

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3820486号
(P3820486)

(45) 発行日 平成18年9月13日(2006.9.13)

(24) 登録日 平成18年6月30日(2006.6.30)

(51) Int. Cl. F I
CO3B 11/00 (2006.01) CO3B 11/00 N
CO3B 40/02 (2006.01) CO3B 40/02
GO2B 1/00 (2006.01) GO2B 1/00

請求項の数 10 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願平7-238671	(73) 特許権者	000113263 HOYA株式会社 東京都新宿区中落合2丁目7番5号
(22) 出願日	平成7年9月18日(1995.9.18)	(74) 代理人	100080850 弁理士 中村 静男
(65) 公開番号	特開平9-77519	(74) 代理人	100091340 弁理士 高橋 敬四郎
(43) 公開日	平成9年3月25日(1997.3.25)	(74) 代理人	100100608 弁理士 森島 なるみ
審査請求日	平成14年6月28日(2002.6.28)	(72) 発明者	広田 慎一郎 長野県下伊那郡高森町下市田3111番地 1 ホーヤプレシジョン株式会社内
		(72) 発明者	大神 裕 長野県下伊那郡高森町下市田3111番地 1 ホーヤプレシジョン株式会社内 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガラス光学素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

成形面が炭化ケイ素および/または窒化ケイ素を主成分とする材料からなり、この成形面上にさらに融着防止用の炭素薄膜が形成されている成形型を用い、この成形型内に、屈伏点が565以下で、ガラス成分としてSiO₂を重量%で28~55%含有し、酸化ヒ素を含まないガラス素材を入れ、該ガラス素材が10⁷~10⁹ポアズの粘度となるように加熱軟化した状態で加圧成形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2】

ガラス素材が酸化アンチモンを含む、請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ガラス素材が酸化アンチモンを重量%で0.5%以下含む、請求項2に記載の方法。

【請求項4】

ガラス素材の組成が、重量%で、SiO₂ 28~55%、B₂O₃ 5~30%、SiO₂+B₂O₃ 46~70%、SiO₂/B₂O₃ 1.3~12.0(重量比)、Li₂O 5~12%、Na₂O 0~5%、K₂O 0~5%、Li₂O+Na₂O+K₂O 5~12%、BaO 0~40%、MgO 0~10%、CaO 0~23%、SrO 0~20%、ZnO 0~20%、BaO+MgO+CaO+SrO+ZnO 10~44%、SiO₂+B₂O₃+Li₂O+BaO+CaO 72%以上、Al₂O₃ 1~7.5%、P₂O₅ 0~3%、La₂O₃ 0~15%、Y₂O₃ 0~5%、Gd₂O₃ 0~5%、TiO₂ 0~3%、Nb₂O₅ 0~3%、ZrO₂ 0~5%、La₂O

10

20

$3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3$ 1 ~ 15%、 Sb_2O_3 0.5%以下である、請求項1 ~ 3のいずれか一項に記載の方法。

【請求項5】

被成形ガラスであるガラス素材が脱水ガラスである、請求項1 ~ 4のいずれか一項に記載の方法。

【請求項6】

脱水ガラスに含まれる水酸基及び水分子の総量が、水分子に換算して50ppm以下である、請求項5に記載の方法。

【請求項7】

被成形ガラスであるガラス素材が、熔融ガラスをガラス熔融炉の流出パイプから流出させて得られた、所定重量の塊状の予備成形体からなる、請求項1 ~ 6のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項8】

流出する熔融ガラスを、内部から気体を噴出させた受け皿上で浮上させて受けて予備成形体を得る、請求項7に記載の方法。

【請求項9】

加圧成形を非酸化性雰囲気で行なう、請求項1 ~ 8のいずれか一項に記載の方法。

【請求項10】

加圧成形を水含有量50ppm以下の非酸化性雰囲気で行なう、請求項9に記載の方法

20

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は高精度のガラス光学素子の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

ガラス素材を成形型内でプレス成形して高精度のガラス光学素子を製造するための技術について、従来種々の検討がなされている。例えば、ガラス素材をプレス成形するための成形型として、成形面が炭化ケイ素、窒化ケイ素などからなる成形型は良く知られている。

【0003】

炭化ケイ素や窒化ケイ素は高温硬度、高温強度等に極めて優れた材料であり、例えばCVD法で成形型表面を作製すれば、気孔等の欠陥がなく緻密であり、鏡面加工ができる。しかしながら、これらの材料からなる成形型はその極表面は酸化されて、数10オングストローム程度の酸化ケイ素の層が形成されやすく、このためにアルカリやアルカリ土類陽イオンからなるガラス修飾成分を多量に含むホウケイ酸塩ガラスやケイ酸塩ガラスなどからなるガラスをプレス成形すると、ガラスが融着し、同時に冷却の際に成形型のところどころに応力集中が起こるため、クラックが生じて成形型の表層がスポット状にえぐり取られる現象（以下、この現象をブルアウトと呼ぶ）が発生する。

30

【0004】

そこで特公平4 - 61816号公報や特開平2 - 199036号公報には、炭化ケイ素や窒化ケイ素からなる成形面に融着防止用薄膜として、硬質炭素膜やi - カーボン膜などの炭素薄膜を形成することが開示されており、炭素薄膜で成形型の炭化ケイ素または窒化ケイ素表面を被覆することにより、融着及びブルアウトが極めて有効に防止される。

40

【0005】

しかし常に問題になるのは、成形型の成形面の全面にわたって完全な炭素薄膜を形成することは生産技術上不可能であることである。ミクロ的に見ると数ヶ所に膜又け（膜欠陥部）が存在する。このことは特開平2 - 120245号公報に開示されており、当業界で良く知られていることである。

【0006】

そして炭素薄膜に膜欠陥部を有する成形型では、露出した炭化ケイ素が酸化されて酸化ケ

50

イ素となり、プレス成形を繰り返すと、ガラスとの融着、応力集中によりプルアウトが生じてしまう。

【0007】

さらに前記特公平4-61816号公報や特開平2-199036号公報に記載のように成形型の成形面に融着防止用の炭素薄膜を設けたとしても、この炭素薄膜は永久膜ではなく、プレス成形を繰り返すと、炭化ケイ素や窒化ケイ素の表面が酸化されて炭素膜の付着力が弱くなり炭素膜は剥離してしまう。

【0008】

そこで、プレス成形をある期間行なった後、成形型の炭素薄膜を強制的に剥離除去して新たな炭素薄膜を形成して成形型を再生使用している。

10

【0009】

しかし上述のように炭素薄膜の形成時に膜ヌケの問題は不可避であり、このような炭素薄膜に膜欠陥部を有する成形型を用いてプレス成形を繰り返すと、上記と同様にプルアウトが発生し、その程度が著しくなると、得られたガラス光学素子は欠陥を有することになるだけでなく、成形型が最早使用できなくなる。

【0010】

このようにプレス成形型における炭素薄膜の完全成膜が生産技術上不可能であることから、プレス成形されるガラス素材に関しての検討がなされるべきところであるが、ガラス素材の検討は未だ十分なされていないのが現状である。

【0011】

最近特開平6-345461号公報は、アモルファスダイヤモンド型炭素薄膜を有する金型上に脱泡剤、着色防止剤としての酸化ヒ素および酸化アンチモンを各0.2%ずつ含む重クラウンガラスを載置し、750~1250の温度で保持すると、脱泡剤、着色防止剤として含まれる酸化ヒ素および酸化アンチモンから遊離した酸素ガスと炭素薄膜とが反応して、炭素薄膜が消耗するとともに一部は剥離すると述べ、この炭素薄膜の反応を防止するために酸化ヒ素および酸化アンチモンの両者を含まないガラス素材を被成形ガラスとして用いていることを提案している。

20

【0012】

しかし特開平6-345461号公報に記載のように、酸化ヒ素および酸化アンチモンを含まないガラス素材を用いることは、熔融ガラスの泡切れが非常に悪くなり、またガラスが着色するので、好ましいことではなく、その解決が望まれていた。

30

【0013】

【課題を解決するための手段】

高精度のガラス光学素子を得るためのプレス成形は、通常、ガラス粘度が $10^7 \sim 10^9$ ポアズという高粘度領域で行われる。

【0014】

本発明者らは、プレス成形時における成形型の炭素薄膜の反応および剥離現象の原因の究明を行なった。その結果、炭素薄膜のガラスとの反応による消耗現象は、温度が750以上という高温で、ガラス粘度が 10^5 ポアズ以下という低粘度の場合には、特開平6-345461号公報に記載の如く炭素薄膜が、酸化ヒ素および酸化アンチモンから遊離した酸素によって酸化消耗することによって起るが、例えば630の低温で、実際のプレス成形の粘度領域では、非酸化性雰囲気であればガラス中の酸化ヒ素や酸化アンチモンによる前記炭素薄膜の酸化消耗は極めてわずかしか起こらず、酸化ヒ素や酸化アンチモンの含有の有無による有意差がほとんどないことがわかった。プレス成形を繰り返すと、むしろ膜の成膜状態の悪い部分を通して炭化ケイ素が徐々に酸化されて酸化ケイ素となり、炭素薄膜との界面での付着力が徐々に弱まり、一定期間後に炭素薄膜が剥離する。なお、雰囲気中に酸素が存在すると炭素薄膜は酸素により酸化消耗する。

40

【0015】

また本発明者らは、プレス成形時において炭化ケイ素の酸化による酸化ケイ素の形成により、成形型の表面がスポット状にえぐり取られる、いわゆるプルアウト現象を抑止し得る

50

ガラス素材について検討を加えた結果、例えば630 という低温では、ガラス素材中に、脱泡剤、着色防止剤として酸化ヒ素が存在すると望ましくないプルアウト現象を起すが、一方酸化アンチモンは所定量存在していてもプルアウト現象を起しにくいことを確認した。

【0016】

本発明者らのこれらの検討結果より、融着防止用の炭素薄膜が設けられている成形型を用いてガラス光学素子を製造する際には、被成形ガラスとして、低温成形可能な低軟化点を有し、かつガラス成分として酸化ヒ素を含まないガラス素材を用いることにより、上記炭素薄膜の剥離およびプルアウト現象を著しく抑えることができることが明らかとなった。なお本明細書において、酸化ヒ素とは、 As_2O_3 および As_2O_5 を含むものとする。

10

【0017】

本発明は、上記の種々の検討結果に基づいて完成したものであり、成形面が炭化ケイ素および/または窒化ケイ素を主成分とする材料からなり、この成形面上にさらに融着防止用の炭素薄膜が形成されている成形型を用い、この成形型内に、屈伏点が565 以下で、ガラス成分として SiO_2 を重量%で28~55%含有し、酸化ヒ素を含まないガラス素材を入れ、該ガラス素材が $10^7 \sim 10^9$ ポアズの粘度になるように加熱軟化した状態で加圧成形することを特徴とするガラス光学素子の製造方法を要旨とする。なお、ここに屈伏点とは、例えば直径5mm、長さ20mmのガラス試料に10gの荷重を加えて、熱膨張を測定した際に、見掛け上膨張が停止し、収縮が開始する温度であり、約 $10^{10} \sim 10^{11}$ ポアズの粘度に相当する温度である。

20

【0018】**【発明の実施の形態】**

本発明の光学ガラス素子の製造方法においては、成形型として、成形面が炭化ケイ素および/または窒化ケイ素を主成分とする材料からなり、この成形面上にさらに融着防止用炭素薄膜が形成された成形型を用いる。

【0019】

上記成形型において、炭化ケイ素および/または窒化ケイ素を主成分とする材料からなる成形面は、炭化ケイ素および/または窒化ケイ素からなる成形型の基盤材料それ自体によって形成してもよいし、超硬合金などの基盤材料上に直接または中間層を介して炭化ケイ素および/または窒化ケイ素をCVD法、スパッタリング法、プラズマCVD法などにより成膜することにより形成してもよい。CVD法による炭化ケイ素および/または窒化ケイ素は緻密性に優れている点で好ましく、CVD法による $-SiC$ が特に好ましい。なお、成形面は炭化ケイ素および/または窒化ケイ素を主成分とする材料からなるものであればよく、従って炭化ケイ素および/または窒化ケイ素のみを使用することができるのはもちろんであるが、炭化ケイ素および/または窒化ケイ素を90重量%以上含むセラミックス、例えば $SiAlON$ などの窒化ケイ素セラミックスなどを使用することもできる。

30

【0020】

超硬合金などの基盤材料上に炭化ケイ素および/または窒化ケイ素を主成分とする薄膜を形成する場合、その膜厚は、 $0.02 \sim 2 \mu m$ であるのが好ましい。また炭化ケイ素および/または窒化ケイ素焼結体上にCVD法で厚膜を形成したものや、基盤全体がCVD法で作製したものは特に好ましい。

40

【0021】

成形型において上記成形面上に設ける融着防止用薄膜としては、非結晶および/またはダイヤモンド構造の単一成分層または混合層からなる炭素薄膜が融着防止性に特に優れているので好ましい。この炭素薄膜は、 $C-H$ 結合を有したものと $C-H$ 結合を有しないものがあるが、それらのいずれでもよい。これらの融着防止用薄膜の形成はスパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法などの各材料に好適な成膜方法を用いて行なわれる。

【0022】

融着防止用炭素薄膜の膜厚は、 $0.02 \sim 1 \mu m$ が好ましい。 $0.02 \mu m$ 未満では融着

50

防止のために不十分であり、 $1\ \mu\text{m}$ を超えると面粗度が悪化すると共に成形型の形状維持性も悪化する。

【0023】

なお成形面に融着防止用薄膜を形成するに先立ち中間層を設けてもよい。また、上記融着防止用炭素薄膜を組み合わせた複層膜としてもよい。

【0024】

本発明のガラス光学素子の製造方法において用いる被成形ガラスとしては、(i) 屈伏点が 565 以下で、(ii) ガラス成分として As_2O_3 を含まないガラス素材を用いる。ガラス素材におけるこの要件(i)および(ii)は本発明の特徵的要件である。

【0025】

屈伏点を上記(i)のように限定する理由は、後掲の実施例で実証するように屈伏点が 565 を超えると、成形型表面にプルアウトが数多く発生するのに対し、屈伏点を 565 以下にすると、成形型表面にプルアウトの発生が著しく抑えられ、成形型の長寿命化が達成されるからである。なお、屈伏点が 565 を超えると、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 の両方を含まなくしても、本発明に比べて明らかにプルアウトが発生しやすい。

【0026】

また上記(ii)のようにガラス成分として As_2O_3 を含まないことを要件としたのは、後掲の実施例で実証するように As_2O_3 を含むと、プレス成形時にプルアウトの発生を起しやすいのに対し、 As_2O_3 を含まないと、プルアウトの発生が抑えられるからである。

【0027】

脱泡および着色防止のためには As_2O_3 又は Sb_2O_3 のいずれかを添加することが必須であるが、本発明者は屈伏点が 565 以下でプレス温度が 630 以下のガラスでは Sb_2O_3 は As_2O_3 と異なりプルアウト発生因子ではないことを見出した。従って、本発明において用いる被成形ガラスは、脱泡及び着色防止の観点から Sb_2O_3 を含むものがよく、その含有量は重量%で $0.01\sim 0.5\%$ が好ましく、特に $0.1\sim 0.3\%$ が好ましい。

【0028】

屈伏点が 565 以下であり、 As_2O_3 を含まないガラスの好ましいものとして、その組成が重量%で、 SiO_2 $28\sim 55\%$ 、 B_2O_3 $5\sim 30\%$ 、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ $46\sim 70\%$ 、 $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ $1.3\sim 12.0$ (重量比)、 Li_2O $5\sim 12\%$ 、 Na_2O $0\sim 5\%$ 、 K_2O $0\sim 5\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ $5\sim 12\%$ 、 BaO $0\sim 40\%$ 、 MgO $0\sim 10\%$ 、 CaO $0\sim 23\%$ 、 SrO $0\sim 20\%$ 、 ZnO $0\sim 20\%$ 、 $\text{BaO} + \text{MgO} + \text{CaO} + \text{SrO} + \text{ZnO}$ $10\sim 44\%$ 、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{BaO} + \text{CaO}$ 72% 以上、 Al_2O_3 $1\sim 7.5\%$ 、 P_2O_5 $0\sim 3\%$ 、 La_2O_3 $0\sim 15\%$ 、 Y_2O_3 $0\sim 5\%$ 、 Gd_2O_3 $0\sim 5\%$ 、 TiO_2 $0\sim 3\%$ 、 Nb_2O_5 $0\sim 3\%$ 、 ZrO_2 $0\sim 5\%$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ $1\sim 15\%$ 、 Sb_2O_3 $0\sim 0.5\%$ であるガラスが挙げられる。

【0029】

上記ガラス組成において好ましくは SiO_2 は $30\sim 55\%$ 、 B_2O_3 は $5\sim 30\%$ 、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3$ は $56\sim 70\%$ 、 Li_2O は $7\sim 12\%$ 、 Na_2O は $0\sim 3\%$ 、 K_2O は $0\sim 3\%$ 、 $\text{Li}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ は $7\sim 12\%$ 、 BaO は $0\sim 30\%$ 、 MgO は $0\sim 5\%$ 、 CaO は $0\sim 23\%$ 、 SrO は $0\sim 20\%$ 、 ZnO は $0\sim 10\%$ 、 $\text{SiO}_2 + \text{B}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{O} + \text{BaO} + \text{CaO}$ は 72% 以上、 Al_2O_3 は $1\sim 7.5\%$ 、 P_2O_5 は $0\sim 2\%$ 、 La_2O_3 は $0\sim 10\%$ 、 Y_2O_3 は $0\sim 3\%$ 、 Gd_2O_3 は $0\sim 3\%$ 、 TiO_2 は $0\sim 2\%$ 、 Nb_2O_5 は $0\sim 2\%$ 、 ZrO_2 は $0\sim 3\%$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$ は $1\sim 10\%$ 、 Sb_2O_3 は $0\sim 0.5\%$ である。

【0030】

一般にガラスの屈伏点を低下させると化学的耐久性が悪化するが、本発明で用いる被成形ガラスの特徴の一つは Li_2O を $5\sim 12$ 重量%含有させることにより、化学的耐久性を悪化させずに屈伏点を低下させたことである。

10

20

30

40

50

【0031】

本発明において被成形ガラスは、ガラス中の水分を除去した脱水ガラスを用いるのが好ましい。脱水ガラスを用いることによりプルアウトの発生が更に抑えられる。ここに脱水ガラスはガラス熔融時にガスをバブリングすることによりガラス中の水分を揮散除去することにより得られる。バブリングに用いるガスとしては、窒素と酸素との混合ガス、例えば乾燥空気が扱いやすさ等の点で適当である。

【0032】

SOCl₂ガスは、脱水度は上がるが、扱いにくいばかりでなく残留硫黄や塩素がプルアウトの発生の原因となる。

【0033】

脱水ガラス中に含まれる水酸基および水分子の総量は、上記成形型の酸化防止の観点から50ppm以下とするのが好ましく、25ppm以下とするのが特に好ましい。

【0034】

なお、被成形ガラスであるガラス素材は、酸化物、炭酸塩、硝酸塩などのガラス原料を熔融して得る。少なくとも本発明の領域では硝酸塩が悪いような傾向は特に見られなかった。

【0035】

被成形ガラスであるガラス素材として、熔融ガラスをガラス熔融炉の流出パイプから流下させて、所定重量の塊状の予備成形体を用いるのが好ましい。塊状の予備成形体の形状としては球状、マール状などが挙げられる。特に、流下するガラスを内部から気体を噴出させた受け皿で浮上させて受けることにより、シワ、突起、凹み、汚れ、付着物などの欠陥が殆んどない、全表面が自由表面から成る予備成形体を使用することが好ましい。このような予備成形体は、冷間研磨特有の表面水和層（成形型の酸化要因となる）がないこと、付着物等による悪影響がないこと、安価にガラス素材が作れることから好ましい。

【0036】

本発明のガラス光学素子の製造方法においては、被成形ガラスとして上記のガラス素材を成形型内に入れ加熱軟化した状態で加圧成形してガラス光学素子を得る。

【0037】

加圧成形は非酸化性雰囲気、例えば酸素含有量15ppm以下、水含有量50ppm以下の非酸化性雰囲気（例えばN₂、2% H₂ + 98% N₂など）で行なうのが好ましい。酸素含有量を15ppm以下とし非酸化性雰囲気とするのが好ましい理由は、酸素含有量が15ppm以上であると炭素膜が酸化消耗して、その結果、成形面の炭化ケイ素または窒化ケイ素の酸化に伴うガラス融着に起因するプルアウトを発生するからである。特に好ましい酸素含有量は10ppm以下である。

【0038】

また雰囲気中の水含有量として50ppm以下が好ましい理由は、50ppmを超えると、成形面の炭化ケイ素または窒化ケイ素の酸化が促進されプルアウトが発生しやすくなるのに対し、50ppm以下であると、酸化およびこれに伴うプルアウトが抑制されるからである。雰囲気中の水含有量は特に好ましくは25ppm以下である。

【0039】

以上述べた本発明のガラス光学素子の製造方法によれば、565以下の屈伏点を有し、As₂O₃を含まないガラスを被成形ガラスとして用いることにより、成形型の基盤材料である炭化ケイ素や窒化ケイ素の表面酸化が防止され、結果として炭素薄膜の剥離や炭化ケイ素や窒化ケイ素のプルアウトの発生確率を著しく減少させることができ、成形型の寿命を大幅に延命化できる。例えば屈伏点が上記値を超え、As₂O₃を含む従来のガラスを用いたときよりもプルアウトの発生確率を1/5以下、成形型の寿命を5倍以上にすることができる。

【0040】

【実施例】

実施例I

10

20

30

40

50

(1) ガラスの屈伏点の検討

上述のように炭化ケイ素または窒化ケイ素からなる成形面に融着防止用炭素薄膜を形成した成形型を用いてもプルアウトが起る原因は、融着防止用炭素薄膜の不可避の欠陥により露出した炭化ケイ素または窒化ケイ素の表面がガラスと反応し、ガラスに同伴してえぐり取られるからである。

【0041】

そこで本発明の作用効果を一層明瞭にするために、融着防止用炭素薄膜を全く形成していない炭化ケイ素成形面からなる成形型（鏡面研磨した平板）を用いて各種ガラス素材をプレス成形した。そして使用した被成形ガラスの屈伏点とプルアウトの発生との関係を検討した。

10

【0042】

使用した各種被成形ガラスは、屈伏点を520～590 の範囲で変動させたもので、すべて As_2O_3 を0.01%以上含有しているものである。また屈折率 n_d は1.55～1.63、アッペ数 ρ_d は55以上のものであるが、特に n_d は1.59、 ρ_d 61のものを中心にしている。

【0043】

成形条件は以下のとおりである。

【0044】

被成形ガラス形状： マーブル形状に熱間成形した予備成形体（体積 250mm^3 ）
 成形型（平板）： 成形型の表面が若干酸化されてもプルアウトを起こしにくいガラスを探索する観点から、炭化ケイ素の表面を酸素プラズマで、若干酸化させて使用した（酸化層の厚さ30～40オングストローム）。各被成形ガラスに対し、成形型を8個使用した。

20

【0045】

雰囲気： $2\%H_2 + 98\%N_2$
 成形温度： ガラス粘度が約 $10^{6.9}$ ポアズに相当する温度（通常のプレス条件よりやや低粘度である）
 成形圧力： $120\text{kg}/\text{cm}^2$
 成形時間： 60秒
 冷却速度： $110/\text{min}$
 成形回数： 5回（各8個の成形型に対し、各5回成形処理した）
 使用したガラスの組成、屈折率 n_d 、アッペ数 ρ_d 、転移点 T_g 、屈伏点 T_s 、耐水性 D_w 、耐酸性 D_a 、プレス温度（ガラス粘度が約 $10^{6.9}$ ポアズに相当する温度）及び5回のプレスにより発生した8個の成形型での平均プルアウト数を表1および表2に示す。また屈伏点とプルアウト数の関係を図1に示す。表1および表2並びに図1より、ガラスの屈伏点とプルアウト数の間には強い相関があり、屈伏点の低いガラス、即ちプレス温度を低くできるガラスにすればプルアウトが軽減されることが明らかになり、屈伏点565以下のガラスを用いるのが好ましいことが明らかとなった。

30

【0046】

本発明における実際のプレス成形では、成形面に融着防止用薄膜を設けた成形型を用いるので、屈伏点565以下のガラスを用いればプルアウトが発生する確率は上述の融着防止膜を設けない場合よりも著しく減少することは明らかである（実施例3にて後述）。

40

【0047】

なお、表2を見ると、比較のガラスNo.21は、 As_2O_3 0.1重量%、 Sb_2O_3 0.2重量%を含み、比較のガラスNo.22は、 As_2O_3 0.01重量%、 Sb_2O_3 0.01重量%を含み、前者が後者よりも As_2O_3 、 Sb_2O_3 の含有率が著しく多い。またガラスNo.21は硝酸塩原料を用いているが、ガラスNo.22は硝酸塩原料を用いていない。それにも拘わらず表2及び図1から両者のプルアウト数はわずかの差しかない。

【0048】

50

また本発明のガラスに含まれるガラスNo. 9とガラスNo. 10は、硝酸塩原料を用い、 As_2O_3 、 Sb_2O_3 を多く含むが、ブルアウト数は少ない。

【0049】

従って原料の硝酸塩、ガラス中の As_2O_3 、 Sb_2O_3 がブルアウトに及ぼす影響は、ガラスの屈伏点がブルアウトに及ぼす影響よりもはるかに小さいことが明らかである。ただし、このテストの各種被成形ガラスは As_2O_3 を0.01%以上含んでおり、屈伏点を565以下にすることによってブルアウトは低減するが十分とは云えない。

【0050】

【表1】

表 1

組 成 (wt%)	ガラス No.						
	1	2	3	4	5	6	7
B_2O_3	22.7	22.6	22.6	21.0	22.6	21.5	23.5
SiO_2	37.8	36.9	39.7	36.9	37.4	37.4	33.7
(A)*1	60.5	59.5	62.3	57.9	60.0	58.9	57.2
SiO_2/B_2O_3	1.67	1.63	1.76	1.76	1.65	1.74	1.43
Al_2O_3	5.0	5.6	5.6	4.4	5.6	6.1	7.3
K_2O	—	—	—	—	—	—	—
Li_2O	8.0	9.3	8.3	9.0	9.3	8.8	8.8
(B)*2	8.0	9.3	8.3	9.0	9.3	8.8	8.8
BaO	21.5	22.1	23.1	21.5	—	21.7	24.5
SrO	—	—	—	—	—	—	—
CaO	—	—	—	—	22.1	—	—
ZnO	—	—	—	—	—	—	—
(C)*3	21.5	22.2	23.1	21.5	22.1	21.7	24.5
La_2O_3	5.0	3.7	3.7	4.5	3.7	4.5	2.2
(D)*4	5.0	3.7	3.7	4.5	3.7	4.5	2.2
As_2O_3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
Sb_2O_3	—	—	—	—	—	—	—
屈折率 n_d	1.5883	1.5892	1.5889	1.5891	1.6030	1.5887	1.5891
アッベ数 ν_d	61.4	61.0	61.3	61.0	59.6	60.9	61.1
転移点 T_g (°C)	512	500	507	504	498	500	495
屈伏点 T_s (°C)	553	537	546	543	538	537	529
耐水性 Dw *5	0.21	0.30	0.26	0.29	0.10	0.17	0.17
耐酸性 Da *5	0.80	0.80	0.83	0.83	0.67	0.57	0.77
プレス温度 (°C)	612	597	607	606	595	600	600
ブルアウト数 (平均)	10.8	7.8	7.8	11.1	4.8	7.0	4.3

[表1および表2におけるガラス原料]

BaO : No.1~8, 22~23では $BaCO_3$ を、No.9~11および21では $BaCO_3$ と $Ba(NO_3)_2$ を半々使用した。

SrO (No.23): $Sr(NO_3)_2$ を使用した。

他はすべて、 H_3BO_3 、 SiO_2 、 $Al(OH)_3$ 、 K_2CO_3 、 Li_2CO_3 、 $CaCO_3$ 、 ZnO 、 La_2O_3 、 As_2CO_3 、 Sb_2CO_3 を使用した。

*1 (A) = $SiO_2 + B_2O_3$

*2 (B) = $Li_2O + Na_2O + K_2O$

*3 (C) = $MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO$

*4 (D) = $La_2O_3 + Y_2O_3 + Gd_2O_3$

*5 減量率 (wt%)

【0051】

【表2】

10

20

30

40

表 2

組 成 (wt%)	ガラス No.						
	8	9	10	11	21*6	22*6	23*6
B ₂ O ₃	27.4	24.0	11.5	24.0	19.5	19.5	20.0
SiO ₂	39.4	37.8	47.2	38.2	39.4	39.4	39.2
(A)*1	66.8	61.8	58.7	62.2	58.9	58.9	59.2
SiO ₂ /B ₂ O ₃	1.44	1.58	4.10	1.59	2.02	2.02	1.96
Al ₂ O ₃	5.0	5.0	3.2	5.5	5.0	5.0	6.0
K ₂ O	—	—	1.5	—	—	—	—
Li ₂ O	7.0	8.5	7.3	8.0	5.0	5.0	5.3
(B)*2	7.0	8.5	8.8	8.0	5.0	5.0	5.3
BaO	—	16.1	21.8	12.6	25.4	24.5	8.5
SrO	—	—	—	—	—	—	13.7
CaO	17.5	5.0	—	7.3	2.0	2.0	3.6
ZnO	—	—	5.0	—	—	—	—
(C)*3	17.5	21.1	26.8	19.9	27.4	26.5	25.8
La ₂ O ₃	3.0	3.0	2.0	4.1	3.0	3.0	3.0
(D)*4	3.0	3.0	2.0	4.1	3.0	3.0	3.0
As ₂ O ₃	0.01	0.10	0.50	0.01	0.10	0.01	0.01
Sb ₂ O ₃	0.01	0.20	—	0.01	0.20	0.01	0.01
屈折率 n _d	1.5907	1.5891	1.5831	1.5891	1.5891	—	1.5891
アッベ数 ν _d	61.4	61.3	59.5	61.3	61.3	—	61.3
転移点 T _g (°C)	530	502	498	514	545	542	536
屈伏点 T _s (°C)	565	539	538	545	587	584	573
耐水性 D _w *5	0.11	0.11	0.04	0.08	0.08	0.09	0.08
耐酸性 D _a *5	0.81	0.83	0.36	0.70	0.82	0.83	0.75
プレス温度 (°C)	630	605	615	615	670	670	650
7°プルアウト数(平均)	14.8	4.5	8.7	10.0	28.7	26.8	23.3

*1 (A) = SiO₂ + B₂O₃

*2 (B) = Li₂O + Na₂O + K₂O

*3 (C) = MgO + CaO + SrO + BaO + ZnO

*4 (D) = La₂O₃ + Y₂O₃ + Gd₂O₃

*5 減量率 (wt%)

*6 ガラスNo. 21, 22, 23は比較ガラスである。

【0052】

(2) As₂O₃およびSb₂O₃の含有量の検討

As₂O₃、Sb₂O₃はガラス成分中に脱泡剤として含まれている。脱泡剤のメカニズムは、As₂O₃を例にとると溶解時に硝酸塩などからO₂をとり、As₂O₅となり、清澄段階でO₂を放出することにより、脱泡剤の役割を果たす。さらに冷却過程において過剰なO₂を再びとり込むという利点もある。Sb₂O₃についても同様である。ここでは、プルアウトに及ぼすAs₂O₃、Sb₂O₃の含有量の検討を行った。

【0053】

As₂O₃、Sb₂O₃の含有によって炭化ケイ素が酸化し、プルアウトするかどうかを調べる目的から、前項のテストとは異なり、成形型(炭化ケイ素)はフッ化水素水溶液により表面の酸化層を除去して使用した。

【0054】

まず表2のガラスNo. 11(屈伏点545)と同一の基本組成を有し、As₂O₃、Sb₂O₃量のみが異なる熱間成形プリフォーム(マープル形状)を11種類作製した。11種類のサンプルNo. (a)~(k)のAs₂O₃、Sb₂O₃量、着色度などを表3に、プレス条件を表4に示す。

【0055】

ガラス中の As_2O_3 / Sb_2O_3 量 (wt%) と 5 回プレスでのプルアウト数との関係を図 2 に示す。図 2 より、 As_2O_3 を含まず、 Sb_2O_3 のみを含むガラス (f)、(g)、(h) は、プルアウト数がそれぞれ、1 個、2 個、2 個と少ないのに対し、 Sb_2O_3 とともに As_2O_3 を $As_2O_3 / Sb_2O_3 = 1 / 1$ で含むガラス (b)、(c)、(d)、(e) は、プルアウト数が 5 ~ 6 個と多いこと、換言すれば、 As_2O_3 を含まないガラスを用いることによりプルアウト数を顕著に低減できることが明らかとなった。

【0056】

BaO 原料として $Ba(NO_3)_2$ を用いて得られたサンプル No. (i)、(j)、(k) の結果も、BaO の原料として $BaCO_3$ を用いて得られたサンプル No. (a) ~ (h) の結果とほぼ同様であった。

10

【0057】

一方、図 2 から明らかのように、ガラス基本組成としてガラス No. 22 (屈伏点は本発明の範囲外の 587) である。プレス温度 670 () を用いると、 As_2O_3 および Sb_2O_3 を含まない (l) の場合、 As_2O_3 を含まず、 Sb_2O_3 のみを含む (m)、(n) の場合ともにプルアウト数がそれぞれ 5.5 個、10 個と多く、プルアウトの発生が顕著である。また As_2O_3 と Sb_2O_3 を $As_2O_3 / Sb_2O_3 = 1 / 1$ で含む (o)、(p) および (q) の場合、プルアウトの発生はさらに顕著である。

【0058】

以上の結果から、 As_2O_3 は微量でもプルアウトに対して極めて悪影響を及ぼすが、本発明の屈伏点のガラスにおいては、 Sb_2O_3 は少量ならば問題ないことがわかった。

20

【0059】

【表 3】

表 3

サンプル No.	As_2O_3 wt%	Sb_2O_3 wt%	BaO原料	着色度 $\lambda_{80} / \lambda_{5}$
(a)	0	0	$BaCO_3$	384/289
(b)	0.01	0.01		348/284
(c)	0.06	0.06		347/284
(d)	0.15	0.15		350/286
(e)	0.20	0.20		351/286
(f)	0	0.12		346/286
(g)	0	0.30		346/291
(h)	0	0.40		346/291
(i)	0	0	$Ba(NO_3)_2$	380/287
(j)	0.15	0.15		353/287
(k)	0	0.30		343/286

30

40

【0060】

【表 4】

50

表 4

プレス温度	615 °C
プレス荷重	100 kg/cm ²
プレス時間	60 sec
徐冷速度	-110 °C/min
雰囲気	N ₂ + H ₂ (ドライカラム使用)
プレス回数	5 回
プリフォーム	マーブル形状の熱間成形品
成形型前処理	酸処理
成形型数	各条件につき平面型8個

10

【0061】

20

実施例II

被成形ガラス中の水分の影響を調べるため基本組成が表1のNo. 1と同様で、As₂O₃を含まず、Sb₂O₃を0.12%含むガラスについて、ガラス熔融の際、N₂/O₂(80vol%/20vol%)混合ガスをガラス融液中に流通してバブリングすることにより脱水ガラスを作製した。脱水ガラスの水分量は14ppmであった。一方、脱水処理していないガラスの水分量は95ppmだった。成形型は前記同様に酸処理して表面に酸化層がほとんどない状態にし、成形雰囲気としては、水分を除去して水分量を50ppm以下にした雰囲気を用いた。表3に示す条件で各5回プレス成形した結果、非脱水ガラス(水分95ppm)ではプルアウト数が1.2個だったのに対し、脱水ガラス(水分14ppm)では0.6個に減少した。さらに検討した結果、ガラス中に含まれる水酸基および水分子の総量を、水分子に換算して50ppm以下にするとプルアウトの減少に特に効果のあることが判明した。

30

【0062】

実施例III

外径が12mmである両凸レンズの実際の成形例を説明する。

【0063】

成形面がCVD法による炭化ケイ素からなる上型及び下型を仕上げ加工し、その成形面にイオンプレーティング法により厚さ500オングストロームのi-カーボン膜を形成し、成形面が凹面からなる上、下型と胴型からなる成形型を実施例用に10セット、比較例用に10セット用意した。実施例のガラスは、基本組成が表2のNo. 11(ガラス転移点514、屈伏点545)と同様であり、As₂O₃は含まずSb₂O₃を0.2%含むものを用い、流出パルプから流下する熔融ガラスを、内部から窒素ガスを噴出させた受け皿で受けて、熱間成形によりマーブル形状のプリフォームを得た。一方、比較例のガラス組成は表2のNo. 22(ガラス転移点545、屈伏点587)であり、As₂O₃ 0.1%、Sb₂O₃ 0.2%含む。同様に熱間成形によりマーブル形状のプリフォームを得た。

40

【0064】

プレス成形装置内を、ドライカラムで水分を除去した2% H₂ + 98% N₂雰囲気とし、プリフォームを成形型内に配置し、加熱、プレス、冷却、取り出しを繰り返した。プレスはガラス粘度が10^{7.8}ポアズに対応する温度で行った。実施例では592、比較例では

50

645 である。

【0065】

各型について、プレス回数300回毎にi-カーボン膜を除去し、新たな膜を再生した。各10型(20面)についてプレスを繰り返した結果、プルアウトが発生してレンズに転写するためレンズ外観不良となり型として使用不能となったプレス回数(即ち、型の寿命)を図3に示す。図3より、比較例では型のライフは4,000~8,000回であるのに対し、実施例では30,000~90,000回と、著るしくライフが向上した。なお、脱水ガラスを用いれば、さらに成形型のライフは向上する。

【0066】

【発明の効果】

以上述べた本発明のガラス光学素子の製造方法によれば、成形型の炭素薄膜の剥離や炭化ケイ素および/または窒化ケイ素のプルアウトの発生を著しく抑えることができるので、用いられる成形型が長寿命となり、また得られたガラス光学素子も欠陥の著しく少ないものとなる。

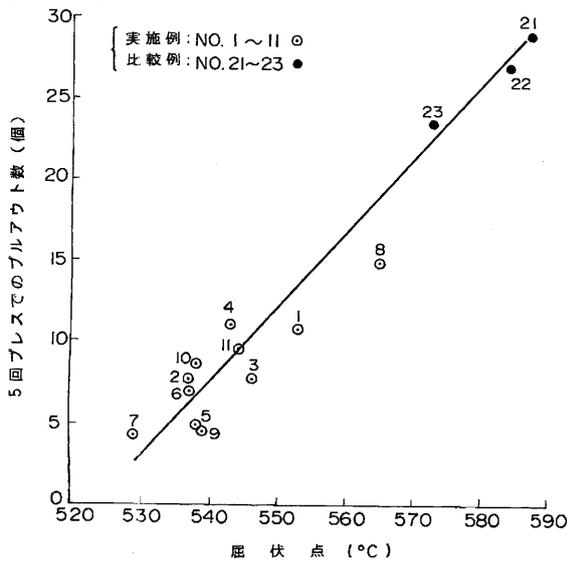
【図面の簡単な説明】

【図1】 ガラスの屈伏点とプルアウト数との関係を示すグラフ。

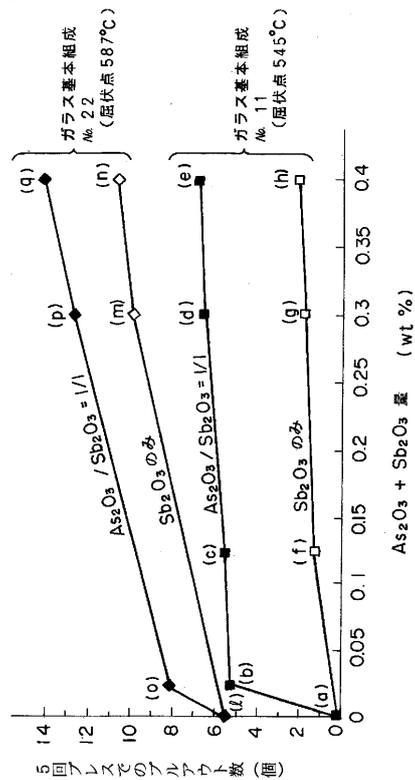
【図2】 ガラス中のAs₂O₃/Sb₂O₃量とプルアウト数との関係を示すグラフ。

【図3】 実際のプレス成形において、プルアウトが発生して型として使用不能となったプレス回数を実施例と比較例とで対比して示したグラフ。

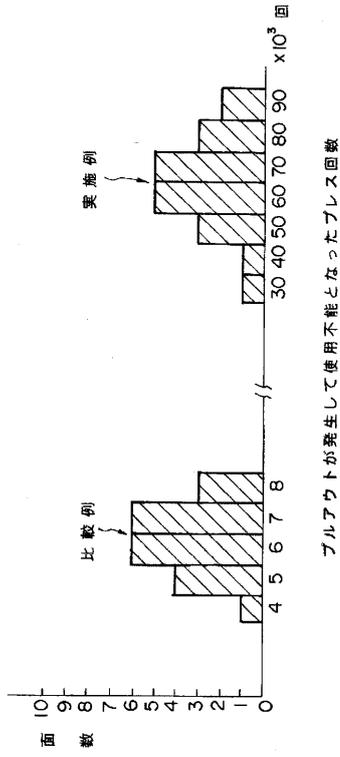
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 橋本 和明

東京都新宿区中落合2丁目7番5号

ホーヤ株式会社内

審査官 浅見 節子

(56)参考文献 特開平05 - 201743 (JP, A)

特開平05 - 246735 (JP, A)

特開平07 - 149536 (JP, A)

特開平02 - 199036 (JP, A)

特開平06 - 122526 (JP, A)

特開平02 - 014839 (JP, A)

特開昭56 - 149332 (JP, A)

特公平04 - 061816 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C03B 11/00~11/16

C03B 40/02

C03B 5/193

C03C 3/04~3/118