



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년02월07일
 (11) 등록번호 10-1827183
 (24) 등록일자 2018년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C03C 3/32 (2006.01) G02B 1/00 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C03C 3/32 (2013.01)
 G02B 1/00 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2016-7003954
 (22) 출원일자(국제) 2014년08월22일
 심사청구일자 2016년02월16일
 (85) 번역문제출일자 2016년02월16일
 (65) 공개번호 10-2016-0031017
 (43) 공개일자 2016년03월21일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2014/071966
 (87) 국제공개번호 WO 2015/025943
 국제공개일자 2015년02월26일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2013-173998 2013년08월23일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 WO2010053214 A1*
 US20150203395 A1
 KR1020100107030 A
 KR1020100107031 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 호야 가부시킴가이샤
 일본 도쿄도 신주꾸구 니시신주꾸 6초메 10-1
 (72) 발명자
 네기시 도모아키
 일본국 도쿄도 신주꾸구 나카오찌아이 2초메 7-5
 호야 가부시킴가이샤 나이
 (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 이창남

(54) 발명의 명칭 **광학 유리 및 그 이용**

(57) 요약

본 발명의 일 양태는, Si⁴⁺, B³⁺, La³⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, 및 Zr⁴⁺를 필수 성분으로 하고, 카티온% 표시로, Si⁴⁺ 및 B³⁺를 합계로 5 ~ 55%, La³⁺를 10 ~ 50% (La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺를 합계로 70% 이하), Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺를 합계로 22 ~ 55% 함유하고, Ti⁴⁺ 함유량은 22% 이하이며, [Si⁴⁺ / (Si⁴⁺ + B³⁺)]가 0.40 이하, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Yb³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ 및 Bi³⁺의 합계 함유량이 65% 이상, [Y³⁺ / (La³⁺ + Gd³⁺ + Y³⁺ + Yb³⁺)]가 0.12 이하, [Ba²⁺ / (La³⁺ + Gd³⁺ + Y³⁺ + Yb³⁺)]가 0.40 이하, [(Zr⁴⁺ + Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺) / Zr⁴⁺]가 2 이상, (Ti⁴⁺ / B³⁺)가 0.85 이상, 압배수 vd가 23 ~ 35의 범위, 또한 굴절률 nd가 nd ≥ 2.205 - (0.0062 × vd)를 만족시키는 산화물 유리인 광학 유리에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

Si⁴⁺, B³⁺, La³⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, 및 Zr⁴⁺ 를 필수 성분으로 하고,

카티온% 표시로,

Si⁴⁺ 및 B³⁺ 를 합계로 5 ~ 35 %,

La³⁺ 를 10 ~ 50 % (단, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 를 합계로 70 % 이하),

Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺ 를 합계로 22 ~ 55 % 함유하고, 단, Ti⁴⁺ 함유량은 22 % 이하이며,

Si⁴⁺ 및 B³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Si⁴⁺ 의 함유량의 카티온비 [Si⁴⁺ / (Si⁴⁺ + B³⁺)] 가 0.40 이하,

La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Yb³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ 및 Bi³⁺ 의 합계 함유량이 65 % 이상,

La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Y³⁺ 의 함유량의 카티온비 [Y³⁺ / (La³⁺ + Gd³⁺ + Y³⁺ + Yb³⁺)] 가 0.12 이하,

La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Ba²⁺ 의 함유량의 카티온비 [Ba²⁺ / (La³⁺ + Gd³⁺ + Y³⁺ + Yb³⁺)] 가 0.40 이하,

Zr⁴⁺ 의 함유량에 대한 Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺ 의 합계 함유량의 카티온비 [(Zr⁴⁺ + Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺) / Zr⁴⁺] 가 2 이상,

B³⁺ 의 함유량에 대한 Ti⁴⁺ 의 함유량의 카티온비 (Ti⁴⁺ / B³⁺) 가 0.85 이상이며,

압베수 v_d 가 23 ~ 35 의 범위이며, 또한 굴절률 nd 가 하기 (1) 식을 만족시키는 산화물 유리인 광학 유리.

$$nd \geq 2.205 - (0.0062 \times v_d) \quad \dots (1)$$

청구항 2

제 1 항에 있어서,

Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺ 의 합계 함유량에 대한 Nb⁵⁺ 및 Ta⁵⁺ 의 합계 함유량의 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺) / (Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺)] 가 0.41 이하인 광학 유리.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

Zr⁴⁺ 를 1 카티온% 이상 함유하는 광학 유리.

청구항 4

Si⁴⁺, B³⁺, La³⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, 및 Zr⁴⁺ 를 필수 성분으로 하고,

카티온% 표시로,

Si⁴⁺ 및 B³⁺ 를 합계로 5 ~ 55 %,

La³⁺ 를 10 ~ 50 % (단, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 를 합계로 70 % 이하),

Zr⁴⁺ 를 15 % 이하,

Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺ 를 합계로 23 ~ 70 % (단, Ti⁴⁺ 를 22 % 초과) 함유하고,

La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Y³⁺ 의 함유량의 카티온비 $[Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.14 이하,

La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Ba²⁺ 의 함유량의 카티온비 $[Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.40 이하,

La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+}) / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.02 이상,

Zr⁴⁺ 의 함유량에 대한 Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺ 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 가 2 이상,

B³⁺ 의 함유량에 대한 Ti⁴⁺ 의 함유량의 카티온비 (Ti⁴⁺ / B³⁺) 가 0.85 이상이며,

압배수 vd 가 18 이상 35 미만의 범위이며, 또한 굴절률 nd 가 하기 (2) 식을 만족시키는 산화물 유리인 광학 유리.

$$nd \geq 2.540 - (0.02 \times vd) \quad \dots (2)$$

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 유리로 이루어지는 프레스 성형용 유리 굽.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 유리로 이루어지는 광학 소자 블랭크.

청구항 7

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 유리로 이루어지는 광학 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은, 2013 년 8 월 23 일 출원된 일본 특허출원 2013-173998호의 우선권을 주장하고, 그 전체 기재는, 여기에 특별히 개시로서 인용된다.

[0002] 본 발명은, 고굴절률 저분산 특성을 갖는 광학 유리, 이 광학 유리로 이루어지는 프레스 성형용 유리 굽 및 광학 소자 블랭크, 그리고 광학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고굴절률 저분산 유리로 이루어지는 렌즈는, 초저분산 유리로 이루어지는 렌즈와 조합함으로써 색수차를 보정하면서 광학계의 콤팩트화를 가능하게 하기 위해, 촬상 광학계나 프로젝터 등의 투사 광학계를 구성하는 광학 소자로서 매우 중요한 위치를 차지하고 있다.

[0004] 문헌 1 (일본 공개특허공보 소60-33229호) 에는, 그 전체 기재는, 여기에 특별히 개시로서 인용되며, 촬상 광학계나 투사 광학계의 광학 소자 재료는 아니지만, 굴절률이 1.90 ~ 2.10, 압배수 vd 가 22 ~ 35 의 고굴절률 저분산 유리가 개시되어 있다.

[0005] 한편, 문헌 2 (일본 공개특허공보 소60-131845호) 또는 영어 패밀리 멤버 미국 특허 제4,584,279호에는, 그들의 전체 기재는, 여기에 특별히 개시로서 인용되며, 굴절률이 1.90 이상, 압배수가 25 이상의 광학 유리가 개시되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0006] (특허문헌 0001) 특허문헌 1 : 일본 공개특허공보 소60-33229호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2 : 일본 공개특허공보 소60-131845호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 광학 유리의 광학 특성에 관하며, 가로축에 압배수 v_d (좌방으로부터 우방으로 감에 따라 압배수 v_d 가 감소), 세로축에 굴절률 n_d (하방으로부터 상방으로 감에 따라 굴절률 n_d 가 증가) 를 취한 광학 특성도로 불리고 있는 그래프에, 종래의 광학 유리에 대해, 유리의 조성을 변경했을 때의 광학 특성의 변화를 플롯하면, 광학 특성도의 좌하로부터 우상으로 향하는 띠형상의 범위 내에 플롯이 분포한다. 광학 특성도의 좌하로부터 우상으로 향하는 띠형상의 범위로 부터 좌상의 광학 특성을 얻고자, 조성을 변화시키면, 유리 안정성이 저하되어, 유리가 실투되거나, 유리화되지 않게 되는 경향이 있다.
- [0008] 한편, 용도의 면에서, 광학 특성도에 있어서의 좌상의 범위의 굴절률 n_d 및 압배수 v_d 를 나타내는 고굴절률 저분산 광학 유리는, 광학계의 고기능화, 콤팩트화에 유효한 광학 소자의 유리 재료로 될 수 있다.
- [0009] 그러나 일반적으로, 문헌 1, 2 에 기재되어 있는 조성과 같은 종래의 고굴절률 저분산 유리에서는, 압배수 v_d 의 감소에 수반하여, 보다 높은 굴절률의 유리를 얻을 수 있다. 한편, 이들 종래의 고굴절률 저분산 유리에서는, 압배수 v_d 를 유지하면서 굴절률을 높이면, 유리 안정성이 저하되어, 유리화되지 않게 되는 경향이 있다.
- [0010] 따라서, 유리 안정성을 유지하면서, 광학 특성도의 좌상의 범위의 굴절률 n_d 및 압배수 v_d 를 나타내는 광학 유리를 제공하는 것은 매우 의의 깊다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명의 일 양태는, 고굴절률 저분산 유리이면서, 우수한 유리 안정성을 갖는 광학 유리를 제공한다.
- [0012] 본 발명자들은 예의 검토를 거듭한 결과, 유리 조성의 조정에 의해, 고굴절률 저분산 유리이면서 안정성이 높은 광학 유리가 얻어지는 것을 알아냈다.
- [0013] 본 발명의 일 양태는,
- [0014] Si^{4+} , B^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , 및 Zr^{4+} 를 필수 성분으로 하고, 카티온% 표시로,
- [0015] Si^{4+} 및 B^{3+} 를 합계로 5 ~ 55 %,
- [0016] La^{3+} 를 10 ~ 50 % (단, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 를 합계로 70 % 이하),
- [0017] Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 를 합계로 22 ~ 55 % 함유하고, 단, Ti^{4+} 함유량은 22 % 이하이며,
- [0018] Si^{4+} 및 B^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Si^{4+} 의 함유량의 카티온비 [$Si^{4+} / (Si^{4+} + B^{3+})$] 가 0.40 이하,
- [0019] La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 의 합계 함유량이 65 % 이상,
- [0020] La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Y^{3+} 의 함유량의 카티온비 [$Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$] 가 0.12 이하,
- [0021] La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Ba^{2+} 의 함유량의 카티온비 [$Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$] 가 0.40 이하,

- [0022] Zr^{4+} 의 함유량에 대한 Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+})/Zr^{4+}]$ 가 2 이상,
- [0023] B^{3+} 의 함유량에 대한 Ti^{4+} 의 함유량의 카티온비 (Ti^{4+}/B^{3+})가 0.85 이상이며,
- [0024] 압배수 vd 가 23 ~ 35의 범위이며, 또한 굴절률 nd 가 하기 (1)식을 만족시키는 산화물 유리인 광학 유리에 관한 것이다.
- [0025] $nd \geq 2.205 - (0.0062 \times vd) \dots (1)$
- [0026] 본 발명의 다른 양태는,
- [0027] Si^{4+} , B^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , 및 Zr^{4+} 를 필수 성분으로 하고,
- [0028] 카티온% 표시로,
- [0029] Si^{4+} 및 B^{3+} 를 합계로 5 ~ 55%,
- [0030] La^{3+} 를 10 ~ 50% (단, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 를 합계로 70% 이하),
- [0031] Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 를 합계로 23 ~ 70% (단, Ti^{4+} 를 22% 초과) 함유하고,
- [0032] La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Y^{3+} 의 함유량의 카티온비 $[Y^{3+}/(La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.14 이하,
- [0033] La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Ba^{2+} 의 함유량의 카티온비 $[Ba^{2+}/(La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.40 이하,
- [0034] Zr^{4+} 의 함유량에 대한 Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+})/Zr^{4+}]$ 가 2 이상,
- [0035] B^{3+} 의 함유량에 대한 Ti^{4+} 의 함유량의 카티온비 (Ti^{4+}/B^{3+})가 0.85 이상이며,
- [0036] 압배수 vd 가 18 이상 35 미만의 범위이며, 또한 굴절률 nd 가 하기 (2)식을 만족시키는 산화물 유리인 광학 유리에 관한 것이다.
- [0037] $nd \geq 2.540 - (0.02 \times vd) \dots (2)$
- [0038] 본 발명의 또 다른 양태는, 상기 서술한 양태의 광학 유리로 이루어지는 프레스 성형용 유리 곱에 관한 것이다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 양태는, 상기 서술한 양태의 광학 유리로 이루어지는 광학 소자 블랭크에 관한 것이다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 양태는, 상기 서술한 양태의 광학 유리로 이루어지는 광학 소자에 관한 것이다.
- [0041] 본 발명의 일 양태에 의하면, 고굴절률 저분산 유리이면서, 우수한 유리 안정성을 갖는 광학 유리를 제공할 수 있다. 나아가서는 상기 광학 유리로 이루어지는 프레스 성형용 유리 곱, 광학 소자 블랭크 및 광학 소자를 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0042] 상기 광학 소자 그리고 상기 프레스 성형용 유리 곱이나 광학 소자 블랭크로부터 제작되는 광학 소자, 예를 들어 렌즈에 의하면, 고굴절률 고분산 유리제 렌즈와 조합시킴으로써 컴팩트한 색수차 보정용의 광학계를 제공할 수도 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0043] [광학 유리 I]
- [0044] 본 발명의 광학 유리의 일 양태 (이하, 「광학 유리 I」이라고 한다.)는, Si^{4+} , B^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , 및

Zr⁴⁺ 를 필수 성분으로 하고, 카티온% 표시로, Si⁴⁺ 및 B³⁺ 를 합계로 5 ~ 55 %, La³⁺ 를 10 ~ 50 % (단, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 를 합계로 70 % 이하), Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺ 를 합계로 22 ~ 55 % 함유하고, 단, Ti⁴⁺ 함유량은 22 % 이하이며,

- [0045] Si⁴⁺ 및 B³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Si⁴⁺ 의 함유량의 카티온비 $[Si^{4+} / (Si^{4+} + B^{3+})]$ 가 0.40 이하,
- [0046] La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Yb³⁺, Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺ 및 Bi³⁺ 의 합계 함유량이 65 % 이상, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Y³⁺ 의 함유량의 카티온비 $[Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.12 이하, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺ 의 합계 함유량에 대한 Ba²⁺ 의 함유량의 카티온비 $[Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.40 이하, Zr⁴⁺ 의 함유량에 대한 Zr⁴⁺, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺ 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 가 2 이상,
- [0047] B³⁺ 의 함유량에 대한 Ti⁴⁺ 의 함유량의 카티온비 (Ti^{4+} / B^{3+}) 가 0.85 이상이며, 압배수 vd 가 23 ~ 35 의 범위이며, 또한 굴절률 nd 가 하기 (1) 식을 만족시키는 산화물 유리인 광학 유리이다.
- [0048] $nd \geq 2.205 - (0.0062 \times vd) \dots (1)$
- [0049] 본 발명의 광학 유리의 다른 양태 (광학 유리 II) 에 대해서는, 후술한다. 이하, 광학 유리 I 에 대해, 더욱 상세하게 설명한다.
- [0050] 이하에, 상기 조성 범위의 한정 이유에 대해 설명하지만, 특기하지 않는 한, 각 성분의 함유량, 합계 함유량은 카티온% 로 표시한다.
- [0051] Si⁴⁺ 및 B³⁺ 는, 망목 형성 산화물이며, 유리 안정성을 유지하는 기능이 있는 성분이다. Si⁴⁺ 및 B³⁺ 의 합계 함유량이 5 % 미만에서는 유리 안정성이 악화되고, 액상 온도가 상승하고, 상기 합계 함유량이 55 % 를 초과 하면 원하는 굴절률을 실현하는 것이 곤란해진다. 따라서, Si⁴⁺ 및 B³⁺ 의 합계 함유량은 5 ~ 55 % 로 한다. Si⁴⁺ 및 B³⁺ 의 합계 함유량의 바람직한 상한은 50 %, 보다 바람직한 상한은 45 %, 더욱 바람직한 상한은 40 %, 한층 바람직한 상한은 35 %, 보다 한층 바람직한 상한은 30 % 이며, Si⁴⁺ 및 B³⁺ 의 합계 함유량의 바람직한 하한은 10 %, 보다 바람직한 하한은 13 %, 더욱 바람직한 하한은 15 %, 한층 바람직한 하한은 18 %, 보다 한층 바람직한 하한은 20 % 이다.
- [0052] Si⁴⁺ 는, 상기의 기능에 더하여, 용융 유리의 성형에 적절한 점성의 유지 및 화학적 내구성의 개선에 효과적인 필수 성분이다. 이상의 기능을 효과적으로 얻기 위해서는, 그 함유량은 1 % 이상인 것이 바람직하다. 한편, 원하는 굴절률을 얻으면서, 액상 온도나 유리 전이 온도의 상승을 억제하기 위해서는, Si⁴⁺ 함유량은 30 % 이하인 것이 바람직하다. 또, 원하는 압배수의 실현, 유리의 용융성 유지, 내실투성 향상의 관점에서, Si⁴⁺ 함유량은 30 % 이하인 것이 바람직하다. 따라서, Si⁴⁺ 의 함유량은 1 ~ 30 % 의 범위로 하는 것이 바람직하다. Si⁴⁺ 의 함유량의 보다 바람직한 상한은 25 %, 더욱 바람직한 상한은 20 %, 한층 바람직한 상한은 18 %, 보다 한층 바람직한 상한은 15 %, 보다 더 한층 바람직한 상한은 12 % 이다. 상기 Si⁴⁺ 함유의 효과를 양호하게 얻는 데 있어서, Si⁴⁺ 의 함유량의 보다 바람직한 하한은 2 % 이며, 더욱 바람직한 하한은 3 %, 한층 바람직한 하한은 4 %, 보다 한층 바람직한 하한은 5 %, 보다 더 한층 바람직한 하한은 6 % 이다.
- [0053] B³⁺ 는, 상기의 기능에 더하여, 유리의 용융성 유지, 액상 온도의 저하 및 저분산화에 유효한 필수 성분이다. 이상의 기능을 효과적으로 얻기 위해서는, 그 함유량은 1 % 이상인 것이 바람직하다. B³⁺ 함유량이 1 % 이상인 것은, 유리 안정성의 관점에서, 바람직하다. 한편, 원하는 굴절률을 얻으면서, 화학적 내구성 등을 양호하게 유지하는 관점에서, B³⁺ 함유량은 50 % 이하인 것이 바람직하다. 따라서, B³⁺ 의 함유량은 1 ~ 50 % 의 범위로 하는 것이 바람직하다. B³⁺ 의 함유량의 보다 바람직한 상한은 40 %, 더욱 바람직한

상한은 35 %, 한층 바람직한 상한은 30 %, 보다 한층 바람직한 상한은 25 %, 보다 더 한층 바람직한 상한은 22 %, 특히 한층 바람직한 상한은 20 % 이며, B³⁺의 함유량의 보다 바람직한 하한은 3 %, 더욱 바람직한 하한은 5 %, 한층 바람직한 하한은 7 %, 보다 한층 바람직한 하한은 9 %, 보다 더 한층 바람직한 하한은 11 % 이다.

[0054] Si⁴⁺ 및 B³⁺의 합계 함유량에 대한 Si⁴⁺의 함유량의 카티온비 [Si⁴⁺ / (Si⁴⁺ + B³⁺)]가 0.40을 초과하면 유리 안정성을 유지하면서, 원하는 광학 특성을 얻는 것이 곤란해짐과 함께, 용융성이 저하되어, 유리 원료가 용해되기 어려워진다. 따라서, 광학 유리 I에 있어서, 카티온비 [Si⁴⁺ / (Si⁴⁺ + B³⁺)]는, 0.40 이하로 한다.

상기의 이유로부터, 카티온비 [Si⁴⁺ / (Si⁴⁺ + B³⁺)]의 바람직한 상한은 0.38, 보다 바람직한 상한은 0.36, 더욱 바람직한 상한은 0.35, 한층 바람직한 상한은 0.34, 보다 한층 바람직한 상한은 0.32 이다. 광학 유리 I은, Si⁴⁺ 및 B³⁺를 필수 성분으로서 함유하기 때문에 카티온비 [Si⁴⁺ / (Si⁴⁺ + B³⁺)]의 하한은 0 초과이다.

유리 안정성의 개선과 용융 유리의 점도를 성형에 적절한 점도로 하는 데 있어서, 카티온비 [Si⁴⁺ / (Si⁴⁺ + B³⁺)]의 바람직한 하한은 0.10, 보다 바람직한 하한은 0.14, 더욱 바람직한 하한은 0.17, 한층 바람직한 하한은 0.20, 보다 한층 바람직한 하한은 0.23 이다.

[0055] La³⁺는, 유리 안정성을 유지하면서, 고굴절률 저분산화하는 기능이 우수한 필수 성분이며, 화학적 내구성을 개선하는 기능도 하는 성분이다. La³⁺의 함유량이 10 % 미만에서는 상기 효과를 얻는 것이 곤란해지고, La³⁺의 함유량이 50 %를 초과하면 내실투성이 악화되고, 액상 온도가 상승한다. 따라서, La³⁺의 함유량은 10 ~ 50 %로 한다. La³⁺의 함유량의 바람직한 상한은 45 %, 보다 바람직한 상한은 40 %, 더욱 바람직한 상한은 35 %, 한층 바람직한 상한은 33 % 이며, La³⁺의 함유량의 바람직한 하한은 15 %, 보다 바람직한 하한은 18 %, 더욱 바람직한 하한은 20 %, 한층 바람직한 하한은 22 %, 보다 한층 바람직한 하한은 24 % 이다.

[0056] Gd³⁺, Y³⁺, Yb³⁺는, La³⁺와 마찬가지로, 고굴절률 저분산화 성분이며, 화학적 내구성을 개선하는 기능도 한다.

La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺의 합계 함유량이 70 %를 초과하면 유리 안정성이 악화되고, 액상 온도가 상승한다. 따라서, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺의 합계 함유량은 70 % 이하로 한다. La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺의 합계 함유량의 바람직한 상한은 60 %, 보다 바람직한 상한은 50 %, 더욱 바람직한 상한은 45 %, 한층 바람직한 상한은 40 %, 보다 한층 바람직한 상한은 38 % 이다. 원하는 굴절률, 압배수를 실현하는 데 있어서, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺의 합계 함유량의 바람직한 하한은 11 %, 보다 바람직한 하한은 15 %, 더욱 바람직한 하한은 20 %, 한층 바람직한 하한은 23 %, 보다 한층 바람직한 하한은 25 %, 더 한층 바람직한 하한은 28 %, 특히 바람직한 하한은 30 % 이다.

[0057] 광학 유리 I에서는, 유리 안정성을 유지하고, 액상 온도의 상승을 억제하면서 고굴절률 저분축화를 도모하기 위해, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺의 합계 함유량에 대한 Y³⁺의 함유량의 카티온비 [Y³⁺ / (La³⁺ + Gd³⁺ + Y³⁺ + Yb³⁺)]를 0.12 이하로 한다. 카티온비 [Y³⁺ / (La³⁺ + Gd³⁺ + Y³⁺ + Yb³⁺)]의 바람직한 상한은 0.11, 보다 바람직한 상한은 0.10, 더욱 바람직한 상한은 0.08, 한층 바람직한 상한은 0.04, 보다 한층 바람직한 상한은 0.02 이다. 카티온비 [Y³⁺ / (La³⁺ + Gd³⁺ + Y³⁺ + Yb³⁺)]를 0으로 할 수도 있다.

[0058] 액상 온도를 저하시켜, 내실투성을 개선하는 데 있어서, Gd³⁺의 함유량의 바람직한 상한은 20 %, 보다 바람직한 상한은 15 %, 더욱 바람직한 상한은 10 %, 한층 바람직한 상한은 8 %, 보다 한층 바람직한 상한은 6 % 이다. Gd³⁺의 함유량의 바람직한 하한은 0.5 %, 보다 바람직한 하한은 1 %, 더욱 바람직한 하한은 2 %, 한층 바람직한 하한은 3 % 이다. 또한 Gd³⁺의 함유량을 0 %로 할 수도 있다.

[0059] Y³⁺의 함유량의 바람직한 상한은 15 %, 보다 바람직한 상한은 10 %, 더욱 바람직한 상한은 7 %, 한층 바람직한 상한은 5 %, 보다 한층 바람직한 상한은 3 %, 한층 더 바람직한 상한은 2 % 이다. Y³⁺의 함유량의

바람직한 하한은 0.1 % 이다. 또한 Y^{3+} 의 함유량을 0 %로 할 수도 있다.

[0060] Yb^{3+} 의 함유량의 바람직한 상한은 10 %, 보다 바람직한 상한은 8 %, 더욱 바람직한 상한은 6 %, 한층 바람직한 상한은 4 %, 보다 한층 바람직한 상한은 2 %, 더욱 바람직한 상한은 1 %, 한층 바람직한 상한은 0.5 %, 한층 더 바람직한 상한은 0.1 % 이다. 또한 Yb^{3+} 의 함유량을 0 %로 할 수도 있다. Yb^{3+} 는, 적외 영역에 흡수를 가지기 때문에, 고정밀도의 비디오 카메라나 감시 카메라 등, 근적외 영역의 감광 특성이 요구되는 고감도의 광학계에 대한 사용에 적합하지 않다. Yb^{3+} 의 함유량을 저감시킨 유리는, 상기 용도에는 바람직하다.

[0061] 유리 안정성을 양호하게 유지하면서, 고굴절률 저분산화하는 데 있어서, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+}) / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0 을 초과하는 것이 바람직하고, 0.02 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.06 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.10 이상인 것이 한층 바람직하고, 0.14 이상인 것이 보다 한층 바람직하다.

[0062] 한편, 보다 한층 유리 안정성의 향상의 관점에서는, 카티온비 $[(Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+}) / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 의 바람직한 상한은 0.80, 보다 바람직한 상한은 0.50, 더욱 바람직한 상한은 0.40, 한층 바람직한 상한은 0.30, 보다 한층 바람직한 상한은 0.20 이다.

[0063] Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 는, 굴절률을 높임과 함께 내실투성을 개선하고, 액상 온도의 상승을 억제하고, 화학적 내구성을 개선하는 기능을 한다. Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량이 22 % 미만에서는 상기 효과를 얻는 것이 곤란해지고, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량이 55 % 를 초과하면 내실투성이 악화되고, 액상 온도가 상승한다. 또, 분산이 높아지고, 유리의 착색이 강해진다. 따라서, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량은 22 ~ 55 % 로 한다. Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 바람직한 상한은 45 %, 보다 바람직한 상한은 40 %, 더욱 바람직한 상한은 35 %, 한층 바람직한 상한은 33 %, 보다 한층 바람직한 상한은 31 % 이며, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 바람직한 하한은 23 %, 보다 바람직한 하한은 24 %, 더욱 바람직한 하한은 25 %, 한층 바람직한 하한은 26 %, 보다 한층 바람직한 하한은 27 % 이다.

[0064] 광학 유리 I 은, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량을 상기 범위로 한 다음, Ti^{4+} 의 함유량을 22 % 이하로 하고, 또한 Zr^{4+} 를 필수 성분으로 한다. 또한, Zr^{4+} 의 함유량에 대한 Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 를 조정함으로써, 내실투성을 개선하고, 액상 온도의 상승을 억제할 수 있다. 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 가 2 미만에서는, 내실투성이 악화되고, 액상 온도가 상승한다. 그 때문에, 광학 유리 I 에 있어서, 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 의 범위는 2 이상으로 한다. 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 의 바람직한 하한은 3.0, 보다 바람직한 하한은 3.5, 더욱 바람직한 하한은 4.0, 한층 바람직한 하한은 4.5, 보다 한층 바람직한 하한은 5.0 이다. 또, 내실투성을 한층 개선하는 데 있어서, 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 의 바람직한 상한은 56, 보다 바람직한 상한은 50, 더욱 바람직한 상한은 40, 한층 바람직한 상한은 30, 보다 바람직한 상한은 20, 더욱 바람직한 상한은 10 이다.

[0065] 유리 안정성을 유지하면서, 원하는 광학 특성을 실현하는 데 있어서, Ti^{4+} 의 함유량의 바람직한 하한은 10 %, 보다 바람직한 하한은 12 %, 더욱 바람직한 하한은 14 %, 한층 바람직한 하한은 16 %, 보다 한층 바람직한 하한은 18 % 이며, Ti^{4+} 의 함유량의 바람직한 상한은 21.9 %, 보다 바람직한 상한은 21.8 %, 더욱 바람직한 상한은 21.7 %, 한층 바람직한 상한은 21.6 %, 보다 한층 바람직한 상한은 21.5 % 이다.

[0066] 유리 안정성을 유지하면서, 원하는 광학 특성을 실현하는 데 있어서, Nb^{5+} 의 함유량의 바람직한 하한은 1 %, 보다 바람직한 하한은 2 %, 더욱 바람직한 하한은 3 %, 한층 바람직한 하한은 4 %, 보다 한층 바람직한 하한

은 5 % 이며, Nb⁵⁺의 함유량의 바람직한 상한은 30 %, 보다 바람직한 상한은 25 %, 더욱 바람직한 상한은 20 %, 한층 바람직한 상한은 15 %, 보다 한층 바람직한 상한은 10 %, 더 한층 바람직한 상한은 8 % 이다.

[0067] Ta⁵⁺는, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, W⁶⁺와 비교해서 분산을 높이지 않고 굴절률을 높이고, 유리 안정성을 높이는 기능을 한다. Ta⁵⁺의 함유량이 10 %를 초과하면 액상 온도가 상승하고, 내실투성이 저하되기 때문에, Ta⁵⁺의 함유량을 0 ~ 10 %로 하는 것이 바람직하다. Ta⁵⁺는 고가의 성분인 것을 고려하면, Ta⁵⁺의 함유량의 바람직한 범위는 0 ~ 8 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 6 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 4 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 보다 한층 바람직한 범위는 0 ~ 1 %이다. Ta⁵⁺를 함유하지 않는 것이 더 한층 바람직하다.

[0068] 원하는 광학 특성을 얻으면서, 유리 안정성을 개선하는 데 있어서, Nb⁵⁺의 함유량에 대한 Nb⁵⁺ 및 Ta⁵⁺의 합계 함유량의 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺)/Nb⁵⁺]가 1 이상인 것이 바람직하다. 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺)/Nb⁵⁺]가 11을 초과하면 유리의 비중이 증가하고, 유리를 렌즈에 사용하는 경우, 오토 포커스 시의 구동 소비 전력이 증대하고, 또, 필수 성분인 Nb⁵⁺와 비교해서 고가의 Ta⁵⁺를 다량으로 필요로 하기 때문에, 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺)/Nb⁵⁺]가 11 이하인 것이 바람직하다. 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺)/Nb⁵⁺]의 바람직한 상한은 9, 보다 바람직한 상한은 7, 더욱 바람직한 상한은 5, 한층 바람직한 상한은 3이며, 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺)/Nb⁵⁺]를 1로 할 수도 있다.

[0069] W⁶⁺는, 굴절률을 높이고, 액상 온도를 저하시키고, 내실투성의 개선에 기여하는 임의 성분이지만, 액상 온도의 상승을 억제하여 내실투성을 높임과 함께, 유리의 착색을 억제하는 데는, W⁶⁺의 함유량을 0 ~ 10 %로 하는 것이 바람직하다. W⁶⁺의 함유량의 바람직한 범위는 0 ~ 8 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 6 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 4 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 보다 한층 바람직한 범위는 0 ~ 1 %이며, W⁶⁺를 함유하지 않는 것이 더 한층 바람직하다.

[0070] 유리 안정성을 유지하면서, 굴절률을 높이기 위해서는, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺의 합계 함유량에 대한 W⁶⁺의 함유량의 카티온비 [W⁶⁺ / (Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺)]를 0.10 미만으로 하는 것이 바람직하다. 유리 안정성을 유지하면서, 굴절률을 높이는 데 있어서, 카티온비 [W⁶⁺ / (Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺)]의 상한은, 보다 바람직하게는 0.095이며, 더욱 바람직하게는 0.090이며, 한층 바람직하게는 0.070이며, 보다 한층 바람직하게는 0.050이며, 보다 더 한층 바람직하게는 0.030이다. 카티온비 [W⁶⁺ / (Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺)]의 하한은 0이다.

[0071] 유리 안정성을 유지하면서, 고굴절률 저분산화하는 데 있어서, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺의 합계 함유량에 대한 Nb⁵⁺ 및 Ta⁵⁺의 합계 함유량의 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺)/(Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺)]를 0.41 이하로 하는 것이 바람직하다. 한편, 유리 안정성을 유지하면서, 고굴절률 저분산화, 부분 분산비를 저하시키는 데 있어서, 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺)/(Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺)]를 0.05 이상으로 하는 것이 바람직하다. 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺)/(Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺)]의 바람직한 상한은 상기와 같이 0.41이며, 보다 바람직한 상한은 0.39, 더욱 바람직한 상한은 0.36, 한층 바람직한 상한은 0.33, 보다 한층 바람직한 상한은 0.30이다. 카티온비 [(Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺)/(Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺)]의 보다 바람직한 하한은 0.10, 더욱 바람직한 하한은 0.15, 한층 바람직한 하한은 0.20, 보다 한층 바람직한 하한은 0.25이다.

[0072] 고굴절률화 성분 중에서도, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺, Yb³⁺는 저분산성을 유지하면서 고굴절률화하는 기능이 있고, Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, W⁶⁺는 고굴절률 고분산화 성분이다. 유리 안정성을 양호하게 유지하면서, 원하는 광학 특성을 얻는 데 있어서, La³⁺, Gd³⁺, Y³⁺ 및 Yb³⁺의 합계 함유량에 대한 Ti⁴⁺, Nb⁵⁺, Ta⁵⁺ 및 W⁶⁺의 합계 함유량의 카티온비 [(Ti⁴⁺ + Nb⁵⁺ + Ta⁵⁺ + W⁶⁺)/(La³⁺ + Gd³⁺ + Y³⁺ + Yb³⁺)]는 0.10 이상인 것이 바람직하다.

카티온비 $[(Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 의 보다 바람직한 하한은 0.30, 더욱 바람직한 하한은 0.50, 한층 바람직한 하한은 0.60, 보다 한층 바람직한 하한은 0.70 이다.

[0073] 유리 안정성을 양호하게 유지하면서, 원하는 광학 특성을 얻는 데 있어서, 카티온비 $[(Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 는 1.50 이하인 것이 바람직하다. 카티온비 $[(Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 의 보다 바람직한 상한은 1.40, 더욱 바람직한 상한은 1.30, 한층 바람직한 상한은 1.20, 보다 한층 바람직한 상한은 1.00 이다.

[0074] 광학 유리 I 에서는, 유리 안정성을 유지하면서, 굴절률을 높이기 위해서, B^{3+} 의 함유량에 대한 Ti^{4+} 의 함유량의 카티온비 (Ti^{4+} / B^{3+}) 를 0.85 이상으로 한다. 카티온비 (Ti^{4+} / B^{3+}) 가 0.85 미만이면, 저분산성을 유지하면서 굴절률을 높이면, 유리 제조 시에 결정이 석출되기 쉬워진다.

[0075] 유리 안정성을 유지하면서, 굴절률을 높이는 데 있어서, 카티온비 (Ti^{4+} / B^{3+}) 의 하한은, 보다 바람직하게는 0.90, 더욱 바람직하게는 0.95, 한층 바람직하게는 1.00 이다. 카티온비 (Ti^{4+} / B^{3+}) 의 상한은, 상기 서술한 양태의 광학 유리의 조성 범위로부터 자연히 정해지지만, 예를 들어 10 으로 생각하면 된다.

[0076] Zr^{4+} 는 광학 유리 I 에 있어서의 필수 성분이며, 굴절률을 높이고, 화학적 내구성을 개선하는 기능을 하고, Ti^{4+} 와의 공존에 의해 내실투성을 개선하고, 액상 온도 상승을 억제하는 기능을 한다. 상기 효과를 얻기 위해서, Zr^{4+} 의 함유량을 1 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. 유리 전이 온도나 액상 온도의 상승, 내실투성의 저하를 억제하는 관점에서는, Zr^{4+} 의 함유량의 바람직한 상한은 15 % 이다. Zr^{4+} 의 함유량의 바람직한 상한은 10 %, 보다 바람직한 상한은 8 %, 더욱 바람직한 상한은 7 % 이며, Zr^{4+} 의 함유량의 바람직한 하한은 1 %, 보다 바람직한 하한은 2 %, 더욱 바람직한 하한은 3 %, 한층 바람직한 하한은 4 % 이다.

[0077] Zn^{2+} 는, 굴절률이나 유리 안정성을 저하시키지만, 유리의 용융성, 청징성을 개선하는 기능을 한다. La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} , Zr^{4+} 의 산화물은 모두 용점이 매우 높고, 이들 성분을 필수 성분 또는 임의 성분으로서 함유하는 광학 유리 I 에 있어서, 용융성, 청징성의 개선에 유효한 Zn^{2+} 를 함유시키는 것이 바람직하다. 따라서, 고굴절률을 유지하고, 유리 안정성을 양호하게 유지하는 데 있어서, Zn^{2+} 의 함유량을 15 % 이하로 하는 것이 바람직하고, 12 % 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 10 % 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 8 % 이하로 하는 것이 한층 바람직하고, 6 % 이하로 하는 것이 보다 한층 바람직하고, 3 % 이하로 하는 것이 더 한층 바람직하다. 또, 유리의 용융성, 청징성을 개선하고, 용융 온도의 상승 억제, 그것에 따르는 유리 착색의 증대 억제의 면에서, Zn^{2+} 의 함유량을 0.1 % 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.5 % 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.8 % 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 1.0 % 이상으로 하는 것이 한층 바람직하다. 또한, Zn^{2+} 의 함유량을 0 % 로 할 수도 있다.

[0078] Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 는 굴절률을 높이지만, 용융 온도를 높게 하는 성분이며, 이들 성분의 합계 함유량과 굴절률을 저하시키지만, 용융성, 청징성을 개선하는 Zn^{2+} 의 함유량의 카티온비 $Zn^{2+} / (Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+})$ 를 지표로 용융성, 청징성, 굴절률 등의 광학 특성을 조정할 수 있다. 유리의 용융성, 청징성을 개선하는 데 있어서, 카티온비 $[Zn^{2+} / (Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+})]$ 를 0.01 이상으로 하는 것이 바람직하고, 0.02 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.03 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 0.04 이상으로 하는 것이 한층 바람직하다. 또, 굴절률을 높이는 데 있어서, 카티온비 $[Zn^{2+} / (Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+})]$ 를 0.65 이하로 하는 것이 바람직하고, 0.60 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 0.50 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 0.40 이하로 하는 것이 한층 바람직하고, 0.30 이하로 하는 것이 보다 한층 바람직하고, 0.20 이하로 하는 것이 더 한층 바람직하고, 0.10 이하로 하는 것이 특히 바람직하다.

[0079] Li^{+} , Na^{+} 및 K^{+} 는, 용융성을 개선하고, 유리 전이 온도를 저하시키는 기능을 하는 임의 성분이다. 고굴절

를화를 실현하면서, 액상 온도의 상승, 유리 안정성 및 화학적 내구성의 저하를 억제하는 관점에서, Li^+ , Na^+ 및 K^+ 의 합계 함유량은 0 ~ 10 %의 범위로 하는 것이 바람직하다. Li^+ , Na^+ 및 K^+ 의 합계 함유량의 보다 바람직한 범위는 0 ~ 8 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 6 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 4 %, 보다 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 더 한층 바람직한 범위는 0 ~ 1 %이며, 상기 알칼리 금속 성분을 함유하지 않는 것이 특히 한층 바람직하다.

[0080] Li^+ , Na^+ 및 K^+ 의 각 성분의 함유량에 대해서는, 각각 바람직한 범위는 0 ~ 10 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 8 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 6 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 4 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 보다 한층 바람직한 범위는 0 ~ 1 %이며, 더 한층 바람직한 범위는 0 ~ 0.1 %이며, 상기 각 알칼리 금속 성분을 함유하지 않는 것이 더 한층 바람직하다.

[0081] Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 는, 유리의 용융성을 개선하고, 유리 전이 온도 Tg를 저하시키는 기능을 한다. 또, 질산염, 황산염의 형태로 유리에 도입함으로써, 탈포 효과를 얻을 수도 있다.

[0082] 고굴절률 저분산의 유리에 있어서, 상기 알칼리 토금속 성분 중, Ba^{2+} 를 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대해 다량으로 함유시키면, 유리 안정성을 유지하면서, 더욱 고굴절률 저분산화하는 것이 곤란해진다. 예를 들어, 용융 유리의 성형은 통상적으로, 저면 및 측벽을 가지며, 측면의 일방이 개구하는 주형에 용융 유리를 부어, 주형이 개구하는 측면으로부터 성형한 유리를 연속적으로 인출함(E바 성형법이라고 부른다)으로써 실시된다. 그러나, Ba^{2+} 를 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대해 다량으로 함유시켜 고굴절률 저분산화를 도모하면, 이 성형법에서는 유리가 실투되기 쉬워진다. 그 때문에, 관통공을 갖는 주형을 사용하여, 관통공에 용융 유리를 부어, 용융 유리의 단위 체적당 주형과의 접촉 면적을 늘리고, 유리의 냉각 속도를 매우 빠르게 함으로써, 실투를 방지한다는 특수한 성형법을 이용하지 않을 수 없다. 관통공을 갖는 주형을 사용한 성형법에서는, 성형한 유리를 하방으로 인출하기 위해, 유리를 그대로 레어로라고 불리는 터널형의 연속 어닐로 내를 수평 방향으로 통하여 어닐하는 것은 곤란하다.

[0083] Ba^{2+} 의 함유량과 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량의 비를 조정하고, 적정화함으로써, 일반적인 E바 성형법으로도, 실투를 방지하면서, 균질인 광학 유리를 성형할 수 있다. 그리고, 성형한 유리를 그대로 레어로에 통하여 어닐할 수 있기 때문에, 높은 생산성하에 유리를 제조할 수 있다.

[0084] 이와 같이, 고굴절률 저분산화에 의한 유리 안정성의 저하를 방지하기 위해서, 광학 유리 I에서는, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Ba^{2+} 의 함유량의 카티온비 $[\text{Ba}^{2+} / (\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+} + \text{Yb}^{3+})]$ 를 0.40 이하로 한다. 카티온비 $[\text{Ba}^{2+} / (\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+} + \text{Yb}^{3+})]$ 가 0.40을 초과하면, 유리의 실투경향이 증대하여, E바 성형법에 의해 고품질인 광학 유리를 생산하는 것이 곤란해진다. 카티온비 $[\text{Ba}^{2+} / (\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+} + \text{Yb}^{3+})]$ 의 상한은 상기와 같이 0.40, 바람직한 상한은 0.30, 보다 바람직한 상한은 0.25, 더욱 바람직한 상한은 0.20, 한층 바람직한 상한은 0.10, 보다 한층 바람직한 상한은 0.05이다. 카티온비 $[\text{Ba}^{2+} / (\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+} + \text{Yb}^{3+})]$ 는 0이어도 된다.

[0085] 액상 온도의 상승을 방지함과 함께, 내실투성, 굴절률 및 화학적 내구성의 저하를 억제하는 관점에서는, 카티온비 $[\text{Ba}^{2+} / (\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+} + \text{Yb}^{3+})]$ 를 상기 범위로 하면서, Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 및 Ba^{2+} 의 합계 함유량은 0 ~ 10 %로 하는 것이 바람직하다. Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} 및 Ba^{2+} 의 합계 함유량의 보다 바람직한 범위는 0 ~ 8 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 6 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 4 %, 보다 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 더 한층 바람직한 범위는 0 ~ 1 %이며, 상기 알칼리 토금속 성분을 함유하지 않는 것이 더 한층 바람직하다.

[0086] Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 의 각 성분의 함유량에 대해서는, 각각 바람직한 범위는 0 ~ 10 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 8 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 6 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 4 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 보다 한층 바람직한 범위는 0 ~ 1 %이며, 상기 각 알칼리 토금속 성분을 함유하지 않는 것이 더 한층 바람직하다.

- [0087] Ge^{4+} 는, 망목 형성 산화물이며, 굴절률을 높이는 기능도 하기 때문에, 유리 안정성을 유지하면서 굴절률을 높일 수 있는 성분이지만, 다른 성분과 비교해서 현격히 고가의 성분으로, 그 함유량을 절제하는 것이 요망되는 성분이다. 광학 유리 I 에서는, 상기와 같이 조성을 정하고 있으므로, Ge^{4+} 의 함유량을, 예를 들어 10 % 이하로 억제해도, 원하는 광학 특성의 실현과 우수한 유리 안정성의 실현을 양립할 수 있다. 따라서, Ge^{4+} 의 함유량을 0 ~ 10 % 로 하는 것이 바람직하다. Ge^{4+} 의 함유량의 보다 바람직한 범위는 0 ~ 8 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 6 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 4 %, 보다 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 더 한층 바람직한 범위는 0 ~ 1 % 이다. Ge^{4+} 를 함유하지 않는 것, 즉 Ge 프리 유리인 것이 특히 바람직하다.
- [0088] Bi^{3+} 는, 굴절률을 높임과 함께 유리 안정성도 높이는 기능을 하지만, 그 양이 10 % 를 초과하면 가시역에 있어서의 광선 투과율이 저하된다. 따라서, Bi^{3+} 의 함유량을 0 ~ 10 % 로 하는 것이 바람직하다. Bi^{3+} 의 함유량의 보다 바람직한 범위는 0 ~ 8 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 6 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 4 %, 보다 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 더 한층 바람직한 범위는 0 ~ 1 % 이며, Bi^{3+} 를 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0089] 상기 성분 중, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 는 고굴절률화 성분이며, 원하는 굴절률, 분산을 얻기 위해서, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 의 합계 함유량을 65 % 이상으로 한다. 광학 유리 I 에서는, 유리 안정성을 유지하기 위해, 망목 형성 성분인 Si^{4+} 및 B^{3+} 를 합계로 5 % 이상 함유시키기 때문에, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 의 합계 함유량은 자연히 95 % 이하가 된다. 원하는 광학 특성을 얻는 데 있어서, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 의 합계 함유량의 바람직한 하한은 66 %, 보다 바람직한 하한은 67 %, 더욱 바람직한 하한은 68 %, 한층 바람직한 하한은 69 %, 보다 한층 바람직한 하한은 70 % 이다.
- [0090] 유리 안정성을 양호하게 유지하는 데 있어서, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 의 합계 함유량의 바람직한 상한은 90 %, 보다 바람직한 상한은 85 %, 더욱 바람직한 상한은 80 %, 한층 바람직한 상한은 75 %, 보다 한층 바람직한 상한은 73 % 이다.
- [0091] Al^{3+} 는, 소량이면 유리 안정성 및 화학적 내구성을 개선하는 기능을 하지만, 그 양이 10 % 를 초과하면 액상 온도가 상승하고, 내실투성이 악화되는 경향을 나타낸다. 따라서, Al^{3+} 의 함유량을 0 ~ 10 % 로 하는 것이 바람직하다. Al^{3+} 의 함유량의 보다 바람직한 범위는 0 ~ 8 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 6 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 4 %, 보다 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 더 한층 바람직한 범위는 0 ~ 1 % 이며, Al^{3+} 를 함유하지 않는 것이 특히 바람직하다.
- [0092] 또한, 광학 유리 I 로서 고굴절률 저분산성을 가지며, 우수한 유리 안정성을 구비하는 광학 유리를 제공하는 데 있어서, 상기 카티온 성분 이외의 임의의 카티온 성분의 함유량을 0 ~ 5 % 로 하는 것이 바람직하고, 0 ~ 4 % 로 하는 것이 보다 바람직하고, 0 ~ 3 % 로 하는 것이 더욱 바람직하고, 0 ~ 2.5 % 로 하는 것이 한층 바람직하고, 0 ~ 2 % 로 하는 것이 보다 한층 바람직하고, 0 ~ 1.5 % 로 하는 것이 더 한층 바람직하고, 0 ~ 1.0 % 로 하는 것이 더 한층 바람직하고, 0 ~ 0.5 % 로 하는 것이 특히 바람직하다. 상기 카티온 성분 이외의 임의의 카티온 성분의 함유량을 0 % 로 해도 된다.
- [0093] Sb 는, 청징제로서 첨가 가능하고, 소량의 첨가로 Fe 등의 불순물 혼입에 의한 광선 투과율의 저하를 억제하는 기능도 하지만, 산화물로 환산하여, Sb_2O_3 으로서 외할로 1 질량% 를 초과하여 첨가하면 유리가 착색하거나, 그 강력한 산화 작용에 의해 성형형의 성형면 열화를 조장해 버린다. 따라서, Sb_2O_3 으로서 환산하여 Sb 의 첨가량은, 외할로 0 ~ 1 질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 ~ 0.5 질량%, 더욱 바람직하게는 0 ~ 0.1 질량% 이다. 외할에 의한 Sb_2O_3 으로서 환산한 Sb 의 첨가량이란, Sb_2O_3 이외의 유리 성분의 함유량의 합계를 100 질량% 로 했을 때의 질량% 표시에 의한 Sb_2O_3 의 함유량을 의미한다.

- [0094] Sn 도 청징제로서 첨가 가능하지만, SnO₂ 로 환산하여 외할로 1 질량% 를 초과하여 첨가하면 유리가 착색하거나, 산화 작용에 의해 성형형의 성형면 열화를 조장해 버린다. 따라서, SnO₂ 로 환산하여 Sn 의 첨가량은, 외할로 0 ~ 1 질량% 가 바람직하고, 보다 바람직하게는 0 ~ 0.5 질량% 이다. 외할에 의한 SnO₂ 로 환산한 Sn 의 첨가량이란, SnO₂ 이외의 유리 성분의 함유량의 합계를 100 질량% 로 했을 때의 질량% 표시에 의한 SnO₂ 의 함유량을 의미한다.
- [0095] 상기 외에, Ce 산화물, 황산염, 질산염, 염화물, 불화물을 청징제로서 소량, 첨가할 수도 있다.
- [0096] 광학 유리 I 은, 고굴절률 저분산의 광학 특성을 실현하면서 유리 안정성을 유지할 수 있기 때문에, Lu, Hf, Ga, In, Sc 와 같은 성분을 함유시키지 않아도 된다. Lu, Hf, Ga, In, Sc 도 고가의 성분이므로, Lu³⁺, Hf⁴⁺, Ga³⁺, In³⁺, Sc³⁺ 의 함유량을 각각 0 ~ 1 % 로 억제하는 것이 바람직하고, 각각 0 ~ 0.5 % 로 억제하는 것이 보다 바람직하고, 각각 0 ~ 0.1 % 로 억제하는 것이 더욱 바람직하고, Lu³⁺ 를 도입하지 않는 것, Hf⁴⁺ 를 도입하지 않는 것, Ga³⁺ 를 도입하지 않는 것, In³⁺ 를 도입하지 않는 것, Sc³⁺ 를 도입하지 않는 것이 각각 특히 바람직하다.
- [0097] 또, 환경 영향에 배려하여, As, Pb, U, Th, Te, Cd 도 도입하지 않는 것이 바람직하다.
- [0098] 또한, 유리의 우수한 광선 투과성을 살리는 데 있어서, Cu, Cr, V, Fe, Ni, Co, Nd, Tb 등의 착색의 요인이 되는 물질을 도입하지 않는 것이 바람직하다.
- [0099] 따라서, 광학 유리 I 은, 상기 서술한 Pb 등을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다. 또한 여기서, 「실질적으로 함유하지 않는다」란, 유리 성분으로서 적극적으로 도입하지 않는 것을 의미하는 것이며, 불순물로서 의도하지 않게 혼입되는 것은 허용되는 것으로 한다.
- [0100] 광학 유리 I 은 산화물 유리이며, 주요 아니온 성분은 O²⁻ 이다. 전술한 바와 같이 청징제로서 Cl⁻, F⁻ 를 소량 첨가하는 것도 가능하지만, 고굴절률 저분산성을 가지며, 우수한 유리 안정성을 구비하는 광학 유리를 제공하는 데 있어서, O²⁻ 의 함유량을 98 아니온% 이상으로 하는 것이 바람직하고, 99 아니온% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 99.5 아니온% 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 99.9 아니온% 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 100 아니온% 로 하는 것이 한층 바람직하다.
- [0101] (굴절률 nd 및 압베수 vd)
- [0102] 광학 유리 I 의 압베수 vd 는 23 ~ 35 의 범위이다. 저분산성을 살려 색수차 보정에 바람직한 광학 소자 재료를 제공하는 경우, 압베수 vd 가 큰 편이 유리하다. 이러한 관점에서, 압베수 vd 의 하한은, 바람직하게는 24.0, 보다 바람직하게는 24.5, 더욱 바람직하게는 25.0, 한층 바람직하게는 25.5, 보다 한층 바람직하게는 26.0 이다.
- [0103] 한편, 압베수 vd 의 상한을 완화하는 것은 유리 안정성을 유지, 향상시키는데 있어서 유리하게 작용한다. 이러한 관점에서 압베수 vd 의 상한은, 바람직하게는 32.00, 보다 바람직하게는 31.00 이하, 더욱 바람직하게는 30.00 이하, 한층 바람직하게는 29.00 이하, 보다 한층 바람직하게는 28.00 이하이다.
- [0104] 광학 유리 I 에 대해, 굴절률 nd 는 압베수 vd 와의 관계로 정한다. 저분산성을 유지하면서 굴절률을 높임으로써, 촬상 광학계, 투사 광학계 등의 광학계를 콤팩트화, 고기능화할 수 있다. 광학 유리 I 은, 굴절률 nd, 압베수 vd 는 하기 (1) 식을 만족시킨다. (1) 식을 만족시키는 유리는, 종래의 고굴절률 저분산 유리와 비교해서, 동 압베수 vd 에 있어서 굴절률이 높은 유리, 즉, 먼저 설명한 광학 특성도의 좌상의 범위의 유리이며, 유용성이 높은 유리이다.
- [0105] $nd \geq 2.205 - (0.0062 \times vd) \dots (1)$
- [0106] 굴절률 nd 의 상한은, 광학 유리 I 의 조성 범위로부터 자연히 정해지기 때문에, 특별히 한정되는 것은 아니다. 유리 안정성을 유지하는 데 있어서는, 굴절률 nd 를 2.20 이하로 하는 것이 바람직하고, 2.15 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 2.10 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 2.09 이하로 하는 것이 한층 바람직하다.
- [0107] 광학 소자 및 상기 광학 소자를 삽입한 광학계의 고기능화, 콤팩트화의 면에서, 굴절률 nd 및 압베수 vd 가 상기 범위 내이고, 또한 하기 (1-1) 식을 만족시키는 것이 바람직하고, 하기 (1-2) 식을 만족시키는 것이 보다 바

람직하고, 하기 (1-3) 식을 만족시키는 것이 더욱 바람직하고, 하기 (1-4) 식을 만족시키는 것이 한층 바람직하고, 하기 (1-5) 식을 만족시키는 것이 보다 한층 바람직하다.

[0108] $nd \geq 2.207 - (0.0062 \times vd) \dots (1-1)$

[0109] $nd \geq 2.209 - (0.0062 \times vd) \dots (1-2)$

[0110] $nd \geq 2.211 - (0.0062 \times vd) \dots (1-3)$

[0111] $nd \geq 2.213 - (0.0062 \times vd) \dots (1-4)$

[0112] $nd \geq 2.215 - (0.0062 \times vd) \dots (1-5)$

[0113] 보다 한층 고굴절률화가 이루어진 광학 유리는, 촬상 광학계, 투사 광학계 등의 광학계의 콤팩트화, 고기능화에 적합한 광학 소자의 재료에 바람직하다. 또, 동일한 초점 거리를 가지는 렌즈를 제작하는 경우에 있어서도, 렌즈의 광학 기능면의 곡률의 절대치를 작게 (커브를 완만하게 한다) 할 수 있기 때문에, 렌즈의 성형, 가공의 면에서도 유리하다. 한편, 광학 유리를 보다 한층 고굴절률화에 의해, 유리의 열적 안정성이 저하되거나 착색이 증가하는, 즉 가시 단파장역에 있어서의 광선 투과율이 감소하는 경향을 나타낸다. 따라서, 유리의 열적 안정성을 양호하게 유지하거나 착색의 증가를 억제하는 데 있어서는, 굴절률 nd 및 압베수 vd 가 하기 (1-6) 식을 만족시키는 것이 바람직하고, 하기 (1-7) 식을 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 하기 (1-8) 식을 만족시키는 것이 더욱 바람직하고, 하기 (1-9) 식을 만족시키는 것이 한층 바람직하고, 하기 (1-10) 식을 만족시키는 것이 보다 한층 바람직하다.

[0114] $nd \leq 2.320 - (0.0062 \times vd) \dots (1-6)$

[0115] $nd \leq 2.300 - (0.0062 \times vd) \dots (1-7)$

[0116] $nd \leq 2.280 - (0.0062 \times vd) \dots (1-8)$

[0117] $nd \leq 2.260 - (0.0062 \times vd) \dots (1-9)$

[0118] $nd \leq 2.240 - (0.0062 \times vd) \dots (1-10)$

[0119] 광학 유리 I 에 있어서, 원하는 광학 특성이란, 압베수 vd 가 23 ~ 35 의 범위이고, 또한 굴절률 nd 와 압베수 vd 가 상기 (1) 식을 만족시키는 범위의 광학 특성을 가리키며, 원하는 광학 특성 중에서 바람직한 광학 특성이라고 할 때는, 상기 굴절률 nd , 압베수 vd 의 바람직한 범위 중, 임의의 범위를 가리킨다.

[0120] (액상 온도)

[0121] 고굴절률 유리는, 다량의 고굴절률화 성분 (예를 들어 $La^{3+}(La_2O_3)$, $Gd^{3+}(Gd_2O_3)$, $Y^{3+}(Y_2O_3)$, $Yb^{3+}(Yb_2O_3)$, $Ti^{4+}(TiO_2)$, $Nb^{5+}(Nb_2O_5)$, $Ta^{5+}(Ta_2O_5)$, $W^{6+}(WO_3)$, $Zr^{4+}(ZrO_2)$) 을 함유하지만, 이들의 성분은 모두 단독으로의 용접이 매우 높다. 그리고, 고굴절률화 성분의 총량이 많으면 알칼리 금속 성분, 알칼리 토금속 성분 등의 용융 온도를 저하시키는 기능이 있는 성분의 총량이 상대적으로 감소하고, 용융성, 내실투성이 저하되기 때문에, 균질인 유리를 얻기 위해서는 용융 온도를 높이지 않으면 안 된다.

[0122] 용융 온도가 높아지면 유리 용액의 침식성이 강해져, 용융 용기가 침식되어 용기를 구성하는 재료, 예를 들어 백금, 백금 합금 등이 유리 용액에 용해되어 유리를 착색시키거나 백금 이물질이 되거나 한다. 또, 용융 온도가 높으면 B^{3+} 등의 휘발되기 쉬운 성분이 휘발하여, 유리 조성이 시간 경과적으로 변화되어, 광학 특성이 변동한다는 문제도 일어난다.

[0123] 이와 같은 문제를 해결하려면, 용융 온도의 상승을 억제하면 된다. 용융 온도 범위는 균질인 유리 용액이 얻어지는 온도역이라고 생각하면 되고, 그 온도역의 하한은 대체로 액상 온도의 상승·하강에 연동하여 변화된다고 생각해도 된다. 따라서, 액상 온도의 상승을 억제할 수 있으면 용융 온도의 상승도 억제할 수 있다.

[0124] 또 액상 온도의 상승을 억제할 수 있으면, 유리 성형 시의 실투 방지에 유효하고, 유리의 점성도 성형에 적합한 범위로 조정할 수 있어, 고품질의 유리 성형체를 제작하기 쉬워진다.

[0125] 전술한 바와 같이, 굴절률의 증감도 액상 온도의 상승·하강도, 고굴절률화 성분량의 증감에 연동하기 때문에, 용융성, 내실투성의 평가는, 굴절률과 액상 온도를 고려한 지표를 사용하여 실시하는 것이 타당하다. 광학 유리 I 에서는, 액상 온도를 $LT [^{\circ}C]$ 로 했을 때, 굴절률 nd 의 유리에 대해 상기 지표를 $LT/(nd - 1)$ 이라고

정의한다. 분모는 유리의 굴절률로부터 진공의 굴절률 1 을 뺀 값이며, 정미(正味) 의 굴절률 증감량을 반영한다. $LT/(nd - 1)$ 이 낮을수록, 고굴절률 유리로서는 용융성, 내실투성이 우수한 유리인 것을 의미한다.

[0126] 광학 유리 I 의 바람직한 양태는, 필요한 광학 특성을 유지하면서 액상 온도의 상승을 억제하도록 각 성분량이 균형있게 정해져 있으므로, 하기 (3) 식을 만족시킬 수 있다.

[0127] $LT/(nd - 1) \leq 1250 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3)$

[0128] 용융성, 내실투성이 보다 개선된 유리를 얻는 데 있어서, 하기 (3-1) 식을 만족시키는 광학 유리가 바람직하고, 하기 (3-2) 식을 만족시키는 광학 유리가 보다 바람직하고, 하기 (3-3) 식을 만족시키는 광학 유리가 더욱 바람직하고, 하기 (3-4) 식을 만족시키는 광학 유리가 한층 바람직하고, 하기 (3-5) 식을 만족시키는 광학 유리가 보다 한층 바람직하고, 하기 (3-6) 식을 만족시키는 광학 유리가 더 한층 바람직하다.

[0129] $LT/(nd - 1) \leq 1230 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-1)$

[0130] $LT/(nd - 1) \leq 1220 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-2)$

[0131] $LT/(nd - 1) \leq 1210 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-3)$

[0132] $LT/(nd - 1) \leq 1205 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-4)$

[0133] $LT/(nd - 1) \leq 1200 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-5)$

[0134] $LT/(nd - 1) \leq 1190 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-6)$

[0135] 한편, $LT/(nd - 1)$ 을 낮게 해가면, 필요한 광학 특성을 유지하는 것이 곤란해지는 경향을 나타내기 때문에, $LT/(nd - 1)$ 을 과잉으로 내리지 않는 것이 바람직하다. 이와 같은 관점에서, 하기 (3-7) 식을 만족시키는 광학 유리가 바람직하고, 하기 (3-8) 식을 만족시키는 광학 유리가 보다 바람직하고, 하기 (3-9) 식을 만족시키는 광학 유리가 더욱 바람직하고, 하기 (3-10) 식을 만족시키는 광학 유리가 한층 바람직하고, 하기 (3-11) 식을 만족시키는 광학 유리가 보다 한층 바람직하고, 하기 (3-12) 식을 만족시키는 광학 유리가 더 한층 바람직하다.

[0136] $LT/(nd - 1) \geq 1050 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-7)$

[0137] $LT/(nd - 1) \geq 1070 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-8)$

[0138] $LT/(nd - 1) \geq 1080 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-9)$

[0139] $LT/(nd - 1) \geq 1090 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-10)$

[0140] $LT/(nd - 1) \geq 1110 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-11)$

[0141] $LT/(nd - 1) \geq 1120 \text{ }^\circ\text{C} \dots (3-12)$

[0142] (부분 분산 특성)

[0143] 광학 유리 I 은, 압배수 v_d 를 고정했을 때, 부분 분산비가 작은 유리인 것이 바람직하다. 그러한 광학 유리로 이루어지는 렌즈 등의 광학 소자는, 고차의 색수차 보정에 바람직하다.

[0144] 여기서, 부분 분산비 P_g, F 는, g 선, F 선, c 선에 있어서의 각 굴절률 n_g, n_F, n_c 를 사용하여, $(n_g - n_F)/(n_F - n_c)$ 로 나타낸다.

[0145] 고차의 색수차 보정에 바람직한 광학 유리를 제공하는 데 있어서, 광학 유리 I 로서는, 부분 분산비 P_g, F 와 압배수 v_d 가 하기 (4-1) 식의 관계를 만족시키는 것이 바람직하고, 하기 (4-2) 식의 관계를 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 하기 (4-3) 식의 관계를 만족시키는 것이 더욱 바람직하다.

[0146] $P_g, F \leq -0.005 \times v_d + 0.750 \dots (4-1)$

[0147] $P_g, F \leq -0.005 \times v_d + 0.745 \dots (4-2)$

[0148] $P_g, F \leq -0.005 \times v_d + 0.743 \dots (4-3)$

[0149] 또한, 부분 분산비 P_g, F -압배수 v_d 도에 있어서, 정상 부분 분산 유리의 기준이 되는 노멀 라인 상의 부분 분산비를 $P_g, F(0)$ 으로 나타내면, $P_g, F(0)$ 은 압배수 v_d 를 사용하여 다음 식으로 나타낸다.

- [0150] $Pg, F(0) = 0.6483 - (0.0018 \times vd)$
- [0151] $\Delta Pg, F$ 는, 상기 노멀 라인으로부터의 부분 분산비 Pg, F 의 편차이며, 다음 식으로 나타낸다.
- [0152] $\Delta Pg, F = Pg, F - Pg, F(0)$
- [0153] $= Pg, F + (0.0018 \times vd) - 0.6483$
- [0154] 상기 서술한 양태의 광학 유리에 있어서의 바람직한 양태는, 편차 $\Delta Pg, F$ 가 0.030 이하이며, 고차의 색수차 보정용의 광학 소자 재료로서 바람직하다. $\Delta Pg, F$ 의 보다 바람직한 범위는 0.025 이하, 더욱 바람직한 범위는 0.020 이하, 한층 바람직한 범위는 0.015 이하, 보다 한층 바람직한 범위는 0.001 이하이다. 편차 $\Delta Pg, F$ 의 하한은, 보다 바람직하게는 0.0000 이상, 더욱 바람직하게는 0.001 이상, 한층 바람직하게는 0.003 이상, 보다 한층 바람직하게는 0.005 이상이다.
- [0155] (비중)
- [0156] 상기 서술한 양태의 광학 유리는 고굴절률 유리이지만, 일반적으로 유리는 고굴절률화하면 비중이 증가 경향을 나타낸다. 그러나 비중의 증가는 광학 소자의 중량 증가를 초래하기 때문에 바람직하지 않다. 이것에 대해 상기 서술한 양태의 광학 유리는, 상기 유리 조성을 가짐으로써, 고굴절률 유리이면서 비중을 5.60 이하로 할 수 있다. 비중의 바람직한 상한은 5.50, 더욱 바람직한 상한은 5.40, 한층 바람직한 상한은 5.30 이다. 단, 비중을 과잉으로 감소시키면 유리의 안정성이 저하되고, 액상 온도가 상승하는 경향을 나타내기 때문에 비중은 4.50 이상으로 하는 것이 바람직하다. 비중의 보다 바람직한 하한은 4.70, 더욱 바람직한 하한은 4.90, 한층 바람직한 하한은 5.00, 보다 한층 바람직한 하한은 5.10 이다.
- [0157] (투과율 특성)
- [0158] 다음으로, 광학 유리 I 의 광선 투과성에 대해 설명한다.
- [0159] 광학 유리 I 은, 가시역이 넓은 파장역에 걸쳐 높은 광선 투과율을 나타낼 수 있다. 광학 유리 I 의 바람직한 양태에서는, $\lambda 70$ 이 680 nm 이하의 착색도를 나타낸다. $\lambda 70$ 의 보다 바람직한 범위는 660 nm 이하, 더욱 바람직한 범위는 650 nm 이하, 한층 바람직한 범위는 600 nm 이하, 보다 한층 바람직한 범위는 560 nm 이하, 더 한층 바람직한 범위는 530 nm 이하이다. $\lambda 70$ 의 하한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 380 nm 를 $\lambda 70$ 의 하한의 기준으로서 생각하면 된다.
- [0160] 여기서 $\lambda 70$ 이란, 파장 280 ~ 700 nm 의 범위에 있어서 광선 투과율이 70 % 가 되는 파장이다. 여기서, 광선 투과율이란, 10.0±0.1 mm 의 두께로 연마된 서로 평행한 면을 갖는 유리 시료를 사용하여, 상기 연마된 면에 대해 수직 방향으로부터 광을 입사하여 얻어지는 분광 투과율, 즉, 상기 시료에 입사하는 광의 강도를 I_{in} , 상기 시료를 투과한 광의 강도를 I_{out} 로 했을 때의 I_{out}/I_{in} 이다. 분광 투과율에는, 시료 표면에 있어서의 광의 반사 손실도 포함된다. 또, 상기 연마는 측정 파장역의 파장에 대해, 표면 조도가 충분히 작은 상태로 평활화되어 있는 것을 의미한다. 광학 유리 I 은, $\lambda 70$ 보다 장파장측의 가시역에서는, 광선 투과율이 70 % 를 초과하는 것이 바람직하다.
- [0161] $\lambda 5$ 는, $\lambda 70$ 에 대해 상기한 방법으로 측정되는 광선 투과율이 5 % 가 되는 파장이며, $\lambda 5$ 의 바람직한 범위는 450 nm 이하, 보다 바람직한 범위는 430 nm 이하, 더욱 바람직한 범위는 410 nm 이하, 한층 바람직한 범위는 400 nm 이하, 보다 한층 바람직한 범위는 390 nm 이하, 더 한층 바람직한 범위는 380 nm 이하이다. $\lambda 5$ 의 하한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 300 nm 를 $\lambda 5$ 의 하한의 기준으로서 생각하면 된다.
- [0162] 상기 분광 투과율은, 전술한 바와 같이 파장 280 ~ 700 nm 의 범위에서 측정되지만, 통상적으로, $\lambda 5$ 로부터 파장을 길게 해 가면 광선 투과율이 증가하고, $\lambda 70$ 에 도달하면 파장 700 nm 까지 70 % 이상의 고투과율을 유지한다.
- [0163] (유리 전이 온도)
- [0164] 광학 유리 I 은, 연마에 의해 평활한 광학 기능면을 형성하기 위해서 바람직한 유리이다. 연마 등의 냉간 가공의 적성, 즉 냉간 가공성은 간접적이지만 유리 전이 온도와 관련이 있다. 유리 전이 온도가 낮은 유리는 냉간 가공성보다 정밀 프레스 성형에 바람직한 것에 대해, 유리 전이 온도가 높은 유리는 정밀 프레스 성형보다 냉간 가공에 적합하여, 냉간 가공성이 우수하다. 따라서, 광학 유리 I 에 있어서도 유리 전이 온도를 과잉으로 낮게 하지 않는 것이 바람직하고, 650 °C 이상으로 하는 것이 바람직하고, 680 °C 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 700 °C 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 710 °C 이상으로 하는 것이 한층 바람직하고,

730 ℃ 이상으로 하는 것이 보다 한층 바람직하고, 740 ℃ 이상으로 하는 것이 더 한층 바람직하다.

- [0165] 단, 유리 전이 온도가 너무 높으면 유리를 재가열, 연화하여 성형할 때의 가열 온도가 높아져, 성형에 사용하는 금형의 열화가 현저해지거나, 어닐 온도도 고온이 되어, 어닐로의 열화, 소모도 현저해진다. 따라서, 유리 전이 온도는 850 ℃ 이하로 하는 것이 바람직하고, 800 ℃ 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 780 ℃ 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 760 ℃ 이하인 것이 한층 바람직하다.
- [0166] [광학 유리 II]
- [0167] 다음으로 본 발명의 다른 양태의 광학 유리인 광학 유리 II 에 대해 설명한다.
- [0168] 광학 유리 II 는, Si^{4+} , B^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , 및 Zr^{4+} 를 필수 성분으로 하고,
- [0169] 카티온% 표시로,
- [0170] Si^{4+} 및 B^{3+} 를 합계로 5 ~ 55 %,
- [0171] La^{3+} 를 10 ~ 50 % (단, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 를 합계로 70 % 이하),
- [0172] Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 를 합계로 23 ~ 70 % (단, Ti^{4+} 를 22 % 초과),
- [0173] 함유하고,
- [0174] La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Y^{3+} 의 함유량의 카티온비 [$Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$] 가 0.14 이하,
- [0175] La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Ba^{2+} 의 함유량의 카티온비 [$Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$] 가 0.40 이하,
- [0176] Zr^{4+} 의 함유량에 대한 Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 카티온비 [$(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}$] 가 2 이상,
- [0177] B^{3+} 의 함유량에 대한 Ti^{4+} 의 함유량의 카티온비 (Ti^{4+} / B^{3+}) 가 0.85 이상이며,
- [0178] 압배수 v_d 가 18 이상 35 미만의 범위이며, 또한 굴절률 nd 가 하기 (2) 식을 만족시키는 산화물 유리이다.
- [0179] $nd \geq 2.540 - (0.02 \times v_d) \quad \dots (2)$
- [0180] 광학 유리 II 는, 광학 유리 I 과 마찬가지로, 유리 안정성을 유지하면서, 고굴절률 저분산 특성을 갖는 유리이지만, 광학 유리 I 보다 Ti^{4+} 의 함유량이 많다. 광학 유리 I 은, Ti^{4+} 의 함유량을 22 % 이하로 하고, 가시역에 있어서의 분광 투과율을 높게 하고, 고차의 색수차 보정에 유리해지도록, 부분 분산비를 낮게 억제하고 있다. 또, 압배수 v_d 가 대체로 24.28 이상의 범위에 있어서, 굴절률의 하한은, 광학 유리 I 의 굴절률의 하한보다 높게 되어 있다.
- [0181] 한편, 광학 유리 II 는, Ti^{4+} 의 함유량을 22 % 초과로 하고, 압배수 v_d 가 광학 유리 I 보다 넓은 범위에 있어서, 고굴절률 저분산 특성을 나타낸다.
- [0182] 이하, 광학 유리 II 의 조성, 특성에 대해, 광학 유리 I 과 다른 점에 대해 설명한다. 따라서, 이하에 기재가 없는 조성, 특성에 대한 설명은, 광학 유리 I 의 조성, 특성과 동일하다.
- [0183] Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 는, 굴절률을 높임과 함께 내실투성을 개선하고, 액상 온도의 상승을 억제하여, 화학적 내구성을 개선하는 기능을 한다. Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량이 23 % 미만에서는 상기 효과를 얻는 것이 곤란해지고, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량이 70 % 를 초과하면 내실투성이 악화되고, 액상 온도가 상승한다. 또, 분산이 높아지고, 유리의 착색이 강해진다. 따라서, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량은 23 ~ 70 % 로 한다. Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 바람직한 상한은 60 %, 보다 바람직한 상한은 55 %, 더욱 바람직한 상한은 50 %, 한층 바람직한 상한은 45 %, 보다 한층 바람직한 상한은 40

%이며, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 바람직한 하한은 24 %, 보다 바람직한 하한은 25 %, 더욱 바람직한 하한은 26 %, 한층 바람직한 하한은 27 %, 보다 한층 바람직한 하한은 28 %이다.

[0184] 광학 유리 II에서는, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량을 상기 범위로 한 다음, Ti^{4+} 의 함유량을 22 % 보다 많게 함으로써, 내실투성을 개선할 수 있다. 또 액상 온도 상승을 억제하는 데 있어서도 효과적이다.

[0185] Ti^{4+} 의 함유량의 바람직한 하한은 22.5 %, 보다 바람직한 하한은 23 %, 더욱 바람직한 하한은 24 %이며, Ti^{4+} 의 함유량의 바람직한 상한은 60 %, 보다 바람직한 상한은 50 %, 더욱 바람직한 상한은 45 %, 한층 바람직한 상한은 40 %, 보다 한층 바람직한 상한은 35 %, 더 한층 바람직한 상한은 30 %이다.

[0186] La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Y^{3+} 의 함유량의 카티온비 [$Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$]는, 유리 안정성을 유지하면서, 고굴절률 저분산화하기 위해서, 0.14 이하로 한다. 상기 이유에 의해, 카티온비 [$Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$]의 바람직한 상한은 0.13, 보다 바람직한 상한은 0.12, 더욱 바람직한 상한은 0.11이다. La, Gd, Y 및 Yb 중, 원자량이 가장 작은 원소는 Y이다. 따라서, 유리의 비중을 작게 하는 데 있어서, 카티온비 [$Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$]의 바람직한 하한은 0.01, 보다 바람직한 하한은 0.02, 더욱 바람직한 하한은 0.03, 한층 바람직한 하한은 0.04, 보다 한층 바람직한 하한은 0.05이다. 광학 유리 II는 오토 포커스 기능 탑재의 카메라용 렌즈의 재료로서도 바람직하지만, 유리의 비중을 작게 함으로써 오토 포커스 시의 소비 전력을 저감할 수 있다.

[0187] 유리의 비중을 작게 한다는 관점에서, 카티온비 [$Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$]를 0.14 이하로 하면서, Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Y^{3+} 의 함유량의 카티온비 [$Y^{3+} / (Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$]를 0.60 초과로 하는 것이 바람직하다. 상기 이유에 의해, 카티온비 [$Y^{3+} / (Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$]의 보다 바람직한 하한은 0.61, 더욱 바람직한 하한은 0.62, 한층 바람직한 하한은 0.63, 보다 한층 바람직한 하한은 0.64이다.

[0188] 유리 안정성을 양호하게 유지하면서 고굴절률 저분산화하는 데 있어서, Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량은 1.0 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} 는 모두 La^{3+} 와 공존시킴으로써 액상 온도를 저하시키고, 내실투성을 대폭 개선하는 기능을 한다. 이 기능을 양호하게 얻기 위해서는, Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량은 1.5 % 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 2.0 % 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 2.5 % 이상으로 하는 것이 한층 바람직하고, 3.0 % 이상으로 하는 것이 보다 한층 바람직하고, 3.5 % 이상으로 하는 것이 더 한층 바람직하다. Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량의 바람직한 상한은 35 %, 보다 바람직한 상한은 30 %, 더욱 바람직한 상한은 25 %, 한층 바람직한 상한은 20 %, 보다 한층 바람직한 상한은 15 %, 더 한층 바람직한 상한은 10 %, 더 한층 바람직한 상한은 7 %이다.

[0189] 광학 유리 I 과 동일한 이유에 의해, 카티온비 [$(Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+}) / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$]에도 바람직한 하한이 존재한다. 카티온비 [$(Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+}) / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})$]의 바람직한 하한은 0 초과, 보다 바람직한 하한은 0.02, 더욱 바람직한 하한은 0.03, 한층 바람직한 하한은 0.04, 보다 한층 바람직한 하한은 0.05이다.

[0190] 광학 유리 I 과 동일한 이유에 의해, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 의 합계 함유량에도 바람직한 범위가 존재한다. La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 의 합계 함유량의 바람직한 하한은 60 %, 보다 바람직한 하한은 64 %, 더욱 바람직한 하한은 65 %, 한층 바람직한 하한은 66 %, 보다 한층 바람직한 하한은 67 %이다. La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 의 합계 함유량의 바람직한 상한은 90 %, 보다 바람직한 상한은 85 %, 더욱 바람직한 상한은 80 %, 한층 바람직한 상한은 75 %이다.

[0191] 광학 유리 I 과 동일한 이유에 의해, 카티온비 [$Si^{4+} / (Si^{4+} + B^{3+})$]에도 바람직한 범위가 존재한다. 카티온비 [$Si^{4+} / (Si^{4+} + B^{3+})$]의 바람직한 하한은 0.10, 보다 바람직한 하한은 0.13, 더욱 바람직한 하한은

0.16, 한층 바람직한 하한은 0.19, 보다 한층 바람직한 하한은 0.22 이다. 카티온비 $[Si^{4+} / (Si^{4+} + B^{3+})]$ 에도 바람직한 범위가 존재한다. 카티온비 $[Si^{4+} / (Si^{4+} + B^{3+})]$ 의 바람직한 상한은 0.80, 보다 바람직한 상한은 0.60, 더욱 바람직한 상한은 0.50, 한층 바람직한 상한은 0.40, 보다 한층 바람직한 상한은 0.35 이다.

[0192] 유리 안정성을 양호하게 유지하면서, 고굴절률 저분산화하는 데 있어서, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Si^{4+} 및 B^{3+} 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Si^{4+} + B^{3+}) / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 의 바람직한 하한은 0.10, 보다 바람직한 하한은 0.20, 더욱 바람직한 하한은 0.30, 한층 바람직한 하한은 0.40, 보다 한층 바람직한 하한은 0.50, 더 한층 바람직한 하한은 0.60 이며, 바람직한 상한은 1.05, 보다 바람직한 상한은 1.0, 더욱 바람직한 상한은 0.95, 한층 바람직한 상한은 0.90, 보다 한층 바람직한 상한은 0.85, 더 한층 바람직한 상한은 0.83 이다.

[0193] 유리 안정성을 유지하면서, 고굴절률 저분산 특성을 부여하는 데 있어서, Zr^{4+} 의 함유량에 대한 Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 는 2 이상이다. 상기 이유에 의해, 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 의 바람직한 하한은 3, 보다 바람직한 하한은 3.5, 더욱 바람직한 하한은 4, 한층 바람직한 하한은 4.5, 보다 한층 바람직한 하한은 5 이며, 바람직한 상한은 72, 보다 바람직한 상한은 50, 더욱 바람직한 상한은 40, 한층 바람직한 상한은 30, 보다 한층 바람직한 상한은 20, 더 한층 바람직한 상한은 10 이다.

[0194] Ti^{4+} 의 함유량이 22 % 이하, 압베수 v_d 가 23 ~ 35 의 범위인 광학 유리 I 에 비해, 광학 유리 II 는 Ti^{4+} 를 22 % 초과 함유하고, 압베수 v_d 의 하한이 18 이며, 압베수 v_d 가 작은 범위에 있어서도 우수한 유리 안정성 및 고굴절률 특성을 나타낸다.

[0195] 광학 유리 II 에 있어서, 압베수 v_d 가 35 를 초과하면 유리 안정성을 양호하게 유지하는 것이 곤란해진다. 한편, 광학 유리 II 는 Ti^{4+} 를 비교적 많이 함유하기 때문에 압베수 v_d 의 하한은, 18 이다.

[0196] (굴절률 nd 및 압베수 v_d)

[0197] 색수차 보정에 바람직한 광학 소자 재료를 제공하는 데 있어서, 압베수 v_d 의 바람직한 하한은 19, 보다 바람직한 하한은 20, 더욱 바람직한 하한은 21, 한층 바람직한 하한은 22, 보다 한층 바람직한 하한은 23 이다. 한편, 유리 안정성을 양호하게 유지하는 데 있어서, 압베수 v_d 의 바람직한 상한은 32, 보다 바람직한 상한은 30, 더욱 바람직한 상한은 29, 한층 바람직한 상한은 28, 보다 한층 바람직한 상한은 27 이다.

[0198] 비교적 넓은 범위로 압베수 v_d 를 조정할 수 있는 광학 유리 II 에서는, 광학계의 콤팩트화, 고기능화에 바람직한 유리 재료를 제공하는 데 있어서, 굴절률 nd , 압베수 v_d 는 하기 (2) 식을 만족시킨다. (2) 식을 만족시키는 유리도, 종래의 고굴절률 저분산 유리와 비교해서, 동일한 압베수 v_d 에 있어서 굴절률이 높은 유리, 즉, 먼저 설명한 광학 특성도의 좌상의 범위의 유리이며, 유용성이 높은 유리이다.

[0199] $nd \geq 2.540 - (0.02 \times v_d) \quad \dots (2)$

[0200] 또한, 상기의 이유에 의해, 굴절률 nd , 압베수 v_d 가 하기 (2-1) 식을 만족시키는 것이 바람직하고, 하기 (2-2) 식을 만족시키는 것이 보다 바람직하고, 하기 (2-3) 식을 만족시키는 것이 더욱 바람직하고, 하기 (2-4) 식을 만족시키는 것이 한층 바람직하다.

[0201] $nd \geq 2.543 - (0.02 \times v_d) \quad \dots (2-1)$

[0202] $nd \geq 2.546 - (0.02 \times v_d) \quad \dots (2-2)$

[0203] $nd \geq 2.549 - (0.02 \times v_d) \quad \dots (2-3)$

[0204] $nd \geq 2.550 - (0.02 \times v_d) \quad \dots (2-4)$

[0205] 굴절률 nd 의 상한은, 광학 유리 II 의 조성 범위로부터 자연스럽게 정해지기 때문에, 특별히 한정되는 것은 아니다. 유리 안정성을 유지하는 데 있어서, 굴절률 nd 를 2.40 이하로 하는 것이 바람직하고, 2.30 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 2.20 이하로 하는 것이 바람직하고, 2.15 이하로 하는 것이 보다 바람직하고, 2.10 이하로 하는 것이 더욱 바람직하고, 2.09 이하로 하는 것이 한층 바람직하다.

- [0206] (부분 분산 특성)
- [0207] 광학 유리 II 에 있어서의 부분 분산비 P_g , F 의 바람직한 상한, 하한, ΔP_g , F 의 바람직한 상한은, 광학 유리 I 과 동일하다. 한편, 광학 유리 II 에 있어서의 ΔP_g , F 의 바람직한 하한은 -0.001 , 보다 바람직한 하한은 0.000 , 더욱 바람직한 하한은 0.003 이다.
- [0208] (비중)
- [0209] 광학 소자의 경량화를 위해, 광학 유리 II 의 비중의 바람직한 범위는 5.50 이하, 보다 바람직한 범위는 5.40 이하, 더욱 바람직한 범위는 5.30 이하, 한층 바람직한 범위는 5.20 이하이다. 단, 비중을 과잉으로 감소시키면 유리의 안정성이 저하되고, 액상 온도가 상승하는 경향을 나타내기 때문에 비중은 4.50 이상으로 하는 것이 바람직하다. 비중의 보다 바람직한 하한은 4.60 , 더욱 바람직한 하한은 4.70 , 한층 바람직한 하한은 4.80 , 보다 한층 바람직한 하한은 4.90 이다.
- [0210] (투과율 특성)
- [0211] 광학 유리 II 의 광선 투과성은, 광학 유리 I 의 특성과 동일하지만, $\lambda 5$ 의 바람직한 범위는 450 nm 이하, 보다 바람직한 범위는 430 nm 이하, 더욱 바람직한 범위는 410 nm 이하, 한층 바람직한 범위는 400 nm 이하, 보다 한층 바람직한 범위는 390 nm 이하, 더 한층 바람직한 범위는 380 nm 이하이다. $\lambda 5$ 의 하한은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 300 nm 를 $\lambda 5$ 의 하한의 기준으로서 생각하면 된다.
- [0212] (유리 전이 온도)
- [0213] 광학 유리 II 의 유리 전이 온도도 광학 유리 I 의 유리 전이 온도와 동일한 이유에 의해, 바람직한 하한, 바람직한 상한이 존재한다. 광학 유리 II 의 유리 전이 온도의 바람직한 하한은 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 보다 바람직한 하한은 $670\text{ }^\circ\text{C}$, 더욱 바람직한 하한은 $680\text{ }^\circ\text{C}$, 한층 바람직한 하한은 $690\text{ }^\circ\text{C}$, 보다 한층 바람직한 하한은 $700\text{ }^\circ\text{C}$, 더 한층 바람직한 하한은 $710\text{ }^\circ\text{C}$, 더 한층 바람직한 하한은 $720\text{ }^\circ\text{C}$ 이다. 한편, 유리 전이 온도의 바람직한 상한은 $850\text{ }^\circ\text{C}$, 보다 바람직한 상한은 $800\text{ }^\circ\text{C}$, 더욱 바람직한 상한은 $780\text{ }^\circ\text{C}$, 한층 바람직한 상한은 $760\text{ }^\circ\text{C}$, 보다 한층 바람직한 상한은 $750\text{ }^\circ\text{C}$, 더 한층 바람직한 상한은 $740\text{ }^\circ\text{C}$ 이다.
- [0214] 광학 유리 II 의 그 밖의 조성, 특성에 대해서는, 광학 유리 I 과 동일하다.
- [0215] [광학 유리의 제조 방법]
- [0216] 다음으로 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 유리의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0217] 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 유리의 제조 방법은, 유리 원료를 가열에 의해 용융하고, 얻어진 용융 유리를 성형하는 것을 포함하는 광학 유리의 제조 방법에 있어서, 상기 유리 원료를 전술한 본 발명의 광학 유리가 얻어지도록 조합하는 것, 및, 상기 용융을 백금제 또는 백금 합금제의 유리 용융 용기를 사용하여 실시하는 것이다.
- [0218] 예를 들어, 분체상의 화합물 원료 또는 카렛트 원료를 목적으로 하는 유리 조성에 대응하여 칭량, 조합하고, 백금제 또는 백금 합금제의 용융 용기 내에 공급한 후, 이것을 가열함으로써 용융한다. 상기 원료를 충분히 용융하여 유리화한 후, 이 용융 유리의 온도를 상승시켜 청정을 실시한다. 청정한 용융 유리를 교반기에 의한 교반에 의해 균질화하고, 유리 유출 파이프에 연속 공급, 유출하고, 급냉, 고화시켜 유리 성형체를 얻는다.
- [0219] 또한, 광학 유리의 용융 온도는 $1200 \sim 1500\text{ }^\circ\text{C}$ 의 범위로 하는 것이, 균질, 저착색 또한 광학 특성을 포함하는 제특성의 안정적인 유리를 얻는 데 있어서 바람직하다.
- [0220] [프레스 성형용 유리 굽]
- [0221] 본 발명의 일 양태에 관련된 프레스 성형용 유리 굽은 상기 서술한 양태의 광학 유리로 이루어진다. 굽의 형상은, 목적으로 하는 프레스 성형품의 형상에 따라 프레스 성형하기 쉬운 형상으로 한다. 또, 굽의 질량도 프레스 성형품에 맞추어 설정한다. 본 발명의 일 양태에 의하면, 안정성이 우수한 유리를 사용할 수 있기 때문에, 재가열, 연화하여 프레스 성형해도 유리가 실패되기 어려워, 고품질의 성형품을 안정적으로 생산할 수 있다.
- [0222] 프레스 성형용 유리 굽의 제조에는 이하와 같다.
- [0223] 제 1 제조예에 있어서는, 유출 파이프의 하방에 수평으로 배치한 주형에 파이프로부터 유출되는 용융 유리를 연

속적으로 부어, 일정한 두께를 갖는 판상으로 성형한다. 성형된 유리는 주형 측면에 형성한 개구부로부터 수평 방향으로 연속해서 인출된다. 판상 유리 성형체의 인출은 벨트 컨베이어에 의해 실시한다. 벨트 컨베이어의 인출 속도를 일정하게 하여 유리 성형체의 판두께가 일정하게 되도록 인출함으로써, 소정의 두께, 판폭의 유리 성형체를 얻을 수 있다. 유리 성형체는 벨트 컨베이어에 의해 어닐로 내로 반송되어 서랭된다.

서랭한 유리 성형체를 판두께 방향으로 절단 혹은 횡단하여, 연마 가공을 실시하거나, 배럴 연마를 실시하여 프레스 성형용 유리 곱으로 한다.

[0224] 제 2 제조예에 있어서는, 상기 주형 대신에 원통상의 주형 내에 용융 유리를 부어 원기둥형의 유리 성형체를 성형한다. 주형 내에서 성형된 유리 성형체는 주형 저부의 개구부로부터 일정한 속도로 연직 하방으로 인출된다. 인출 속도는 주형 내에서의 용융 유리 액위가 일정하게 되도록 실시하면 된다. 유리 성형체를 서랭한 후, 절단 혹은 횡단하고, 연마 가공 또는 배럴 연마를 실시하여 프레스 성형용 유리 곱으로 한다.

[0225] 제 3 제조예에 있어서는, 유출 파이프의 하방에 원형의 턴테이블의 원주 상에 복수개의 성형형을 등간격으로 배치한 성형기를 설치하고, 턴테이블을 인덱스 회전하고, 성형형의 정류 위치의 하나를 성형형에 용융 유리를 공급하는 위치 (캐스트 위치라고 한다) 로서 용융 유리를 공급하고, 공급한 용융 유리를 유리 성형체에 성형한 후, 캐스트 위치와는 상이한 소정의 성형형의 정류 위치 (테이크 아웃 위치) 로부터 유리 성형체를 꺼낸다. 테이크 아웃 위치를 어느 정류 위치로 할지는, 턴테이블의 회전 속도, 유리의 냉각 속도 등을 고려하여 정하면 된다. 캐스트 위치에 있어서의 성형형에의 용융 유리의 공급은, 유출 파이프의 유리 유출구로부터 용융 유리를 적하하고, 유리적을 상기 성형형으로 받는 방법, 캐스트 위치에 정류하는 성형형을 유리 유출구에 근접시켜 유출하는 용융 유리류의 하단부를 지지하고, 유리류의 도중에 잘록한 부분을 만들어, 소정의 타이밍에서 성형형을 연직 방향으로 급강하함으로써 잘록한 부분보다 아래의 용융 유리를 분리하여 성형형 상에 받는 방법, 유출하는 용융 유리류를 절단날로 절단하고, 분리한 용융 유리 덩어리를 캐스트 위치에 정류하는 성형형으로 받는 방법 등에 의해 실시할 수 있다.

[0226] 성형형 상에서의 유리의 성형은 공지된 방법을 이용하면 된다. 그 중에서도 성형형으로부터 상향으로 가스를 분출하여 유리 덩어리에 상향의 풍압을 가하고, 유리를 부상시키면서 성형하면, 유리 성형체의 표면에 주름이 생기거나, 성형형과의 접촉에 의해 유리 성형체에 켄 균열이 발생하는 것을 방지할 수 있다.

[0227] 유리 성형체의 형상은, 성형형 형상의 선택이나 상기 가스의 분출 방법에 의해, 구상, 회전 타원체상, 회전 대상축을 1 개 가지며, 그 회전 대상축의 축방향을 향한 2 개의 면이 모두 외측으로 볼록상인 형상 등으로 할 수 있다. 이들의 형상은 렌즈 등의 광학 소자 또는 광학 소자 블랭크를 프레스 성형하기 위한 유리 곱에 바람직하다. 이와 같이 하여 얻어진 유리 성형체는 그대로, 또는 표면을 연마 혹은 배럴 연마하여 프레스 성형용 유리 곱으로 할 수 있다.

[0228] [광학 소자 블랭크와 그 제조 방법]

[0229] 다음으로 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자 블랭크와 그 제조 방법에 대해 설명한다.

[0230] 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자 블랭크는, 상기 서술한 양태의 광학 유리로 이루어진다. 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자 블랭크는, 상기 서술한 양태의 광학 유리가 제공하는 제성질을 갖는 광학 소자를 제작하기 위한 유리 모재로서 바람직하다.

[0231] 또한, 광학 소자 블랭크는, 목적으로 하는 광학 소자의 형상에, 연삭 및 연마에 의해 제거하는 가공 마진을 가한 광학 소자의 형상에 근사하는 형상을 갖는 유리 성형체이다.

[0232] 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자 블랭크의 제조 방법의 제 1 양태는, 연삭 및 연마에 의해 광학 소자로 마무리되는 광학 소자 블랭크의 제조 방법에 있어서, 상기 서술한 양태의 프레스 성형용 유리 곱을 가열에 의해 연화하여 프레스 성형한다. 이 방법은, 재가열 프레스 성형법이라고도 불린다.

[0233] 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자 블랭크의 제조 방법의 제 2 양태는, 연삭 및 연마에 의해 광학 소자로 마무리되는 광학 소자 블랭크의 제조 방법에 있어서, 유리 원료를 가열에 의해 용융하고, 얻어진 용융 유리를 프레스 성형함으로써, 상기 서술한 양태의 광학 소자 블랭크를 제작한다. 이 방법은 다이렉트 프레스 성형법이라고도 불린다.

[0234] 상기 제 1 양태에서는, 목적으로 하는 광학 소자의 표면 형상을 반전한 형상에 근사하는 형상의 성형면을 갖는 프레스 성형형을 준비한다. 프레스 성형형은 상형, 하형 그리고 필요에 따라 동형(胴型)을 포함하는 형 부품에 의해 구성된다.

- [0235] 다음으로 프레스 성형용 유리 곱을 가열에 의해 연화하고 나서 예열된 하형에 도입하고, 하형과 대향하는 상형으로 프레스하여, 광학 소자 블랭크로 성형한다. 이 때, 프레스 성형 시의 유리와 성형형의 융착을 방지하기 위해, 프레스 성형용 유리 곱의 표면에 미리 질화붕소 등의 분말상 이형체를 균일하게 도포해도 된다.
- [0236] 다음으로 광학 소자 블랭크를 이형하여 프레스 성형형으로부터 꺼내어, 어닐 처리한다. 이 어닐 처리에 의해 유리 내부의 변형을 저감시키고, 굴절률 등의 광학 특성이 원하는 값이 되도록 한다.
- [0237] 유리 곱의 가열 조건, 프레스 성형 조건, 프레스 성형형에 사용하는 재료 등은 공지된 것을 적용하면 된다. 이상의 공정은 대기 중에서 실시할 수 있다.
- [0238] 제 2 양태에서는, 상형, 하형, 필요에 따라 동형을 포함하는 형 부품에 의해 프레스 성형형을 구성한다. 전술한 바와 같이 광학 소자 블랭크의 표면 형상을 반진한 형상으로 프레스 성형형의 성형면을 가공한다.
- [0239] 하형 성형면 상에 적절히, 질화붕소 등의 분말상 이형체를 균일하게 도포하고, 전술한 광학 유리의 제조 방법에 따라 용융한 용융 유리를 하형 성형면 상에 유출하고, 하형 상의 용융 유리량이 원하는 양이 된 시점에서 용융 유리류를 시어라고 불리는 절단날로 절단한다. 이렇게 하여 하형 상에 용융 유리 덩어리를 얻은 후, 상방에 상형이 대기하는 위치에 용융 유리 덩어리째 하형을 이동하고, 상형과 하형으로 유리를 프레스하여, 광학 소자 블랭크로 성형한다.
- [0240] 다음으로 광학 소자 블랭크를 이형하여 프레스 성형형으로부터 꺼내어, 어닐 처리한다. 이 어닐 처리에 의해 유리 내부의 변형을 저감시키고, 굴절률 등의 광학 특성이 원하는 값이 되도록 한다.
- [0241] 유리 곱의 가열 조건, 프레스 성형 조건, 프레스 성형형에 사용하는 재료 등은 공지된 것을 적용하면 된다. 이상의 공정은 대기 중에서 실시할 수 있다.
- [0242] [광학 소자와 그 제조 방법]
- [0243] 다음으로 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자에 대해 설명한다.
- [0244] 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자는, 상기 서술한 양태의 광학 유리로 이루어진다. 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자는, 상기 서술한 양태의 광학 유리가 제공하는 제성질을 갖기 때문에, 광학계의 고기능화, 컴팩트화에 유효하다. 본 발명의 광학 소자로서는, 각종 렌즈, 프리즘 등을 예시할 수 있다. 또한 렌즈의 예로서는, 렌즈면이 구면 또는 비구면인, 오목 메니스커스 렌즈, 볼록 메니스커스 렌즈, 양 볼록 렌즈, 양 오목 렌즈, 평볼록 렌즈, 평오목 렌즈 등의 각종 렌즈를 나타낼 수 있다.
- [0245] 이러한 렌즈는, 고분산 유리체의 렌즈나 저분산 유리체의 렌즈와 조합함으로써 색수차를 보정할 수 있어, 색수차 보정용의 렌즈로서 바람직하다. 또, 광학계의 컴팩트화에도 유효한 렌즈이다.
- [0246] 또, 프리즘에 대해서는, 굴절률이 높기 때문에 활상 광학계에 삽입함으로써, 광로를 구부려 원하는 방향을 향함으로써 컴팩트하고 넓은 화각의 광학계를 실현할 수도 있다.
- [0247] 또한 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자의 광학 기능면에는, 반사 방지막 등의 광선 투과율을 제어하는 막을 형성할 수도 있다.
- [0248] 다음으로 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [0249] 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 소자의 제조 방법은, 상기 서술한 양태의 방법으로 제작한 광학 소자 블랭크를 가공하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 일 양태에서는, 광학 소자 블랭크를 구성하는 광학 유리로서 가공성이 우수한 것을 사용할 수 있기 때문에, 가공 방법으로서, 공지된 방법을 적용할 수 있다.
- [0250] 실시예
- [0251] 다음으로, 본 발명을 실시예에 의해 한층 더 상세하게 설명하지만, 본 발명은, 실시예에 나타내는 양태에 전혀 한정되는 것은 아니다. 이하에 기재하는 실시예를 참고로, 전술한 각 유리 성분의 함유량의 조정법을 적용함으로써, 본 발명의 각종 양태에 관련된 광학 유리를 얻을 수 있다.
- [0252] (광학 유리의 제작예)
- [0253] 먼저, 표 1 에 나타내는 조성 (카티온% 표시) 을 갖는 산화물 유리 No. 1 ~ 15 및 표 2 에 나타내는 산화물 유리 No. 16 ~ 70 이 얻어지도록, 원료로서 질산염, 황산염, 수산화물, 산화물, 붕산 등을 사용하고, 각 원료 분말을 칭량하여 충분히 혼합하여, 조합 원료로 하고, 이 조합 원료를 백금제 도가니 또는 백금 합금제 도가니

에 넣어 1300 ~ 1500 °C 에서 가열, 용융하고, 청징, 교반하여 균질인 용융 유리로 했다.

- [0254] 이 용융 유리를 예열한 주형에 흘려 넣어 급냉하고, 유리 전이 온도 근방의 온도에서 2 시간 유지한 후, 서랭하여 산화물 유리 No. 1 ~ 70 의 각 광학 유리를 얻었다. No. 1 ~ 70 의 유리에는, 백금 인클루전 등의 이물질의 혼입은 확인되지 않았다.
- [0255] 산화물 유리 No. 1 ~ 70 의 아니온 성분은 전체량, O^{2-} 이다.
- [0256] 또한, 산화물 유리 No. 1 ~ 15 는 광학 유리 I 에 상당하고, 산화물 유리 No. 16 ~ 70 은 광학 유리 II 에 상당한다.
- [0257] 유리 특성의 측정
- [0258] 각 유리의 특성은, 이하에 나타내는 방법으로 측정했다. 측정 결과를 표 1, 2 에 나타낸다.
- [0259] (1) 굴절률 n_d 및 압배수 v_d
- [0260] 1 시간당 30 °C 의 강온 속도로 냉각시킨 광학 유리에 대해 측정했다.
- [0261] (2) 부분 분산비 P_g, F , 부분 분산비의 노멀 라인으로부터의 차 $\Delta P_g, F$
- [0262] 부분 분산비 P_g, F 는, 1 시간당 30 °C 의 강온 속도로 냉각시킨 광학 유리에 대해 굴절률 n_g, n_F, n_c 를 측정하고, 이들의 값으로부터 산출했다.
- [0263] 부분 분산비의 노멀 라인으로부터의 차 $\Delta P_g, F$ 는, 부분 분산비 P_g, F 및 압배수 v_d 로부터 산출되는 노멀 라인 상의 부분 분산비 $P_g, F(0)$ 으로부터 산출했다.
- [0264] (3) 유리 전이 온도 T_g
- [0265] 시차 주사 열량 분석 장치 (DSC) 를 사용하여, 승온 속도 10 °C / 분의 조건하에서 측정했다.
- [0266] (4) 액상 온도
- [0267] 유리를 소정 온도로 가열된 노 내에 넣어 2 시간 유지하고, 냉각 후, 유리 내부를 100 배의 광학 현미경으로 관찰하여, 결정의 유무로부터 액상 온도를 결정했다.
- [0268] (5) 비중
- [0269] 아르키메데스법에 의해 측정했다.
- [0270] (6) λ_{70}, λ_5
- [0271] 10.0 ± 0.1 mm 의 두께로 연마된 서로 평행한 면을 갖는 유리 시료를 사용하여, 분광 광도계에 의해, 상기 연마된 면에 대해 수직 방향으로부터 강도 I_{in} 의 광을 입사하고, 시료를 투과한 광의 강도 I_{out} 를 측정하여, 광선 투과율 I_{out}/I_{in} 을 산출하고, 광선 투과율이 70 % 가 되는 파장을 λ_{70} , 광선 투과율이 5 % 가 되는 파장을 λ_5 로 했다.
- [0272] 유리 제조 시에 석출되는 결정의 수밀도의 측정
- [0273] 유리는, 용융 유리를 성형하여 얻어진다. 유리 안정성이 저하되면, 용융 유리를 주형에 흘려 넣어 성형하고, 얻어지는 유리 중에 포함되는 결정립의 수가 증가한다.
- [0274] 따라서, 유리 안정성, 특히 유리 용액을 성형할 때의 내실투성은, 일정한 조건으로 용융, 성형한 유리에 포함되는 결정의 다소에 의해 평가할 수 있다. 평가 방법의 일례를, 이하에 나타낸다.
- [0275] 원료로서 질산염, 황산염, 수산화물, 산화물, 붕산 등을 사용하여, 각 원료 분말을 칭량하여 충분히 혼합하고, 조합 원료로 하여, 이 조합 원료를 용량이 300 ml 의 백금제 도가니에 넣어 1400 °C 에서 2 시간, 가열, 용융하여, 균질인 용융 유리를 200 g 제작한다. 이 동안, 용융 유리를 몇 차례 교반, 진탕한다.
- [0276] 2 시간 경과 후, 1300 ~ 1500 °C 의 노로부터 용융 유리가 든 도가니를 꺼내고, 15 ~ 20 초간, 교반, 진탕한 후, 카본제의 주형 (60 mm × 40 mm × 10 mm ~ 15 mm) 에 용융 유리를 흘려 넣고, 서랭로 내에 넣어 변형을 제거한다.
- [0277] 얻어진 유리 내부를, 광학 현미경 (배율 100 배) 을 사용하여 관찰하고, 석출된 결정의 수를 카운트하여, 유리

1 kg 당 포함되는 결정수를 산출하여, 결정의 수밀도 (개/kg) 로 한다.

- [0278] 상기 방법에 의해 평가한 No. 1 ~ 59 의 각 유리의 결정의 수밀도는, 모두, 0 개/kg 이었다.
- [0279] (비교예)
- [0280] 비교를 위해, 문헌 1 의 실시예 No. 3 및 No. 5 의 조성, 문헌 2 의 실시예 No. 16 의 조성에 대해, 재현 실험을 실시했다. 카티온% 표시로 환산한 문헌 1 의 실시예 No. 3 및 No. 5 의 조성을 표 2 에, 문헌 2 의 실시예 No. 16 의 조성을 표 1 에 나타낸다.
- [0281] 또한, 카티온비 Ti^{4+} / B^{3+} 를 제외하고, 광학 유리 I 의 요건을 만족시키고, 카티온비 Ti^{4+} / B^{3+} 가 0.804 와 광학 유리 I 의 카티온비 Ti^{4+} / B^{3+} 보다 작은 조성에 대해, 원료를 용융하여 유리화를 시도했다. 이 조성을 조성 A 라고 부른다. 조성 A 를 표 1 에 나타낸다.
- [0282] 또한, 카티온비 Ti^{4+} / B^{3+} 를 제외하고, 광학 유리 II 의 요건을 만족시키고, 카티온비 Ti^{4+} / B^{3+} 가 0.803 으로 광학 유리 II 의 카티온비 Ti^{4+} / B^{3+} 보다 작은 조성에 대해, 원료를 용융하여 유리화를 시도했다. 이 조성을 조성 B 라고 부른다. 조성 B 를 표 2 에 나타낸다.
- [0283] 문헌 1 의 실시예 No. 3 및 No. 5 의 조성, 문헌 2 의 실시예 No. 16 의 조성, 조성 A 에 대해서는, 용융물이 백탁하여, 유리화되지 않았다.
- [0284] 조성 B 는, 유리화되었지만, 상기 유리 제조 시에 석출되는 결정의 수밀도의 측정법에 의해, 유리 중에 석출된 결정의 수밀도를 측정한 결과, 998 개/kg 이었다.
- [0285] 상기 서술한 평가 방법에 의해 구해지는 결정의 수밀도가 1000 개/kg 미만인 것, 보다 바람직하게는 500 개/kg 미만인 것, 더욱 바람직하게는 300 개/kg 미만인 것, 한층 바람직하게는 200 개/kg 미만인 것, 보다 한층 바람직하게는 100 개/kg 미만인 것, 더 한층 바람직하게는 50 개/kg 미만인 것, 더 한층 바람직하게는 20 개/kg 미만인 것, 게다가 더 한층 바람직하게는 0 개/kg 인 것을, 보다 한층 우수한 유리 안정성을 갖는 균질인 광학 유리인 것의 지표로 할 수 있다.

[표 2-3]

No.	62		64		65		66		67		68		69		70		단		문헌1	
	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	카티온%	3	5			
Si ⁴⁺	9.14	9.14	9.91	5.49	10.46	10.27	9.93	9.93	9.93	2.80	7.41	10.67								
B ³⁺	18.07	18.07	16.79	18.82	15.27	14.99	19.65	19.65	19.65	28.81	18.46	24.56								
La ³⁺	28.24	31.56	27.71	29.37	26.70	26.22	27.18	25.19	25.19	25.28	29.13	21.68								
Gd ³⁺	4.10	4.58	4.02	4.26	3.37	3.80	0.00	2.00	0.00	4.25	0.00	0.00								
Y ³⁺	0.49	0.54	0.47	0.50	0.46	0.45	4.02	4.02	4.02	0.50	14.02	0.00								
Yb ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	8.14								
Ti ⁴⁺	22.25	22.25	27.50	23.14	30.14	29.00	24.17	24.17	24.17	24.17	23.14	30.56	24.07							
Nb ⁵⁺	5.81	5.81	6.69	7.03	6.44	6.23	7.40	7.40	7.40	7.03	0.00	4.02								
Ta ⁵⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
W ⁶⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.79	0.00	0.00	0.00	0.00	6.91								
Zr ⁴⁺	5.36	5.36	5.28	5.57	5.07	4.98	5.82	5.82	5.82	5.57	0.00	0.00								
Zn ²⁺	1.69	1.69	1.85	1.75	1.59	1.57	1.83	1.83	1.83	1.75	0.00	0.00								
Li ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Na ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Mg ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
K ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Mn ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Ca ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Sr ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Ba ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Ge ⁴⁺	3.85	0.00	0.00	4.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Te ⁴⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Bi ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
As ³⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
합계	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00								
Si ⁴⁺ +B ³⁺	27.21	27.21	26.70	24.31	25.73	25.29	29.59	29.59	29.59	31.41	25.89	35.23								
Si ⁴⁺ /(Si ⁴⁺ +B ³⁺)	0.255	0.256	0.371	0.228	0.407	0.407	0.336	0.336	0.336	0.083	0.288	0.303								
La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺	32.82	36.68	32.20	34.10	31.03	30.47	31.20	31.20	31.20	31.20	31.64	42.15	25.77							
Y ³⁺ /(La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺)	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.129	0.129	0.129	0.016	0.325	0.060								
B ³⁺ /(La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000								
(Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺)/(La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺)	0.140	0.140	0.139	0.139	0.140	0.139	0.129	0.139	0.139	0.133	0.193	0.325	0.273							
Y ³⁺ /(Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺)	0.105	0.105	0.105	0.105	0.106	0.106	1.000	0.868	0.868	0.105	1.000	0.000								
Ti ⁴⁺ +Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺ +W ⁶⁺	29.06	29.06	34.19	30.23	39.58	37.72	31.57	31.57	31.57	30.23	30.56	35.00								
(Zr ⁴⁺ +Ti ⁴⁺ +Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺ +W ⁶⁺)/Zr ⁴⁺	6.422	6.422	7.500	6.427	8.215	8.974	6.424	6.424	6.424	6.427	--	--								
Ti ⁴⁺ /B ³⁺	1.231	1.231	1.838	1.230	1.974	1.975	1.230	1.230	1.230	0.803	1.675	0.990								
(Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺)/Nb ⁵⁺	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	--	--								
(La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺ +Zr ⁴⁺ +Ti ⁴⁺ +Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺ +W ⁶⁺ +Bi ³⁺)/(Ti ⁴⁺ +Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺ +W ⁶⁺)/(La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺)	0.885	0.792	1.092	0.986	1.179	1.238	1.012	1.012	1.012	0.974	0.717	1.178								
(Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺)/(Ti ⁴⁺ +Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺ +W ⁶⁺)	0.234	0.234	0.196	0.235	0.176	0.168	0.234	0.234	0.234	0.233	0.000	0.115								
Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺	4.58	5.12	4.49	4.16	4.33	4.25	4.02	4.02	4.02	4.02	14.02	8.14								
Zr ⁴⁺ /(Ti ⁴⁺ +Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺ +W ⁶⁺)	0.039	0.059	0.048	0.058	0.043	0.042	0.056	0.059	0.058	0.038	0.000	0.000								
Y ³⁺ /(Ti ⁴⁺ +Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺ +W ⁶⁺)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.047	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000								
Li ⁺ +Na ⁺ +K ⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
Mg ²⁺ +Ca ²⁺ +Sr ²⁺ +Ba ²⁺	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00								
(Sr ²⁺ +Ba ²⁺)/(La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺ +Yb ³⁺)	0.829	0.742	0.825	0.712	0.829	0.829	0.846	0.846	0.848	1.012	0.800	1.193								
Zr ⁴⁺ /(Ti ⁴⁺ +Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺ +W ⁶⁺)	0.058	0.058	0.045	0.058	0.043	0.042	0.056	0.058	0.058	0.058	0.000	0.000								
(Mg ²⁺ +Ca ²⁺ +Sr ²⁺ +Ba ²⁺)/(Ti ⁴⁺ +Nb ⁵⁺ +Ta ⁵⁺ +W ⁶⁺)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000								
nd	2.039	2.051	2.074	2.061	2.085	2.088	2.051	2.051	2.050	--	--	--								
v d	25.4	25.7	24.6	26.0	23.8	23.5	25.4	25.4	25.3	--	--	--								
nd-[2540-(0.02 x v d)]	0.0200	0.0446	0.0204	0.0411	0.0212	0.0186	0.0189	0.0185	0.0170	--	--	--								
P _{CE}	0.608	0.606	0.617	0.613	0.619	0.621	0.613	0.613	0.613	--	--	--								
ΔP _{CE}	0.007	0.006	0.013	0.012	0.014	0.015	0.010	0.010	0.010	--	--	--								
액상 온도LT(°C)	1220	1250	1230	1230	1240	1240	1240	1240	1250	--	--	--								
액상 온도LT/(nd-1)(°C)	1174	1189	1145	1159	1143	1139	1139	1139	1139	--	--	--								
유리 전이 온도(°C)	714	748	724	724	732	726	720	720	719	--	--	--								
비중	5.10	5.22	5.06	5.21	5.02	5.08	4.90	4.94	4.96	--	--	--								
λ 70(nm)	500	471	480	486	493	499	640	635	688	--	--	--								
λ 5(nm)	374	372	382	376	384	391	384	384	384	--	--	--								
적출된 결정의 수밀도(개/Lic)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	988	백백	백백								

[0293]

[0294] (프레스 성형용 유리 굵의 제작에 1)

[0295] 다음으로 No. 1 ~ 70 의 각 광학 유리로 이루어지는 프레스 성형용 유리 굵을 다음과 같이 하여 제작했다.

[0296] 먼저, 상기 각 유리가 얻어지도록 유리 원료를 조합하고, 백금제 도가니 또는 백금 합금제 도가니에 투입하여, 가열, 용융하고, 청징, 교반하여 균질인 용융 유리를 얻었다. 다음으로, 용융 유리를 유출 파이프로부터 일정 유량으로 유출하고, 유출 파이프의 하방에 수평으로 배치한 주형에 부어, 일정한 두께를 갖는 유리판을 성형했다. 성형된 유리판을 주형 측면에 형성한 개구부로부터 수평 방향으로 연속해서 인출하고, 벨트 컨베이어로 어닐로 내로 반송하여, 서랭했다.

[0297] 서랭한 유리판을 절단 또는 할단하여 유리편을 제작하고, 이들 유리편을 배열 연마하여 프레스 성형용 유리 굵으로 했다.

[0298] 또한, 유출 파이프의 하방에 원통상의 주형을 배치하고, 이 주형 내에 용융 유리를 부어 원기둥상 유리로 성형하고, 주형 저부의 개구부로부터 일정한 속도로 연직 하방으로 인출한 후, 서랭하고, 절단 혹은 할단하여 유리편을 만들고, 이들 유리편을 배열 연마하여 프레스 성형용 유리 굵을 얻을 수도 있다.

[0299] (프레스 성형용 유리 굵의 제작에 2)

[0300] 프레스 성형용 유리 굵의 제작에 1 과 마찬가지로 용융 유리를 유출 파이프로부터 유출하고, 성형형으로 유출되는 용융 유리 하단을 받은 후, 성형형을 급강하하고, 표면 장력에 의해 용융 유리류를 절단하고, 성형형 상에 원하는 양의 용융 유리 덩어리를 얻었다. 그리고, 성형형으로부터 가스를 분출하여 유리에 상향의 풍압을 가하여, 부상시키면서 유리 덩어리로 성형하고, 성형형으로부터 꺼내어 어닐했다. 그리고 유리 덩어리를 배열

연마하여 프레스 성형용 유리 곱으로 했다.

- [0301] (광학 소자 블랭크의 제작예 1)
- [0302] 프레스 성형용 유리 곱의 제작예 2 에서 얻은 각 프레스 성형용 유리 곱의 전체 표면에 질화붕소 분말로 이루어지는 이형체를 균일하게 도포한 후, 상기 곱을 가열에 의해 연화하여 프레스 성형하고, 오목 메니스커스 렌즈, 볼록 메니스커스 렌즈, 양 볼록 렌즈, 양 오목 렌즈, 평볼록 렌즈, 평오목 렌즈 등의 각종 렌즈, 프리즘의 블랭크를 제작했다.
- [0303] (광학 소자 블랭크의 제작예 2)
- [0304] 프레스 성형용 유리 곱의 제작예 1 과 마찬가지로 하여 용융 유리를 제작하고, 용융 유리를 질화붕소 분말의 이형체를 균일하게 도포한 하형 성형면에 공급하고, 하형 상의 용융 유리량이 소망량이 된 시점에서 용융 유리류를 절단날로 절단했다.
- [0305] 이렇게 하여 하형 상에 얻은 용융 유리 덩어리를 상형과 하형으로 프레스하고, 오목 메니스커스 렌즈, 볼록 메니스커스 렌즈, 양 볼록 렌즈, 양 오목 렌즈, 평볼록 렌즈, 평오목 렌즈 등의 각종 렌즈, 프리즘의 블랭크를 제작했다.
- [0306] (광학 소자의 제작예 1)
- [0307] 광학 소자 블랭크의 제작예 1, 2 에서 제작한 각 블랭크를 어닐했다. 어닐에 의해 유리 내부의 변형을 저감시킴과 함께, 굴절률 등의 광학 특성이 원하는 값이 되도록 했다.
- [0308] 다음으로 각 블랭크를 연삭 및 연마하여 오목 메니스커스 렌즈, 볼록 메니스커스 렌즈, 양 볼록 렌즈, 양 오목 렌즈, 평볼록 렌즈, 평오목 렌즈 등의 각종 렌즈, 프리즘을 제작했다. 얻어진 광학 소자의 표면에는 반사 방지막을 코트해도 된다.
- [0309] (광학 소자의 제작예 2)
- [0310] 프레스 성형용 유리 곱의 제작예 1 과 마찬가지로 하여 유리판 및 원기둥상 유리를 제작하고, 얻어진 유리 성형체를 어닐하여 내부의 변형을 저감시킴과 함께, 굴절률 등의 광학 특성이 원하는 값이 되도록 했다.
- [0311] 다음으로 이들 유리 성형체를 절단, 연삭 및 연마하여 오목 메니스커스 렌즈, 볼록 메니스커스 렌즈, 양 볼록 렌즈, 양 오목 렌즈, 평볼록 렌즈, 평오목 렌즈 등의 각종 렌즈, 프리즘의 블랭크를 제작했다. 얻어진 광학 소자의 표면에 반사 방지막을 코트해도 된다.
- [0312] 마지막으로, 전술한 각 양태를 총괄한다.
- [0313] 일 양태에 의하면, Si^{4+} , B^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , 및 Zr^{4+} 를 필수 성분으로 하고, 카티온% 표시로, Si^{4+} 및 B^{3+} 를 합계로 5 ~ 55 %, La^{3+} 를 10 ~ 50 % (단, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 를 합계로 70 % 이하), Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 를 합계로 22 ~ 55 %, 함유하고, 단, Ti^{4+} 함유량은 22 % 이하이며, Si^{4+} 및 B^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Si^{4+} 의 함유량의 카티온비 $[Si^{4+} / (Si^{4+} + B^{3+})]$ 가 0.40 이하, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} , Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} , W^{6+} 및 Bi^{3+} 의 합계 함유량이 65 % 이상, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Y^{3+} 의 함유량의 카티온비 $[Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.12 이하, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Ba^{2+} 의 함유량의 카티온비 $[Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.40 이하, Zr^{4+} 의 함유량에 대한 Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 가 2 이상, B^{3+} 의 함유량에 대한 Ti^{4+} 의 함유량의 카티온비 (Ti^{4+} / B^{3+}) 가 0.85 이상이며, 압베수 vd 가 23 ~ 35 의 범위이며, 또한 굴절률 nd 가 하기 (1) 식 :

$$nd \geq 2.205 - (0.0062 \times vd) \quad \dots (1)$$
- [0314] 을 만족시키는 산화물 유리인 광학 유리, 가 제공된다.
- [0315] 상기 서술한 광학 유리는, 고굴절률 저분산 유리이며, 종래의 고굴절률 저분산 유리와 비교해서 동일한 압베수 vd 에 있어서, 유리 안정성을 유지하면서, 보다 높은 굴절률을 실현할 수 있다.

- [0317] 유리 안정성을 유지하면서, 고굴절률 저분산화하는 데 있어서, 상기 서술한 광학 유리에 있어서, Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량에 대한 Nb^{5+} 및 Ta^{5+} 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Nb^{5+} + Ta^{5+}) / (Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+})]$ 는 0.41 이하인 것이 바람직하다.
- [0318] 상기 서술한 광학 유리는, Zr^{4+} 를 1 카티온% 이상 함유하는 것이 바람직하다. 이로써, 굴절률을 높여 화학적 내구성을 개선하고, Ti^{4+} 와의 공존에 의해 내실투성을 개선하고, 액상 온도 상승을 억제할 수 있다.
- [0319] 다른 양태에 의하면, Si^{4+} , B^{3+} , La^{3+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , 및 Zr^{4+} 를 필수 성분으로 하고, 카티온% 표시로, Si^{4+} 및 B^{3+} 를 합계로 5 ~ 55%, La^{3+} 를 10 ~ 50% (단, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 를 합계로 70% 이하), Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 를 합계로 23 ~ 70% (단, Ti^{4+} 를 22% 초과), 함유하고, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Y^{3+} 의 함유량의 카티온비 $[Y^{3+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.14 이하, La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 및 Yb^{3+} 의 합계 함유량에 대한 Ba^{2+} 의 함유량의 카티온비 $[Ba^{2+} / (La^{3+} + Gd^{3+} + Y^{3+} + Yb^{3+})]$ 가 0.40 이하, Zr^{4+} 의 함유량에 대한 Zr^{4+} , Ti^{4+} , Nb^{5+} , Ta^{5+} 및 W^{6+} 의 합계 함유량의 카티온비 $[(Zr^{4+} + Ti^{4+} + Nb^{5+} + Ta^{5+} + W^{6+}) / Zr^{4+}]$ 가 2 이상, B^{3+} 의 함유량에 대한 Ti^{4+} 의 함유량의 카티온비 (Ti^{4+} / B^{3+}) 가 0.85 이상이며, 압베수 v_d 가 18 이상 35 미만의 범위이며, 또한 굴절률 nd 가 하기 (2) 식 :
- [0320] $nd \geq 2.540 - (0.02 \times v_d) \dots (2)$
- [0321] 를 만족시키는 산화물 유리인 광학 유리가 제공된다.
- [0322] 상기 서술한 광학 유리도, 고굴절률 저분산 유리이며, 종래의 고굴절률 저분산 유리와 비교해서 동일한 압베수 v_d 에 있어서, 유리 안정성을 유지하면서, 보다 높은 굴절률을 실현할 수 있다.
- [0323] 또 다른 양태에 의하면, 상기 서술한 각 양태에 관련된 광학 유리로 이루어지는 프레스 성형용 유리 곱, 광학 소자 블랭크, 및 광학 소자가 제공된다.
- [0324] 본 발명의 일 양태에 의하면, 안정 공급이 가능하고, 또한 우수한 유리 안정성을 갖는 고굴절률 저분산성을 구비하는 광학 유리를 제공할 수 있다. 나아가서는 당해 광학 유리를 사용하여 프레스 성형용 유리 곱, 광학 소자 블랭크 및 광학 소자를 제공할 수 있다.
- [0325] 금회 개시된 실시형태는 모든 점에서 예시이며 제한적인 것은 아니라고 생각되어야 한다. 본 발명의 범위는 상기한 설명이 아니라 특허 청구의 범위에 의해 나타내지고, 특허 청구의 범위와 균등의 의미 및 범위 내에서의 모든 변경이 포함되는 것이 의도된다.
- [0326] 예를 들어, 상기 서술한 예시된 유리 조성에 대해, 명세서에 기재된 조성 조절을 실시함으로써, 본 발명의 일 양태에 관련된 광학 유리를 제작할 수 있다.
- [0327] 또, 명세서에 예시 또는 바람직한 범위로서 기재한 사항의 2 개 이상을 임의로 조합하는 것은, 물론 가능하다.
- [0328] 본 발명은, 촬상 광학계나 투사 광학계용의 광학 소자 등의 각종 광학 소자의 제조 분야에 있어서 유용하다.