



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101932532 B

(45) 授权公告日 2013. 10. 02

(21) 申请号 200980103884. 0

C03C 3/068 (2006. 01)

(22) 申请日 2009. 01. 22

G02B 1/00 (2006. 01)

(30) 优先权数据

2008-020724 2008. 01. 31 JP

(56) 对比文件

CN 1448353 A, 2003. 10. 15, 权利要求 1 和说明书表 3 实施例 10.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2010. 08. 02

JP 2002-87841 A, 2002. 03. 27, 说明书第 0107 段, 表 3 中的实施例 14.

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/JP2009/051400 2009. 01. 22

审查员 杨超

(87) PCT 申请的公布数据

W02009/096437 JA 2009. 08. 06

(73) 专利权人 HOYA 株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 邹学禄 野岛由雄 高泽洋树

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 庞东成

(51) Int. Cl.

C03C 3/062 (2006. 01)

C03B 11/00 (2006. 01)

C03C 3/064 (2006. 01)

C03C 3/066 (2006. 01)

权利要求书2页 说明书18页

(54) 发明名称

光学玻璃

(57) 摘要

本发明提供了一种光学玻璃,其包含,以质量%计,12至40%的 SiO_2 ,15%或更高但小于42%的 Nb_2O_5 ,2%或更高但小于18%的 TiO_2 , (附加条件是: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 大于0.6),0.1至20%的 Li_2O ,0.1至15%的 Na_2O ,和0.1至25%的 K_2O ,所述光学玻璃具有20至30的阿贝数 v_d ,0.016或更小的 ΔP_g ,F和1200℃或更低的液相线温度。

1. 一种光学玻璃,其是 $\Delta P_{g,F}$ 被控制了色差校正用光学玻璃,该 $\Delta P_{g,F}$ 是部分色散比 $P_{g,F}$ 与部分色散比 $P_{g,F}^{(0)}$ 的偏差,该部分色散比 $P_{g,F}^{(0)}$ 是在作为标准部分色散玻璃的部分色散比 $P_{g,f}$ -阿贝数 ν_d 图中的基准的标准线上的部分色散比,

该光学玻璃包含,以质量 % 计,

12 至 40% 的 SiO_2 ,

15% 或更高但小于 42% 的 Nb_2O_5 ,

2% 或更高但小于 12% 的 TiO_2 ,附加条件是 $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 大于 1.25 以控制 $\Delta P_{g,F}$,

0.1 至 20% 的 Li_2O ,

0.1 至 15% 的 Na_2O ,和

0.1 至 25% 的 K_2O ,

0 至 10% 的 B_2O_3 ,

0 至 20% 的 ZrO_2 ,

0 至 22% 的 WO_3 ,

0 至 17% 的 CaO ,

0 至 13% 的 SrO ,

0 至 20% 的 BaO ,附加条件是 CaO 、 SrO 和 BaO 的总含量为 0 至 25%,

0 至 13% 的 ZnO ,

0 至 3% 的 La_2O_3 ,

0 至 3% 的 Gd_2O_3 ,

0 至 3% 的 Y_2O_3 ,

0 至 3% 的 Yb_2O_3 ,

0 至 10% 的 Ta_2O_5 ,

0 至 3% 的 GeO_2 ,

0 至 10% 的 Bi_2O_3 ,和

0 至 10% 的 Al_2O_3 ,

Nb_2O_5 和 TiO_2 的总含量为 35 至 65%, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量为 1 至 30%,所述光学玻璃具有 1.82 或更高但小于 1.87 的折射率 n_d ,所述光学玻璃具有 20 至 30 的阿贝数 ν_d , 0.016 或更小的 $\Delta P_{g,F}$ 和 1200°C 或更低的液相线温度。

2. 如权利要求 1 所述的光学玻璃,其包含含量为 0 至 2% 的 Sb_2O_3 和含量为 0 至 2% 的 SnO_2 ,这些含量基于除 Sb_2O_3 和 SnO_2 以外的玻璃组分。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的光学玻璃,其具有 0.580 至 0.620 的部分色散比, $P_{g,F}$ 。

4. 如权利要求 1 至 3 中任意一项所述的光学玻璃,其具有小于 600°C 的玻璃转变温度。

5. 一种压制成型用玻璃材料,其由权利要求 1 至 4 中任意一项所述的光学玻璃形成。

6. 一种光学元件,其由权利要求 1 至 4 中任意一项所述的光学玻璃形成。

7. 一种生产光学元件坯体的方法,其包括:在加热下将权利要求 5 所述的玻璃材料软化;以及对所述玻璃材料进行压制成型。

8. 一种生产光学元件坯体的方法,其包括:将熔融玻璃供应到压制模具中;以及对所述熔融玻璃进行压制成型,

其中,将为得到权利要求 1 至 4 中任意一项所述的光学玻璃而准备的玻璃原料在加热

下熔融,并将所得熔融玻璃压制成型。

9. 一种用于生产光学元件的方法,所述方法包括:对通过权利要求 7 或 8 中所述的方法生产的光学元件坯体进行研磨和抛光。

10. 一种用于生产光学元件的方法,所述方法包括:对权利要求 5 中所述的压制成型用玻璃材料进行加热,并且采用压制模具对其进行精密压制成型。

11. 如权利要求 10 所述的用于生产光学元件的方法,所述方法包括:将所述玻璃材料引入所述压制模具中,然后一起加热所述模具和所述玻璃材料。

12. 如权利要求 10 所述的用于生产光学元件的方法,所述方法包括:加热所述玻璃材料,然后将所述玻璃材料引入经预加热的压制模具中,以实施所述精密压制成型。

光学玻璃

技术领域

[0001] 本发明一般地涉及一种光学玻璃,更具体地,本发明涉及一种具有高色散特性并且适于校正色差的光学玻璃,涉及由上述玻璃形成的压制成型用玻璃材料和光学元件以及它们的生产方法,并且涉及用于制造光学元件坯体的方法。

背景技术

[0002] 为了校正色差,需要高色散玻璃形成的透镜和低色散玻璃形成的透镜。当非球面透镜被用作上述透镜时,可以实现性能更高、紧凑的光学系统。

[0003] 量产上述透镜需要具有低玻璃转变温度的玻璃,其中磷酸盐玻璃可用作其典型的实例。此外,正如 JP 2004-161598A、再次公开的 W02004/110942 以及 JP 2002-87841A 中所公开的,已经提出了含有少量硅石的玻璃。

发明内容

[0004] 本发明要解决的问题

[0005] 在摄像光学系统或投影光学体系中,为了高阶消色差性,组合使用由低色散玻璃形成的透镜和由高色散玻璃形成的透镜是有效的。然而,因为许多低色散侧的玻璃具有很高的部分色散比,所以为了高阶色差校正,组合使用由上述玻璃形成的透镜和由不仅具有高色散特性还具有低部分色散比的玻璃形成的透镜更有效。高色散磷酸盐玻璃是用于精密压制成型的主流玻璃,其具有较高的部分色散比,因而磷酸盐玻璃难以适用于上述目的。

[0006] 另一方面,JP 2004-161598A 和再次公布的 W02004/110942 中公开的含硅石玻璃具有较低的玻璃稳定性,在进行搅拌以获得均匀的熔融玻璃期间晶体会沉淀出来或者在将熔融玻璃浇铸以成型成玻璃期间晶体也会沉淀出来,因而它们不适于量产。

[0007] 此外,JP 2002-87841A 中公开的含硅石玻璃具有较大的部分色散比,其作为高阶消色差材料应用时需要改善。

[0008] 本发明的目的在于提供:一种光学玻璃,其克服了上述问题,还具有高色散性,并且该光学玻璃适于高阶消色差,具有优异的玻璃稳定性;由上述玻璃形成的压制成型用玻璃材料;由上述玻璃形成的光学元件;以及用于生产光学元件坯体和光学元件的方法。

[0009] 解决问题的手段

[0010] 作为克服上述问题的手段,本发明提供了:

[0011] (1) 一种光学玻璃,其包含,以质量%计,

[0012] 12 至 40% 的 SiO_2 ,

[0013] 15% 或更高但小于 42% 的 Nb_2O_5 ,

[0014] 2% 或更高但小于 18% 的 TiO_2 (附加条件是: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 大于 0.6),

[0015] 0.1 至 20% 的 Li_2O ,

[0016] 0.1 至 15% 的 Na_2O , 和

[0017] 0.1 至 25% 的 K_2O ,

[0018] 所述光学玻璃具有 20 至 30 的阿贝数 v_d , 0.016 或更小的 ΔP_g , F 和 1200°C 或更低的液相线温度;

[0019] (2) 如上述 (1) 所述的光学玻璃, 其包含如下可选组分:

[0020] 0 至 10% 的 B_2O_3 ,

[0021] 0 至 20% 的 ZrO_2 ,

[0022] 0 至 22% 的 WO_3 ,

[0023] 0 至 17% 的 CaO ,

[0024] 0 至 13% 的 SrO ,

[0025] 0 至 20% 的 BaO (附加条件是 CaO 、 SrO 和 BaO 的总含量为 0 至 25%),

[0026] 0 至 13% 的 ZnO ,

[0027] 0 至 3% 的 La_2O_3 ,

[0028] 0 至 3% 的 Gd_2O_3 ,

[0029] 0 至 3% 的 Y_2O_3 ,

[0030] 0 至 3% 的 Yb_2O_3 ,

[0031] 0 至 10% 的 Ta_2O_5 ,

[0032] 0 至 3% 的 GeO_2 ,

[0033] 0 至 10% 的 Bi_2O_3 , 和

[0034] 0 至 10% 的 Al_2O_3 ,

[0035] Nb_2O_5 和 TiO_2 的总含量为 35 至 65%, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量为 1 至 30%,

[0036] 所述光学玻璃具有 1.82 或更高但小于 1.87 的折射率 n_d ;

[0037] (3) 如上述 (1) 所述的光学玻璃, 其包含如下可选组分:

[0038] 0 至 10% 的 B_2O_3 ,

[0039] 0 至 20% 的 ZrO_2 ,

[0040] 0 至 20% 的 WO_3 ,

[0041] 0 至 13% 的 CaO ,

[0042] 0 至 13% 的 SrO ,

[0043] 0 至 20% 的 BaO (附加条件是 CaO 、 SrO 和 BaO 的总含量为 0 至 25%),

[0044] 0 至 13% 的 ZnO ,

[0045] 0 至 3% 的 La_2O_3 ,

[0046] 0 至 3% 的 Gd_2O_3 ,

[0047] 0 至 3% 的 Y_2O_3 ,

[0048] 0 至 3% 的 Yb_2O_3 ,

[0049] 0 至 10% 的 Ta_2O_5 ,

[0050] 0 至 3% 的 GeO_2 ,

[0051] 0 至 10% 的 Bi_2O_3 , 和

[0052] 0 至 10% 的 Al_2O_3 ,

[0053] Nb_2O_5 和 TiO_2 的总含量为 30 至 60%, K_2O 的总含量为 0.1 至 15%, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量为 1 至 25%, 所述光学玻璃具有 1.87 至 1.90 的折射率;

[0054] (4) 如上述 (1) 至 (3) 中任意一项所述的光学玻璃, 其包含含量为 0 至 2% 的 Sb_2O_3

和含量为 0 至 2% 的 SnO_2 , 这些含量基于除 Sb_2O_3 和 SnO_2 以外的玻璃组分;

[0055] (5) 如上述 (1) 至 (4) 中任意一项所述的光学玻璃, 其具有 0.580 至 0.620 的部分色散比, P_g, F ;

[0056] (6) 如上述 (1) 至 (5) 中任意一项所述的光学玻璃, 其具有小于 600°C 的玻璃转变温度;

[0057] (7) 一种压制成型用玻璃材料, 其由上述 (1) 至 (6) 中任意一项所述的光学玻璃形成;

[0058] (8) 一种光学元件, 其由上述 (1) 至 (6) 中任意一项所述的光学玻璃形成;

[0059] (9) 一种生产光学元件坯体的方法, 其包括: 在加热下将上述 (7) 所述的玻璃材料软化; 和对所述玻璃材料进行压制成型;

[0060] (10) 一种生产光学元件坯体的方法, 其包括: 将熔融玻璃供应到压制模具中, 和对所述熔融玻璃进行压制成型,

[0061] 其中, 将为得到上述 (1) 至 (6) 中任意一项所述的光学玻璃而准备的玻璃原料在加热下熔融, 并将所得熔融玻璃压制成型;

[0062] (11) 一种用于生产光学元件的方法, 所述方法包括: 对通过上述 (9) 或 (10) 中所述的方法生产的光学元件坯体进行研磨和抛光;

[0063] (12) 一种用于生产光学元件的方法, 所述方法包括: 对上述 (7) 中所述的压制成型用玻璃材料进行加热, 并且采用压制模具对其进行精密压制成型;

[0064] (13) 如上述 (12) 所述的用于生产光学元件的方法, 所述方法包括: 将所述玻璃材料引入所述压制模具中, 然后一起加热所述模具和所述玻璃材料; 和

[0065] (14) 如上述 (12) 所述的用于生产光学元件的方法, 所述方法包括: 加热所述玻璃材料, 然后将所述玻璃材料引入经预加热的压制模具中, 以实施所述精密压制成型。

[0066] 本发明的效果

[0067] 根据本发明, 可以提供一种具有高色散特性、适于高阶消色差并且具有优异玻璃稳定性的光学玻璃, 以及提供由上述玻璃形成的压制成型用玻璃材料和由上述玻璃形成的光学元件。此外, 还可以提供一种用于生产由上述玻璃形成的光学元件坯体的方法, 以及用于生产光学元件的方法。

[0068] 本发明的优选实施方式

[0069] [光学玻璃]

[0070] 首先, 解释本发明的光学玻璃。

[0071] 通常, 高色散玻璃具有正反常色散 (positive anomalous dispersion)。当高色散玻璃的部分色散特性接近部分色散比 P_g, f - 阿贝数 ν_d 图中的标准线 (normal line), 同时该高色散玻璃维持高色散特性并保持较小的部分色散比 P_g, F 的时候, 这种玻璃材料当与由低色散玻璃形成的透镜组合时对于高阶色差的校正非常有效。

[0072] 为了使上述玻璃材料得以实现, 本发明人已使用有利于使部分色散特性接近标准线的含硅石的组合物作为基料, 并且为了有利于赋予高折射率、高色散特性, 还已经引入了 Nb_2O_5 和 TiO_2 作为必要组分。

[0073] 基于本发明人得到的发现, Nb_2O_5 起到比 TiO_2 更好的抑制部分色散比的作用。因此, 决定通过调节 Nb_2O_5 和 TiO_2 的比值来控制部分色散比。

[0074] 当考虑玻璃的再加热和软化期间的成型性时,引入碱金属组分,以赋予玻璃低温软化的特性,同时发现,在引入碱金属组分时,如果 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 中的任意一种过多的话,玻璃的稳定性会大幅下降。因此,本发明人根据使 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 共同存在作为玻璃组分而产生的混杂碱金属效应而成功地大幅改善了玻璃稳定性。

[0075] 基于上述发现,对组分进行了优化,并完成了本发明。

[0076] 也就是,本发明的光学玻璃包含,以质量%计,

[0077] 12 至 40% 的 SiO_2 ,

[0078] 15% 或更高但小于 42% 的 Nb_2O_5 ,

[0079] 2% 或更高但小于 18% 的 TiO_2 ,

[0080] (附加条件是: $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ 大于 0.6),

[0081] 0.1 至 20% 的 Li_2O ,

[0082] 0.1 至 15% 的 Na_2O , 和

[0083] 0.1 至 25% 的 K_2O ,

[0084] 所述光学玻璃具有 20 至 30 的阿贝数, 0.580 至 0.620 的部分色散比, 0.016 或更小的 $\Delta P_g, F$ 和 1200°C 或更低的液相线温度。

[0085] 本发明的光学玻璃具有例如 1.82 至 1.90 的高折射率, 由该玻璃形成的光学元件会有效降低光学元件的尺寸。

[0086] 上述部分色散比 P_g, F 被表示为: $(n_g - n_F)/(n_F - n_c)$, 其中, n_g 、 n_F 和 n_c 是 g 射线、F 射线和 c 射线的折射率。

[0087] 当在作为标准部分色散玻璃的在部分色散比 P_g, f -阿贝数 v_d 图中的基准的标准线上的部分色散比当被表示为 $P_g, F^{(0)}$ 时, 该 $P_g, F^{(0)}$ 可以通过如下方程利用阿贝数表示:

[0088] $P_g, F^{(0)} = 0.6483 - (0.0018 \times v_d)$

[0089] $\Delta P_g, F$ 是部分色散比与上述标准线的偏差, 其由如下方程表示:

[0090] $\Delta P_g, F = P_g, F - P_g, F^{(0)}$

[0091] $= P_g, F + (0.0018 \times v_d) - 0.6483$

[0092] 在本说明书中, 以%计的含量和以%计的总含量表示以质量%计的含量和以质量%计的总含量, 除非另有声明, 含量比也表示质量比。

[0093] 本发明的光学玻璃在很大程度上分为如下两个实施方式。

[0094] 第一个实施方式是含有如下可选组分的光学玻璃:

[0095] 0 至 10% 的 B_2O_3 ,

[0096] 0 至 20% 的 ZrO_2 ,

[0097] 0 至 22% 的 WO_3 ,

[0098] 0 至 17% 的 CaO ,

[0099] 0 至 13% 的 SrO ,

[0100] 0 至 20% 的 BaO ,

[0101] (附加条件是: CaO 、 SrO 和 BaO 的总含量为 0 至 25%),

[0102] 0 至 13% 的 ZnO ,

[0103] 0 至 3% 的 La_2O_3 ,

[0104] 0 至 3% 的 Gd_2O_3 ,

- [0105] 0 至 3% 的 Y_2O_3 ,
- [0106] 0 至 3% 的 Yb_2O_3 ,
- [0107] 0 至 10% 的 Ta_2O_5 ,
- [0108] 0 至 3% 的 GeO_2 ,
- [0109] 0 至 10% 的 Bi_2O_3 , 和
- [0110] 0 至 10% 的 Al_2O_3 ,
- [0111] Nb_2O_5 和 TiO_2 的总含量为 35 至 65%, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量为 1 至 30%,
- [0112] 所述光学玻璃具有 1.82 或更高但小于 1.87 的折射率 n_d 。
- [0113] 第二个实施方式是折射率高于第一个实施方式的光学玻璃, 其包含如下可选组分:
- [0114] 0 至 10% 的 B_2O_3 ,
- [0115] 0 至 20% 的 ZrO_2 ,
- [0116] 0 至 20% 的 WO_3 ,
- [0117] 0 至 13% 的 CaO ,
- [0118] 0 至 13% 的 SrO ,
- [0119] 0 至 20% 的 BaO ,
- [0120] (附加条件是: CaO 、 SrO 和 BaO 的总含量为 0 至 25%),
- [0121] 0 至 13% 的 ZnO ,
- [0122] 0 至 3% 的 La_2O_3 ,
- [0123] 0 至 3% 的 Gd_2O_3 ,
- [0124] 0 至 3% 的 Y_2O_3 ,
- [0125] 0 至 3% 的 Yb_2O_3 ,
- [0126] 0 至 10% 的 Ta_2O_5 ,
- [0127] 0 至 3% 的 GeO_2 ,
- [0128] 0 至 10% 的 Bi_2O_3 , 和
- [0129] 0 至 10% 的 Al_2O_3 ,
- [0130] Nb_2O_5 和 TiO_2 的总含量为 30 至 60%, K_2O 的总含量为 0.1 至 15%, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量为 1 至 25%, 所述光学玻璃具有 1.87 至 1.90 的折射率。
- [0131] 在根据第一实施方式和第二实施方式的光学玻璃中, Sb_2O_3 和 SnO_2 的添加量可以为 0 至 2% (分别都是基于除 Sb_2O_3 和 SnO_2 以外的玻璃组分)。
- [0132] 如下将解释上述组分的功能以及对其组成范围进行限制的原因。
- [0133] SiO_2 是玻璃网络形成氧化物, 其是维持玻璃稳定性以及熔融玻璃成型性的必要组分。当其含量小于 12% 时, 玻璃稳定性下降, 并且化学耐受性下降。此外, 玻璃在形成熔融玻璃期间的粘度过低, 成型性下降。当上述含量超过 40% 时, 液相线温度和玻璃转变温度升高, 并且耐析晶性和熔融能力也下降。此外, 难以实现所需阿贝数 v_d 。因此, 将 SiO_2 的含量调节至 12 至 40%。 SiO_2 含量优选在 15 至 35% 的范围内, 更优选在 18 至 33% 的范围内, 还要更优选在 20 至 30% 的范围内, 甚至更优选在 22 至 28% 的范围内。
- [0134] Nb_2O_5 是必要组分, 其起到使折射率升高的作用, 还起到通过降低液相线温度来改善耐析晶性的作用。在赋予高折射率的组分中, 其还是使部分色散特性接近标准线的组分,

即使 $\Delta P_g, F$ 接近零的组分。当其含量小于 15% 时, 导致如下问题: 难以维持所需折射率等; 以及难以使部分色散特性接近标准线。当其含量为 42% 或更高时, 液相线温度升高, 并且耐析晶性下降。因此, 将 Nb_2O_5 的含量调节至 15% 或更高但小于 42%。 Nb_2O_5 含量的下限优选为 18%, 更优选为 20%, 还要更优选为 22%, 甚至更优选为 25%; 其上限有限为 41.5%, 更优选为 41%。

[0135] TiO_2 是必要组分, 其起到提高折射率和改善耐析晶性和化学耐受性的作用。当其含量小于 2% 时, 不再产生上述效果。当其含量为 18% 或更高时, 难以获得所需的阿贝数 v_d 。因此, 将 TiO_2 的含量调节至 2% 或更高但小于 18%。优选地, 对于第一实施方式的光学玻璃, TiO_2 的含量在 3% 或更高但小于 16% 的范围内; 对于第二实施方式的光学玻璃, TiO_2 的含量在 2% 或更高但小于 12% 的范围内。更优选地, 对于第一实施方式的光学玻璃, 其含量在 4% 或更高但小于 14% 的范围内; 对于第二实施方式的光学玻璃, 其含量在 3% 或更高但小于 12% 的范围内。还要更优选地, 对于第一实施方式的光学玻璃, 其含量在 5% 或更高但小于 12% 的范围内; 对于第二实施方式的光学玻璃, 其含量在 4% 或更高但小于 12% 的范围内。甚至更优选地, 对于第一实施方式的光学玻璃, 其含量在 6% 或更高但小于 12% 的范围内; 对于第二实施方式的光学玻璃, 其含量在 5% 或更高但小于 12% 的范围内。在第二实施方式的光学玻璃中, 进一步更优选的是其含量在 6% 或更高但小于 12% 的范围内。

[0136] 对于控制 $\Delta P_g, F, Nb_2O_5$ 的含量与 TiO_2 的含量的比值, Nb_2O_5/TiO_2 , 起重要作用。当上述比值为 0.6 或更小时, 部分色散比和 $\Delta P_g, F$ 增加, 并且高阶色差校正效应降低。因此, 将 Nb_2O_5 的含量与 TiO_2 的含量的比值, Nb_2O_5/TiO_2 , 调节至大于 0.6。上述比值 Nb_2O_5/TiO_2 优选在 0.70 或更高的范围内, 更优选在 0.80 或更高的范围内, 还要更优选在 0.90 或更高的范围内, 甚至更优选在 1.0 或更高的范围内。

[0137] Li_2O 起到改善熔融能力以及降低玻璃转变温度的作用。在碱金属组分中, Li_2O 具体起到更好地降低玻璃转变温度的作用, 其还是可以相对维持高折射率的组分。此外, 由于其与 Na_2O 和 K_2O 同时存在而产生的混杂碱金属效应, 所以玻璃稳定性被改善了。当 Li_2O 的含量低于 0.1% 时, 不能获得上述效果。当其含量超过 20% 时, 液相线温度升高, 并且耐析晶性下降。因此, 将 Li_2O 的含量调节至 0.1 至 20%。 Li_2O 的含量优选在 0.1 至 17% 的范围内, 更优选在 0.1 至 15% 的范围内。在第一实施方式的光学玻璃中, Li_2O 的含量还要更优选在 1 至 10% 的范围内, 甚至更优选在 1 至 5% 的范围内。在第二实施方式的光学玻璃中, Li_2O 的含量还要更优选在 1 至 12% 的范围内, 甚至更优选在 1 至 10% 的范围内。

[0138] Na_2O 起到改善熔融能力和降低玻璃转变温度的作用。此外, 该 Na_2O 当与 Li_2O 一起混合时由于混杂的碱金属效应而起到大幅改善玻璃稳定性的作用。当 Na_2O 的含量小于 0.1% 时, 不能产生上述效果。当其含量超过 15% 时, 液相线温度升高了, 并且耐析晶性下降了。因此, 将 Na_2O 的含量调节至 0.1 至 15%。 Na_2O 的含量优选在 0.1 至 12% 的范围内, 更优选在 0.5 至 10% 的范围内。

[0139] 在根据第一实施方式的光学玻璃中, Na_2O 的含量还要更优选在 0.5 至 9% 的范围内, 甚至更优选在 0.5 至 8% 的范围内。在根据第二实施方式的光学玻璃中, Na_2O 的含量还要更优选在 0.5 至 7% 的范围内, 甚至更优选在 0.5 至 5% 的范围内。

[0140] K_2O 也起到改善熔融能力和降低玻璃转变温度的作用。此外, 该 K_2O 当与 Li_2O 和 Na_2O 一起混合时由于混杂的碱金属效应而起到大幅改善玻璃稳定性的作用。当 K_2O 的含量

小于 0.1% 时,不能产生上述效果。当其含量超过 25% 时,液相线温度升高了,并且耐析晶性下降了。因此,将 Na_2O 的含量调节至 0.1 至 25%。

[0141] 在根据第一实施方式的光学玻璃中, K_2O 的含量优选在 0.1 至 22% 的范围内,更优选在 0.5 至 20% 的范围内,还要更优选在 0.5 至 17% 的范围内,甚至更优选在 0.5 至 15% 的范围内。

[0142] 在根据第二实施方式的光学玻璃中, K_2O 的含量优选在 0.1 至 15% 的范围内,更优选在 0.1 至 12% 的范围内,还要更优选在 0.5 至 10% 的范围内,甚至更优选在 0.5 至 7% 的范围内,进一步更优选在 0.5 至 5% 的范围内。

[0143] 本发明光学玻璃(包括根据第一实施方式和第二实施方式的光学玻璃)的阿贝数 v_d 为 20 至 30。为了进一步改善耐析晶性和实现所需部分色散特性,阿贝数 v_d 优选在 21 至 29 的范围内,更优选在 22 至 29 的范围内。

[0144] 本发明的光学玻璃具有 0.016 或更小的 $\Delta P_g, F$ 。为了更容易地改善上述各种性质, $\Delta P_g, F$ 优选为 0.015 或更小,更优选为 0.014 或更小,还要更优选为 0.013 或更小,甚至更优选为 0.012 或更小。对 $\Delta P_g, F$ 的下限没有特别限定,但其通常为 0 或更高,并且为了更容易地改善上述各种性质, $\Delta P_g, F$ 优选为 0.001 或更大,更优选为 0.002 或更大,还要更优选为 0.005 或更大,甚至更优选为 0.007 或更大。

[0145] 为了更容易地改善上述各种性质,优选地,将部分色散比 P_g, F 调节至 0.580 至 0.620。 P_g, F 更优选在 0.585 至 0.620 的范围内,还要更优选在 0.590 至 0.619 的范围内,甚至更优选在 0.595 至 0.618 的范围内,进一步更优选在 0.600 至 0.618 的范围内。

[0146] 本发明的光学玻璃具有 1200°C 或更低的液相线温度,并具有优异的稳定性。液相线温度优选在 1180°C 或更低的范围内,更优选在 1160°C 或更低的范围内。

[0147] 下面将解释可选组分。

[0148] B_2O_3 是用于形成玻璃网络的氧化物,其起到改善熔融能力以及降低液相线温度的作用,此外,其还是有效实现低色散性的组分。然而,当其引入量超过 10% 时,折射率下降,并且化学耐受性下降。因此,将 B_2O_3 的含量调节至 0 至 10%。 B_2O_3 的含量优选在 0 至 8% 的范围内,更优选在 0 至 7% 的范围内,还要更优选在 0 至 6% 的范围内,甚至更优选在 0 至 5% 的范围内。

[0149] ZrO_2 起到提高折射率和改善化学耐受性的作用。然而,当其含量超过 20% 时,耐析晶性下降,并且玻璃转变温度升高。因此,将 ZrO_2 的含量调节至 0 至 20%。 ZrO_2 的含量优选在 0 至 16% 的范围内,更优选在 0 至 14% 的范围内,还要更优选在 0 至 12% 的范围内,甚至更优选在 0 至 10% 的范围内。

[0150] WO_3 起到升高折射率 n_d 、降低液相线温度和改善耐析晶性的作用。然而,当其在第一实施方式的光学玻璃中的含量超过 22% 时,或者当其在第二实施方式的光学玻璃中的含量超过 20% 时,液相线温度升高,并且耐析晶性下降。此外,玻璃的着色被强化。因此,将 WO_3 在第一实施方式的光学玻璃中的含量调节至 0 至 22%,将 WO_3 在第二实施方式的光学玻璃中的含量调节至 0 至 20%。 WO_3 在第一实施方式的光学玻璃中的含量优选在 0 至 20% 的范围内,更优选在 0 至 17% 的范围内,还要更优选在 1 至 15% 的范围内,甚至更优选在 1 至 12% 的范围内。 WO_3 在第二实施方式的光学玻璃中的含量优选在 0 至 17% 的范围内,更优选在 0 至 15% 的范围内,还要更优选在 1 至 12% 的范围内,甚至更优选在 1 至 10% 的范围

内。

[0151] CaO 起到改善熔融能力和提高透光率的作用。此外,当其以碳酸盐材料或硝酸盐材料形式引入玻璃时,还可以产生消泡作用。然而,当其在第一实施方式的光学玻璃中的含量超过 17%时,或者当其在第二实施方式的光学玻璃中的含量超过 13%时,液相线温度升高,并且耐析晶性降低。此外,折射率也降低。因此,将 CaO 在第一实施方式的光学玻璃中的含量调节至 0 至 17%,将 CaO 在第二实施方式的光学玻璃中的含量调节至 0 至 13%。CaO 在第一实施方式的光学玻璃中的含量优选在 0 至 15%的范围内,更优选在 0 至 12%的范围内,还要更优选在 0 至 10%的范围内,甚至更优选在 0 至 8%的范围内。CaO 在第二实施方式的光学玻璃中的含量优选在 0 至 12%的范围内,更优选在 0 至 10%的范围内,还要更优选在 0 至 7%的范围内,甚至更优选在 0 至 5%的范围内。

[0152] SrO 也起到改善熔融能力和提高透光率的作用。当其以碳酸盐材料或硝酸盐材料形式引入玻璃时,还可以产生消泡作用。然而,当其含量超过 13%时,液相线温度升高,并且耐析晶性下降。此外,折射率也降低。因此,将 SrO 的含量调节至 0 至 13%。SrO 的含量优选在 0 至 12%的范围内,更优选在 0 至 10%的范围内,还要更优选在 0 至 7%的范围内,甚至更优选在 0 至 5%的范围内。

[0153] BaO 也起到改善熔融能力和提高透光率的作用。此外,当其以碳酸盐材料或硝酸盐材料形式引入玻璃时,还可以产生消泡作用。然而,当其含量超过 20%时,液相线温度升高,并且耐析晶性下降。此外,折射率也降低。因此,将 BaO 的含量调节至 0 至 20%。BaO 的含量优选在 0 至 17%的范围内,其含量在第一实施方式的光学玻璃中更优选在 0 至 15%的范围内,还要更优选在 0 至 12%的范围内,甚至更优选在 0 至 10%的范围内。在根据第二实施方式的光学玻璃中, BaO 的含量更优选在 1 至 15%的范围内,还要更优选在 2 至 12%的范围内,甚至更优选在 3 至 10%的范围内。

[0154] 为了防止液相线温度升高,并且为了改善耐析晶性,理想的是,将 CaO、SrO 和 BaO 的总含量调节至 0 至 25%。CaO、SrO 和 BaO 的总含量更优选在 1 至 22%的范围内,还要更优选在 2 至 20%的范围内,甚至更优选在 3 至 17%的范围内,进一步更优选在 5 至 15%的范围内。

[0155] ZnO 也其起到改善熔融能力和提高透光率的作用。此外,当其以碳酸盐材料或硝酸盐材料形式引入玻璃时,还可以产生消泡作用。然而,当其含量超过 13%时,液相线温度升高,并且耐析晶性下降。此外,折射率也降低。因此,将 ZnO 的含量调节至 0 至 13%。ZnO 的含量优选在 0 至 12%的范围内,更优选在 0 至 10%的范围内,还要更优选在 0 至 7%的范围内,甚至更优选在 0 至 5%的范围内。

[0156] La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 起到升高折射率和化学耐受性的作用。然而,当其中任意一种的引入量超过 3%时,液相线温度升高,而且耐析晶性下降。因此,将 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 中各自的含量调节至 0 至 3%。 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 中各自的含量优选在 0 至 2%的范围内,更优选在 0 至 1%的范围内。还要更优选地,未引入 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Y_2O_3 和 Yb_2O_3 。

[0157] Ta_2O_5 也起到升高折射率和改善化学耐受性的作用。然而,当其引入量超过 10%时,液相线温度升高,而且耐析晶性下降。因此,将 Ta_2O_5 的含量调节至 0 至 10%。 Ta_2O_5 的含量优选在 0 至 7%的范围内,更优选在 0 至 5%的范围内。

[0158] GeO_2 是网络形成氧化物,其也起到升高折射率的作用。然而,因为它是昂贵的组分,所以将 GeO_2 的含量调节至 0 至 3%,更优选调节至 0 至 2%。还要更优选地,不引入 GeO_2 。

[0159] Bi_2O_3 不仅起到升高折射率的作用,还起到改善玻璃稳定性的作用。然而,当其含量超过 10%时,玻璃的着色被强化。因此,将 Bi_2O_3 的含量调节至 0 至 10%,更优选调节至 0 至 5%。 Bi_2O_3 在第一实施方式的光学玻璃中的含量还要更优选在 0 至 4%的范围内, Bi_2O_3 在第二实施方式的光学玻璃中的含量还要更优选在 0 至 3%的范围内。

[0160] Al_2O_3 当被少量引入时起到改善玻璃稳定性和化学耐受性的作用。然而,当其含量超过 10%时,液相线温度升高,耐析晶性下降。因此,将 Al_2O_3 的含量调节至 0 至 10%,更优选调节至 0 至 5%,还要更优选调节至 0 至 3%。

[0161] 在根据第一实施方式的光学玻璃中, Nb_2O_5 和 TiO_2 的总含量被调节至 35%至 65%,优选被调节至 38%至 62%,更优选被调节至 40 至 62%,还要更优选被调节至 43%至 60%,甚至更优选被调节至 45 至 58%。

[0162] 在根据第二实施方式的光学玻璃中, Nb_2O_5 和 TiO_2 的总含量被调节至 30%至 60%,优选被调节至 33%至 59%,更优选被调节至 35 至 58%,还要更优选被调节至 38%至 57%,甚至更优选被调节至 40 至 55%。

[0163] 在根据第一实施方式和第二实施方式的任意一种光学玻璃中,当 Nb_2O_5 和 TiO_2 的总含量过小时,难以实现预定的光学性质。当上述总含量过高时,液相线温度升高,并且耐析晶性下降。

[0164] 在根据第一实施方式的光学玻璃中, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量被调节至 1 至 30%,优选被调节至 2 至 27%,更优选被调节至 3 至 25%,还要更优选被调节至 4 至 22%,甚至更优选被调节至 5 至 20%。

[0165] 在根据第二实施方式的光学玻璃中, Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量被调节至 1 至 25%,优选被调节至 2 至 22%,更优选被调节至 3 至 20%,还要更优选被调节至 4 至 18%,甚至更优选被调节至 5 至 15%。

[0166] 在根据第一实施方式和第二实施方式的任意一种光学玻璃中,当 Li_2O 、 Na_2O 和 K_2O 的总含量过小时,玻璃转变温度升高,并且熔融能力下降。当上述总含量过高时,液相线温度升高,并且耐析晶性下降。

[0167] 根据第一实施方式的光学玻璃具有 1.82 或更高但小于 1.87 的高折射率 n_d ,优选具有 1.82 至 1.865 的高折射率,更优选具有 1.82 至 1.860 的高折射率,而该折射率对于本发明的光学玻璃来说相对较低。

[0168] 另一方面,根据第二实施方式的光学玻璃具有 1.87 至 1.90 的折射率,优选具有 1.87 至 1.895 的折射率,更优选具有 1.87 至 1.89 的折射率,或者该光学玻璃对应于本发明光学玻璃中具有相对较高折射率的玻璃。

[0169] 本发明的玻璃不需包含诸如 Lu 和 Hf 的组分。因为 Lu 和 Hf 也都是昂贵的组分,因此优选将 Lu_2O_3 和 HfO_2 各自的含量限定为 0 至 1%,更优选将各自的含量限定为 0 至 0.5%。特别优选地是, Lu_2O_3 和 HfO_2 都不引入。

[0170] 考虑到对环境的不利影响,还优选的是 As、Pb、U、Th、Te 和 Cd 都不引入。

[0171] 此外,为了利用玻璃的优异透光性,优选不引入会使玻璃着色的物质,诸如 Cu、Cr、V、Fe、Ni、Co 等。

[0172] 在本发明的光学玻璃中, Sb_2O_3 和 SnO_2 的添加量基于除 Sb_2O_3 和 SnO_2 以外的玻璃组成分别为 0 至 2 质量%。这些添加剂起到澄清剂的作用, 除此以外, Sb_2O_3 可以抑制玻璃着色, 上述玻璃着色是由包含诸如 Fe 的杂质引起的。 Sb_2O_3 和 SnO_2 各自的添加量基于除这些组分以外的玻璃组成优选为 0 至 1 质量%, 更优选为 0 至 0.5 质量%。

[0173] 本发明的玻璃的玻璃转变温度优选小于 600°C , 更优选为 590°C 或更低, 还要更优选为 580°C 或更低。具有上述低玻璃转变温度时, 本发明的光学玻璃不仅适于精密压制成型, 而且在再加热玻璃使其软化以进行成型期间具有优异的成型能力。因为如上所述玻璃转变温度较低, 所以在成型期间的加热温度也可以保持相对较低。因此, 玻璃和诸如压制模具之间的模具等之间不容易发生化学反应, 结果可以形成具有清澈、平滑表面的玻璃成型材料。此外, 可以抑制模具的劣化。

[0174] 上述光学玻璃可以通过如下得到: 将氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物等作为原料称重并配制, 以获得预期的玻璃组成; 将配制后的原料充分混合以制备批料混合物; 将批料混合物在熔融容器中通过加热熔融; 实施消泡和搅拌以制成均匀的、无泡的熔融玻璃; 以及使熔融玻璃成型。具体地, 其可以通过实施已知熔融方法制成。

[0175] [压制成型用玻璃材料]

[0176] 如下将解释本发明的压制成型用玻璃材料

[0177] 本发明的压制成型用玻璃材料以由上述本发明的光学玻璃形成为特征。

[0178] 上述玻璃材料指, 将被压制成型的玻璃块。玻璃材料的实例包括质量相当于压制成型产品的质量的玻璃块, 诸如精密压制成型用预制件、光学元件坯体的压制成型用玻璃坯。

[0179] 以下将解释上述玻璃材料的实例。

[0180] 精密压制成型用预制件(此后有时简称为“预制件”)指预先成型的玻璃材料, 其将通过加热进行精密压制成型。众所周知的, 上述精密压制成型也被称为光学成型, 其是一种通过转移压制模具的成型表面的形式来形成光学元件的光学表面的方法。光学功能表面指这样的表面, 其会折射、反射或衍射受控的光线, 或者允许受控光线进入或离开光学元件, 其中透镜的透镜表面相当于光学功能表面。

[0181] 为了防止玻璃和压制模具的成型表面之间发生反应和熔合, 同时为了确保玻璃沿着成型表面很好地延伸, 优选地, 预制件的表面用脱模膜(release film)涂布。脱模膜的类型包括:

[0182] • 贵金属(铂、铂合金),

[0183] • 氧化物(Si、Al、Zr、La、Y 的氧化物),

[0184] • 氮化物(B、Si、Al 的氮化物),

[0185] • 含碳膜

[0186] 含碳膜优选为包含碳作为主要组分的膜(碳含量高于任意其它元素含量的膜, 其中膜中元素含量用原子%表示)。具体地, 碳膜、烃膜等可以作为实例。用于形成含碳膜地方法可以选自利用碳材料的已知方法, 诸如真空气相沉积方法、溅射方法、离子电镀方法等等; 利用诸如烃的材料气的诸如热分解等的已知方法。其它膜可以通过使用气相沉积方法、溅射方法、离子电镀方法、溶胶-凝胶方法等形成。

[0187] 如下制造预制件。

[0188] 第一个制造实例指如下方法,其中,从熔融玻璃中分出具有预定重量的玻璃块,然后将其冷却,以成型成质量相当于熔融玻璃块质量的预制件。例如,将玻璃原料熔融、精练和匀化,从而制成均匀的熔融玻璃,使熔融玻璃流出温度可调的由铂或铂合金制成的流出嘴或流出管。当小尺寸的预制件或球形预制件被成型时,熔融玻璃以具有所需质量的熔融玻璃液滴形式从流出嘴滴下,被预制件成型模具接收,并成型成预制件。或者,使具有所需质量的熔融玻璃液滴从流出嘴滴入液氮等中,以成型成预制件。当生产具有中等尺寸或大型尺寸的预制件时,使熔融玻璃流从流出管向下流出,用预制件成型模具接收熔融玻璃流的前端,在喷嘴和预制件成型模具之间的熔融玻璃流中形成窄部,然后预制件成型模具快速垂直向下移动,使得熔融玻璃流在窄部中分断,然后采用接收构件接收具有所需质量的分出的熔融玻璃块并成型成预制件。

[0189] 为了生产不具有划痕、污垢、褶皱、变化表面等的光滑表面的预制件(例如具有自由表面的预制件),采用如下几种方法,在一种方法中,在对熔融玻璃块施加气压使其漂浮在预制件成型模具上的同时,使熔融玻璃块成型成预制件;或者在一种方法中,将熔融玻璃液滴引入诸如液氮的介质中,该介质是通过将在大气压下、在室温下为气体的物质进行冷却而制成的液体。

[0190] 在熔融玻璃块在漂浮的同时被成型成预制件的情况下,向熔融玻璃块吹气(也被称为“漂浮气体”)以对该熔融玻璃块施加向上的气压。在这种情况下,当熔融玻璃块的粘度过小时,漂浮气体进入该玻璃并以气泡形式保留在该玻璃中。然而,当熔融玻璃块的粘度被调节至 3 至 60dPa·s 时,可以使玻璃块漂浮,而没有任何漂浮气体进入该玻璃。

[0191] 可用于向预制件施加的漂浮气体的气体包括空气、N₂ 气、O₂ 气、Ar 气、He 气、水蒸气等等。气压并未特别限定,只要可以使预制件漂浮而不与成型模具表面等接触即可。

[0192] 因为由预制件制造的许多精密压制成型制品(例如光学元件)具有旋转对称轴,所以预制件优选具有包含旋转对称轴的形状。其形状的具体实例包括球形和具有一个旋转对称轴的形状。具有一个旋转对称轴的形状包括,具有平滑轮廓线并且在包含上述旋转对称轴的横截面中无凸角或凹陷的形状,诸如轮廓线为椭圆形的形状(其短轴相当于上述横截面中的旋转对称轴),或者通过压扁球体而得到的形状(即通过如下成型的形状:确定一个通过球体中心的轴,沿着该轴的方向压缩该球体)。

[0193] 预制件的第二个制造实例指这样的方法,其中,将均匀的熔融玻璃浇铸在模具上,然后对成型材料进行退火以去除应力,然后将其切割或分割成预定尺寸或形状,由此制造出多块玻璃片,然后对玻璃片进行抛光以平滑其表面并形成各自具有预定质量的预制件。由此生产的预制件优选在其表面上涂布了含碳膜之后使用。

[0194] 作为玻璃材料的光学元件坯体的压制成型用玻璃坯指,在对通过研磨和抛光形成光学元件的光学元件坯体进行压制成型时,使用的玻璃块。光学元件坯体具有通过将加工裕量添加到光学元件的形状而获得的形状,所述加工裕量通过研磨和抛光除去。

[0195] 上述玻璃坯的生产实例指这样的方法,在该方法中,将均匀的熔融玻璃浇铸到模具中,然后对成型材料进行退火以去除应力,然后将其切割或分割成预定尺寸或形状以制造多块玻璃片,然后对玻璃片进行滚筒抛光以使各玻璃片的边缘圆滑,结果玻璃坯的质量被调节,以与光学元件坯体的质量相等。滚筒抛光后的玻璃坯具有粗糙的表面,这个表面上容易施加粉末形式的压制成型用脱模试剂。

[0196] 在第二个玻璃坯生产实例中,采用玻璃坯成型模具接收流出的熔融玻璃前端,在熔融玻璃流的中间形成窄部,玻璃坯成型模具快速垂直向下移动,从而通过表面张力使熔融玻璃在窄部处分断。以这种方式,得到具有所需质量的熔融玻璃块,在通过对玻璃块喷射气体而对其施加向上气压的同时,使该玻璃块成型。将由此得到的玻璃块退火,然后滚筒抛光,从而得到具有所需质量的玻璃坯。

[0197] [光学元件]

[0198] 下面将解释本发明的光学元件。本发明的光学元件以由上述本发明的光学玻璃形成特征。具体地,其实例包括非球面透镜,球面透镜,或诸如平凸透镜、平凹透镜、双凸面透镜、双凹面透镜、凹弯月形透镜、凸弯月形透镜等等的透镜,显微透镜,透镜阵列,具有衍射光栅的透镜,棱镜,具有透镜功能的棱镜等。在光学元件的表面上可以提供抗反射薄膜,对波长敏感的部分反射膜等。

[0199] 因为本发明的光学元件由具有高色散特性但具有小部分色散比的玻璃形成,所以该光学元件当与由其它玻璃形成的光学元件组合时可以进行高阶色差校正。此外,因为本发明的光学元件由具有高折射率的玻璃形成,所以当其用在图像传感光学系统和投影仪光学系统中时可以降低上述光学系统的尺寸。

[0200] [用于生产光学元件坯体的方法]

[0201] 以下将解释本发明提供的用于生产光学元件坯体的方法。

[0202] 用于生产光学元件坯体的第一种方法是一种这样的方法,在这种方法中,在加热下,对本发明的上述压制成型用玻璃材料进行软化,然后压制成型。如上所述,将粉末形式的脱模剂(诸如氮化硼等)均匀地施加到玻璃材料的表面上,将玻璃材料置于耐火容器中,引入加热炉中并加热,直到该玻璃被软化,然后将其引入压制模具中,并压制成型。然后,使压制成型的产品脱离模具,然后退火以去除应力并调节诸如折射率等的光学性质,使得其具有所需数值。

[0203] 用于生产光学元件坯体的第二种方法是一种这样的方法,在这种方法中,将熔融玻璃供应到压制模具中使其成型成光学元件坯体,其中,加热熔融为了得到本发明的上述光学玻璃而准备的玻璃原料,然后将熔融的玻璃进行压制成型。首先,使均匀的熔融玻璃流到其成型表面上均匀地涂覆有粉末状脱模剂(诸如氮化硼等)的下部模具构件中,然而,采用被称为剪刀的切割刀片切断熔融玻璃流,该熔融玻璃流的下端部被下部模具构件支撑。以这种方式,在下部模具构件的成型表面上得到具有所需质量的熔融玻璃块。然后,将其上带有熔融玻璃块的下部模具构件移动到位于在另一位置上待用的上部模具部件垂直正下方的位置,接着采用上部模具构件和下部模具构件挤压该熔融玻璃块,从而使其以光学元件坯体形式成型。然后,使压制成型的产品脱离模具,然后退火以去除应力并调节诸如折射率等的光学性质,使其具有所需数值。

[0204] 上述两种生产方法可以在大气下实施。此外,对于成型条件、压制模具的材质、用于加热软化的炉子以及其上放置用于加热软化的玻璃坯的容器,可以使用已知的条件和已知的工具等。

[0205] [用于生产光学元件的方法]

[0206] 本发明所提供的用于生产光学元件的第一种方法包括:对本发明上述方法所生产的光学元件坯体进行研磨、抛光。可以通过应用已知方法来实施研磨、抛光。

[0207] 本发明所提供的用于生产光学元件的第二种方法包括：对本发明上述压制成型用玻璃材料进行加热，然后采用压制模具对其进行精密压制成型。上述玻璃材料指预制件。

[0208] 加热压制模具和预制件以及压制的步骤优选在非氧化气氛下实施，诸如在含有氮气的气氛下实施，或者在氮气和氢气的气体混合物下实施，以防压制模具的成型表面或者上述成型表面上提供的脱模膜发生氧化。在非氧化气氛下，涂布所述预制件表面的含碳膜不会氧化，其保留在通过精密压制成型得到的成型制品的表面上。该膜被最后除去，为了相对容易、完全地除去含碳膜，可以在氧化气氛下（例如在大气中）对精密压制成型制品进行加热。通过氧化去除含碳膜的过程需要这样的温度下实施，在该温度下，精密压制成型的制品在加热下不会变形。具体地，优选在低于玻璃转变温度的温度下实施。

[0209] 精密压制成型使用各个成型表面被预先高度精确地加工成具有所需形状的压制模具，并且可以在成型表面上形成脱模膜，以防在加工期间玻璃熔合。这种脱模膜包括含碳膜、氮化物膜、贵金属膜，其中，作为含碳膜，优选氢化碳膜、碳膜等。在精密压制成型中，将预制件加料至一对上部模具构件和下部模具构件之间，这二个模具构件的成型表面在形状上被精确加工并且二者彼此面对，然后将模具和预制件二者加热至对应于 10^5 至 $10^9 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 玻璃粘度的温度以软化预制件，接着对预制件进行压制成型，从而可以将模具成型表面的形状精确地转移到玻璃上。

[0210] 或者，将预制件的温度预先升高至对应于 10^4 至 $10^8 \text{ dPa} \cdot \text{s}$ 玻璃粘度的温度，然后将其加料至一对上部模具构件和下部模具构件之间，这二个模具构件具有在形状上被精确加工的成型表面并且彼此面对，接着对预制件进行压制成型，从而可以将模具成型表面的形状精确地转移到玻璃上。

[0211] 考虑到玻璃的粘度等，可以根据需要确定加工的压力和时间段，例如压力可以设定为约 5 至 15 MPa，挤压时间段可以设定为 10 至 30 秒。可以在公知范围内根据需要确定诸如挤压时间段和压力等的挤压条件，这取决于成型制品的形状和尺寸。

[0212] 此后，冷却模具和精密压制成型的产品，优选地，当其温度达到应变点或更低时，将精密压制成型的制品与模具分离，并取出。此外，为了将光学性质精确调节至所需数值，可以根据需要调节冷却期间成型制品的退火条件，诸如退火速度等。

[0213] 上述用于生产光学元件的第二种方法大体上可以分成如下两种方法。第一种方法指这样的生产光学元件的方法，其中将玻璃材料引入压制模具中，并将模具和玻璃材料一起加热，在重点是改善成型精度（诸如表面精度、偏心度精度等）的情况下，推荐这种方法。第二种方法指这样的生产光学元件的方法，其中将玻璃材料加热，引入经预加热的压制模具中并压制成型，在重点是改善生产率的情况下，推荐这种方法。

[0214] 此外，还可以生产本发明的光学元件，而不需实施压制成型步骤。例如，光学元件可以通过如下得到：将均匀的熔融玻璃浇铸到模具中以形成玻璃块，对其退火以取出压力并通过调节退火条件来调节光学性质，使得该玻璃的折射率具有所需数值，然后切割或分割玻璃块，以制备玻璃片，进一步地对玻璃片进行研磨和抛光，从而形成光学元件。

[0215] 实施例

[0216] 采用如下实施例对本发明进行解释，但本发明不应局限于这些实施例。

[0217] 实施例 1

[0218] 使用氧化物、碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、氢氧化物等作为原料以引入各种用于得到

表 1 或 2 所示的玻璃组合物的组分,对各原料进行称重,并充分混合,从而制备配制原料,接着,将配制原料放置在铂坩埚中,并加热熔融。熔融后,将熔融玻璃浇铸到模具中,然后逐步冷却到接近其玻璃转变温度的温度。然后,将玻璃放置到退火炉中,在玻璃转变温度范围内退火大约 1 小时,然后在该炉中冷却至室温。以这种方式,得到光学玻璃 No. 1 至 17。表 1 中的玻璃 No. 1 至 11 是根据第一实施方式的玻璃,玻璃 No. 12 至 17 是根据第二实施方式的玻璃。

[0219] 在由此得到的光学玻璃中,没有可通过显微镜观察到的晶体沉淀出来。

[0220] 表 3 示出了由此得到的光学玻璃的各种性质。

[0221] 通过如下方法测定光学玻璃的性质。

[0222] (1) 折射率 n_d , n_g , n_F 和 n_c 和阿贝数 ν_d

[0223] 根据日本光学玻璃工业协会标准 (Japan Optical Glass Industrial Society Standard) 中的折射率测量方法测定以 -30°C / 小时的降温速率降温而得到的玻璃的折射率 n_d , n_g , n_F 和 n_c 和阿贝数 ν_d 。

[0224] (2) 液相线温度 LT

[0225] 将玻璃放置到在预定温度下加热 2 小时的烘箱中,冷却,然后采用放大倍数 100 倍的光学显微镜观察玻璃的内部。基于是否存在晶体来确定液相线温度。

[0226] (3) 玻璃转变温度 T_g

[0227] 采用差示扫描量热仪 (DSC) 以 10°C / 分钟的升温速率进行测量。

[0228] (4) 部分色散比 P_g, F

[0229] 由折射率 n_g , n_F 和 n_c 计算。

[0230] (5) 部分色散比与标准线的偏差 $\Delta P_g, F$

[0231] 由标准线上的部分色散比 $P_g, F^{(0)}$ 计算,该比值由部分色散比 P_g, F 和阿贝数 ν_d 计算。

[0232] 表 1

[0233]

玻璃号		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
SiO ₂	质量%	24.63	24.92	25.36	25.82	23.64	22.84	23.43	23.88	23.19	22.95	21.87
	mol%	39.73	40.00	40.27	40.55	40.00	40.00	39.74	40.00	40.28	40.00	37.00
Nb ₂ O ₅	质量%	37.58	38.00	38.70	39.39	37.85	36.58	37.52	38.25	37.14	36.77	37.63
	mol%	13.70	13.79	13.89	13.98	14.47	14.48	14.38	14.47	14.58	14.47	14.38
TiO ₂	质量%	9.03	9.14	9.30	9.47	9.75	9.42	10.74	10.95	8.50	9.47	10.77
	mol%	10.96	11.03	11.11	11.19	12.41	12.41	13.70	13.79	11.11	12.41	13.70
Li ₂ O	质量%	4.22	4.27	4.35	4.43	2.03	0.39	1.81	2.25	1.99	1.77	2.22
	mol%	13.70	13.79	13.89	13.99	6.90	1.38	6.16	7.59	6.94	6.21	7.53
Na ₂ O	质量%	3.50	3.99	4.51	5.05	4.62	4.47	4.58	4.67	4.54	4.49	4.60
	mol%	5.48	6.21	6.94	7.69	7.59	7.59	7.53	7.59	7.64	7.59	7.53
K ₂ O	质量%	2.66	2.69	2.74	2.79	7.03	11.73	6.97	6.45	6.89	6.82	5.72
	mol%	2.74	2.76	2.78	2.80	7.59	13.10	7.53	6.90	7.64	7.59	6.16
B ₂ O ₃	质量%	0.98	1.00	1.01	1.03	0.94	0.91	0.94	0.95	0.93	0.92	0.94
	mol%	1.37	1.38	1.39	1.40	1.38	1.38	1.37	1.38	1.39	1.38	1.37
ZrO ₂	质量%	5.22	5.29	5.38	5.48	5.01	4.84	4.97	3.38	4.92	4.87	4.98
	mol%	4.11	4.14	4.17	4.20	4.14	4.14	4.11	2.76	4.17	4.14	4.11
WO ₃	质量%	1.64	3.32	3.37	3.44	6.29	6.08	6.23	6.35	6.17	6.11	6.25
	mol%	0.68	1.38	1.39	1.40	2.76	2.76	2.74	2.76	2.78	2.76	2.74
MgO	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	质量%	0.79	0.80	0.82	0.83	0.76	0.73	0.75	0.77	0.75	0.74	0.76
	mol%	1.37	1.38	1.39	1.40	1.38	1.38	1.37	1.38	1.39	1.38	1.37
SrO	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	质量%	9.75	6.58	4.46	2.27	2.08	2.01	2.06	2.10	2.04	2.02	2.07
	mol%	6.16	4.14	2.78	1.40	1.38	1.38	1.37	1.38	1.39	1.38	1.37
ZnO	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.19
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.74
La ₂ O ₃	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd ₂ O ₃	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Y ₂ O ₃	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ta ₂ O ₅	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	2.94	3.07	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.69	0.69	0.00
Al ₂ O ₃	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	质量%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
R ₂ O	质量%	10.38	10.95	11.60	12.27	13.88	16.59	13.36	13.37	13.42	13.08	12.54
	mol%	21.92	22.76	23.61	24.48	22.08	22.07	21.22	22.08	22.22	21.39	21.22
R ₀	质量%	10.54	7.38	5.28	3.10	2.84	2.74	2.81	2.87	2.79	2.76	2.83
	mol%	7.53	5.52	4.17	2.80	2.76	2.76	2.74	2.76	2.78	2.76	2.74
Nb ₂ O ₅ +TiO ₂	质量%	46.61	47.14	48.00	48.86	47.60	46.00	48.26	49.20	45.64	46.24	48.40
	mol%	24.66	24.82	25.00	25.17	26.88	26.89	28.08	28.26	25.69	26.88	28.08
Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	质量%	4.16	4.16	4.16	4.16	3.88	3.88	3.49	3.49	4.37	3.88	3.49
	mol%	1.25	1.25	1.25	1.25	1.17	1.17	1.05	1.05	1.31	1.17	1.05

[0234] (注释 1) Nb₂O₅+TiO₂ 表示 Nb₂O₅ 和 TiO₂ 的总含量

[0235] (注释 2) Nb₂O₅/TiO₂ 表示 Nb₂O₅ 的含量除以 TiO₂ 的含量得到的数值

[0236] (注释 3) R₂O 表示 Li₂O、Na₂O 和 K₂O 的总含量

[0237] (注释 4) R₀ 表示 CaO、SrO 和 BaO 的总含量

[0238] (注释 5) LT 表示液相线温度

[0239] (注释 6) T_g 表示玻璃转变温度

[0240] (注释 7) 玻璃 1 至 11 是根据第一实施方式的光学玻璃

[0241] 表 2

[0242]

玻璃号		12	13	14	15	16	17
SiO ₂	质量%	23.85	21.53	19.73	20.71	21.75	19.31
	mol%	37.50	32.66	33.55	34.94	36.36	33.53
Nb ₂ O ₅	质量%	39.10	33.70	41.82	42.20	42.52	41.00
	mol%	13.90	11.60	16.08	16.09	16.08	16.10
TiO ₂	质量%	9.40	16.70	8.70	8.80	8.91	8.60
	mol%	11.10	19.01	11.19	11.19	11.18	11.20
Li ₂ O	质量%	5.49	5.58	2.66	2.68	2.70	2.60
	mol%	17.36	17.01	9.09	9.09	9.09	9.09
Na ₂ O	质量%	1.37	1.39	5.51	5.56	5.61	5.40
	mol%	2.08	2.04	9.09	9.09	9.09	9.09
K ₂ O	质量%	2.77	2.81	2.58	2.60	2.62	2.53
	mol%	2.78	2.72	2.80	2.80	2.80	2.80
B ₂ O ₃	质量%	2.05	2.08	1.91	1.92	1.94	1.87
	mol%	2.78	2.72	2.80	2.80	2.80	2.80
ZrO ₂	质量%	5.44	5.52	5.06	3.40	1.72	4.96
	mol%	4.17	4.08	4.20	2.80	1.40	4.20
WO ₃	质量%	1.70	1.73	1.59	1.60	1.61	1.55
	mol%	0.69	0.68	0.70	0.70	0.70	0.70
MgO	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CaO	质量%	2.06	2.09	1.92	1.93	1.95	0.75
	mol%	3.47	3.40	3.50	3.50	3.50	1.40
SrO	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
BaO	质量%	6.77	6.87	6.29	6.35	6.40	9.25
	mol%	4.17	4.08	4.20	4.20	4.20	6.29
ZnO	质量%	0.00	0.00	2.23	2.25	2.27	2.18
	mol%	0.00	0.00	2.80	2.80	2.80	2.80
La ₂ O ₃	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Gd ₂ O ₃	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Y ₂ O ₃	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Ta ₂ O ₅	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	质量%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	mol%	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Total	质量%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
	mol%	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
R ₂ O	质量%	9.63	9.78	10.75	10.84	10.93	10.53
	mol%	22.22	21.77	20.98	20.98	20.98	20.98
RO	质量%	8.83	8.96	8.21	8.28	8.35	10.00
	mol%	7.64	7.48	7.70	7.70	7.70	7.69
Nb ₂ O ₅ +TiO ₂	质量%	48.50	50.40	50.52	51.00	51.43	49.60
	mol%	25.00	30.61	27.27	27.28	27.26	27.30
Nb ₂ O ₅ /TiO ₂	质量%	4.16	2.02	4.81	4.80	4.77	4.77
	mol%	1.25	0.61	1.44	1.44	1.44	1.44

[0243] (注释 1) Nb₂O₅+TiO₂ 表示 Nb₂O₅ 和 TiO₂ 的总含量[0244] (注释 2) Nb₂O₅/TiO₂ 表示 Nb₂O₅ 的含量除以 TiO₂ 的含量得到的数值[0245] (注释 3) R₂O 表示 Li₂O、Na₂O 和 K₂O 的总含量

[0246] (注释 4) RO 表示 CaO、SrO 和 BaO 的总含量

[0247] (注释 5) LT 表示液相线温度

[0248] (注释 6) T_g 表示玻璃转变温度

[0249] (注释 7) 玻璃 12 至 17 是根据第二实施方式的光学玻璃

[0250] 表 3

[0251]

玻璃	LT(℃)	Tg(℃)	比重	nd	v d	nc	nF	ng	Pg, F	ΔPg, F
1	1150	567	3.617	1.85110	25.79	1.84161	1.87461	1.89478	0.611	0.0093
2	1100	556	3.577	1.85005	25.44	1.84044	1.87386	1.89432	0.612	0.0097
3	1090	554	3.530	1.84748	25.34	1.83787	1.87132	1.89184	0.613	0.0108
4	1090	550	3.484	1.84475	25.18	1.83512	1.86867	1.88918	0.611	0.0084
5	1130	561	3.519	1.84054	24.46	1.83070	1.86507	1.88625	0.616	0.0120
6	1130	577	3.462	1.81321	25.10	1.80389	1.83629	1.85622	0.615	0.0120
7	1130	562	3.541	1.84591	24.05	1.83585	1.87102	1.89267	0.616	0.0106
8	1130	554	3.513	1.84600	24.06	1.83588	1.87104	1.89271	0.616	0.0113
9	1130	563	3.576	1.83991	24.65	1.83013	1.86420	1.88515	0.615	0.0110
10	1130	560	3.599	1.84905	24.00	1.83893	1.87430	1.89625	0.621	0.0155
11	1120	548	3.600	1.86214	23.86	1.85179	1.88792	1.91022	0.617	0.0119
12	1160	547	3.566	1.86077	25.61	1.85111	1.88472	1.90526	0.611	0.0089
13	1170	546	3.575	1.89283	23.93	1.88215	1.91946	1.94257	0.619	0.0142
14	1170	549	3.697	1.88093	24.39	1.87056	1.90668	1.92890	0.615	0.0108
15	1160	542	3.662	1.87372	24.45	1.86348	1.89921	1.92117	0.615	0.0103
16	1180	539	3.629	1.86630	24.52	1.85617	1.89150	1.91323	0.615	0.0109
17	1180	539	3.747	1.88192	24.44	1.87159	1.90768	1.92993	0.617	0.0122

[0252] (注释 1) LT 表示液相线温度

[0253] (注释 2) Tg 表示玻璃转变温度

[0254] (注释 3) 玻璃 1 至 11 是根据第一实施方式的光学玻璃, 玻璃 12 至 17 是根据第二实施方式的光学玻璃。

[0255] 对比例

[0256] 将为具有 JP2004-161598A 中的实例 1 至 14 的组成而准备的玻璃原料根据该文献中所述方法熔融。在实例 1 和 2 中, 熔体在搅拌时析晶, 在实例 4 至 13 中, 未形成玻璃。在实例 3 中, 玻璃通过将熔体浇铸到模具中而形成, 但是内部可观察到晶体沉淀。

[0257] 实施例 2

[0258] 将为得到与实施例 1 中制成的那些相同的光学玻璃而准备的原料熔融、精炼、并匀化, 以制成熔融玻璃, 将熔融玻璃分别从铂制喷嘴中滴出, 滴液采用预制件成型模具接收, 然而在通过施加气压使上述液滴漂浮的同时使其成型成由上述各种玻璃形成的球形预制件。

[0259] 此外, 上述熔融玻璃分别从铂制流出管中流出, 其下端由预制件成型模具接收, 熔融玻璃流中形成窄部, 预制件成型模具快速垂直向下移动以使窄部以下的熔融玻璃分离, 采用预制件成型模具接收分离出的熔融玻璃块, 并且在通过施加气压使上述玻璃快漂浮的同时使其成型成由上述各种玻璃形成的球形预制件。

[0260] 实施例 3

[0261] 将实施例 2 中制成的熔融玻璃分别连续浇铸到模具中, 并成型成玻璃块, 然后对每块玻璃块进行退火, 将其进行切割, 从而得到玻璃片。对这些玻璃片进行研磨和抛光, 从而得到由上述各种玻璃形成的预制件。

[0262] 实施例 4

[0263] 将实施例 2 中制成的熔融玻璃分别连续浇铸到模具中, 并成型成玻璃块, 然后对每块玻璃块进行退火, 将其进行切割, 从而得到玻璃片。对这些玻璃片进行滚筒抛光, 从而得到由上述各种玻璃形成的压制成型玻璃坯。

[0264] 实施例 5

[0265] 将含碳膜涂布到实施例 2 和 3 中制备的各预制件的表面上,然后将各预制件分别引入具有成型表面的压制模具中,该压制模具包含上部模具构件、下部模具构件和衬套构件,所述成型表面上提供由含碳脱模膜。将模具和各预制件在氮气氛下加热以软化预制件,然后对预制件进行精密压制成型,从而形成各种由上述各种玻璃形成的透镜,诸如非球面凸弯月形透镜、非球面凹弯月形透镜、非球面双凸面透镜、非球面双凹面透镜。

[0266] 实施例 6

[0267] 将氮化硼粉末脱模剂均匀地施加到实施例 4 中所得到的每个玻璃坯的表面上,然后在大气下加热软化上述玻璃坯,并采用压制模具压制成型,从而生成各种透镜(诸如球面凸弯月形透镜、球面凹弯月形透镜、球面双凸面透镜、球面双凹面透镜等等)的坯体。以上述方式生产由上述各种玻璃形成的透镜坯体。

[0268] 实施例 7

[0269] 使实施例 2 中制成的各种熔融玻璃流出,用剪刀切断各个熔融玻璃流,从而分离成熔融玻璃块,然后用压制模具对各个块体进行压制成型,从而生成各种由各种玻璃形成的透镜,诸如球面凸弯月形透镜、球面凹弯月形透镜、球面双凸面透镜、球面双凹面透镜。以上述方式生产由上述各种玻璃形成的透镜坯体。

[0270] 实施例 8

[0271] 对实施例 6 和 7 中得到的透镜坯体进行退火以去除应力,并且将其折射率调节至所需数值,然后对坯体进行研磨和抛光,从而得到各种由上述各种玻璃形成的透镜,诸如球面凸弯月形透镜、球面凹弯月形透镜、球面双凸面透镜、球面双凹面透镜。以上述方式生产由上述各种玻璃形成的透镜坯体。

[0272] 实施例 9

[0273] 使实施例 2 中制成的熔融玻璃流出,并浇铸到模具中,从而生成玻璃块,切割这些玻璃块,然后对所得切割片进行研磨和抛光,从而得到各种球面透镜和棱镜。

[0274] 工业实用性

[0275] 本发明的光学玻璃具有高色散特性,并适于校正高阶色差,并且该光学玻璃适用于生产诸如精密压制成型预制件等的压制成型用玻璃材料、光学元件坯体和光学元件。