



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년02월22일
(11) 등록번호 10-2219149
(24) 등록일자 2021년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02B 3/00 (2006.01) C03B 11/08 (2006.01)
C03C 17/245 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G02B 3/00 (2013.01)
C03B 11/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7004994
(22) 출원일자(국제) 2014년09월29일
심사청구일자 2019년08월14일
(85) 번역문제출일자 2016년02월25일
(65) 공개번호 10-2016-0065080
(43) 공개일자 2016년06월08일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/075887
(87) 국제공개번호 WO 2015/046509
국제공개일자 2015년04월02일
(30) 우선권주장
JP-P-2013-205497 2013년09월30일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2013006746 A*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
호야 가부시킴가이샤
일본 도쿄도 신주꾸구 니시신주꾸 6초메 10-1
(72) 발명자
니시무라 노리카즈
일본국 도쿄도 신주꾸구 나카오찌아이 2초메 7-5
호야 가부시킴가이샤 나이
야마모토 히데아키
일본국 도쿄도 신주꾸구 나카오찌아이 2초메 7-5
호야 가부시킴가이샤 나이
사토 고이치
일본국 도쿄도 신주꾸구 나카오찌아이 2초메 7-5
호야 가부시킴가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 5 항

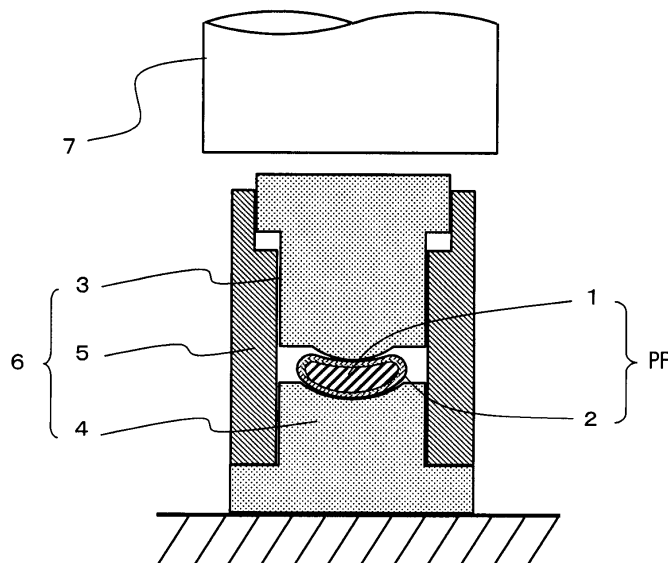
심사관 : 경천수

(54) 발명의 명칭 광학 소자 및 그 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 일 양태는, 산화물 유리와, 상기 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는 피복막을 갖고, 상기 피복막은, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있는 금속 산화물막이고, 또한 상기 산화물 유리의 유리 전이 온도 이상의 온도에 있어서의, 상기 금속 산화물막이 상기 산화물 유리에 포함되는 산소 원자를 취입하는 속도는, 상기 금속 산화물막에 포함되는 금속 원자가 상기 산화물 유리에 확산되는 속도보다 빠른 광학 소자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C03C 17/245 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP2009062237 A*
KR1020040020810 A
JP2013127118 A
JP2012091951 A
JP2011001259 A
JP2008110911 A
JP2004250295 A
JP2003335549 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

산화물 유리와 상기 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는 피복막을 갖는, 프레스 성형용 유리 소재를 프레스 성형하여 형성되는 광학 소자로서,

상기 피복막은, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있는 금속 산화물막이고, 또한

상기 산화물 유리의 유리 전이 온도 이상의 온도에 있어서의, 상기 금속 산화물막이 상기 산화물 유리에 포함되는 산소 원자를 취입하는 속도는, 상기 금속 산화물막에 포함되는 금속 원자가 상기 산화물 유리에 확산되는 속도보다 빠른 광학 소자.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물은, 지르코늄, 티탄, 니오브, 텅스텐, 및 탄탈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 산화물인 광학 소자.

청구항 3

산화물 유리와, 상기 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 금속 산화물막인 피복막을 갖는 프레스 성형용 유리 소재를 준비하는 공정과,

상기 프레스 성형용 유리 소재를 프레스 성형하여 프레스 성형체를 형성하는 프레스 공정을 구비하고,

상기 프레스 성형체는, 상기 프레스 공정을 거친 상기 피복막을 포함하고, 또한 상기 프레스 공정을 거친 피복막은, 프레스 공정 전의 상기 피복막보다 산소 함유율이 높은 금속 산화물막인 광학 소자의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 금속 산화물은, 지르코늄, 티탄, 니오브, 텅스텐, 및 탄탈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 산화물인 광학 소자의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항 또는 제 4 항에 있어서,

상기 프레스 성형체가 갖는 금속 산화물막은, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있는 광학 소자의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은, 2013년 9월 30일 출원의 일본 특허출원 2013-205497호의 우선권을 주장하고, 그 전체 기재는, 여기에 특히 개시로서 인용된다.

[0002] 본 발명은, 광학 소자 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 유리 렌즈 등의 광학 소자를 제조하는 방법으로서, 대향하는 성형면을 갖는 상형과 하형에 의해, 성형 소재 (이하, 「프레스 성형용 유리 소재」 또는 「프리폼」이라고 한다.) 를 프레스 성형하는 방법이 알려져 있다.

- [0004] 프레스 성형에 의해서 유리 광학 소자를 성형할 때에는, 프레스 성형용 유리 소재와 성형형의 성형면이 고온 상태에서 밀착되기 때문에, 그것들의 계면에서 화학 반응이 발생하고, 응착, 흐림, 흠집 형상의 반응 흔적 등이 발생하여 프레스 성형에 의해 얻어지는 광학 소자의 광학 성능이 저하되는 경우가 있다.
- [0005] 종래, 상기 반응 흔적의 발생을 방지하기 위한 수단으로서, 프레스 성형용 유리 소재의 표면에 피복막을 형성하여, 성형형과 유리의 반응을 억제하는 것이 제안되어 있었다 (예를 들어 특허문헌 1 참조). 또한, 특허문헌 2 에는, 선상 (線狀) 흔적의 발생을 억제하기 위해서, 프레스 성형용 유리 소재의 표면에 수소 포획막을 형성하는 것이 제안되어 있다.
- [0006] 특허문헌 1 및 영어 패밀리 멤버 US2012/135199A1, 그리고 특허문헌 2 의 전체 기재는, 여기에 특히 개시로서 인용된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2011-1259호
(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2004-250295호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 그런데, 본 발명자들의 검토 결과, 프레스 성형에 의한 유리 광학 소자의 제조에 있어서, 프레스 성형 후에 유리 중에 미소한 기포가 발생함으로써, 광학 소자의 균질성이 저하되는 것이 분명해졌다. 높은 광학 성능을 갖는 광학 소자를 제공하기 위해서는, 유리 중의 발포를 억제하는 것이 요구된다.
- [0009] 그래서 본 발명자들은 유리 중의 발포를 억제하는 수단을 알아내기 위해, 기포의 발생 원인에 대해서 예의 검토를 거듭하였다. 그 결과, 프레스 성형 후의 광학 소자에 발생하는 기포는, 비산화성 분위기 (산소 함유율은 수 ppm) 에서 프레스 성형을 실시했다고 해도 많은 산소를 포함하고 있다는, 예상 외의 현상을 알아냈다. 비산화성 분위기에서의 프레스 성형에 있어서의 산소의 발생 원인은 산화물 유리만이기 때문에, 산화물 유리 유래의 산소가 기포의 발생에 관여하고 있다고 생각된다.
- [0010] 본 발명의 일 양태는, 프레스 성형 후의 광학 소자에 기포가 발생하는 것을 억제 가능한 광학 소자의 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 본 발명의 일 양태는,
- [0012] 산화물 유리와,
- [0013] 이 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는 피복막을 갖고,
- [0014] 상기 서술한 피복막은, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있는 금속 산화물막이고, 또한
- [0015] 산화물 유리의 유리 전이 온도 이상의 온도에 있어서의, 금속 산화물막이 산화물 유리에 포함되는 산소 원자를 취입하는 속도는, 금속 산화물막에 포함되는 금속 원자가 산화물 유리에 확산되는 속도보다 빠른 광학 소자에 관한 것이다.
- [0016] 본 발명의 다른 일 양태는,
- [0017] 산화물 유리와, 이 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 금속 산화물막인 피복막을 갖는 프레스 성형용 유리 소재를 준비하는 공정과,
- [0018] 프레스 성형용 유리 소재를 프레스 성형하여 프레스 성형체를 형성하는 프레스 공정을 구비하고,
- [0019] 상기 서술한 프레스 성형체는, 프레스 공정을 거친 상기 서술한 피복막을 포함하고, 또한
- [0020] 프레스 공정을 거친 피복막은, 프레스 공정 전의 피복막보다 산소 함유율이 높은 금속 산화물막인, 광학 소자의 제조 방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0021] 본 발명자들은 산화물 유리 유래의 산소에 의한 유리의 발포를 억제하기 위해서 예의 검토를 거듭한 결과, 프레스 성형용 유리 소재의 표면에 상기 서술한 피복막을 형성하는 것에 이르렀다.
- [0022] 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있는 금속 산화물막은, 산소를 취입하기 쉬운 상태에 있다. 따라서, 이 상태의 금속 산화물막이면, 프레스 성형시에 발포를 야기하는 산소를 유리 내부로부터 제거하고, 기포의 발생을 억제할 수 있다.
- [0023] 단, 프레스 성형시, 피복막과 산화물 유리 사이에서는, 산화물 유리로부터 피복막으로의 산소 원자의 이동(취입)과 함께, 피복막으로부터 산화물 유리로의 금속 원자의 이동(확산)도 일어날 수 있다. 이 금속 원자의 확산 속도가, 산소 원자가 피복막에 취입되는 속도보다 빠른 금속 산화물막은, 확산이 취입에 우선하여 진행된다. 이 때문에 프레스 성형에 의해 막두께의 현저한 감소나 막의 소실이 발생하고, 산화물 유리 내부에서의 발포를 억제하는 것은 곤란하다. 이것에 대하여, 상기 서술한 피복막은, 산소 원자의 취입이 금속 원자의 확산에 우선하여 진행되기 때문에, 기포의 발생을 야기하는 산소 원자를 산화물 유리로부터 효율적으로 취입하여, 발포를 억제할 수 있다.
- [0024] 이렇게 해서 얻어지는 광학 소자에는, 프레스 공정을 거친 상기 서술한 피복막이 존재하고 있다. 이 광학 소자에 포함되는 피복막은, 프레스 성형시에 산화물 유리로부터 산소를 취입하기 때문에, 프레스 성형용 유리 소재에 포함되어 있던 상태보다 금속 원자에 대한 산소 원자의 함유율은 높다. 단, 광학 소자에 포함되는 피복막은 여전히 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있는 것이, 본 발명자들의 검토 결과, 분명해졌다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명의 일 양태에 의하면, 프레스 성형에 있어서 유리 내부에 기포가 발생하는 것을 억제하는 것이 가능한 광학 소자의 제조 방법을 제공할 수 있다.
- [0026] 또한, 본 발명의 일 양태에 의하면, 기포의 발생이 없는 균질한 광학 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1 에, 프레스 성형 장치의 일례를 나타낸다.
- 도 2 에, 실시예 1 에서 제조한 렌즈(심부(芯部) 유리 : 표 1 중의 I-1)의 광학 현미경 사진을 나타낸다.
- 도 3 에, 비교예 2 에서 제조한 렌즈(심부 유리 : 표 1 중의 I-1)의 일부를 확대하여 촬영한 광학 현미경 사진을 나타낸다.
- 도 4 는, 실시예 1 에 관한 프레스 후(렌즈)의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다.
- 도 5 는, 실시예 1 에 관한 프레스 전(미프레스폼)의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다.
- 도 6 은, 도 4, 5 에 있어서의 ZrO_2/ZrO 의 2 차 이온 강도비를 비교한 결과이다.
- 도 7 은, 비교예 2 에서 제조한 렌즈의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다.
- 도 8 은, 도 4 에 나타낸 실시예 1 의 결과와 도 7 에 나타낸 비교예 2 의 결과를 겹친 결과이다.
- 도 9 는, 비교예 1 에 관한 프레스 후(렌즈)의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다.
- 도 10 은, 비교예 1 에 관한 프레스 전(미프레스폼)의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하, 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자의 제조 방법에 대해서, 더욱 상세하게 설명한다. 이하에 있어서, 도면을 참조하여 구체적 양태를 설명하는 경우가 있는데, 본 발명은 도면에 나타내는 양태에 한정되는 것은

아니다.

- [0029] 상기 서술한 광학 소자의 제조 방법에서는, 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는 피복막으로서, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 금속 산화물막을 갖는 프레스 성형용 유리 소재를 사용하여 프레스 성형을 실시한다. 그리고 상기 서술한 피복막은, 이 프레스 성형용 유리 소재를 프레스 성형하여 얻어지는 프레스 성형체의 표면의 적어도 일부에도, 금속 원자에 대한 산소 원자의 함유율이, 상기 서술한 프레스 성형용 유리 소재가 갖는 피복막보다 높은 금속 산화물막으로서 포함되어 있다.
- [0030] 먼저 기재한 바와 같이, 본 발명자들의 예의 검토에 의해 발견된 새로운 지견에 의하면, 프레스 성형 후에 광학 소자에 발생하는 기포는, 산화물 유리 유래의 산소라고 추찰된다. 이것에 대하여 화학량론 조성보다 산소가 결손된 금속 산화물막은, 보다 안정된 상태인 화학량론 조성에 가까워지기 위해 산소를 취입하기 쉬운 상태에 있다고 생각된다. 따라서, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태의 금속 산화물막에 의해 산화물 유리 표면의 적어도 일부를 피복한 후에 프레스 성형을 실시함으로써, 프레스 중에 발포를 야기하는 산소를 산화물 유리로부터 금속 산화물막에 취입할 수 있기 때문에, 프레스 성형 후의 기포의 발생이 억제된 고품질의 광학 소자의 제공이 가능해진다. 그리고 이렇게 해서 형성된 프레스 성형체 (광학 소자) 의 표면에 잔류하고 있는 금속 산화물막은, 산화물 유리로부터 취입된 산소 원자를 포함하는 것이 되므로, 프레스 성형 전의 프레스 성형용 유리가 갖는 금속 산화물막보다 많이 산소 원자를 포함하는 것이 된다. 즉, 프레스 성형체는, 표면의 적어도 일부에, 금속 원자에 대한 산소 원자의 함유율이, 프레스 성형용 유리 소재가 갖는 피복막보다 높은 금속 산화물막을 갖는 것이 된다.
- [0031] 프레스 성형 후에 상기 서술한 상태의 금속 산화물막이 존재하는 프레스 성형체를 얻기 위해서는, 금속 산화물막으로서, 산화물 유리의 유리 전이 온도 이상의 온도에 있어서, 금속 산화물막이 산화물 유리에 포함되는 산소 원자를 취입하는 속도 (이하, 「산소 원자의 취입 속도」라고도 기재한다.) 가, 금속 산화물막에 포함되는 금속 원자가 산화물 유리에 확산되는 속도 (이하, 「금속 원자의 확산 속도」라고도 기재한다.) 보다 빠른 금속 산화물막을 형성해야 한다.
- [0032] 먼저 기재한 바와 같이, 프레스 성형시, 산화물 유리와, 이것을 피복하는 피복막 사이에서는, 산화물 유리로부터 피복막으로의 산소 원자의 이동 (취입) 과 함께, 피복막으로부터 산화물 유리로의 금속 원자의 이동 (확산) 도 일어날 수 있다. 프레스 성형은, 통상 유리 전이 온도 이상의 온도에서 실시되기 때문에, 프레스 성형시에 상기 서술한 금속 산화물막이 산화물 유리 중의 산소 원자를 취입하는 속도는, 이 금속 산화물막 중의 금속 원자가 산화물 유리에 취입되는 속도보다 빠르다. 이러한 성질을 갖는 피복막이면, 프레스시에 피복막으로의 산소 원자의 취입이 산화물 유리로의 금속 원자의 확산에 우선하여 진행된다. 따라서, 프레스 성형 후, 상기 서술한 상태의 금속 산화물막으로서, 프레스 성형체 상에 존재할 수 있다. 이것에 대하여, 산화물 유리로의 금속 원자의 확산 속도가 산소 원자가 피복막에 취입되는 속도보다 빠른 금속 산화물막에서는, 확산이 취입에 우선하여 진행된다. 이 때문에, 프레스 성형에 의해 막두께의 현저한 감소나 막의 소실이 발생하고, 산화물 유리 내부에서의 발포를 억제하는 것은 곤란하다. 또, 산소 원자의 취입 속도가 금속 원자의 확산 속도보다 크면 상기 서술한 효과를 나타낼 수 있기 때문에, 산소 원자의 취입 속도와 금속 원자의 확산 속도의 차는, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0033] 이상 설명한 바와 같이, 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자의 제조 방법에 있어서 바람직하게 사용되는 프레스 성형용 유리 소재는, 산화물 유리와, 이 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는 피복막으로서, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있고, 또한, 산소 원자의 취입 속도와 금속 원자의 확산 속도가 상기 서술한 관계를 만족하는 금속 산화물막을 갖는 것이다. 이 프레스 성형용 유리 소재를 프레스 성형하는 공정을 거쳐 얻어지는 광학 소자도, 산소 원자의 취입 속도와 금속 원자의 확산 속도가 상기 서술한 관계를 만족하는 금속 산화물막을 갖는 것이 된다. 단, 광학 소자 상에 존재하는 금속 산화물막은, 프레스 성형 전의 금속 산화물막보다 금속 원자에 대한 산소 원자의 함유율이 높다. 이것은, 프레스 성형에 있어서 산화물 유리로부터 산소 원자를 취입하기 때문이다.
- [0034] 이하, 상기 서술한 프레스 성형용 유리 소재에 대해서, 더욱 상세하게 설명한다.
- [0035] 피복막 (금속 산화물막)
- [0036] 산화물 유리를 덮는 피복막은, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태의 금속 산화물막이 형성 가능한 성막법에 의해 형성하면 된다. 예를 들어, 산화물 유리로 이루어지는 유리 덩어리 (이하, 「심부 유리」라고도 한다.) 의 표면에, 타깃으로서 금속을 사용하여 비산화성 분위기 중에서 스퍼터법, 진공 증착법, CVD (Chemical

Vapor Deposition) 법 등의 공지된 성막법에 의해 성막함으로써, 상기 서술한 피복막을 형성할 수 있다. 성막 온도 (심부 유리의 온도) 는, 하한은 150 °C 이상인 것이 바람직하고, 200 °C 이상인 것이 더욱 바람직하다.

상한은 심부 유리의 유리 전이 온도 미만인 것이 바람직하다. 상한 온도는, 예를 들어 450 °C 이하이다.

[0037] 구체적 양태로는, 소정 형상으로 형성한 복수의 심부 유리를 트레이에 배열하여 진공 챔버 내에 배치하고, 진공 챔버 내를 진공 배기하면서, 가열 히터에 의해 심부 유리를 약 300 °C 로 가열한다. 진공 챔버 내의 진공도가 1×10^{-5} Torr 이하가 될 때까지 배기한 후, Ar 가스를 도입하고, 진공 챔버 내의 분위기 가스를 Ar 가스로 전환한 후에 타깃 기재에 고주파를 인가하여, 원료를 플라즈마화하고, 심부 유리의 표면에 피복막을 성막한다. 피복막의 막두께는, 진공 챔버 내의 압력 (진공도), 전원 파워, 성막 시간을 조정함으로써 원하는 막두께로 제어할 수 있다. 또, 피복막은, 심부 유리의 표면의 적어도 일부를 덮고 있으면 된다. 따라서, 피복막 성막 후의 심부 유리는, 표면의 일부가 미피복의 상태이어도 되고, 표면의 전체면이 덮여 있어도 된다. 일 실시형태에서는, 프레스 성형용 유리 소재를 프레스 성형하여 광학 소자를 성형했을 때에, 광학 소자의 광학 기능면을 형성하게 되는 심부 유리의 부위를 적어도 피복할 수 있다. 광학 기능면이란, 예를 들어 광학 렌즈에 있어서는 유효 직경 내의 영역을 의미한다. 단, 상기 서술한 피복막이 프레스 성형용 유리 소재 표면의 어느 부위든 간에 적어도 일부에 존재하면 심부 유리로부터 산소 원자를 취입할 수 있기 때문에, 상기 서술한 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0038] 피복막을 구성하는 금속으로는, 산소 원자의 취입 속도와 금속 원자의 확산 속도가 상기 서술한 관계를 만족하는 금속 산화물막을 구성 가능한 금속을 사용하면 된다. 그와 같은 금속의 구체예로는, 지르코늄, 티탄, 니오브, 텅스텐, 탄탈을 들 수 있다. 단, 여기에 예시하지 않은 금속이어도, 적절히 예비 실험을 실시하여 산소 원자의 취입 속도와 금속 원자의 확산 속도가 상기 서술한 관계를 만족하는 산화물막을 형성 가능한 것인지 확인함으로써, 상기 서술한 관계를 만족하는 금속 산화물막을 구성 가능한 금속을 결정할 수 있다. 상기 서술한 성막법에 있어서의 타깃으로는, 이들 금속의 단체를 사용하는 것이 바람직하다. 피복막의 막두께는, 산화물 유리로부터 산소를 효율적으로 취입하기 위해서는 0.5 nm 이상으로 하는 것이 바람직하고, 1.5 nm 이상으로 하는 것이 보다 바람직하다. 흐림 방지의 관점에서는, 피복막의 막두께는, 15 nm 이하로 하는 것이 바람직하고, 10 nm 이하로 하는 것이 더욱 바람직하다.

[0039] 이상 설명한 피복막은, 상기 서술한 바와 같이, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있다. 예를 들어 지르코늄 산화물이면, 화학량론 조성은 ZrO_2 이기 때문에, 피복막이 지르코늄 산화물막인 경우, 그 조성은 ZrO_x ($x < 2$) 가 된다. 여기서 x 는 2 미만이면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다. 다른 금속 산화물막에 대해서도 동일하다.

[0040] 산화물 유리 (심부 유리)

[0041] 상기 서술한 피복막에 의해 표면의 적어도 일부가 피복되는 심부 유리로는, 광학 소자 제조에 통상 사용되는 각종 조성의 광학 유리를 들 수 있다. 그와 같은 광학 유리의 구체적 양태로는, 봉산란탄계 유리 등의 봉산-희토류계 유리, 인산염 유리, 규산염 유리를 들 수 있다.

[0042] 그런데, 광학 유리 중에서, 프레스에 의해 발포가 발생하는 경향이 높은 조성으로는, 고굴절률 부여 성분인 Nb_2O_5 , TiO_2 , WO_3 , Ta_2O_5 를 비교적 많이 포함하는 산화물 유리를 들 수 있다. 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자의 제조 방법에서는, 예를 들어 Nb_2O_5 , TiO_2 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 고굴절률 부여 성분을 1 종 이상 포함하고, 또한 고굴절률 부여 성분의 합계 함유량 ($Nb_2O_5 + TiO_2 + WO_3 + Ta_2O_5$) 이 10 질량% 이상인 산화물 유리를 심부 유리로서 하여, 이 심부 유리에서 상기 서술한 피복막을 형성한 후에 프레스 성형할 수 있다. 이것에 의해 프레스 후의 기포의 발생이 억제된 균질한 광학 소자를 얻을 수 있다. 합계 함유량 ($Nb_2O_5 + TiO_2 + WO_3 + Ta_2O_5$) 은, 보다 바람직하게는 15 질량% 이상이다. 또 합계 함유량 ($Nb_2O_5 + TiO_2 + WO_3 + Ta_2O_5$) 은, 50 질량% 이하인 것이, 유리 전이 온도 T_g 및 굴곡점 T_s 의 현저한 상승에 의한 프레스 온도의 고온화의 억제, 그리고 유리화의 용이성의 관점에서 바람직하고, 45 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0043] 프레스 온도는 통상, 심부 유리의 유리 전이 온도 이상의 온도에서 실시되기 때문에, 고유리 전이 온도의 유리일수록 프레스 온도가 높아지는 경향이 있다. 한편, 프레스 온도의 현저한 상승은, 기포의 발생을 조장하는 경우가 있다. 따라서, 심부 유리의 바람직한 구체적 양태로는, 유리 전이 온도를 저하시키는 작용이 있는 유리 성분의 1 종 이상을 적당량 포함하는 산화물 유리를 들 수 있다. 유리 전이 온도를 저하시키는 작용이

있는 유리 성분으로는, ZnO, 그리고 Li₂O, Na₂O 및 K₂O 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 알칼리 금속 산화물을 들 수 있다. ZnO 와 알칼리 금속 산화물의 합계 함유량 (ZnO + Li₂O + Na₂O + K₂O) 은, 5 질량% 이상인 것이 바람직하고, 10 질량% 이상인 것이 바람직하다. 한편, 유리화의 용이성의 관점에서는, 합계 함유량 (ZnO + Li₂O + Na₂O + K₂O) 은, 25 질량% 이하인 것이 바람직하고, 20 질량% 이하인 것이 보다 바람직하다.

심부 유리로는, 광학 소자의 유용성의 관점에서, 굴절률 nd 가 1.70 ~ 2.10, 아베수 v_d 가 20 ~ 55 인 광학 유리를 구체적 양태로서 예시할 수 있다. 또한, 다른 구체적 양태로는, 프레스 성형성, 특히 정밀 프레스 성형성이 우수한 유리로서, 유리 전이 온도 T_g 가 630 ℃ 이하, 굴복점 T_s 가 680 ℃ 이하 중 어느 일방 또는 양방을 만족하는 광학 유리를 예시할 수도 있다. 단 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자의 제조 방법은, 상기 서술한 구체적 양태에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 심부 유리가 될 수 있는 광학 유리의 보다 구체적인 양태로는, 예를 들어, 하기 유리 I, II, III 을 들 수 있다. 단, 심부 유리는 산화물 유리이면 되고, 그 조성은 특별히 한정되는 것은 아니다. 유리 I, II, III 은, 모두 광학 소자를 제조하기 위한 광학 유리로서 바람직한 것이다. 본 발명의 일 양태에 의하면, 이러한 광학 유리를 프레스 성형하여 유리 중에 기포가 없는 고품질의 광학 소자를 제공할 수 있다.

[0045] <유리 I>

[0046] 카티온% 표시로,

[0047] B³⁺ 및 Si⁴⁺ 를 합계로 5 ~ 60 % (단, B³⁺ 를 5 ~ 50 %),

[0048] Zn²⁺ 및 Mg²⁺ 를 합계로 5 % 이상,

[0049] La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 를 합계로 10 ~ 50 %,

[0050] Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ 및 Bi³⁺ 를 합계로 6 ~ 45 % (단, Ti⁴⁺ 및 Ta⁵⁺ 의 합계 함유량이 0 % 초과, 또한 W⁶⁺ 의 함유량이 5 % 초과) 를 포함하고,

[0051] B³⁺ 의 함유량에 대한 Si⁴⁺ 의 함유량의 카티온비 (Si⁴⁺/B³⁺) 가 0.70 이하이고,

[0052] Ti⁴⁺ 및 Ta⁵⁺ 의 합계 함유량에 대한 Ta⁵⁺ 의 함유량의 카티온비 (Ta⁵⁺/(Ti⁴⁺ + Ta⁵⁺)) 가 0.23 이상이고,

[0053] Nb⁵⁺ 및 W⁶⁺ 의 합계 함유량에 대한 W⁶⁺ 의 함유량의 카티온비 (W⁶⁺/(Nb⁵⁺ + W⁶⁺)) 가 0.30 이상이고,

[0054] B³⁺ 및 Si⁴⁺ 의 합계 함유량에 대한 Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ 및 Bi³⁺ 의 합계 함유량의 카티온비 ((Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺ + Bi³⁺)/(B³⁺ + Si⁴⁺)) 가 0.37 을 초과하고 3.00 이하이고,

[0055] La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Zn²⁺, Mg²⁺ 및 Li⁺ 의 합계 함유량의 카티온비 ((Zn²⁺ + Mg²⁺ + Li⁺)/(La³⁺ + Gd³⁺ + Y³⁺ + Yb³⁺)) 가 0.40 이상이고,

[0056] 굴절률 nd 가 1.90 ~ 2.00 이고, 또한 아베수 v_d 가 하기 (1) 식 :

[0057]
$$25 \leq v_d < (3.91 - nd)/0.06 \quad \dots(1)$$

[0058] 을 만족하는 산화물 유리.

[0059] 유리 I 은 고굴절률 유리이면서, 낮은 유리 전이 온도를 나타낼 수 있기 때문에, 정밀 프레스 성형용 유리로서 바람직하다. 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 유리의 바람직한 양태에 있어서, 유리 전이 온도는 650 ℃ 이하이다. 유리 전이 온도가 650 ℃ 이하인 광학 유리는, 정밀 프레스 성형시의 유리의 온도를 비교적 낮은 온도 범위로 유지할 수 있고, 프레스 성형시의 유리화 반응의 반응을 억제하고, 정밀 프레스 성형성을 양호한 상태로 유지할 수 있다. 이러한 관점에서 유리 전이 온도를 640 ℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 630 ℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 620 ℃ 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 610 ℃ 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 600 ℃ 이하로 하는 것이 더욱 더 바람직하다.

[0060] 또, 유리 전이 온도를 과잉으로 저하시키면 유리의 안정성이 저하되거나, 굴절률이 저하되는 경향을 나타내기 때문에, 유리 전이 온도를 500 ℃ 이상으로 하는 것이 바람직하고, 520 ℃ 이상으로 하는 것이 보다

바람직하고, 540 °C 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 560 °C 이상으로 하는 것이 더욱 더 바람직하고, 570 °C 이상으로 하는 것이 보다 더 바람직하다.

- [0061] <유리 II>
- [0062] B₂O₃, La₂O₃ 및 ZnO 를 포함하고, 몰% 표시로, B₂O₃ 20 ~ 60 %, SiO₂ 0 ~ 20 %, ZnO 22 ~ 42 %, La₂O₃ 5 ~ 24 %, Gd₂O₃ 0 ~ 20 % (단, La₂O₃ 과 Gd₂O₃ 의 합계량이 10 ~ 24 %), ZrO₂ 0 ~ 10 %, Ta₂O₅ 0 ~ 10 %, WO₃ 0 ~ 10 %, Nb₂O₅ 0 ~ 10 %, TiO₂ 0 ~ 10 %, Bi₂O₃ 0 ~ 10 %, GeO₂ 0 ~ 10 %, Ga₂O₃ 0 ~ 10 %, Al₂O₃ 0 ~ 10 %, BaO 0 ~ 10 %, Y₂O₃ 0 ~ 10 % 및 Yb₂O₃ 0 ~ 10 % 를 포함하고, 또한 아베수 (v_d) 가 40 이상이고, 실질적으로 리튬을 포함하지 않는 산화물 유리.
- [0063] 유리 II 에 관하여, 실질적으로 리튬을 포함하지 않는다는 것은, 유리 표면에 광학 소자로서의 사용에 지장이 생기는 흐림이나 변색이 발생하지 않는 레벨의 함유량으로 Li₂O 의 도입량을 억제하는 것을 의미하는 것이다.
구체적으로는, Li₂O 의 양으로 환산하여 0.5 몰% 미만의 함유량으로 억제하는 것을 의미한다. 리튬의 양을 적게 할수록 흐림, 변색 발생의 리스크를 저감시킬 수 있기 때문에, Li₂O 의 양으로 0.4 몰% 이하로 억제하는 것이 바람직하고, 0.1 몰% 이하로 억제하는 것이 보다 바람직하고, 도입하지 않는 것이 더욱 바람직하다.
- [0064] 유리 II 는 정밀 프레스 성형용에 적합한 것이고, 프레스 성형형의 소모나 형의 성형면에 형성하는 이형막의 손상을 방지하는 데에 있어서, 전이 온도 (T_g) 가 낮은 것이 바람직하고, 전이 온도 (T_g) 를 630 °C 이하로 하는 것이 바람직하고, 620 °C 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 한편, 유리 표면의 흐림이나 변색을 방지하는 데에 있어서, 유리 중의 리튬량을 상기와 같이 제한하기 때문에, 전이 온도 (T_g) 를 과잉으로 저하시키고자 하면, 굴절률이 저하되거나, 유리의 안정성이 저하되는 것 등의 문제가 발생하기 쉬워진다. 그 때문에, 전이 온도 (T_g) 를 530 °C 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 540 °C 이상으로 하는 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0065] 유리 II 의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2006-137662호 (그 전체 기재는, 여기에 특히 개시로서 인용된다) 의 단락 0013 ~ 0039 를 참조할 수 있다.
- [0066] <유리 III>
- [0067] 몰% 표시로,
- [0068] SiO₂ 0 ~ 20 %,
- [0069] B₂O₃ 5 ~ 40 %,
- [0070] SiO₂ + B₂O₃ = 15 ~ 50 %,
- [0071] Li₂O 0 ~ 10 %,
- [0072] ZnO 12 ~ 36 %,
- [0073] 단, 3 × Li₂O + ZnO ≥ 18 %,
- [0074] La₂O₃ 5 ~ 30 %,
- [0075] Gd₂O₃ 0 ~ 20 %,
- [0076] Y₂O₃ 0 ~ 10 %,
- [0077] La₂O₃ + Gd₂O₃ = 10 ~ 30 %,
- [0078] La₂O₃/ΣRE₂O₃ = 0.67 ~ 0.95 %,
- [0079] (단, ΣRE₂O₃ = La₂O₃ + Gd₂O₃ + Y₂O₃ + Yb₂O₃ + Sc₂O₃ + Lu₂O₃)
- [0080] ZrO₂ 0.5 ~ 10 %,

- [0081] Ta₂O₅ 1 ~ 15 %,
- [0082] WO₃ 1 ~ 20 %,
- [0083] Ta₂O₅/WO₃ ≤ 2.5 (몰비)
- [0084] Nb₂O₅ 0 ~ 8 %,
- [0085] TiO₂ 0 ~ 8 %
- [0086] 를 포함하고,
- [0087] 굴절률 nd 가 1.87 이상,
- [0088] 아베수 v_d 가 35 이상 40 미만인 산화물 유리.
- [0089] 유리 III 은, 유리 전이 온도가 650 °C 이하인 저온 연화성을 나타낸다. 유리 III 이 갖는 유리 전이 온도의 보다 바람직한 범위는 640 °C 이하, 더욱 바람직하게는 630 °C 이하, 더욱 더 바람직하게는 620 °C 이하, 보다 더 바람직하게는 610 °C 이다. 한편, 유리 전이 온도를 과잉으로 저하시키면 더욱 더 고굴절률화, 저분산화가 곤란해지고, 또한/또는 유리의 안정성이나 화학적 내구성이 저하되는 경향을 나타내기 때문에, 유리 전이 온도를 510 °C 이상, 바람직하게는 540 °C 이상, 보다 바람직하게는 560 °C 이상, 더욱 바람직하게는 580 °C 이상으로 하는 것이 바람직하다.
- [0090] 또한, 유리 III 이 갖는 굴복점 (Ts) 의 바람직한 범위는, 700 °C 이하, 보다 바람직하게는 690 °C 이하, 더욱 바람직하게는 680 °C 이하, 더욱 더 바람직하게는 670 °C 이하, 보다 더 바람직하게는 660 °C 이하이다. 굴복점 (Ts) 을 과잉으로 저하시키면 더욱 더 고굴절률화, 저분산화가 곤란해지고, 또한/또는 유리의 안정성이나 화학적 내구성이 저하되는 경향을 나타낸다. 따라서, 굴복점 (Ts) 을 550 °C 이상으로 하는 것이 바람직하고, 580 °C 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 600 °C 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 620 °C 이상으로 하는 것이 더욱 더 바람직하다.
- [0091] 유리 III 의 상세에 대해서는, 일본 공개특허공보 2008-201661호 (그 전체 기재는, 여기에 특히 개시로서 인용된다) 의 단락 0016 ~ 0065 를 참조할 수 있다.
- [0092] 심부 유리의 성형
- [0093] 심부 유리는, 산화물 유리를 광학 소자 성형용 프리폼으로서 공지된 형상으로, 프리폼의 성형법으로서 공지된 방법에 의해 성형할 수 있다. 심부 유리의 형상 및 성형 방법에 대해서는, 예를 들어, 일본 공개특허공보 2011-1259호 단락 0087 ~ 0106 및 실시예의 기재, 일본 공개특허공보 2004-250295호 단락 0040 ~ 0044 및 실시예의 기재를 참조할 수 있다.
- [0094] 입의의 피막
- [0095] 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자의 제조 방법에 사용되는 프레스 성형용 유리 소재는, 이상 설명한 심부 유리에, 상기 서술한 금속 산화물막을 피복하는 성막 처리를 실시함으로써 얻을 수 있다. 이렇게 해서 얻어지는 프레스 성형용 유리 소재는, 심부 유리의 표면에 상기 서술한 금속 산화물막이 직접 접하는 구성을 취하는 것이 된다. 이 구성의 프레스 성형용 유리 소재에는, 추가로 1 층 이상의 피막을 입의로 형성할 수 있다. 그와 같은 피막은, 프레스 성형에 있어서 성형형으로부터의 유리의 이형성을 높이는 것 등에 유효하다.
- [0096] 상기 서술한 입의의 피막의 일 양태로는, 탄소 함유막을 들 수 있다. 탄소 함유막은, 프레스에 앞서 유리 소재가 성형형에 공급될 때, 성형형과의 충분한 미끄럼성을 야기하고, 유리 소재가 성형형의 소정 위치 (중심 위치) 에 매끄럽게 이동할 수 있도록 함과 함께, 프레스에 의해서 유리 소재가 연화되고, 변형될 때에, 유리 소재의 표면 상에서 유리 변형에 따라서 신장되고, 유리 소재의 성형형 표면에 있어서의 연진 (延展) 을 도울 수 있다. 또한, 프레스 후에 성형체가 소정 온도로 냉각되었을 때, 유리가 성형형 표면과 떨어지기 쉽게 하여, 이형을 돕는 점에서 유용하다. 또한, 상기 서술한 금속 산화물막에 탄소 함유막을 적층하는 것은, 프레스 성형에 있어서 균열이 발생하는 것을 억제하는 데에 있어서도 유효하다.
- [0097] 탄소 함유막으로는, 탄소를 주성분으로 하는 것이 바람직한데, 탄화수소막 등, 탄소 이외의 성분을 함유하는 것이어도 된다. 탄소 함유막의 성막 방법으로는, 탄소 원료를 사용한 진공 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅법, 플라즈마 CVD (Chemical Vapor Deposition) 등, 공지된 성막 방법을 사용할 수 있다. 또한, 탄화수소 등,

탄소 함유물의 열분해에 의해서 탄소 함유막을 성막해도 된다.

[0098] 또한, 임의의 피막으로는, 예를 들어 일본 공개특허공보 2011-1259호에 제 1 표면층 및 제 2 표면층으로서 기재되어 있는 피막을 형성할 수도 있다. 그것들의 상세에 대해서는, 동 공보를 참조할 수 있다.

[0099] 광학 소자의 제조

[0100] 이상 설명한 프레스 성형용 유리 소재를 준비하고, 이어서 프레스 성형함으로써 얻어진 프레스 성형체 그 자체로서, 또는 프레스 성형체에 피막 형성 등의 후공정을 실시함으로써, 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자를 얻을 수 있다.

[0101] 프레스 성형은, 광학 소자의 성형 방법으로서 공지된 프레스 성형법에 의해 실시할 수 있다. 이하, 구체적 양태에 대해서 설명하는데, 본 발명은 하기 양태에 한정되는 것은 아니다.

[0102] 프레스 성형에 사용하는 성형형으로는, 충분한 내열성, 강성을 갖고, 치밀한 재료를 정밀 가공한 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 탄화규소, 질화규소, 탄화텅스텐, 산화알루미늄이나 탄화티탄, 스테인리스 등 금속, 또는 이것들의 표면에 탄소, 내열 금속, 귀금속 합금, 탄화물, 질화물, 붕화물 등의 막을 피복한 것을 들 수 있다. 성형면을 피복하는 막으로는, 프레스 성형용 유리 소재를, 용착, 흐림, 흡집 등을 수반하지 않고 유리 광학 소자에 성형할 수 있다는 관점에서, 탄소를 함유하는 막이 바람직하다. 탄소 함유막에 대해서는, 일본 공개특허공보 2011-1259호 단락 0116 을 참조할 수 있다. 성형형으로서, 성형면에 탄소 함유 이형막을 갖는 성형형을 사용하는 것보다, 성형면과 유리 소재의 미끄럼성이 높아지고, 성형성이 보다 더 향상된다는 이점이 있다.

[0103] 도 1 에, 프레스 성형 장치의 일례를 나타낸다. 프레스 성형에 있어서는, 도 1 에 나타내는 바와 같이, 상형 (3), 하형 (4) 및 보디형 (5) 을 포함하는 성형형 (6) 내에, 심부 유리 (1) 가 상기 서술한 피복막 (2) 에 의해 피복된 프레스 성형용 유리 소재 (PF) 를 공급하고, 프레스에 적합한 온도역으로 승온시킨다.

[0104] 예를 들어, 가열 온도는 심부 유리 (1) 를 구성하는 산화물 유리의 종류에 따라서 적절히 설정되는데, 유리 소재 (PF) 와 성형형 (6) 이, 유리 소재 (PF) 의 점도가 $10^5 \sim 10^{10}$ dPa·s 가 되는 온도역에 있을 때 프레스 성형을 실시하는 것이 바람직하다. 프레스 온도는, 예를 들어 심부 유리 (1) 를 구성하는 산화물 유리가 $10^{7.2}$ dPa·s 상당 전후의 $10^6 \sim 10^8$ dPa·s 가 되는 온도가 더욱 바람직하고, 심부 유리 (1) 가 $10^{7.2}$ dPa·s 상당이 되도록 온도를 설정하는 것이 보다 바람직하다. 통상, 프레스 온도는 심부 유리의 유리 전이 온도 이상의 온도로 설정된다. 이러한 온도에 있어서, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있고, 또한 산소 원자의 취입 속도와 금속 원자의 확산 속도가 상기 서술한 관계를 만족하는 금속 산화물막에 의해 심부 유리가 피복된 프레스 성형용 유리 소재의 프레스 성형을 실시함으로써, 기포의 발생 원인이 되는 산소 원자를 금속 산화물막에 취입함으로써, 프레스 성형에 의해 얻어지는 프레스 성형체에 기포가 발생하는 것을 방지할 수 있다. 또 프레스 온도 및 프레스에 관한 가열 온도란, 프레스 성형을 실시하는 분위기의 온도를 말하는 것으로 한다. 프레스 성형은, 프레스 헤드 (7) 를 강하시켜 소정의 하중을 인가함으로써 실시할 수 있다.

[0105] 유리 소재 (PF) 를 성형형 (6) 에 공급하고, 유리 소재 (PF) 와 성형형 (6) 을 함께 소정의 범위로 승온시켜도 되고, 또는 유리 소재 (PF) 와 성형형 (6) 을 각각 소정의 온도 범위로 승온시키고 나서, 유리 소재 (PF) 를 성형형 (6) 내에 배치해도 된다. 또한, 유리 소재 (PF) 를 $10^5 \sim 10^9$ dPa·s 점도 상당, 성형형 (6) 을 유리 점도로 $10^9 \sim 10^{12}$ dPa·s 상당의 온도로 각각 승온시키고, 유리 소재 (PF) 를 성형형 (6) 에 배치하여 바로 프레스 성형하는 방법을 채용해도 된다. 이 경우, 성형형 온도를 상대적으로 낮게 할 수 있기 때문에, 성형 장치의 승온/강온 사이클 타임을 단축시킬 수 있음과 함께, 성형형 (6) 의 열에 의한 열화를 억제할 수 있는 효과가 있어, 바람직하다. 어느 경우든, 프레스 성형 개시시, 또는 개시 후에 냉각을 개시하고, 적절한 하중 인가 스케줄을 적용하면서, 성형면과 유리의 밀착을 유지하면서 강온시킨다. 그 후, 이형하여 성형체를 꺼낸다. 이형 온도는, $10^{12.5} \sim 10^{13.5}$ dPa·s 상상으로 실시하는 것이 바람직하다.

[0106] 이형된 유리 성형체에는, 프레스 성형용 유리 소재에 형성되어 있던 금속 산화물막이, 심부 유리로부터 산소 원자를 취입했기 때문에, 프레스 성형 전보다 산소 함유율이 높은 피복막, 즉, 금속 원자에 대한 산소 원자의 함유율이, 프레스 성형 전의 프레스 성형용 유리 소재가 갖는 피복막보다 높은 금속 산화물막이 존재하고 있다. 이 금속 산화물막은, 본 발명자들의 검토에 의해, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있는 것이 분명해졌다.

[0107] 얻어진 유리 성형체는, 그대로 최종 제품인 광학 소자로서 출하할 수 있고, 또는 심취(芯取) 가공이나 표면에 반사 방지막 등의 광학적 기능막을 형성하는 성막 처리 등의 후가공을 실시한 후에 최종 제품으로 할 수도 있다. 예를 들어, 상기 표면층을 갖는 유리 성형체에, Al_2O_3 , ZrO_2-TiO_2 , MgF_2 등의 재료를 단층으로, 또는 적층하여 적절히 성막함으로써, 원하는 반사 방지막을 형성할 수 있다. 반사 방지막의 성막 방법은, 증착법, 이온 어시스트 증착법, 이온 플레이팅법, 스퍼터법 등, 공지된 방법으로 실시할 수 있다. 예를 들어, 증착법에 의한 경우에는, 증착 장치를 사용하여, 10^{-4} Torr 정도의 진공 분위기 중에서, 증착 재료를 전자빔, 직접 통전 또는 아크에 의해 가열하고, 재료로부터 증발 및 승화에 의해 발생하는 재료의 증기를 기재 상에 수송하여 응축·석출시킴으로써 반사 방지막을 형성할 수 있다. 기재 가열 온도는 실온 ~ 400 °C 정도로 할 수 있다. 단, 기재의 유리 전이 온도 (T_g) 가 450 °C 이하인 경우, 기재 가열의 상한 온도는 $T_g - 50$ °C 로 하는 것이 바람직하다.

[0108] 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자는, 소직경, 박육의 소질량 렌즈, 예를 들어, 휴대 촬상 기기 등에 탑재하는 소형 촬상계용 렌즈, 통신용 렌즈, 광픽업용의 대물 렌즈, 콜리메이터 렌즈 등으로 할 수 있다. 렌즈 형상은 특별히 한정되는 것은 아니고, 볼록 메니스커스 렌즈, 오목 메니스커스 렌즈, 양 볼록 렌즈, 양 오목 렌즈 등 각종 형상을 취할 수 있다.

[0109] 실시예

[0110] 이하, 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 설명한다. 단 본 발명은, 실시예에 나타내는 양태에 한정되는 것은 아니다.

[0111] 이하에 기재된 유리 전이 온도 및 굴곡점은, 리가쿠 전기 주식회사의 열기계 분석 장치에 의해 승온 속도를 4 °C/분으로 하여 측정된 값이다.

[0112] 굴절률 (nd) 및 아베수 (vd) 는, 서랭 강은 속도를 -30 °C/시로 하여 얻어진 광학 유리에 대해서 측정하였다.

[0113] [실시예 1]

[0114] (1) 프레스 성형용 유리 소재의 제조

[0115] 프레스 성형용 유리 소재 (PF) 의 심부 유리 (1) 가 되는 광학 유리로서, 표 1 에 기재한 유리 I 에 속하는 광학 유리 I-1, 유리 II 에 속하는 광학 유리 II-1 을 사용하여, 그 표면에 이하의 공정에 의해 지르코니아 산화물막을 성막하였다.

[0116] 먼저, 심부 유리 (1) 가 되는 광학 유리를, 용융 상태에서부터 반이형(型)에 적하, 냉각시키고, 편측을 볼록면, 반대측을 오목면으로 한 형상의 유리 덩어리를 예비 성형하였다. 이 예비 성형된 유리 덩어리에 대하여, 금속 지르코늄 (Zr) 을 타겟에 사용하여 Ar 100 % 의 분위기 중에서 성막 온도 300 °C 에서 스퍼터법에 의해 피복막(막두께 : 약 5 nm) 을 성막하였다. 막두께는, 스퍼터 조건에 의해 조정하였다. 이렇게 해서 얻어진 프레스 성형용 유리 소재의 외형 치수는 10 ~ 11 mm, 중심부 두께는 7 ~ 8 mm 였다.

표 1

(단위 : 질량%)

	유리 I - 1	유리 II - 1
SiO ₂	1.17	2.6
B ₂ O ₃	11.04	16.2
ZnO	14.3	15.6
La ₂ O ₃	29.0	32.4
Gd ₂ O ₃	0.86	10.0
ZrO ₂	2.72	3.7
Ta ₂ O ₅	10.8	14.1
WO ₃	18.81	5.5
TiO ₂	1.5	
Nb ₂ O ₅	9.8	
Sb ₂ O ₃		0.05
유리 전이 온도	590°C	612°C
굴곡점	635°C	652°C
굴절률 nd	1.9515	1.85135
아베수 vd	29.8	40.10

[0117]

- [0118] (2) 정밀 프레스 성형에 의한 프레스 성형체의 제조
- [0119] 다음으로, 상기 서술한 (1) 에서 제조한 프레스 성형용 유리 소재 (PF) 를 몰드 프레스 성형 장치에 의해 질소 가스 분위기하에서 프레스 성형하였다. 즉, 성형면에 스퍼터법에 의한 탄소 함유 이형막을 형성한 SiC 제의 상하형과, 보디형으로 이루어지는 성형형을 사용하고, 성형 장치의 챔버 내 분위기를 비산화성의 N₂ 가스로 충전시키고 나서, 심유리의 점도가 10^{7.2} dPa·s 가 되는 온도로 가열하고, 심유리의 점도로 10^{8.5} dPa·s 상당의 온도로 가열한 성형형에 공급하였다. 그리고, 공급 직후에 상하형 사이에서 유리 소재를 프레스하고 (프레스 온도 675 ℃), 유리와 상하형의 밀착을 유지한 채로, 심유리의 서랭 온도 이하의 온도까지 냉각시키고, 성형형 내로부터 성형체 (광학 렌즈) 를 꺼냈다. 성형체의 외경 치수는 20.0 mm, 중심 두께는 0.70 mm 였다. 이어서, 프레스 성형체의 외주부를 연삭 가공에 의해 심취를 실시하고, ϕ18 mm 의 오목 메니스커스 형상의 비구면 유리 렌즈를 얻었다.
- [0120] [실시예 2]
- [0121] 프레스 성형용 유리 소재의 제조 (1) 에 있어서, 금속 지르코늄 대신에 금속 티탄 (Ti) 을 사용하여 심부 유리 I-1, II-1 에 각각 막두께 약 5 nm 의 피복막을 성막한 점 이외에, 실시예 1 과 동일하게 오목 메니스커스 형상의 비구면 유리 렌즈를 얻었다.
- [0122] [실시예 3]
- [0123] 프레스 성형용 유리 소재의 제조 (1) 에 있어서, 금속 지르코늄 대신에 금속 탄탈 (Ta) 을 사용하여 심부 유리 I-1, II-1 에 각각 막두께 약 5 nm 의 피복막을 성막한 점 이외에, 실시예 1 과 동일하게 오목 메니스커스 형상의 비구면 유리 렌즈를 얻었다.
- [0124] [실시예 4]
- [0125] 프레스 성형용 유리 소재의 제조 (1) 에 있어서, 금속 지르코늄 대신에 금속 텅스텐 (W) 을 사용하여, 심부 유리 II-1 에 막두께 약 5 nm 의 피복막을 성막한 점 이외에, 실시예 1 과 동일하게 오목 메니스커스 형상의 비구면 유리 렌즈를 얻었다.
- [0126] [실시예 5]
- [0127] 프레스 성형용 유리 소재의 제조 (1) 에 있어서, 금속 지르코늄 대신에 금속 니오브 (Nb) 를 사용하여, 심부 유리 II-1 에 막두께 약 5 nm 의 피복막을 성막한 점 이외에, 실시예 1 과 동일하게 오목 메니스커스 형상의 비구면 유리 렌즈를 얻었다.
- [0128] [비교예 1]
- [0129] 프레스 성형용 유리 소재의 제조 (1) 에 있어서, 금속 지르코늄 대신에 금속 이트륨 (Y) 을 사용하여 심부 유리 I-1 에 막두께 약 5 nm 의 피복막을 성막한 점 이외에, 실시예 1 과 동일하게 오목 메니스커스 형상의 비구면 유리 렌즈를 얻었다.
- [0130] [비교예 2]
- [0131] 심부 유리 I-1 의 표면에, 일본 공개특허공보 2011-1259호의 실시예 1 ~ 6 에 있어서의 표면층인 ZrO₂ 막과 SiO₂ 막을 이 순서로 성막한 점 이외에, 실시예 1 과 동일하게 오목 메니스커스 형상의 비구면 유리 렌즈를 얻었다. ZrO₂ 막과 SiO₂ 막의 막두께는, 각각 약 5 nm 로 하였다.
- [0132] <기포의 발생 유무의 평가>
- [0133] 실시예, 비교예에서 제조한 각 렌즈를 광학 현미경으로 배율 50 배로 관찰하고, 렌즈 내의 기포의 유무를 확인한 결과, 실시예 1 ~ 4 에서 제조한 렌즈에서는, 기포는 전혀 관찰되지 않았다. 대표예로서, 도 2 에, 실시예 1 에서 제조한 렌즈 (심부 유리 : 표 1 중의 I-1) 의 광학 현미경 사진을 나타낸다. 기포가 없는 높은 투명성을 갖는 균질한 렌즈가 얻어지고 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0134] 이것에 대하여 비교예 1, 2 에서 제조한 렌즈에서는, 직경 50 μm 이상의 기포가 다수 확인되었다. 도 3 에, 비교예 2 에서 제조한 렌즈 (심부 유리 : 표 1 중의 I-1) 의 일부를 확대하여 촬영한 광학 현미경 사진을 나타

낸다. 기포가 다수 발생하고 있는 것을 확인할 수 있다.

- [0135] 비교예 2 에 있어서 심부 유리를 덮는 피복막은, ZrO_2 막 등의 화학량론 조성의 막이다. 이러한 금속 산화물막은, 프레스 성형시에 산화물 유리로부터 유리된 산소를 투과해 버려, 막 중에 취입할 수는 없다고 생각된다. 막을 투과한 산소는 프레스 성형형 내에 가두어져 외부에는 방출되지 않는다. 그 결과, 다시 막을 투과하여 유리에 되돌아가고, 유리 중에서 발포를 야기한다고 추찰된다.
- [0136] <기포 중의 기체 조성의 확인>
- [0137] 비교예 2 에서 제조한 렌즈 (심부 유리 : 유리 I-1) 중의 기포 중의 기체 조성을, 질량 분석법 (Mass Spectrometry) 에 의해 분석한 결과, N_2 : 89 %, O_2 : 11 % 이고, 질소 가스 분위기하에서 프레스 성형을 실시했음에도 불구하고, 10 % 초과 산소가 검출되었다. 이 결과는, 먼저 설명한 바와 같이, 산화물 유리 유래의 산소가 기포의 발생 원인으로 되어 있는 것을 뒷받침하는 것이다.
- [0138] <프레스 성형 전후의 피복막의 상태 확인 (실시예 1, 비교예 2)>
- [0139] 심부 유리로서 유리 I-1 을 사용하여 실시예 1, 비교예 2 에서 제조된 렌즈 및 이 성형에 사용한 프레스 성형용 유리 소재와 동일한 조건에서 제조한 프레스 성형용 유리에 대해서, 이하의 방법에 의해 TOF-SIMS (Time-of-flight secondary ion mass spectrometer : 비행 시간형 2 차 이온 질량 분석법) 에 의해, 표면으로부터 깊이 방향의 조성 분석을 실시하였다.
- [0140] TOF-SIMS 에 의한 깊이 방향 분석
- [0141] ION-TOF 사 제조 TOF-SIMS300 을 사용하여, 깊이 방향 측정을 실시하였다. TOF-SIMS 는, 펄스화된 1 차 이온을 조사하고, 발생한 2 차 이온을 검출하는 수법이다. TOF-SIMS 의 깊이 방향 분석에서는, (i) 1 차 이온을 조사, (ii) 발생한 2 차 이온을 측정, (iii) 스퍼터 이온을 조사, 이하 (i) ~ (iii) 의 반복으로 데이터를 취득한다.
- [0142] 1 차 이온원에는 Bi_3^{++} 를 사용하고, 1 차 이온원의 칼럼에 가해지는 전압은 25 kV 로 하였다. 1 차 이온원의 전류를 0.2 pA 로 하여 측정을 실시하였다. 1 차 이온원의 조사 면적 (= 2 차 이온을 검출하는 측정 영역) 은 가로 세로 100 μm 로 하고, 2 차 이온은 부 (負) 이온을 검출하였다.
- [0143] 스퍼터 이온원에는 Cs 를 사용하였다. 스퍼터 이온원의 가속은 1 kV, 전류값은 75.4 nA 로 조정을 실시하였다. 스퍼터 이온원의 면적은 가로 세로 400 μm 이며 스퍼터를 실시하였다.
- [0144] 도 4 는, 실시예 1 에 관한 프레스 후 (렌즈) 의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다. 도 5 는, 실시예 1 에 관한 프레스 전 (미프레스품) 의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다. 도면 중, 2 차 이온 강도의 단위는, 임의 단위이다. 후술하는 도면에 대해서도 동일하다.
- [0145] 실시예 1 에서 심부 유리에 피복막으로서 형성한 지르코늄 산화물의 막두께는, 약 5 nm 이다. 도면 중에는, 각 시료에 있어서의 지르코늄 산화물에서 유래되는 2 차 이온으로서, ZrO 와 ZrO_2 를 기재하고 있다. 또한, 도면으로부터는 생략되어 있지만, 각 시료에 있어서 Zr 단체가 검출되고 있다. Zr_2 가 검출되고 있지 않기 때문에, 단체의 Zr 은 금속 Zr 에서 유래되는 것이 아니라, 지르코늄 산화물에서 유래되는 것으로 생각된다. 따라서, 프레스 전후에서의 피복막은, 모두 지르코늄 산화물이다. 또, 도 5 에 나타내는 프레스 전의 ZrO, ZrO_2 의 분석 결과에서는, 표면 근방에 각각 2 개의 피크가 관찰된다. 본 발명자들은, 표면 부근의 첫 번째 피크는 자연 산화막이고, 두 번째 피크는 성막시에 유리와의 반응에 의해 생긴 것으로 추찰하고 있다. TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석에 의해 검출된 SiO_2 는, 유리에 포함되는 SiO_2 에서 유래된다. 각 시료에 있어서, SiO_2 강도가 표면 부근에서 상승하고 있는 이유는 표면에 약간 혼입물 (예를 들어, 실록산 등) 이 존재하고 있기 때문이라고 생각된다.
- [0146] 도 6 은, 도 4, 5 에 있어서의 ZrO_2/ZrO 의 2 차 이온 강도비 (이후, 「 ZrO_2/ZrO 강도비」라고 기재한다.) 를 비교한 결과이다. ZrO_2/ZrO 강도비는, 지르코늄 산화물막 중의 산화의 정도를 나타내는 지표가 되는 것이다. 단, 지르코늄 산화물의 표면으로부터 2 nm 정도의 범위 내에 대해서는, 자연 산화막의 영향 때문에 의론의 대상으로 할 수 없다. 도 6 에 나타내는 결과에서는, 깊이 2 nm 정도로부터 5 nm 정도의 영역까지의

ZrO₂/ZrO 강도비는, 프레스 전에 비해 프레스 후가 증가하고 있다. 이 결과로부터, 프레스에 의해서 지르코늄 산화물의 산화가 촉진된 것을 확인할 수 있다.

[0147] 또 프레스 성형 전의 상기 서술한 피복막이 지르코늄 산화물막인 경우, 먼저 기재한 ZrO₂/ZrO 강도비는, 프레스 전은, 예를 들어 0.5 ~ 1.9 의 범위이고, 이 피복막은 프레스 후에, 예를 들어 2.0 ~ 2.3 의 범위의 ZrO₂/ZrO 강도비를 나타내는 지르코늄 산화물막이 될 수 있다. ZrO₂/ZrO 가 높을수록, 산화되어 산소를 많이 포함하는 것을 의미한다. 또 ZrO₂ 막을 성막하면, 이 막의 ZrO₂/ZrO 강도비는, 통상, 2.4 ~ 3.2 정도의 값을 취할 수 있다.

[0148] 도 7 에는, 비교예 2 에서 제조한 렌즈의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다. 도 8 은, 도 4 에 나타낸 실시예 1 의 결과와 도 7 에 나타낸 비교예 2 의 결과를 겹친 결과이다. 비교예 2 는 SiO₂/ZrO₂/유리의 구조로 되어 있고, SiO₂ 와 ZrO₂ 는 프레스 전후에 있어서 화학량론 조성인 것을 미리 확인하고 있다. 또, 도 7 에 있어서, 비교예 2 의 깊이의 표기는 SiO₂ 와 ZrO₂ 의 계면을 0 으로 하고, SiO₂ 부분은 마이너스로 표시하고 있다.

[0149] 도 8 의 ZrO_x 를 나타내는 영역 (깊이 0 ~ 5 nm) 에 주목하면, 실시예 1 의 프레스 후의 ZrO₂/ZrO 강도비는 비교예 2 에 비해 작은 것으로 되어 있다. 이 결과로부터, 실시예 1 의 프레스에 의한 산화의 정도는, 비교예 2 보다 낮은 것을 알 수 있다. 즉, 실시예 1 의 프레스 후의 지르코늄 산화물은 비교예 2 의 화학량론 조성의 ZrO₂ 에 비해 산소가 결손되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또, 비교예 2 는 프레스 성형용 유리 소재의 최표면에 SiO₂ 막을 형성했기 때문에 자연 산화막의 영향을 고려할 필요는 없지만, 실시예 1 에 대해서는 표면으로부터 2 nm 정도의 영역은 자연 산화막의 영향을 받고 있기 때문에, 의론의 대상으로 할 수는 없다.

[0150] 즉, 도 4 ~ 도 8 에 나타내는 결과로부터, 실시예 1 에 대해서는, 프레스 전후 모두, 지르코늄 산화물막은 화학량론 조성 ZrO₂ 로부터 산소가 결손된 조성을 갖고 있었던 것, 단, 프레스 후의 지르코늄 산화물막의 산소 함유율은, 프레스 전보다 높게 되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0151] <프레스 성형 전후의 피복막의 상태 확인 (비교예 1)>

[0152] 심부 유리로서 유리 I-1 을 사용하여 비교예 1 에서 제조된 렌즈 및 이 성형에 사용한 프레스 성형용 유리 소재와 동일한 조건에서 제조한 프레스 성형용 유리에 대해서, 상기 서술한 방법으로 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석을 실시하였다.

[0153] 도 9 는, 비교예 1 에 관한 프레스 후 (렌즈) 의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다. 도 10 은, 비교예 1 에 관한 프레스 전 (미프레스폼) 의 TOF-SIMS 에 의한 2 차 이온 강도의 깊이 방향 분석 결과를 나타낸다. 도 9, 도 10 에 나타내는 결과로부터, 프레스 후에는 이트륨 산화물막이 소실되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은, 비교예 1 에서 심부 유리 상에 성막한 이트륨 산화물막이, 프레스 성형시에 이트륨 산화물막이 심부 유리에 포함되는 산소 원자를 취입하는 속도보다, 이트륨 산화물막에 포함되는 금속 원자 (Y) 가 심부 유리에 확산되는 속도가 빠른 것을 나타내는 결과이다.

[0154] 실시예 2 ~ 5 에서 심부 유리 상에 제조한 각 금속 산화물막에 대해서도, 동일한 방법으로 프레스 전후 모두 화학량론 조성으로부터 산소가 결손된 상태에 있지만, 프레스 후의 금속 산화물막의 산소 함유율이, 프레스 전보다 높은 것을 확인하였다.

[0155] 산화물 유리 III 에 해당하는 하기 표 2 에 나타내는 유리 III-1 에 대해서도, 실시예 1 과 동일하게 프레스 성형을 실시하고, 기포가 없는 균질한 렌즈가 얻어진 것을 확인하였다.

표 2

(단위 : 질량%)

유리 I I I - 1	
SiO ₂	0.6
B ₂ O ₃	14.9
ZnO	15.7
La ₂ O ₃	31.0
Gd ₂ O ₃	10.1
ZrO ₂	3.5
Ta ₂ O ₅	12.4
WO ₃	11.8
Sb ₂ O ₃	0.02
유리 전이 온도	604°C
굴곡점	643°C
굴절률 nd	1.88202
아베수 v d	37.22

[0156]

[0157]

이상과 같이, 본 발명의 일 양태에 의하면, 프레스 후의 기포의 발생을 억제할 수 있다. 바람직하게는, 광학 현미경을 사용하여, 배율 10 ~ 50 배로 관찰한 경우에, 직경 50 μm 이상의 기포가 1 개 미만, 또는 직경 25 μm 이상의 기포가 2 개 미만, 또는 직경 10 μm 이상의 기포가 5 개 미만이고, 또한 기포의 직경의 합계가 50 μm 를 초과하지 않는 것을, 기포의 발생이 억제된 균질한 광학 소자인 지표로 할 수 있다. 보다 바람직하게는, 광학 현미경을 사용하여, 배율 10 ~ 50 배로 관찰한 경우에, 직경 25 μm 이상의 기포가 1 개 미만, 또는 직경 10 μm 이상의 기포가 3 개 미만이고, 또한 기포의 직경의 합계가 25 μm 를 초과하지 않는 것을, 기포가 없는 균질한 광학 소자인 지표로 할 수 있다. 상기 서술한 실시예에서 제조한 렌즈는 모두, 바람직한 지표 및 보다 바람직한 지표를 만족하는 것이었다. 여기서, 기포의 직경의 합계란, 예를 들어 직경 50 μm 의 기포가 2 개 존재하면 100 μm 가 된다. 또한, 여기서의 직경이란 기포가 원 형상의 기포인 경우는 직경을 가리키고, 타원 형상의 기포의 경우는 길이 방향의 거리, 부정 형상의 기포의 경우는 취할 수 있는 최장의 거리를 가리키는 것으로 한다.

[0158]

실시예에서는, 심부 유리 표면의 거의 전체면을 금속 산화물막으로 피복했지만, 일부가 미피복이라고 해도, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있고, 또한 산소 원자의 취입 속도와 금속 원자의 확산 속도가 상기 서술한 관계를 만족하는 금속 산화물막이 심부 유리 표면에 존재하고 있는 것이면 동일한 효과가 얻어지는 것은 말할 필요도 없다.

[0159]

마지막으로, 전술한 각 양태를 총괄한다.

[0160]

일 양태에 의하면,

[0161]

산화물 유리화, 이 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 금속 산화물막인 피복막을 갖는 프레스 성형용 유리 소재를 준비하는 공정과,

[0162]

프레스 성형용 유리 소재를 프레스 성형하여 프레스 성형체를 형성하는 프레스 공정을 구비하고,

[0163]

상기 서술한 프레스 성형체는, 프레스 공정을 거친 상기 서술한 피복막을 포함하고, 또한

[0164]

프레스 공정을 거친 피복막은, 프레스 공정 전의 피복막보다 산소 함유율이 높은 금속 산화물막인, 광학 소자의 제조 방법이 제공된다.

[0165]

상기 서술한 광학 소자의 제조 방법에 의하면, 기포의 발생이 억제된 균질한 광학 소자를 제공할 수 있다. 또한, 상기 서술한 광학 소자의 제조 방법에 의하면, 산화물 유리화, 이 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는 피복막을 갖고, 상기 서술한 피복막이, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있고, 또한 산화물 유리의 유리 전이 온도 이상의 온도에 있어서의, 금속 산화물막이 산화물 유리에 포함되는 산소 원자를 취입하는 속도가, 금속 산화물막에 포함되는 금속 원자가 산화물 유리에 확산되는 속도보다 빠른 금속 산화물막인 광학 소자를 제공할 수 있다.

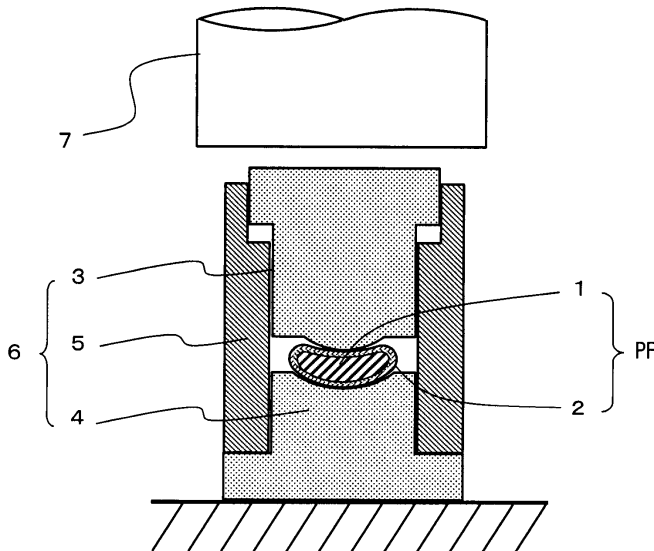
[0166]

일 양태에서는, 상기 서술한 금속 산화물은, 지르코늄, 티탄, 니오브, 텅스텐, 및 탄탈로 이루어지는 군으로부터 선택되는 금속의 산화물이다.

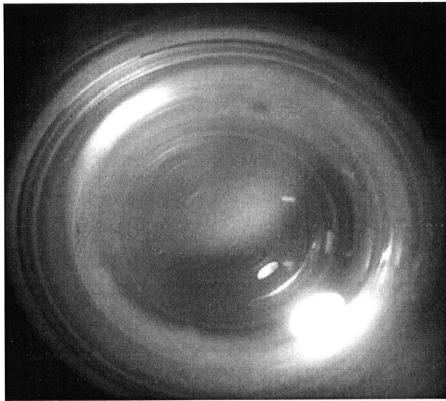
- [0167] 일 양태에서는, 프레스 성형에 의해 얻어진 프레스 성형체가 갖는 금속 산화물막은, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있다.
- [0168] 일 양태에서는, 상기 서술한 산화물 유리는, Nb_2O_5 , TiO_2 , WO_3 및 Ta_2O_5 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 고굴절률 부여 성분을 1 종 이상 포함한다. 이 고굴절률 부여 성분의 합계 함유량 ($Nb_2O_5 + TiO_2 + WO_3 + Ta_2O_5$) 은, 바람직하게는 10 질량% 이상 50 질량% 이하이다.
- [0169] 일 양태에서는, 상기 서술한 산화물 유리는, ZnO 및 알칼리 금속 산화물 (Li_2O , Na_2O , K_2O) 로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1 종 이상을 포함한다. 바람직하게는, ZnO 와 알칼리 금속 산화물의 합계 함유량 ($ZnO + Li_2O + Na_2O + K_2O$) 은, 5 질량% 이상 25 질량% 이하이다.
- [0170] 일 양태에서는, 프레스 성형시의 가열을, $650\text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 가열 온도에서 실시한다. 상기 서술한 광학 소자의 제조 방법에 의하면, 이러한 고온에서의 프레스에 있어서의 기포의 발생을 억제할 수 있다.
- [0171] 일 양태에서는, 산화물 유리와, 이 산화물 유리의 표면의 적어도 일부를 덮는 피복막을 갖고, 상기 서술한 피복막이, 화학량론 조성보다 산소가 결손된 상태에 있고, 또한 산화물 유리의 유리 전이 온도 이상의 온도에 있어서, 금속 산화물막이 산화물 유리에 포함되는 산소 원자를 취입하는 속도가, 금속 산화물막에 포함되는 금속 원자가 산화물 유리에 확산되는 속도보다 빠른 금속 산화물막인 프레스 성형용 유리 소재도 제공된다. 이 프레스 성형용 유리 소재는, 상기 서술한 일 양태에 관련된 광학 소자의 제조 방법에 바람직하게 사용되는 것이다.
- [0172] 이번에 개시된 실시형태는 모든 점에서 예시이며 제한적인 것은 아니라고 생각되어야 한다. 본 발명의 범위는 상기한 설명은 아니고 특허 청구의 범위에 의해서 나타나고, 특허 청구의 범위와 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.
- [0173] 본 발명은, 유리 렌즈 등의 광학 소자의 제조 분야에서 유용하다.

도면

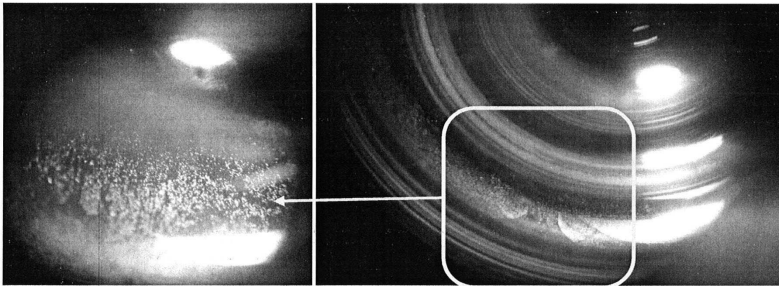
도면1



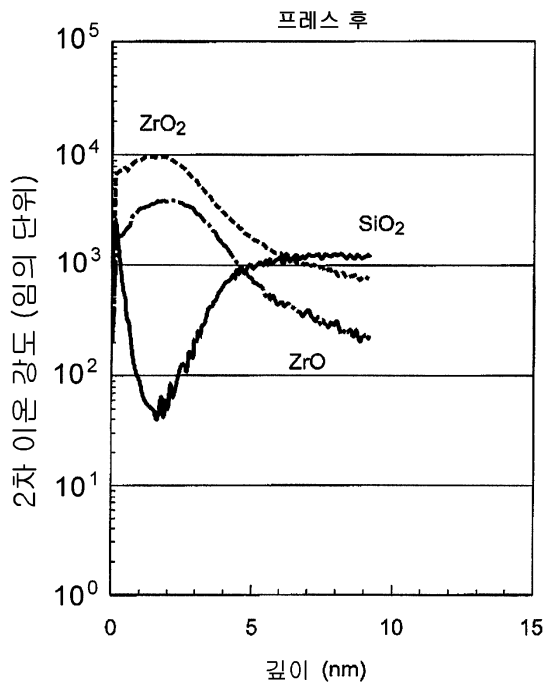
도면2



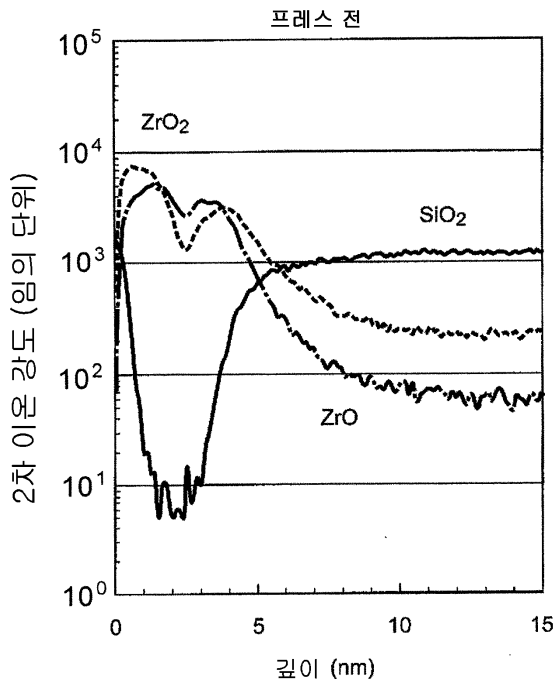
도면3



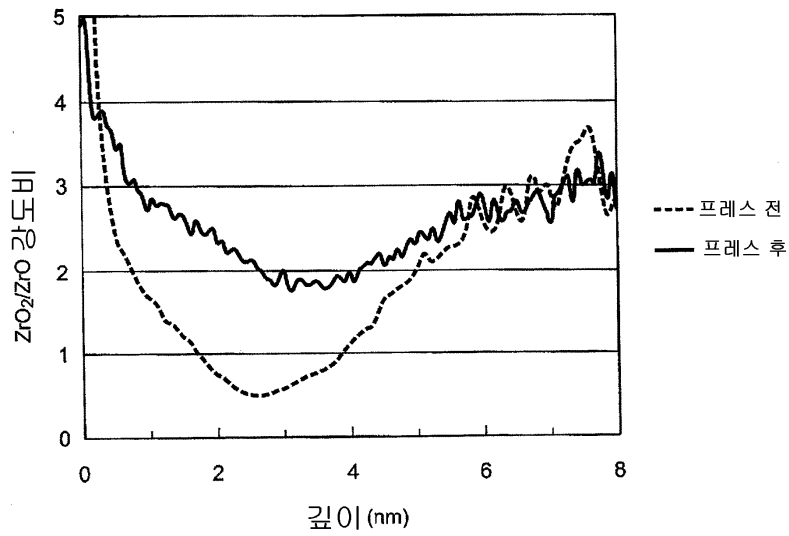
도면4



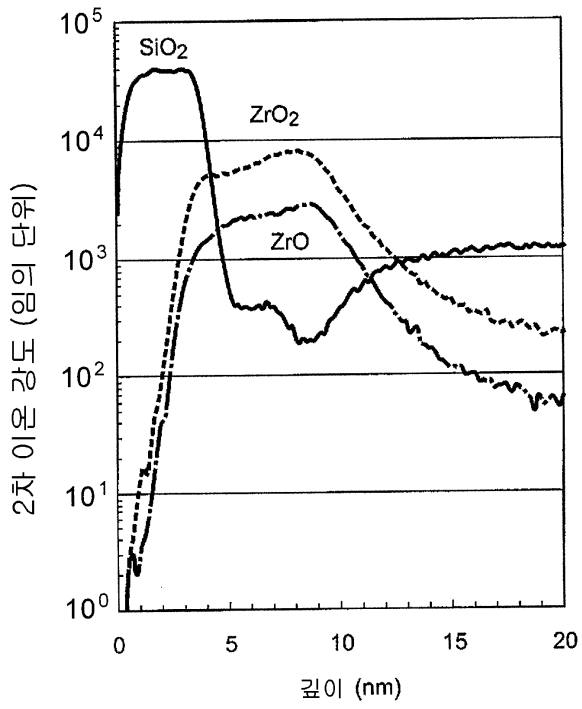
도면5



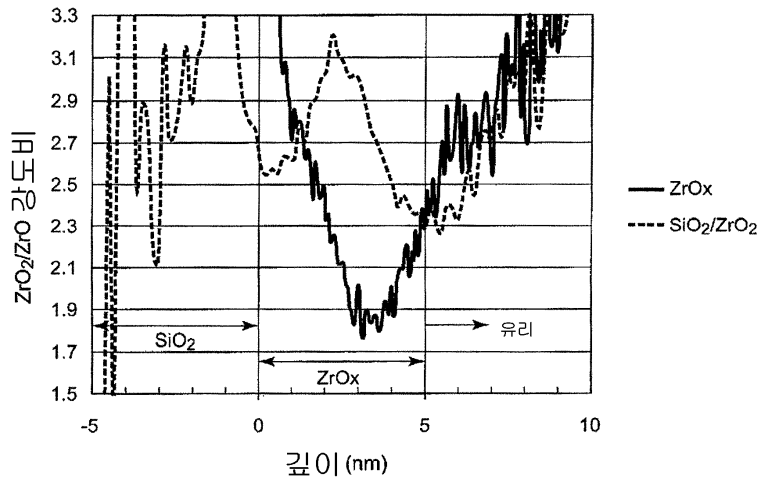
도면6



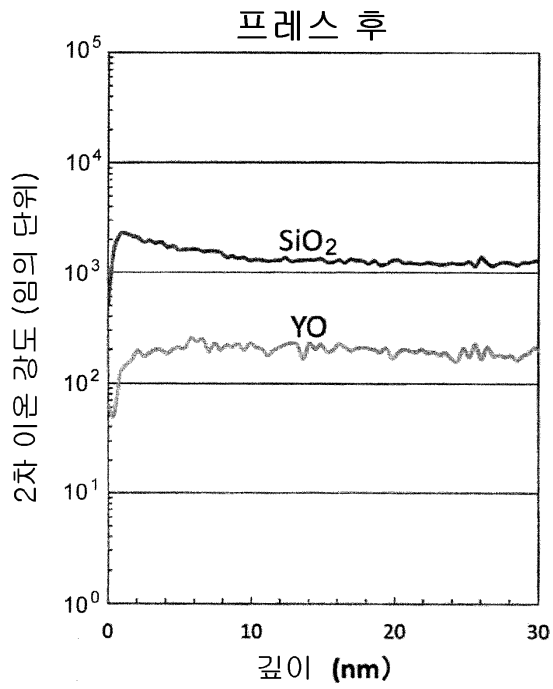
도면7



도면8



도면9



도면10

