 < T3$$

の関係が成り立つガラスからなる、[1]～[8]のいずれかに記載のガラス素材。

[13] 第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とし、第二、および第四のガラスの屈伏点TsをそれぞれTs2、およびTs4とし、第二、および第四のガラスがそれぞれのガラスの軟化点（粘度 = $10^{7.6}$ dPa・s）の1/100以上の粘度を示す温度を、それぞれT2（ただしT2 > Ts2）、およびT4（ただしT4 > Ts4）とするとき

$$Ts2 < Tg1 < T2$$

又は

$$Ts4 < Tg3 < T4$$

の関係が成り立つガラスからなる、[1]～[8]のいずれかに記載のガラス素材。

[14] 第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点Tgを、それぞれTg1、Tg2、Tg3、およびTg4とするとき

$$(Tg1 - 120) \quad Tg2 \quad 800 \quad (7)$$

又は、

$$(Tg3 - 120) \quad Tg4 \quad 800 \quad (8)$$

の関係が成り立つガラスからなる、[1]～[13]のいずれかに記載のガラス素材。

[15] 第一、第二、第三、および第四のガラスの100～300における平均線膨張率を、それぞれ h1、h2、h3、h4とするとき、

$$h2 \times 0.8 \quad h1 \quad h2 \times 1.2 \quad (9)$$

$$h4 \times 0.8 \quad h3 \quad h4 \times 1.2 \quad (10)$$

の関係が成り立つガラスからなる、[1]～[14]のいずれかに記載のガラス素材。

[16] 被覆部の表面上に、炭素を含有する膜を有することを特徴とする、[1]～[15]のいずれかに記載のガラス素材。

[17] 所定形状に予備成形したガラス素材を加熱により軟化し、成形型を用いてプレス成形を行うことによるガラス光学素子の製造方法において、

10

20

30

40

50

W、Ti、Bi、およびNbからなる易還元成分を少なくとも一種含有する多成分系の光学ガラス(以下、第一のガラスという)からなる芯部と、前記易還元成分の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第二のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有するガラス素材、

もしくは、フッ素を含有する多成分系光学ガラス(以下、第三のガラスという)からなる芯部と、前記フッ素の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第四のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有するガラス素材を、

前記ガラス素材として用い、

プレス成形によって作製された成形体の表面から、第二又は第四のガラスを除去することを特徴とする、ガラス光学素子の製造方法。

10

[18] 成形型の成形面に、炭素を含有する離型膜を設けることを特徴とする、[17]記載の製造方法。

[19] 成形型の成形面に、金属を含有する離型膜を設けることを特徴とする、[17]記載の製造方法。

[20] 所定形状に予備成形したガラス素材を加熱により軟化し、成形型を用いてプレス成形を行うことによるガラス光学素子の製造方法において、[1]~[16]のいずれかに記載のガラス素材を用いることを特徴とする、前記製造方法。

[21] プレス成形によって作製された成形体の表面上から第二又は第四のガラスを除去することなく、更に、反射防止膜を成膜することを特徴とする、[20]に記載の製造方法。

20

【発明の効果】

【0015】

本発明によると、易還元成分または揮発性の成分を含有する光学ガラスを用いても、プレス成形の際に生じやすい表面反応が効果的に抑止でき、精度の高い光学素子が歩留よく、安定に生産できる。また、成形型表面の劣化も抑えられ、長寿命化するという利点もある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0016】

本発明は、W、Ti、Bi、およびNbからなる易還元成分を少なくとも一種含有する光学ガラス(第一のガラス)からなる芯部と、前記易還元成分の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第二のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有する、モールドプレス用ガラス素材である。

30

【0017】

さらに本発明は、フッ素を含有する多成分系光学ガラス(以下、第三のガラスという)からなる芯部と、前記フッ素の含有量が前記芯部より少ないか、又は含有しない多成分系のガラス(以下、第四のガラスという)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有する、モールドプレス用ガラス素材である。

【0018】

被覆部による被覆とは、芯部表面の少なくとも一部を被覆することである。尚、より好ましくは、実質的に芯部の表面積全体を被覆することであるが、被覆率および被覆場所を選択することも可能である。例えば、成形面の中心との界面の反応が生じやすい場合には、中心部を含む領域であって、芯部の表面積の1/5以上を被覆するなどすることができる。

40

【0019】

[易還元成分を含むガラスのモールドプレス用ガラス素材]

第一のガラス

以下、本発明で使用される第一のガラスについて説明する。本発明では、第一のガラスは、W、Ti、Bi、Nbのいずれかを含有する光学ガラスである。特に、その含有量が合計で5mol%以上(例えば、5~60、より好ましくは、15~55mol%)であるときに、特に本発明の方法は有用である。また、好ましくは、第一のガラスがWを3m

50

0.1%以上、例えば4~15mol%含有するときに、本発明の効果が顕著である。

【0020】

第一のガラスは、具体的には、例えば、モル%表示で、 P_2O_5 ; 15~45%、 Nb_2O_5 ; 3~35%、 Li_2O ; 2~35%、 TiO_2 ; 0~20%、 WO_3 ; 0~40%、 Bi_2O_3 ; 0~20%、 B_2O_3 ; 0~30%、 BaO ; 0~25%、 ZnO ; 0~25%、 MgO ; 0~20%、 CaO ; 0~20%、 BrO ; 0~20%、 Na_2O ; 0~30%、 K_2O ; 0~30% (但し、 Li_2O 、 Na_2O および K_2O の合計量が45%以下)、 Al_2O_3 ; 0~15%、 SiO_2 ; 0~15%、 La_2O_3 ; 0~10%、 Gd_2O_3 ; 0~10%、 Yb_2O_3 ; 0~10%、 ZrO_2 ; 0~10%および Ta_2O_5 ; 0~10%を含む光学ガラスであることができる。

10

【0021】

上記組成につき、具体的に説明する。

P_2O_5 は、ガラスの網目構造の形成物であり、ガラスに製造可能な安定性を持たせる。 P_2O_5 の含有量が45モル%を超えると、ガラスの転移温度や屈伏点が上昇し、耐候性が悪化する傾向がある。また15モル%未満では、ガラスの失透傾向が強くなりガラスが不安定となりやすいので、15~45モル%の範囲が好ましく、17~40モル%の範囲とするのがより好ましい。

【0022】

Nb_2O_5 は、高屈折率・高分散などの特性を持たせる。導入量が35%を超えると、ガラス転移温度や屈伏点が高くなり、安定性、高温溶解性も悪くなり、精密プレス時に発泡や着色しやすくなるという傾向がある。その導入量が3%未満では、ガラスの耐久性が悪化し、所要の高屈折率を得にくくなるため、3~35%の範囲にするのが好ましく、5~30%の範囲にするのがより好ましい。

20

【0023】

Li_2O は、ガラス転移温度を下げるのに効果的な成分であり、他のアルカリに比べ、屈折率を低下させにくく、耐久性を悪化させにくい。導入量が2%未満では転移温度の低下が難しく、35%を超えると、ガラスの耐久性が悪化しやすいため、導入量を2~35%の範囲にするのが好ましい。より好ましくは5~30%の範囲である。

【0024】

TiO_2 は、高屈折率高分散性を付与し、失透安定性を向上させる。含有量が20%を超えると、ガラスの失透安定性や透過率が悪化しやすく、屈伏点や液相温度も上昇し、精密プレス成形時にガラスが着色しやすくなる為、0~20%にするのが好ましく、0~15%にするのがより好ましい。

30

【0025】

WO_3 は、高屈折率・高分散特性と低温軟化性を付与する上で効果的な成分である。 WO_3 はアルカリ金属酸化物と同様にガラス転移温度や屈伏点を下げる働きや、屈折率を上げる働きをする。そして、ガラスとプレス成形型との濡れ性を抑制する効果があるため、精密プレス成形の際にガラスの離型性が良くなるという効果を奏する。 WO_3 の過剰導入、例えば40%を超えて導入すると、ガラスが着色しやすくなる一方、ガラスの高温粘性も低くなるので、ガラス素球の熱間成形が難しくなる。したがって、その含有量を0~40%とすることが好ましく、0~35%の範囲とすることがより好ましく、2~35%の範囲とすることがより好ましく、3~35%の範囲とすることがより好ましく、4~35%の範囲とすることがよりいっそう好ましい。

40

【0026】

また、高屈折率ガラスの結晶化傾向を抑制するためには、 WO_3 は1mol%以上導入することが好ましく、例えば3mol%以上、好ましくは4~15mol%含有することが有利である。

【0027】

Bi_2O_3 は、高屈折率・高分散性を付与する成分であり、ガラスの生成領域を大幅に拡大し、安定化させる効果がある。したがって、 Bi_2O_3 を導入することにより、 P_2O_5 の

50

含有量の少ないガラスでもガラス化を可能にする。また、 Bi_2O_3 を導入することにより、熔融状態のガラスの白金に対する濡れ角を大きくすることができる。上記濡れ角の増加により、白金製流出パイプを用いたガラス素球の熱間成形時に表面脈理が形成されにくく、濡れ上がり抑止により重量精度も向上する。その導入量が20%を超えると、ガラスは逆に失透しやすくなると同時に着色しやすくなる恐れがあるため、 Bi_2O_3 の含有量は0~20%とすることが好ましく、0~15%とすることがより好ましい。なお、 Bi_2O_3 導入により上記効果を得るには、上記範囲内において、 Bi_2O_3 の量を0.2%以上とするのが好ましく、0.5%以上とするのがより好ましい。

【0028】

B_2O_3 は、ガラスの熔融性の向上やガラスの均質化に有効であると同時に、少量の導入でガラス内部にあるOHの結合性を変え、精密プレス成形時におけるガラスの発泡を抑制する効果が得られる。 B_2O_3 を30%より多く導入すると、ガラスの耐候性が悪化したり、ガラスが不安定になりやすいため、0~30%のとすることが好ましい。より好ましい範囲は0~25%である。

10

【0029】

BaO は、高屈折率を付与し、失透安定性を向上させ、液相温度を低下させる効果のある成分である。 WO_3 を導入する場合、特に多量の WO_3 を導入する場合、 BaO の導入でガラスの着色を抑え、失透安定性を高める効果が大きく、 P_2O_5 含有量の少ない場合、ガラスの耐候性を高める効果もある。 BaO の導入量が25%を超えると、ガラスが不安定となり、転移温度、屈伏点が高くなるので、 BaO の導入量を0~25%にするのが好ましく、0~20%にするのがより好ましい。

20

【0030】

ZnO はガラスの屈折率や分散を高めるために導入し得る成分で、少量の ZnO の導入でガラス転移温度や屈伏点、液相温度を低下させる効果もある。しかし、過剰に導入すると、ガラスの失透安定性が著しく悪化し、液相温度も逆に高くなる恐れがある。したがって、 ZnO 導入量を0~25%にすることが好ましく、0~20%の範囲がより好ましく、0~15%の範囲がさらに好ましい。

【0031】

MgO 、 CaO 、 SrO はガラスの安定性や耐候性を調整するために導入された成分であるが、過剰に導入すると、ガラスが不安定となるので、導入量をそれぞれ0~20%にするのが好ましく、0~15%がより好ましい。

30

【0032】

Na_2O 、 K_2O は、いずれもガラスの耐失透性を向上させるとともに、ガラス転移温度、屈伏点、液相温度を低下させ、ガラスの熔融性を改善するために導入し得る成分である。しかし、 Na_2O と K_2O のいずれかが30%より多いと、あるいは Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の合計量が45%よりも多いと、ガラスの安定性が悪くなるばかりでなく、ガラスの耐候性や耐久性が悪くなる恐れがあるため、 Na_2O と K_2O の導入量をそれぞれ0~30%にするのが好ましく、 Li_2O 、 Na_2O 及び K_2O の合計量を0~45%にするのが好ましい。より好ましくは、 Na_2O を0~20%、 K_2O を0~25%であり、 Na_2O を0~5重量%にするのがさらに好ましい。

40

【0033】

Al_2O_3 、 SiO_2 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_3 は、ガラスの安定性や光学恒数を調整するとき導入し得る成分である。しかし、これらの成分のすべてはガラス転移温度を高めるので、精密プレス成形性を低下させる恐れがある。したがって、その導入量を、 Al_2O_3 、 SiO_2 についてはそれぞれ15%以下、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_3 についてはそれぞれ0~10%に抑えることが望ましく、 Al_2O_3 、 SiO_2 についてはそれぞれ0~12%、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 ZrO_2 、 Ta_2O_3 についてはそれぞれ0~8%にするのがより好ましい。

【0034】

その他に、 Sb_2O_3 はガラスの清澄剤として有効であるが、1%を超えて添加すると、ブ

50

レス成形時にガラスが発泡しやすくなるので、その導入量は0～1%とするのがよい。さらに、 TeO_2 、 Cs_2O などのその他の成分も本発明の目的を損なわない程度であれば合計で5%までの導入可能である。ただし、 TeO_2 は毒性があるため、環境影響上から使用しないことが望ましく、同様に PbO 、 As_2O_3 、 CdO 、 Tl_2O や放射性物質、 Cr 、 Hg などの化合物も使用しないことが望ましい。

【0035】

上記第一のガラスは、屈折率 n_d が1.7以上、アッペ数 d が35以下、より好ましくは、30以下、更には25以下のものなど、高屈折、高分散を達成することができるため、非常に重用される高付加価値ガラスである。しかしながら、そのような有用な光学恒数を達成するために含有する成分(W 、 Ti 、 Bi 、 Nb)は、還元されやすく、プレス成形の過程で反応活性が高い。すなわち、ガラス表面と成形型の成形面との界面において、高温下で反応が生じやすく、その結果、得られた成形体表面にクモリ、キズ状の反応痕や成形面との融着が生じるために、外観性能の不十分な光学素子となりやすい。

10

【0036】

特に、成形型の成形面には、炭素を含む離型膜を設けたり、又は、ガラス素材の表面に炭素を含む膜を形成したりすることは、融着防止の上で一定の効果があるが、このような場合には、プレス成形時に炭素の酸化を防止する目的で、非酸化雰囲気下でプレスを行うことが望ましい。しかし、非酸化雰囲気下では、上記易還元成分はより還元されやすい上、ガラスと炭素の間で界面反応が生じやすいという不都合がある。そこで本発明では、第二のガラスからなる被覆部を設ける。

20

【0037】

本発明の第一のガラスとしては、 W 、 Ti 、 Bi 、 Nb からなる易還元成分を少なくとも一種含有するほか、必須成分として B_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 ZnO を含む光学ガラスも例示できる。

【0038】

該光学ガラスにおいて、 B_2O_3 はガラスのネットワーク構成のために必須の成分であり、 La_2O_3 と Gd_2O_3 は高屈折率、低分散特性を付与するために必須の成分であって、両成分が共存することにより、ガラスの安定性がより一層向上する。 ZnO は、屈折率を低下させずにガラスに低温軟化性を付与するために必須の成分である。

【0039】

該光学ガラスは上記必須成分を含むことにより、屈折率(n_d)が1.7超、好ましくは1.8以上、アッペ数(d)が35未満、好ましくは25～35未満という光学特性を有することができる。具体的には、以下のものが挙げられる。

30

モル%表示で SiO_2 ; 0～40、 B_2O_3 ; 4～50%、 Li_2O ; 0～30%、 Na_2O ; 0～25%、 K_2O ; 0～20%、 ZnO ; 1～40%、 CaO ; 0～15%、 BaO ; 0～15%、 SrO ; 0～15%、 MgO ; 0～20%、 La_2O_3 ; 1～25%、 Gd_2O_3 ; 1～20%、 Y_2O_3 ; 0～15%、 Nb_2O_5 ; 0～30%、 WO_3 ; 0～20%、 TiO_2 ; 0～40%、 Bi_2O_3 ; 0～20%、を含む光学ガラス。

【0040】

前記光学ガラスは、転移点 T_g が、550以上、たとえば550以上630以下であるときに、本発明の効果が顕著である。

40

【0041】

前記光学ガラスの各組成について説明する。

B_2O_3 はネットワーク形成のための必須成分であるが、過剰導入によって屈折率(n_d)が低下するため4～50%導入する。その導入量は、18～43%が好ましく、20～40%が特に好ましい。

【0042】

La_2O_3 は高屈折率低分散特性を付与するための必須成分であるが、過剰導入によりガラス安定性が低下するので、1～25%導入する。その導入量は、6～19%が好ましく、7～18%が特に好ましい。

50

【 0 0 4 3 】

Gd₂O₃も高屈折率、低分散特性を付与するための必須成分であるが、過剰導入によりガラス安定性が低下するので1～20%導入する。先にも説明したようにGd₂O₃はLa₂O₃と共存することにより単独で導入したときよりもガラス安定性を向上できるという効果がある。その導入量は、1～18%が好ましく、1～16%が特に好ましい。

【 0 0 4 4 】

ZnOは高屈折率を維持しつつ、低温軟化性を付与するための必須成分であるが、過剰導入によってガラス安定性が低下するので、その導入量を1～40%とする。その導入量は、12～40%が好ましく、15～40%が特に好ましい。

【 0 0 4 5 】

WO₃は屈折率を上げ、ガラス安定性を向上させて液相温度を低下させる働きをする。ただし、過剰導入によりガラス安定性が低下するとともにガラスが着色する。したがって、WO₃の導入量は0～20%であり、好ましくは1～15%、特に好ましくは2～13%とする。

【 0 0 4 6 】

Nb₂O₅も屈折率を高める成分であるが過剰導入により、ガラス安定性が低下し、液相温度が上昇するので0～30%導入する。その導入量は、0～8%が好ましく、0～7%が特に好ましい。

【 0 0 4 7 】

TiO₂も屈折率を高める成分であるが過剰導入により、ガラス安定性が低下し、ガラスが着色するので0～40%導入する。その導入量は、0～19%が好ましく、1～18%が特に好ましい。

【 0 0 4 8 】

なお、屈折率を高める上から、WO₃、Ta₂O₅、Nb₂O₅、TiO₂の合計量を好ましくは10重量%超、より好ましくは11重量%以上、特に好ましくは12重量%以上とする。

【 0 0 4 9 】

SiO₂はガラス安定性を向上させる働きをするが、過剰導入によって屈折率が低下するとともにガラス転移温度が上昇する。したがって、その導入量は0～40%とする。その導入量は、0～15%が好ましく、0～10%が特に好ましい。

【 0 0 5 0 】

なお、アッベ数(d)35未満の範囲でガラスに求められる諸条件を満たしつつより一層の高屈折率化を図るためには、B₂O₃とSiO₂の合計量に対するB₂O₃の量のモル比(B₂O₃ / (B₂O₃ + SiO₂))を0.80～1.00とすることが好ましく、0.82～1.00とすることが特に好ましい。

【 0 0 5 1 】

Li₂Oはガラス転移温度を低下させる効果が大いだが、過剰導入により屈折率が低下するとともに、ガラス安定性も低下する。したがって、Li₂Oの量を0～30%とすることが好ましく、低温軟化性の付与を優先させる場合は0.1～15%とすることがより好ましい。また、高屈折率化を優先させる場合はLi₂Oを導入しなくてもよい。そのため、目的に応じてLi₂Oを導入するか導入しないか決めればよい。Na₂O、K₂Oは熔融性を改善させる働きがあるが、過剰導入により屈折率やガラス安定性が低下するため、それぞれの導入量を0～25、0～20%とする。導入量は、好ましくはそれぞれ0～8%、特に好ましくは0～6%である。

【 0 0 5 2 】

MgO、CaO、SrOも熔融性を改善させる働きがあるが、過剰導入により屈折率やガラス安定性が低下するため、MgOは0～20%、CaO、SrOは0～15%とする。導入量は、好ましくはそれぞれ0～8%、特に好ましくは0～6%である。BaOは屈折率を高める働きをするが過剰導入により、ガラス安定性が低下するため、その導入量を0～15%とする。導入量は0～8%が好ましく、0～6%が特に好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 3 】

Y_2O_3 、は高屈折率低分散特性を付与する働きをするが、過剰の導入によりガラス安定性が低下するため、その導入量を0～15%とする。導入量は0～7%が好ましく、0～6%が特に好ましい。 Y_2O_3 も La_2O_3 と共存することによって、ガラス安定性を向上させる働きを増長させる働きをする。

【 0 0 5 4 】

ZrO_2 は屈折率を高める働きをするが、過剰導入によりガラス安定性が低下し、液相温度が上昇する。そのため、導入量を0～10%とする。導入量は0～9%が好ましく、0～8%が特に好ましい。

【 0 0 5 5 】

なお、ガラス安定性を維持しつつ、高屈折率化を図る上から、 WO_3 、 Ta_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 および ZrO_2 の合計量を2～40モル%とすることが好ましく、5～35モル%が特に好ましい。

【 0 0 5 6 】

Bi_2O_3 は屈折率を高め、ガラス安定性を向上する働きをするが、過剰導入によりガラスが着色するので導入量を0～20%とする。導入量は0～8%が好ましく、0～5%が特に好ましい。

【 0 0 5 7 】

なお、発明の目的を達成しつつ、上記性質をより良好にする上から、上記各成分に清澄剤を加えた合計量を95%超とすることが好ましく、98%超とすることがより好ましく、99%超とすることがさらに好ましく、100%とすることがより一層好ましい。

【 0 0 5 8 】

上記成分に加えて清澄剤を合計量で0～1%加えることができる。ただし清澄剤の過剰な添加は精密プレス成形時に成形型の成形面、特に離型膜にダメージを与えるおそれがあるため注意する必要がある。清澄剤としては Sb_2O_3 、 As_2O_3 などを例示できるが、環境への影響に配慮すると As_2O_3 の使用は避けるべきである。 Sb_2O_3 の好ましい量は0～1%である。

【 0 0 5 9 】

Fの導入も可能ではあるが、熔融ガラスを成形する際にガラスから揮発し、脈理発生や光学恒数変動の原因となるため、導入しないことが好ましい。

【 0 0 6 0 】

この他、 PbO は環境への影響、非酸化性雰囲気中で精密プレス成形する時に還元してプレス成形型の成形面に付着することから導入をさけるべきである。また、ガラスを着色して特定波長域の光吸収機能を付与する場合は別にして、 Cu 、 Fe 、 Cd などを導入しないことが望ましい。

【 0 0 6 1 】

第二のガラス

本発明では、所望の光学性能を有する第一のガラスによって光学素子を成形する際に、表面において不要な反応を抑止するための被覆部を設ける。従って、被覆部は、第一のガラスより、成形面との反応活性が低いものであり、上記不都合を生じることなく、連続的に安定にプレス成形が行える第二のガラスとする。

【 0 0 6 2 】

更に、上記第二のガラスからなる被覆部は、プレスの圧力によって、第一のガラスが所望の形状に変形、延展するとき、それに追従し、プレス成形が完了するまで第一のガラスを実質的に被覆できるものでなければならない。このため、被覆部の素材は、芯部と加熱環境における物理的特性が共通、又は近似する素材であるガラスを用いることが適切である。

【 0 0 6 3 】

本発明においては、第二のガラスは、第一のガラスと同様、多成分系のガラスとすることが適当である。多成分系ガラスとは、石英ガラスのように単一の異原子間結合からなる

10

20

30

40

50

ものではなく、2つ以上の異原子間結合の集積から成り立つ組成物であり、複数種のカチオン及び/又はアニオンを含有する。

【0064】

多成分系のガラスのカチオン成分としては特に限定されないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ホウ素、アルミニウム等の典型金属元素を、本発明の目的を損なわない程度に含有することができる。遷移金属元素も、上記の易還元成分を除けば、第一のガラスおよび第一のガラスと第二のガラスの集合体を光学素子に應用するという本発明の目的を損なわない程度に含有できる。多成分系のガラスのアニオン成分としても特に限定されないが、酸素、硫黄、フッ素、塩素などを含有することができる。

【0065】

第二のガラスとしては、具体的には以下のものが挙げられる。第二のガラスは、W、Ti、Bi、Nbからなる易還元成分をいずれも含有しないか、あるいは易還元成分の含有量が芯部より少ない。その他の組成は限定されないが、第一のガラス同様、環境影響上の理由で、TeO₂、PbO、As₂O₃、CdO、Tl₂Oや放射性物質、Cr、Hgは含有しないことが望ましい。また、第二のガラスにアルカリ金属を含有しない場合には、後述の被覆工程（成膜工程）に適應できる成膜方法の自由度が広がり、好ましい。また、フッ素も含有しないことが好ましい。

【0066】

本発明の第二のガラスに適した多成分系ガラスは、例えば、SiO₂、P₂O₅、B₂O₃、Al₂O₃、GeO₂、Ga₂O₃を、ガラスフォーマーとして含有したガラスとすることができる。更に、このガラスは、転移点Tgが270 ~ 700 の範囲内のものとする

【0067】

易還元成分の含有量が芯部より少ない多成分系のガラスとして、後述する実施例1~14に記載のガラスを挙げることができる。これらのガラスは、共通特性として以下の点(1)~(3)を有する。

- (1) TiO₂、Nb₂O₅、WO₃、Bi₂O₃のような、酸素欠損が形成されやすい酸化物の含有量が少ない(5mol%以下)こと
- (2) 磨耗度FA 200
- (3) PbOを含まない

【0068】

易還元成分の含有量が芯部より少ない多成分系のガラスの別の例として、後述する実施例15~39のガラスを挙げることができる。これらのガラスは、共通特性として以下の点(1)および(2)を有する。

- (1) TiO₂、Nb₂O₅、WO₃、Bi₂O₃のような、酸素欠損が形成されやすい酸化物の含有量が少ない(5mol%以下)こと
- (2) 耐酸性が低いこと(芯ガラスよりもエッチングされ易い)
 - ・単体で耐水性の低いホウ酸and/orはリン酸を必須成分として含む。
 - ・軟化温度(Tg)調整のために、アルカリ土類元素および/またはアルカリ元素を任意成分として含む。
 - ・低すぎる耐酸性の調整、およびガラスの熱的安定性向上のためにSiO₂やAl₂O₃を任意成分として含む。
 - ・酸素欠損が比較的生成されにくい酸化物であるLa₂O₃、Y₂O₃、Sc₂O₃、Gd₂O₃、Lu₂O₃、ZrO₂、HfO₂等を任意成分として含む。

【0069】

特に、後述する実施例15~39に挙げたガラスは、さらに、以下のように分類することができる。

【0070】

10

20

30

40

【表 1】

区分	実施例	共通の特徴
グループA	15~19	リン酸-ホウ素比の異なるリン酸系ガラス
グループB-1	20~24、 28~31	B ₂ O ₃ -SiO ₂ 量の異なる、酸に溶解易い B-Si-Ba 系ガラス
グループB-2	25~27	基礎ガラス組成(実施例32)をもとに、異なるアルカリ成分(Li,Na,K)を導入した B-Si-Ba 系ガラス
グループB-3	32~36	基礎ガラス組成(実施例32)をもとに、異なるアルカリ土類成分(Mg,Ca,Sr,Zn)を導入した B-Si-Ba 系ガラス
グループC	37~39	酸に対する耐性がグループ A、B よりも高く、T _g が異なるガラス

10

【0071】

[フッ素系ガラスのモールドプレス用ガラス素材]

本発明では、フッ素を含有する多成分系光学ガラス(第三のガラス)からなる芯部と、前記フッ素を含有しない多成分系のガラス(第四のガラス)からなり、前記芯部の表面を被覆する被覆部とを有する、モールドプレス用ガラス素材を含む。

20

【0072】

第三のガラス

本発明で用いられる第三のガラスは、好ましくはフツリン酸ガラスであり、例えば、アニオン%で、F⁻が0.25mol%以上が好ましく、より好ましくは、F⁻とO²⁻の合計量に対するF⁻の含有量のモル比F⁻/(F⁻+O²⁻)が0.25~0.95であるフツリン酸ガラスを挙げることができる。

【0073】

前記フツリン酸ガラスは、例えば、カチオン%表示で、以下の成分を含有するガラスであることができる。

モル%表示で、P⁵⁺; 10~45%、Al³⁺; 5~30%、Y⁵⁺; 0~5%、La⁵⁺; 0~5%、Gd⁵⁺; 0~5%、Mg²⁺; 0~20%、Ca²⁺; 0~25%、Sr²⁺; 0~30%、Ba²⁺; 0~30%、Zn²⁺; 0~20%、Li⁺; 0~30%、Na⁺; 0~15%、K⁺; 0~15%、B⁵⁺; 0~10%、かつF⁻/(F⁻+O²⁻); 0.25~0.95からなる光学ガラス。

30

【0074】

更に、前記フツリン酸ガラスは、屈折率が1.4~1.6の範囲にあり、 n_d が67以上であるガラスが好ましく、より好ましくは、 n_d が67~97の範囲であることが適当である。

【0075】

各組成成分の意義については以下のとおりである。カチオン、アニオンのそれぞれにつき、モル比に基づく%表示で示す。

40

【0076】

P⁵⁺はガラスのネットワークフォーマーとして重要なカチオン成分であり、少なすぎるとガラスの安定性が低下し、多すぎると酸化物原料中の酸素が全体比率中で大きくなるため目標とする光学特性を満たさない。より好ましくは10%~45%とする。

【0077】

Al³⁺は少量添加で、フツリン酸塩ガラスの安定性を向上させ、但し過大量ではガラス転移温度(T_g)が上昇するため、熔融状態からガラス素材を予備成形する際の温度が上昇し、ガラス素材の表面揮発による脈理が生じやすい。より好ましくは5%~30%とする。

【0078】

50

2価カチオン成分 (R^{2+}) である Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} の適量の導入はガラスの安定性の向上に寄与する。 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} を次の範囲にすることが好ましい。

【0079】

Mg^{2+} の好ましい含有量は 0 ~ 20 %、より好ましくは 1 ~ 20 %、さらに好ましくは 5 ~ 15 %、特に好ましくは 5 ~ 10 % とする。

Ca^{2+} の好ましい含有量は 0 ~ 25 %、より好ましくは 1 ~ 25 %、さらに好ましくは 5 ~ 20 %、特に好ましくは 5 ~ 16 % とする。

Sr^{2+} の好ましい含有量は 0 ~ 30 %、より好ましくは 1 ~ 30 %、さらに好ましくは 5 ~ 25 %、特に好ましくは 10 ~ 20 % とする。

Ba^{2+} の好ましい含有量は 0 ~ 30 %、より好ましくは 1 ~ 30 %、さらに好ましくは 1 ~ 25 %、より一層好ましくは 5 ~ 25 %、特に好ましくは 8 ~ 25 % とする。

【0080】

Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} は、2種以上を導入することが好ましく、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、および Ba^{2+} のうちの2種以上導入することがより好ましい。2価カチオン成分 (R^{2+}) の導入効果をより高める上から、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、および Ba^{2+} の合計含有量を1カチオン%以上とすることが好ましい。

【0081】

Li^+ は安定性を損なわずにガラス転移温度 (T_g) を下げる成分であり、30 % 以下とすればガラスの耐久性、加工性を損なわない。好ましい範囲は 2 ~ 30 %、5 ~ 25 % にすることがより好ましく、5 ~ 20 % にすることがさらに好ましい。

【0082】

Na^+ 、 K^+ はそれぞれ Li^+ と同様にガラス転移温度 (T_g) を低下させる効果があるが同時に熱膨張率を Li^+ に比べてより大きくする傾向がある。また NaF 、 KF は水に対する溶解度が LiF に比べて非常に大きいことから耐水性の悪化ももたらすため、 Na^+ 、 K^+ とともに好ましい範囲は 0 ~ 15 % であり、導入しないのがより好ましい。

【0083】

Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} はガラスの安定性、耐久性を向上させ、屈折率を上昇させる効果があるが、5 % 超では安定性が逆に悪化する懸念があり、ガラス転移温度 (T_g) も上昇するため、その量を 0 ~ 5 % とし、好ましい範囲は 0 ~ 3 % である。

【0084】

なお、高品質な光学ガラスを安定して製造する上から、 P^{5+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Li^+ 、 Y^{3+} 、 La^{3+} 、および Gd^{3+} の合計量をカチオン%で 95 % 超とすることが好ましく、98 % 超とすることがより好ましく、99 % 超とすることがさらに好ましく、100 % とすることがより一層好ましい。

【0085】

上記光学ガラスは、上記カチオン成分以外に Ti 、 Zr 、 Zn 、などのランタノイドなどのカチオン成分や、 B などのカチオン成分を本発明の目的を損なわない範囲で含有することができる。

【0086】

アニオン成分の割合は、所望の光学特性を実現しつつ、優れた安定性を有する光学ガラスを得るために、 F^- と O^{2-} の合計量に対する F^- の含有量のモル比 $F^- / (F^- + O^{2-})$ を 0.25 ~ 0.95 とすることが適当である。

【0087】

第四のガラス

本発明では、所望の光学性能を有する第三のガラスによって光学素子を成形する際に、表面において不要な反応を抑止するための被覆部を設ける。従って、被覆部は、第三のガラスより、成形面との反応活性が低いものであり、上記不都合を生じることなく、連続的に安定にプレス成形が行える第四のガラスとする。

【0088】

10

20

30

40

50

更に、上記第四のガラスからなる被覆部は、プレス圧力によって、第三のガラスが所望の形状に変形、延展するとき、それに追従し、プレス成形が完了するまで第三のガラスを実質的に被覆できるものでなければならない。このため、被覆部の素材は、芯部と加熱環境における物理的特性が共通、又は近似する素材であるガラスを用いることが適切である。

【0089】

本発明においては、第四のガラスは、第三のガラスと同様、多成分系のガラスとすることが適当である。多成分系ガラスとは、石英ガラスのように単一の異原子間結合からなるものではなく、2つ以上の異原子間結合の集積から成り立つ組成物であり、複数種のカチオン及び/又はアニオンを含有する。

10

【0090】

多成分系のガラスのカチオン成分としては特に限定されないが、アルカリ金属、アルカリ土類金属、ホウ素、アルミニウム等の典型金属元素を、本発明の目的を損なわない程度に含有することができる。遷移金属元素も、上記の易還元成分を除けば、第三のガラスおよび第三のガラスと第四のガラスの集合体を光学素子に應用するという本発明の目的を損なわない程度に含有できる。多成分系のガラスのアニオン成分としても特に限定されないが、酸素、フッ素、塩素などを含有することができる。

【0091】

第四のガラスとしては、具体的には以下のものが挙げられる。

第四のガラスは、フッ素の含有量が芯部より少ないか、又は含有しない。その他の組成は限定されないが、第一のガラス同様、環境影響上の理由で、 $T e O_2$ 、 $P b O$ 、 $A s_2 O_3$ 、 $C d O$ 、 $T l_2 O$ や放射性物質、 $C r$ 、 $H g$ は含有しないことが望ましい。また、第二のガラスにアルカリ金属を含有しない場合には、後述の被覆工程（成膜工程）に適應できる成膜方法の自由度が広がり、好ましい。

20

【0092】

本発明の第四のガラスに適した多成分系ガラスは、例えば、 $S i O_2$ 、 $P_2 O_5$ 、 $B_2 O_3$ 、 $A l_2 O_3$ 、 $G e O_2$ 、 $G a_2 O_3$ をガラスフォーマーとして含有したガラスとすることができる。更に、このガラスは、転移点 T_g が270 ~ 700 の範囲内のものとしてすることができる。

【0093】

第四のガラスの例としては、上記第二のガラスの具体例として挙げた、後述する実施例1~14に記載のガラスを挙げることができる。

30

【0094】

第二、又は第四のガラスは、第一、又は第三のガラスとの間で、以下の(1)~(8)式のいずれかの関係を充足することが好ましい。以下、第一、第二、第三、および第四のガラスの転移点 T_g を、それぞれ T_g1 、 T_g2 、 T_g3 、および T_g4 とし、第一、第二、第三、および第四のガラスの屈伏点 T_s を、それぞれ T_s1 、 T_s2 、 T_s3 、および T_s4 とする。

【0095】

(A) $T_g1 < T_g2 < T_s1$ (1)式

若しくは

$T_g3 < T_g4 < T_s3$ (2)式

又は、

(B) $T_g2 > T_g1 > T_s2$ (3)式

若しくは

$T_g4 > T_g3 > T_s4$ (4)式

が成り立つ。

【0096】

更に、

$T_g1 - 20 < T_g2 < T_g1 + 20$ (5)式

又は、

40

50

$$Tg3 - 20 < Tg4 < Tg3 + 20 \quad (6)式$$

が成り立つ。

【0097】

更に、

$$(Tg1 + 20) \quad Tg2 \quad 800 \quad (7)式$$

又は

$$(Tg3 + 20) \quad Tg4 \quad 800 \quad (8)式$$

が成り立つ。

【0098】

上記(1)式、又は(2)式の関係を満たすガラスを選択することで、第一又は第三のガラス(芯部)がプレス成形により変形するとき、第二又は第四のガラス(被覆部)は、芯部のガラスより高い粘度を示し、かつ反応活性も低いため、成形面との界面で不要な反応が生じにくい、という利点がある。例えば、第一又は第三のガラス(芯部)の $Tg1$ 、 $Tg3$ が470 で、第二又は第四のガラス(被覆部)の $Tg2$ 、 $Tg4$ が500 の場合、同じ温度環境下において被覆部の方がやや硬くなり、上記利点がある。

【0099】

(3)式、又は(4)式の関係を満たすガラスを選択することで、第一、又は第三のガラス(芯部)がプレス成形により変形するとき、第二、又は第四のガラス(被覆部)には、第一のガラスの形状変形に追従できる程度の粘性があり、かつ、その変形形状を維持できる粘度にある。第二、又は第四のガラスが界面での反応性の低いガラスであるとき、又は成形型の成形表面の反応活性が低いときに有効である。また、芯部ガラスの変形量が大きいとき、又は、ガラス素材の表面積に対して、得ようとする成形体の表面積が大きく、被覆部のガラスが大きく延伸する必要がある場合に、被覆部ガラスが破断せずに第一、又は第三のガラスの被覆状態を維持できるため、有利である。表面積の拡大が大きい場合としては、例えば、球や球を扁平にした両凸曲面形状のガラス素材から凹面をもつ光学素子を成形する際、又は、同様のガラス素材から、周辺につば状の平坦部をもつ光学素子を成形する場合などがある。例えば、第一又は第三のガラス(芯部)の $Tg1$ 、 $Tg3$ が470 で、第二又は第四のガラス(被覆部)の $Tg2$ 、 $Tg4$ が440 の場合、同じ温度環境下において被覆部の方がやわらかくなり、上記利点がある。

【0100】

更に、上記(5)、(6)式関係を充足するように、第一と第二、又は第三と第四のガラスの組み合わせを選択すると、芯部のガラスがプレス成形、その後の冷却工程にあるとき、被覆部のガラスも芯部のガラスの変形や収縮に応じて変形するに適した温度にある。したがって、芯部のガラスの変形によって被覆部ガラスが破断したり、流出したりせず、第一のガラスを被覆した状態を維持しつつ第一のガラスの変形に追従して変形できるという利点がある。例えば、第一又は第三のガラス(芯部)の $Tg1$ 、 $Tg3$ と、第二又は第四のガラス(被覆部)の $Tg2$ 、 $Tg4$ の差が20 以下であれば、芯部と被覆部の硬さが同等となり、上記利点がある。

【0101】

尚、上記(7)式又は(8)式関係を充足するように、第一と第二、又は第三と第四のガラスの組み合わせを選択すると、第二及び第四ガラスが相当硬い温度下でプレスすることになるため、芯ガラスと第二及び第四ガラスとの界面反応を抑える効果があるうえ、第二及び第四ガラスと型との反応も抑制される効果もあり、型の寿命も長くなるという利点がある。例えば、第一又は第三のガラス(芯部)の $Tg1$ 、 $Tg3$ が470 で、第二又は第四のガラス(被覆部)の $Tg2$ 、 $Tg4$ が490 ~ 800 の場合、同じ温度環境下において被覆部の方が相当硬くなり、上記利点がある。

【0102】

さらに、第一、第二、第三、および第四のガラスの Tg を、それぞれ $Tg1$ 、 $Tg2$ 、 $Tg3$ 、および $Tg4$ とし、第一、および第三のガラスの屈伏点を $Ts1$ 、 $Ts3$ とし、第一、および第三のガラスが、それぞれのガラスの軟化点(粘度 = $10^7 \cdot 6 \text{dPa} \cdot \text{s}$)の1 / 1000以上の粘度を示

10

20

30

40

50

す特定の温度を、それぞれ $T1$ （ただし $T1 > Ts1$ ）、および $T3$ （ただし $T3 > Ts3$ ）とするとき
 $Ts1 < Tg2 < T1$ 又は $Ts3 < Tg4 < T3$

の関係が成り立つガラスを選択することが、第二及び第四ガラスが相当硬い温度下でプレスすることになるため、芯ガラスと第二及び第四ガラスとの界面反応を抑える効果があるうえ、第二及び第四ガラスと型との反応も抑制される効果もあり、型の寿命も長くなるという観点から好ましい。

【0103】

なお、このときの $T1$ および $T3$ は、第一、および第三のガラスが軟化点の $1/1000$ の粘度（粘度 $=10^{4.6}$ dPa \cdot s）を示す温度であることが好ましく、第一、および第三のガラスが軟化点の $1/100$ の粘度（粘度 $=10^{5.6}$ dPa \cdot s）を示す温度であることがより好ましく、第一、および第三のガラスが軟化点の $1/10$ （粘度 $=10^{6.6}$ dPa \cdot s）の粘度を示す温度であることが更に好ましく、第一、および第三のガラスが軟化点温度（粘度 $=10^{7.6}$ dPa \cdot s）であることが一層好ましい。

10

【0104】

さらに第一、第二、第三、および第四のガラスの Tg を、それぞれ $Tg1$ 、 $Tg2$ 、 $Tg3$ 、および $Tg4$ とし、第二、および第四のガラスの屈伏点 Ts をそれぞれ $Ts2$ 、および $Ts4$ とし、第二、および第四のガラスが、それぞれのガラスの軟化点（粘度 $=10^{7.6}$ dPa \cdot s）の $1/100$ 以上の粘度を示す温度をそれぞれ $T2$ （ただし $T2 > Ts2$ ）、および $T4$ （ただし $T4 > Ts4$ ）とするとき

$Ts2 < Tg1 < T2$ 、又は $Ts4 < Tg3 < T4$

20

の関係が成り立つガラスを選択すると、芯部のガラスがプレス成形、その後の冷却工程にあるとき、被覆部のガラスも芯部のガラスの変形や収縮に応じて変形するに適した温度にある。したがって、芯部のガラスの変形によって被覆部ガラスが破断したり、流出したりせず、第一のガラスを被覆した状態を維持しつつ第一のガラスの変形に追従して変形できるという観点から好ましい。

【0105】

なお、このときに $T2$ および $T4$ は、第二、および第四のガラスが軟化点の $1/100$ の粘度（粘度 $=10^{5.6}$ dPa \cdot s）を示す温度であることが好ましく、第二、および第四のガラスが軟化点の $1/10$ （粘度 $=10^{6.6}$ dPa \cdot s）の粘度を示す温度であることがより好ましく、第二、および第四のガラスが軟化点温度（粘度 $=10^{7.6}$ dPa \cdot s）であることが更に好ましい

30

【0106】

例えば、 $Tg1$ が600の第一のガラスに対して $Ts2$ が550の第二のガラスを被覆したガラス素材や、 $Tg3$ が470の第三のガラスに対して $Ts4$ が440の第四のガラスを被覆したガラス素材のように、同じ温度環境下で被覆部が顕著にやわらかいガラス素材をプレス成形すると、芯部の変形に追従して被覆部が変形し、良好なプレス成形を行うことができる。

【0107】

また、第一、第二、第三および第四のガラスの100~300における平均線膨張率を、それぞれ $h1$ 、 $h2$ 、 $h3$ 、および $h4$ のガラスとするとき、

$$h2 \times 0.8 < h1 < h2 \times 1.2 \quad (9) \text{式}$$

$$h4 \times 0.8 < h3 < h4 \times 1.2 \quad (10) \text{式}$$

が成り立つガラスを選択することが好ましい。このようにすると、プレス成形後の冷却工程において、降温による体積収縮がおきても、第一と第二のガラスの界面も密着が良好に保たれ、第二のガラスの被覆に破断や脱離が生じにくい。より好ましくは、

$$h2 \times 0.9 < h1 < h2 \times 1.1 \quad (11) \text{式}$$

$$h4 \times 0.8 < h3 < h4 \times 1.2 \quad (12) \text{式}$$

が成り立つガラスを選択することである。

【0108】

尚、上記の第二のガラスの材料であるガラス（第二のガラス材料とする）と、第一のガ

40

50

ラスの表面に被覆された状態の第二のガラスとは、必ずしも同じ組成である必要はない。

被覆された状態の第二のガラスが、第一のガラスとの間で、上述の(1)~(8)式に示した関係を充足すればよい。この点は第三のガラスと、第四のガラスとの間でも同様である。

また、より好ましくは、被覆された状態の第一のガラスと、第二のガラス材料とがともに、上記条件を充足するような、成膜条件を選択すると、例えば、第二のガラスに、揮発性の高い成分(例えばアルカリ金属など)と低い成分を含有する場合には、第一のガラス材料と、被覆された第二のガラスとの物性(ガラス転移点、平均線膨張率)をほぼ等しくできる成膜法を選択することが好ましく、例えば、スパッタ法などが好適に用いられる。

【0109】

後述するように、本発明のガラス素材を用いたプレス成形後、被覆部は成形体から除去してもよく、また除去せずにそのまま残しても良い。プレス成形後に被覆部を除去する場合には、第二、第四のガラス材料としては、第一、第三のガラスに対して、所定の酸又はアルカリ処理における、重量減少率の比が10倍以上であるガラスを用いることができる。

【0110】

所定の酸又はアルカリ処理の工程は、例えば、エッチング リンス 乾燥の順に行うことができる。

例えば、プレス成形によって得られた成形体を治具等にセットし、エッチング液の入った容器に所定時間浸漬(例えば10~300秒)し、被覆部を除去したのち、水の入った容器に浸漬して成形体表面からエッチング液を除去し、乾燥機にて成形体表面の水を除去し、乾燥した成形体を得る。上記のいずれかの工程の後、洗浄工程によって成形体表面の清浄度を高めることもできるが、成形体表面の清浄度を高める観点からは、乾燥工程の前にレンズ洗浄工程を通過させることが望ましい。

【0111】

エッチング液の種類および濃度に特に限定はないが、硝酸、塩酸、硫酸あるいはそれらの一種以上を含む混合液、又は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液などをそれぞれ適宜希釈して0.0001N~1Nの水溶液として利用したり、市販の混合酸や混合アルカリおよび洗浄液などを目的に合わせて使用したりできる。

【0112】

尚、上記エッチング工程は、プレス成形によって得られた成形体に対し、アニール、及び/又は芯取工程を施した後に、行うことが好ましい。

【0113】

プレス成形後に被覆部を除去する場合には、第二のガラスとしては、化学的耐性、例えば耐酸性、耐アルカリ性が、第一のガラスに対して相対的に低いガラスを用いることができる。そうすることによって、化学的処理(酸、アルカリ処理等)時の第一のガラスと第二のガラスとの間のエッチングレート比を高くすることが望ましい。第一のガラスのエッチングレートをR1とし、第二のガラスのエッチングレートをR2とし、その比R_eをR2/R1と定義すると、logR_eは2以上、より好ましくは2.5以上、一層好ましくは3以上、更に好ましくは3.5以上、更に好ましくは4以上、一層好ましくは4.5以上、より一層好ましくは5以上、一層好ましくは6以上、特に好ましくはR₁ = 0 が好ましい。

【0114】

また、ガラス膜材(第二のガラス)のエッチングレート(D1)とガラス芯材(第一のガラス)のエッチングレート(D2)は、D1 > D2であり、かつD1 = 0.01~0.50およびD2 = 0.000~0.05であることが好ましい。さらに好ましくは、D1 > 10×D2 である。

【0115】

第三および四のガラスについても、エッチングレートの相違に関する膜材と芯材の区別については同様である。即ち、ガラス膜材(第四のガラス)のエッチングレート(D4)とガラス芯材(第三のガラス)のエッチングレート(D3)は、D3 > D4 (但し、D3 = 0.01~0.50 D4 = 0.000~0.05) であることが好ましい。

【0116】

なお、ガラスのエッチングレートD1、D2、D3、は、ガラスを所定温度、所定濃度の酸

10

20

30

40

50

あるいはアルカリ溶液に所定時間浸漬したときの、単位時間あたり平均重量減少率（重量％/min）により定義する。

【0117】

以下の記載は本発明に適用される材料の形状を何ら規定するものではないが、例えば本発明の単位時間あたり平均重量減少率の算出においては、50 の0.1N HNO₃に、膜材と同じ組成から成る体積100～1000mm³、表面積100～1000mm²のガラスブロックを浸漬し、浸漬時間を変化させたときの1分間あたりの重量減少率として：

（浸漬前のガラス重量 - 浸漬後のガラス重量） / （浸漬前のガラス重量） / 浸漬時間（分） × 100（％）を計算し、浸漬時間 t（分）における重量減少率D(t)（t=10、15、20、25）の平均値を求め、浸漬時間10分～25分における単位時間あたり平均重量減少率とした

10

【0118】

なお、上記方法で求めたエッチングレートは、試料の表面積によって変化するが、以下の手順により表面積あたりのエッチングレートを求めることにより、表面積の異なる試料から算出されたエッチングレートを比較することができる。

【0119】

まず、エッチング後のガラスの比重は、エッチング時間が数分～数十分と短時間の場合、近似的にエッチング前後のガラスの比重は一定と見なせる。ゆえに、エッチングによるガラスのエッチングによるガラスの単位時間あたり体積減少率（体積％/min）は、単位時間あたり体積減少率（重量％/min）と一致する。

20

【0120】

次に、ガラスのエッチング反応は、ガラス固体とエッチング溶媒との固相-液相間の化学反応であることから、エッチングレートは試料の表面積にほぼ比例する。また、溶媒が十分に攪拌され、エッチング速度が極端に高くない場合は、溶媒の拡散が反応を律速しないと見なせることから、ガラスを保持する治具や網などによる、ガラス表面のマスク効果を見なせることができ、ガラス表面は近似的に一様に侵食されると見なせる。よって、ガラスのエッチングレートはガラス試料の表面積にほぼ比例する。

【0121】

よって、単位時間あたり平均重量減少率として求めたエッチングレートを、単位表面積あたり単位時間あたりの体積減少率、すなわち単位時間あたりのガラスの厚み減少速度（単位はμm/minなど）に換算することができる。

30

【0122】

具体的には、単位時間あたり重量減少率Dw（重量％/min）、単位時間あたり体積減少率Dv（重量％/min）、表面積S(mm²)、体積V(mm³)、単位時間あたりのガラスの厚み減少速度Dt（μm/min）とすると、

$$Dt = Dw/100 \times V/S \times 1000 = Dv/100 \times V/S \times 1000$$

が得られる。この関係式により、試料の大きさや形状の違いにより試料の表面積が異なっても、ガラスのエッチングレートを比較することが可能になる。

【0123】

なお、単位時間あたりのガラスの厚み減少速度Dtは、エッチング前とエッチング後のガラスの厚みの差を市販の膜厚測定装置や顕微鏡などを用いて測定しても良い。具体的には、例えばガラスの一部をテープ等でマスクした後に上記のエッチング処理を行い、マスクされた部分とマスクされていない部分との間に生じる段差の高さを、微少段差測定機や三次元形状測定器、原子間力顕微鏡などを用いて求めることもできる。

40

【0124】

また、エッチングの時間を短縮するためには、第二のガラスのエッチングレートの絶対値が大きい方が望ましい。例えば50 の0.1N HNO₃に浸漬したときの第二のガラスの質量減少率は、0.01％/分以上であることが好ましく、0.02％/分以上であることがより好ましく、0.04％/分以上であることがさらに好ましく、0.08％/分以上であることがいっそう好ましく、0.10％/分以上であることがよりいっそう好まし

50

く、0.12% / 分以上であることが特に好ましい。

【0125】

エッチングに用いる酸、又はアルカリ等に特に制約はないが、エッチング液の種類および濃度に特に限定はないが、硝酸、塩酸、硫酸、酢酸、リン酸あるいは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液などをそれぞれ適宜希釈して0.1N~0.0001Nの水溶液として利用したり、市販の混合酸や混合アルカリおよび洗浄液などを目的に合わせて使用したりできる。この際、第一のガラスがエッチングされない程度に濃度を調整することが望ましい。特に、ガラス成分との反応による塩の析出のない硝酸や塩酸、水酸化ナトリウム等が望ましい。エッチング液とともに緩衝液、キレート材等も本発明の目的を損なわない程度に添加することができる。

10

【0126】

本発明のガラス素材の予備成形について説明する。本発明のガラス素材は、第一のガラスを所定の体積、形状に予備成形したものをを用いて作製することができる。この予備成形は、例えば、ブロック状の光学ガラスから切り出したものを、研削や研磨によって所定体積、所定形状に予備成形することができる(予備成形I)。又は、熔融状態のガラスをパイプから滴下、又は流下しつつ分離して所定量のガラス塊とし、このガラス塊の冷却中に予備成形することができる(予備成形II)。ここで、熔融状態のガラスを、底部からガスを噴出する受け型に受け、実質的に浮上させた状態で冷却しつつ予備成形する方法をとることができる。この方法は生産効率が高く、表面の平滑なガラス素材を得られことから好ましい。尚、IIの方法は、上述のようにガラス塊の冷却中に予備成形した後、更に研磨等の機械加工を加えて、形状又は体積を微調整する場合も含み、該方法も本発明に好適に適用される。

20

【0127】

次に、上記のように予備成形された第一のガラスからなる予備成形体に、第二のガラスを被覆する。被覆方法は、スパッタ法、真空蒸着法などの公知の成膜法を用いることができる。例えば、第二のガラスをターゲットとし、アルゴンガスを用いたスパッタ法によって、第二のガラスによる被覆層を形成することができ、好ましい。

【0128】

膜厚は厚すぎると、ガラス素材をプレス成形する際に、芯部のガラスが変形し、延展するとき、被覆部が追従できず、亀裂が生じやすい。また、膜厚が小さすぎると、やはり、ガラス素材表面の一部分が露出し、成形型との間の反応を生じやすい。膜厚範囲は、0.1~1000nmが好ましく、より好ましくは、0.1~500nm、さらに好ましくは、2~100nm、が好適である。好ましくは、被覆部は、芯部全体を包むように被覆する。

30

【0129】

本発明のガラス素材は、その表面(すなわち、被覆部の更に外側)に、炭素を含有する膜を有することが好ましい。これはプレスに先立ってガラス素材が成形型に供給される際、成形型との十分な滑り性をもたらし、ガラス素材が成形型の所定位置(中心位置)に滑らかに移動できるようにするとともに、プレスによってガラス素材が軟化し、変形するとき、ガラス素材の表面上でガラス変形に従って伸び、ガラス素材の成形型表面における延展を助ける。更に、プレス後に成形体が所定温度に冷却されたときに、ガラスが成形型表面と離れやすくし、離型を助ける点で、有用である。

40

【0130】

この炭素含有膜としては、炭素を主成分とするものが好ましく、炭化水素膜など、炭素以外の成分を含有するものでもよい。成膜方法としては、炭素原料を用いた真空蒸着、スパッタリング、イオンプレーティング法、プラズマ処理、イオンガン処理など、公知の成膜方法を用いて行うことができる。また、炭化水素等、炭素含有物の熱分解によって成膜してもよい。

【0131】

炭化水素の熱分解による場合は、被覆部を設けたガラス塊を収容した反応器に炭化水素ガスを導入して接触させ、炭化水素の熱分解によりガラス素材表面に炭素系膜を形成する

50

。用いられる炭化水素は、アセチレン、エチレン、ブタン、エタン、プロピン、プロパン、ベンゼンなどであるが、アセチレンが、熱分解温度が比較的低い点から好ましい。炭化水素導入時には、反応器中は熱分解温度に昇温されていることが好ましい。温度範囲は炭化水素の熱分解に適切な温度通常250 ~ 600 野範囲内とする。たとえば炭化水素がアセチレンの場合、400 ~ 550、好ましくは480 ~ 510 である。膜圧は、1 ~ 20 nm、好ましくは1 ~ 10 nm、さらに好ましくは2 ~ 5 nmとすることが好適である。

【0132】

本発明は、所定形状に予備成形したガラス素材を加熱により軟化し、成形型を用いてプレス成形を行うことによるガラス光学素子の製造方法を包含する。このガラス光学素子の製造方法において、上記本発明のガラス素材を用いる。

10

【0133】

プレス成形方法について説明する。プレス成形に用いる成形型としては、十分な耐熱性、剛性を有し、緻密な材料を精密加工したものをを用いることができる。例えば、例えば、炭化ケイ素、窒化ケイ素、炭化タンゲステン、酸化アルミニウムや炭化チタン、ステンレス等金属、あるいはこれらの表面に炭素、耐熱金属、貴金属合金、炭化物、窒化物、硼化物などの膜を被覆したものを挙げるができる。

【0134】

成形面を被覆する膜としては、炭素を含有するものが好ましい。該炭素含有膜としては、非晶質及び/又は結晶質の、グラファイト及び/又はダイヤモンドの、単一成分層又は混合層から構成されているものをを用いることが好ましい。この炭素膜は、スパッタリング法、プラズマCVD法、CVD法、イオンプレーティング法等の手段で成膜することができる。例えば、スパッタガスとしてArの如き不活性ガスを、スパッタターゲットとしてグラファイトを用いてスパッタリングにより成膜することができる。或いは、マイクロ波プラズマCVD法により原料ガスとしてメタンガスと水素ガスを用いて成膜してもよい。イオンプレーティング法により形成する場合には、ベンゼンガスを用い、イオン化して用いることができる。これらの炭素膜はC-H結合を有するものを含む。

20

【0135】

プレス成形は、例えば以下のような方法で行うことができる。

プレス成形にあたっては、成形型（上型、下型、及び胴型を含む）とガラス素材をプレスに適した温度域に昇温する。例えば、ガラス素材と成形型が、ガラス素材の粘度が $10^5 \sim 10^{10} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ になる温度域にあるときプレス成形を行うことが好ましい。プレス温度は、例えば第一、又は第三のガラスが $7.2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 相当前後となる温度が好ましく、従って、第一、又は第三のガラスが $7.2 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 相当となる温度が800 以下、好ましくは750 以下、更に好ましくは650 以下であるようにすることで、ガラスの選択の指標となる。更に、 T_g1 、 T_g3 （転移点）は520 以下であることが好ましい。これは、プレス温度を過度に高くせずプレス成形が行えるためである。第一のガラスは比較的反応性が高く、過度に高い温度でプレス成形を行うと、発泡等の問題が生じる可能性がある。ガラス素材を成形型に導入し、ガラス素材と成形型をともに上記温度範囲に昇温してもよく、又はガラス素材と成形型をそれぞれ上記温度範囲に昇温してから、ガラス素材を成形型内に配置してもよい。更に、ガラス素材を $10^5 \sim 10^9 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 粘度相当、成形型をガラス粘度で $10^9 \sim 10^{12} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 相当の温度にそれぞれ昇温し、ガラス素材を成形型に配置して直ちにプレス成形する工程を採用してもよい。この場合、成形型温度を相対的に低くすることができるため、成形装置の昇温/降温サイクルタイムを短縮できるとともに、成形型の熱による劣化を抑制できる効果があり、好ましい。いずれの場合も、プレス成形開始時、又は開始後に冷却を開始し、適切な荷重スケジュールを適用しつつ、成形面とガラス素子の密着を維持しながら、降温する。この後、離型して成形体を取り出す。離型温度は、 $10^{12.5} \sim 10^{13.5} \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 相当で行うことが好ましい。

30

40

【0136】

プレス成形によって得られた成形体表面から、炭素含有膜を除去することができる。又

50

は、必要に応じて成形体をアニールして、除歪及び/又は屈折率調整を行うことができ、このときに、酸化雰囲気での加熱により炭素含有膜を除去することが可能である。

【0137】

更に、必要に応じて、成形体表面から本発明の被覆部を除去することができる。除去方法としては、物理的に除去してもよく、又は、化学的に除去しても良い。物理的除去としては、研磨布による方法などを適用でき、化学的除去方法としては、エッチングによることができる。エッチングによって被覆膜を除去するためには、前述のように、第二のガラスとして第一のガラスに対して、酸、アルカリに対するエッチングレートの高いものを選択することが好適である。同様に、第四のガラスとして第三のガラスに対して、酸、アルカリに対するエッチングレートの高いものを選択することが好適である。

10

【0138】

エッチングの工程は、所定の酸又はアルカリ処理の工程の説明で記載したと同様に、例えば、エッチング リンス 乾燥の順に行うことができる。

例えば、プレス成形によって得られた成形体を治具等にセットし、エッチング液の入った容器に所定時間浸漬（例えば10～300秒）し、被覆部を除去したのち、水の入った容器に浸漬して成形体表面からエッチング液を除去し、乾燥機にて成形体表面の水を除去し、乾燥した成形体を得る。上記のいずれかの工程の後、洗浄工程によって成形体表面の清浄度を高めることもできるが、成形体表面の清浄度を高める観点からは、乾燥工程の前にレンズ洗浄工程を通過させることが望ましい。

【0139】

20

エッチング液の種類および濃度に特に限定はないが、硝酸、塩酸、硫酸あるいはそれらの一種以上を含む混合液、又は水酸化ナトリウム、水酸化カリウムの水溶液などをそれぞれ適宜希釈して0.0001N～1Nの水溶液として利用したり、市販の混合酸や混合アルカリおよび洗浄液などを目的に合わせて使用したりできる。

【0140】

尚、上記エッチング工程は、プレス成形によって得られた成形体に対し、アニール、及び/又は芯取工程を施した後に、行うことが好ましい。

【0141】

成形体表面から本発明の被覆部を除去しない場合には、この被覆部を、光学素子の光学的機能膜、又はその一部として用いることができる。光学的機能膜としては、反射防止膜とすることができる。その場合は、被覆部を有する成形体に、公知の材料を単層で、又は積層して適宜成膜することによって、所望の反射防止膜とすることができる。

30

【0142】

本発明の光学素子の用途は、小径、薄肉の小重量レンズ、例えば、携帯撮像機器などに搭載する小型撮像系用レンズ、通信用レンズ、光ピックアップ用の対物レンズ、コリメータレンズ等とすることができる。

【実施例】

【0143】

以下本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。

【0144】

40

実施例1～39

第一のガラスとして、光学ガラスA（組成：網目形成成分として P_2O_5 と B_2O_3 を合計で28mol%、易還元成分の合計量（ $TiO_2 + NbP_2O_5 + Bi_2O_3 + WO_3$ ）は43.5mol%、うちWは8mol%、残りは修飾成分、 $T1(7.2) = 572$ 、 $Tg1 = 471$ 、 $Ts1 = 528$ 、（ $d1 = 21$ ）、 $h1 = 108$ ）を、用いて、径16mm、凸メニスカス形状のガラスレンズを成形した。

【0145】

まず、光学ガラスAを、熔融状態から受け型に滴下、冷却し、球形状を扁平にした両凸曲面形状のガラス塊を予備成形した。次いで、表2（軟硝材用ガラスコート材料）および表3（低還元性・低耐酸性膜材）に示す多成分ガラスであるガラスBのいずれかをターゲットとして用い、スパッタ法により、予備成形された上記ガラス塊の表面に、厚さ13nmの

50

被覆部を形成して、実施例1～39の芯部の表面を被覆する被覆部とを有するモールドプレス用ガラス素材を得た。

【 0 1 4 6 】

【 表 2 】

	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	ZrO ₂	Ta ₂ O ₅	TiO ₂	Total	T _{gTMA} (°C)	T _s (°C)	α 100- 300 (1/K)	FA
実施例1	56.1	8.7	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	20.3	0.0	0.0	0.0	9.9	0.0	0.0	4.5	0.0	0.0	100.0	645	680	71	70
実施例2	41.0	26.0	1.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	25.2	0.0	6.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	625	655	84	130
実施例3	18.3	55.1	4.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	22.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	650	690	63	110
実施例4	23.4	46.6	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	28.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	660	685	71	130
実施例5	19.5	45.3	0.9	0.0	0.0	0.0	0.0	1.6	0.0	28.9	2.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.70	100.0	625	670	74	150
実施例6	8.6	53.1	2.2	23.2	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	8.1	3.2	0.4	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	474	517	104	110
実施例7	9.4	74.4	0.0	0.0	9.2	5.8	0.0	0.0	0.0	1.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	565	625	89	100
実施例8	6.0	76.7	0.0	0.0	5.4	9.5	0.0	2.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	550	615	90	110
実施例9	2.9	74.3	0.0	0.0	5.8	11.1	0.0	0.0	0.0	4.3	1.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	505	550	105	120
実施例10	6.9	63.5	0.0	0.0	1.1	11.6	0.0	0.0	0.0	0.0	16.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	560	625	91	120
実施例11	11.2	69.3	2.5	0.0	8.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	525	595	54	100
実施例12	19.6	47.9	3.5	12.0	0.0	0.0	3.6	1.3	0.0	11.0	0.0	1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	540	585	89	100
実施例13	6.5	45.1	2.3	10.1	0.0	0.0	0.0	8.6	7.5	8.5	5.0	1.8	0.0	0.0	3.1	0.0	1.55	100.0	548	595	84	160
実施例14	52.5	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	12.5	7.5	0.0	5.0	0.0	0.0	100.0	614	653	67	60

10

20

30

40

【 0 1 4 7 】

50

【表 3】

		P ₂ O ₅	B ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Li ₂ O	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	SrO	BaO	ZnO	La ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Total	Tg-TMA (°C)	Ts (°C)	α 100-300 (1/K)	DHNO3 (vol%)
実施例15	mol%	30.0	6.5	0.0	3.5	13.0	0.0	0.0	15.0	15.0	0.0	15.0	2.0	0.0	0.0	0.0	100.0	489	532	120	0.16%
実施例16	mol%	27.5	20.0	0.0	2.5	10.0	2.5	2.5	17.5	12.5	2.5	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	484	528	112	0.25%
実施例17	mol%	27.5	25.0	0.0	2.5	10.0	0.0	2.5	12.5	12.5	5.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	497	540	101	0.21%
実施例18	mol%	25.0	30.0	0.0	2.5	10.0	0.0	2.5	12.5	12.5	2.5	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	498	542	91	0.29%
実施例19	mol%	45.4	0.0	0.0	3.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	48.5	0.0	0.0	2.3	0.0	100.0	558	602	140	0.15%
実施例20	mol%	0.0	28.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30.0	20.0	0.0	0.0	0.0	2.0	100.0	586	625	110	0.17%
実施例21	mol%	0.0	25.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	30.0	10.0	0.0	0.0	0.0	100.0	578	628	103	0.15%
実施例22	mol%	0.0	35.0	15.0	0.0	0.0	0.0	2.0	0.0	24.0	0.0	24.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	607	664	108	0.14%
実施例23	mol%	0.0	31.0	21.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.0	6.0	36.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	581	625	107	0.15%
実施例24	mol%	0.0	20.0	35.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	5.0	0.0	35.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	576	635	109	0.17%
実施例25	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	467	516	133	0.14%
実施例26	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	472	515	126	0.17%
実施例27	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	495	530	107	0.16%
実施例28	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0	0.0	0.0	30.0	5.0	0.0	0.0	0.0	100.0	509	559	117	0.12%
実施例29	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	0.0	10.0	20.0	0.0	0.0	0.0	100.0	520	567	105	0.16%
実施例30	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	0.0	20.0	10.0	0.0	0.0	15.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	460	506	133	0.16%
実施例31	mol%	0.0	40.0	25.0	0.0	0.0	0.0	30.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	0.0	100.0	466	505	147	0.36%
実施例32	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	45.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	580	620	107	0.16%
実施例33	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	0.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	591	630	102	0.21%
実施例34	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	0.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	592	632	106	0.17%
実施例35	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.0	40.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	592	632	105	0.15%
実施例36	mol%	0.0	30.0	25.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	40.0	5.0	0.0	0.0	0.0	100.0	586	627	102	0.18%
実施例37	mol%	0.0	19.6	47.9	3.5	12.0	0.0	0.0	3.6	1.3	0.0	11.0	0.0	1.0	0.0	0.0	100.0	540	585	104	0.05%
実施例38	mol%	0.0	8.6	53.1	2.2	23.2	0.0	1.1	0.0	0.0	0.0	8.1	3.2	0.4	0.0	0.0	100.0	474	517	89	0.03%
実施例39	mol%	0.0	52.5	0.0	2.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	20.0	12.5	7.5	0.0	100.0	614	653	67	0.01%

【 0 1 4 8 】

表中「Tg-TMA」：ガラス転移温度

10

20

30

40

50

「 T_s 」：屈伏点

「100-300」：高温域（100-300）の線膨張係数

「FA」：摩耗度（数値が大きいほど摩耗し易い）

「D-HNO₃」：エッチングレート

【0149】

エッチングレートは、50 の0.1N 硝酸（HNO₃）に10分～25分ひたづけしたときの1分間あたりの平均重量減少率（wt%/min）である。尚、ここでは体積360mm³、表面積325mm²のサンプルを用いており、1分間あたりの平均重量減少率=0.1（wt%/min）のときの1分間あたりの平均厚み減少速度は、0.1（wt%/min）×360/325=1.1（μm/min）となる。

10

【0150】

尚、被覆部の組成は、SIMS等による表面分析により、低沸点成分の減少がわずかに見られたものの、ガラスA由来の元素が確認され、ガラスAと被覆部との組成の差は本発明の目的を損なわない程度の大きさであった。

【0151】

次に、上記被覆後のガラス塊の表面に、炭素含有膜を形成した。すなわち、被覆部を設けたガラス塊を収容した反応器を排気後、炭化水素（ここではアセチレンガスを用いた）を導入して接触させ、熱分解させることガラス素材表面に炭素系膜を形成した。反応温度は、480 とした。

20

【0152】

上記被覆後のものをガラス素材とし、プレス成形に用いた。すなわち、SiC製の上下型と、胴型からなる成形型を用い、上下型の成形面に、スパッタ法による炭素含有離型膜を形成した。これを、ガラスAの粘度が $10^{7.2}$ dPa・sとなる温度に加熱し、ガラスAの粘度で $10^{8.5}$ dPa・s相当の温度に加熱した成形型に供給した。供給に際しては、分割可能な型上に、気流を噴出させた状態でガラス素材を保持し、加熱によりガラス素材が軟化した状態で、型を分割させて、下型上に落下供給した。

【0153】

供給直後に上下型間でガラス素材をプレスし、ガラスと上下型の密着を維持したまま、ガラスAの徐冷温度以下の温度まで冷却し、成形型内から成形体を取り出した。

30

【0154】

上記プレス成形により、100個の連続成形を行った。成形体の表面には、目視できる表面反応痕や融着痕、白濁は見られず、成形型の成形面にも、表面粗れ等の問題はなかった。

【0155】

次に、得られた成形体を、440 の加熱炉に2時間保持し、その後-50 /hで降温し、アニールした。アニール後の成形体を、芯取機によって芯取し、成形体外周を除去するとともに、外径中心を光軸と一致させた。

【0156】

更に、成形体表面の被覆部を除去するエッチングを行った。具体的には、50 の0.1N HNO₃水溶液に300秒浸漬し、引き上げた後、純水で洗浄し、乾燥させた。

40

【0157】

最後に、洗浄後の成形体に、反射防止膜を形成し、ガラスレンズとした。実施例1～39のいずれのガラス素材から形成したガラスレンズについても、形状精度、外観ともに、光学機器の仕様を充分充足するものであった。

【0158】

比較例1

比較の目的で、上記予備成形した、光学ガラスAからなるガラス塊の表面に、被覆部を設けず、炭素含有膜のみを製膜したサンプルを作製した。この比較サンプルを、上記と同様の連続プレスに供したところ、1個目から、成形体表面にキズ状の表面反応痕が見られた。20個成形後の成形型を観察したところ、表面に炭素あるいは炭素とガラスとの反応物

50

と見られる融着物が付着していた。

【 0 1 5 9 】

実施例 4 0 ~ 5 6

第三のガラスとして、上記表 4 の実施例 4 0 ~ 5 6 のいずれかのフッ素を含有する多成分系光学ガラス C ($T_g = 429$ 、 $n_d = 1.4940$ 、 $d = 81.92$ 、 $FA = 490$)を、用いて、径20mm、凸メニスカス形状のガラスレンズを成形した。

【 0 1 6 0 】

【表 4】

芯ガラスC	P ⁵⁺	Al ³⁺	Li ⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Y ³⁺	La ³⁺	Gd ³⁺	Total	O ²⁺	F ⁺	Tg(°C)	nd	ν/d
実施例40	26	20	4	0	10	14	15	10	1	0	0	100	35.9	64.1	429	1.4940	81.92
実施例41	29	11	12	0	8	10	17	12	1	0	0	100	43.5	56.5	375	1.5145	77.36
実施例42	26	21	8	0	7.49	9.36	15.9	11.25	1	0	0	100	36.5	63.5	406	1.4950	81.7
実施例43	25	20	16	0	6.48	8.1	13.77	9.65	1	0	0	100	36.6	63.4	375	1.4919	81.7
実施例44	14	29.38	5	0	3.91	22.39	14.52	8.2	2.6	0	0	100	18.5	81.5	404	1.4579	90.14
実施例45	38	9	21	0	6	4	5	16	1	0	0	100	66.5	33.5	374	1.5499	71.5
実施例46	38	9	21	0	6	4	5	16	1	0	0	100	72.6	27.4	392	1.5577	70.8
実施例47	29	9	21	0	6	4	5	23	3	0	0	100	57.1	42.9	367	1.5457	72.6
実施例48	29	9	21	0	6	4	5	23	1	2	0	100	57.1	42.9	366	1.5478	72.3
実施例49	29	9	21	0	6	4	5	23	1	0	2	100	57.1	42.9	368	1.5472	72.3
実施例50	27.4	20.9	0	0	8.3	14.2	16.9	11.7	0.6	0	0	100	37.1	62.9	455	1.4971	81.6
実施例51	24	23	8	0	7.5	9.4	15.9	11.2	1	0	0	100	33.3	66.7	399	1.4820	83.1
実施例52	24	21	8	0	7.8	9.8	16.6	11.8	1	0	0	100	33.3	66.7	396	1.4908	82.9
実施例53	31	9	21	0	6	4	5	23	1	0	0	100	58.4	41.6	347	1.5409	72.4
実施例54	38	9	21	0	6	4	5	16	1	0	0	100	66.5	33.5	369	1.5509	71.1
実施例55	14.52	33.88	0	0	3.91	22.39	14.52	8.2	2.58	0	0	100	18.4	81.6	440	1.4565	90.3
実施例56	6.68	33.25	0	2.17	6.74	27.35	16.93	5.63	1.25	0	0	100	8.6	91.4	425	1.4350	95.0

【0161】

まず、光学ガラスCを、溶融状態から受け型に滴下、冷却し、球形状を扁平にした両凸曲面形状のガラス塊を予備成形した。次いで、表2に示す実施例6の多成分ガラスである

10

20

30

40

50

ガラス (FA = 110) をターゲットとして用い、スパッタ法により、予備成形された上記ガラス塊の表面に、厚さ15nmの被覆部を形成した。

【 0 1 6 2 】

次に、上記被覆後のガラス塊の表面に、炭素含有膜を形成した。すなわち、被覆部を設けたガラス塊を収容した反応器を排気後、炭化水素（ここではアセチレンガスを用いた）を導入して接触させ、熱分解させることガラス素材表面に炭素系膜を形成した。

【 0 1 6 3 】

炭素系膜被覆後のものをガラス素材とし、プレス成形を行った。すなわち、SiC製の上下型と、胴型からなる成形型であって、上下型の成形面に、スパッタ法による炭素含有離型膜を形成した成形型を、ガラスCの粘度で $10^{8.5}$ dPa・s相当の温度に加熱し、この成形型に、ガラスCの粘度が $10^{7.2}$ dPa・sとなる温度に加熱したガラス素材を供給した。供給に際しては、分割可能な型上に、気流を噴出させた状態でガラス素材を保持し、加熱によりガラス素材が軟化した状態で、型を分割させて、下型上に落下供給した。

【 0 1 6 4 】

供給直後に上下型間でガラス素材をプレスし、ガラスと上下型の密着を維持したまま、ガラスCの徐冷温度以下の温度まで冷却し、成形型内から成形体を取り出した。上記プレス成形により、100個の連続成形を行った。

【 0 1 6 5 】

次に、得られた成形体を加熱炉に2時間保持し、その後 - 50 /hで降温し、アニールした。

【 0 1 6 6 】

アニール後の成形体を、芯取機によって芯取し、成形体外周を除去するとともに、外径中心を光軸と一致させた。芯取後の成形体を拡大鏡で評価したところ、芯取時に芯取機のベル部でベルチャックされた部位にリング状のキズが観測された成形体が約10%あった。

【 0 1 6 7 】

更に、成形体表面の被覆部を除去するエッチングを行った。具体的には、50 の0.1N HNO₃水溶液に300秒浸漬し、引き上げた後、純水で洗浄し、乾燥させた。

【 0 1 6 8 】

最後に、洗浄後の成形体に、反射防止膜を形成し、ガラスレンズとした。

【 0 1 6 9 】

以上のようにして得られた100個のガラスレンズを評価した。その結果、実施例40～56のいずれかのガラス素材から形成されたガラスレンズについても、芯取工程におけるレンズの光学機能面の傷は被覆部とともに除去され、外観、形状精度ともに、光学機器の仕様を十分充足するものであった。

【 0 1 7 0 】

比較例 2

比較の目的で、上記予備成形した光学ガラスBからなるガラス塊の表面に、被覆部を設けず、炭素含有膜のみを製膜したサンプルを作製した。この比較サンプルを、上記と同様の連続プレスに供し、プレス成形後の成形体をアニールした後、上記実施例と同様に芯取機によって芯取し、成形体の外周を除去した。芯取後の成形体を拡大鏡で評価したところ、実施例40～56のいずれかのガラス素材からのガラスレンズについても、光学機能面にリング状のキズが認められる成形体が約85%あった。そして、これらの成形体を洗浄後、表面に反射防止膜を形成し、ガラスレンズとしたが、約85%の外観不良が発生した。

【産業上の利用可能性】

【 0 1 7 1 】

本発明は、ガラスレンズ等のガラス光学素子の製造分野に利用できる。

10

20

30

40

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I	
C 0 3 C	3/14 (2006.01)	C 0 3 C	3/14
C 0 3 C	3/145 (2006.01)	C 0 3 C	3/145
C 0 3 C	3/15 (2006.01)	C 0 3 C	3/15
C 0 3 C	3/155 (2006.01)	C 0 3 C	3/155
C 0 3 C	3/16 (2006.01)	C 0 3 C	3/16
C 0 3 C	3/17 (2006.01)	C 0 3 C	3/17
C 0 3 C	3/19 (2006.01)	C 0 3 C	3/19
C 0 3 C	3/21 (2006.01)	C 0 3 C	3/21
C 0 3 C	3/23 (2006.01)	C 0 3 C	3/23
C 0 3 B	11/00 (2006.01)	C 0 3 B	11/00 A

(72)発明者 白石 幸一郎
 東京都新宿区中落合 2 丁目 7 番 5 号 HOYA 株式会社内

審査官 吉田 直裕

(56)参考文献 特開 2 0 0 3 - 3 3 5 5 4 9 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 2 6 3 5 7 0 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 1 6 0 3 5 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 3 1 3 0 4 6 (J P , A)
 特開 2 0 0 3 - 0 8 9 5 3 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 1 9 3 3 8 9 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 2 9 7 2 2 5 (J P , A)
 特開平 0 4 - 0 8 3 7 2 4 (J P , A)
 特開昭 6 2 - 2 0 2 8 2 4 (J P , A)
 特開昭 6 0 - 0 3 3 2 2 1 (J P , A)
 特開昭 5 7 - 0 0 4 7 3 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
 C 0 3 C 1 / 0 0 - 1 4 / 0 0
 C 0 3 B 1 1 / 0 0