



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년03월20일

(11) 등록번호 10-1376813

(24) 등록일자 2014년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C03C 3/155 (2006.01) C03C 3/00 (2006.01)

C03B 5/235 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7006741

(22) 출원일자(국제) 2007년09월13일

심사청구일자 2012년05월18일

(85) 번역문제출일자 2009년04월01일

(65) 공개번호 10-2009-0051114

(43) 공개일자 2009년05월20일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2007/067854

(87) 국제공개번호 WO 2008/032789

국제공개일자 2008년03월20일

(30) 우선권주장

JP-P-2006-250111 2006년09월14일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문현

US7513941 B2

JP평성06032632 A

전체 청구항 수 : 총 10 항

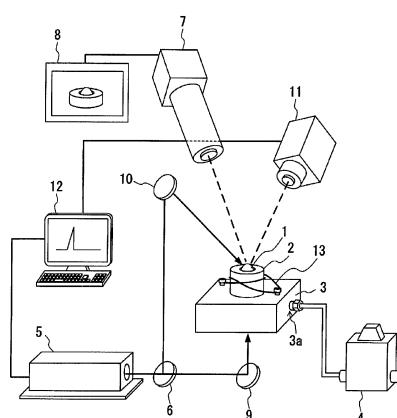
심사관 : 한정선

(54) 발명의 명칭 티탄계 산화물 유리 및 그 제조 방법

### (57) 요 약

본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 벌크상이며, 실질적으로, 식  $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$ 로 표시되는 조성을 갖는다. M1은 Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na 및 Ca으로부터 선택되는 1종의 원소이고, M2는 Mg, Ba, Ca, Sr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na, Sc, Y, Hf, Bi 및 Ag으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며, M3은 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Al, Si, P, Ga, Ge, In, Sn, Sb 및 Te로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. x, y1, y2 및 Z는,  $0 \leq x \leq 0.5$ ,  $0 \leq y1 < 0.31$ ,  $1.4 < y2 < 3.3$ ,  $3.9 < z < 8.0$ , M1이 Ba인 경우는  $x+y1 \neq 0$ , 또한, M1 및 M2가 Ba인 경우는  $y1 \neq 0$ 의 관계를 만족한다.

### 대 표 도 - 도1



(72) 발명자

**마스노 아츠노부**

일본국 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 2쵸메 1반 1고  
도쿠리즈교우세이호우정 우츄우고우쿠우켄큐우카이  
하츠키코우 내

**이시카와 다케히코**

일본국 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 2쵸메 1반 1고  
도쿠리즈교우세이호우정 우츄우고우쿠우켄큐우카이  
하츠키코우 내

---

**요다 신이치**

일본국 이바라키켄 츠쿠바시 센겐 2쵸메 1반 1고  
도쿠리즈교우세이호우정 우츄우고우쿠우켄큐우카이  
하츠키코우 내

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

벌크상(bulk form)이며, 또한, 최소직경이 0.5mm 이상의 구형이고,

식  $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$ 로 표시되는 조성을 갖고,

$M1\circ$ ], Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na 및 Ca으로부터 선택되는 1종의 원소이고,

$M2\circ$ ], Mg, Ba, Ca, Sr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na, Sc, Y, Hf, Bi 및 Ag으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며,

$M3\circ$ ], V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Al, Si, P, Ga, Ge, In, Sn, Sb 및 Te로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, 또한,

$x, y1, y2$  및  $z\circ$ ,

$0 \leq x \leq 0.5$ ,

$0 \leq y1 < 0.31$ ,

$1.4 < y2 < 3.3$ ,

$3.9 < z < 8.0$ ,

$M1\circ$ ] Ba인 경우는  $x+y1 \neq 0$ , 또한,

$M1$  및  $M2\circ$ ] Ba인 경우는  $y1 \neq 0$

의 관계를 만족하는, 티탄계 산화물 유리.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

$M1\circ$ ], Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm 및 Ca으로부터 선택되는 1종의 원소인, 티탄계 산화물 유리.

### 청구항 3

청구항 2에 있어서,

$M1\circ$ ], Ba, La, Nd 및 Ca으로부터 선택되는 1종의 원소인, 티탄계 산화물 유리.

### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

$M1\circ$ ]  $Ba\circ$ 고,

$x, y1, y2$  및  $z\circ$ ,

$0 \leq x \leq 0.5$ ,

$0 \leq y1 < 0.05$ ,

$1.4 < y2 < 2.3$ ,

$3.9 < z < 6.5$ ,

$x+y1 \neq 0$ , 또한,

$M2\circ$ ] Ba인 경우는  $y1 \neq 0$

의 관계를 만족하는, 티탄계 산화물 유리.

**청구항 5**

청구항 1에 있어서,

M1이 Ba이고,

M2가, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며,

x, y1, y2 및 z가,

$0 \leq x \leq 0.5$ ,

$0 \leq y1 < 0.05$ ,

$1.4 < y2 < 2.3$ ,

$3.9 < z < 6.5$ , 또한,

$x+y1 \neq 0$

의 관계를 만족하는, 티탄계 산화물 유리.

**청구항 6**

청구항 1에 있어서,

M1이 La이고, 또한, M3이 Zr인, 티탄계 산화물 유리.

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,

가시광역에 있어서의 굴절률이 2.0 이상인, 티탄계 산화물 유리.

**청구항 8**

삭제

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

최소직경이 1.0mm 이상의 구형인, 티탄계 산화물 유리.

**청구항 10**

청구항 1에 기재된 티탄계 산화물 유리를 제조하는 방법으로서,

(a) 유리 조성이 식  $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$ 로 표시되는 조성이 되도록 조정된 유리 원료를 공중에 부유시키고, 부유한 상태의 상기 유리 원료를 가열하여 용융시키는 공정과,

(b) 용융시킨 상기 원료를, 냉각 속도  $500^{\circ}\text{C}/\text{sec} \sim 1500^{\circ}\text{C}/\text{sec}$ 의 범위에서 냉각하는 공정을 포함하며, 상기 식에서,

M1이, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na 및 Ca으로부터 선택되는 1종의 원소이고,

M2가, Mg, Ba, Ca, Sr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na, Sc, Y, Hf, Bi 및 Ag으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며,

M3이, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Al, Si, P, Ga, Ge, In, Sn, Sb 및 Te로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, 또한,

x, y1, y2 및 z가,

$0 \leq x \leq 0.5$ ,  
 $0 \leq y_1 < 0.31$ ,  
 $1.4 < y_2 < 3.3$ ,  
 $3.9 < z < 8.0$ ,  
M1이 Ba인 경우는  $x+y_1 \neq 0$ , 또한,  
M1 및 M2가 Ba인 경우는  $y_1 \neq 0$   
의 관계를 만족하는,  
티탄계 산화물 유리의 제조 방법.

## 청구항 11

청구항 10에 있어서,  
상기 공정 (a)와 상기 공정 (b)의 사이에,  
상기 원료를, 0.5~5분간, 용융 상태로 유지하는 공정을 더 포함하는, 티탄계 산화물 유리의 제조 방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 티탄계 산화물 유리와 그 제조 방법에 관한 것으로, 특히, 높은 굴절률을 갖는 티탄계 산화물 유리와 그 제조 방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 유리 재료는, 그것을 구성하는 조성 성분을 적절히 선택하고, 또한, 각 성분의 비율을 변화시킴으로써, 원하는 물성을 실현하는 것이 가능하다. 이 때문에, 유리 재료는, 전기·광학 등의 다양한 기술 분야에서 이용되고 있다.

[0003] 그러나, 조성에 따라서는, 결정의 석출이나 상 분리의 발생에 의해 균질하게 유리화하는 것이 곤란한 경우가 있다. 또, 고온으로 해도 용융되지 않고, 미용융 고체가 되어 남는 성분도 있다. 이와 같이, 세라믹스나 백금의 도가니에 원료를 투입하여 고온의 노(爐)에서 원료를 용융시키는 것과 같은 일반적인 방법으로는 유리화가 곤란한 조성, 혹은, 분체상(粉體狀)이나 박편상의 유리를 얻을 수는 있지만, 분체나 박편보다 부피가 큰 덩어리(벌크상)의 유리로 할 수 없는 조성도 많이 존재한다. 예를 들면, 산화티탄( $TiO_2$ )은 고굴절률의 유리 재료로서 알려져 있고(예를 들면, 「최근의 특히 동향으로 본 저용점 무연 유리 렌즈의 정밀 프레스 기술(2)」, Materials Integration Vol.18, No.10, (2005), p.58~66 참조), 광학 분야로의 응용이 기대되는 재료이다. 그러나, 산화티탄은 결정화하기 쉽기 때문에, 산화티탄을 주재료로 하여 벌크상의 유리를 제작하는 것은 곤란하였다. 또한, 지금까지, 산화티탄과 산화란탄( $La_2O_3$ )의 혼합계 재료의 용융물을 롤리 초급랭(超急冷)하여 유리를 얻는 시도가 이루어져 왔었지만, 이 방법으로는 박편상의 유리밖에 얻을 수 없고, 벌크상의 유리를 제작할 수는 없었다.

[0004] 바륨·티탄 산화물의 단결정편이나 세라믹스를 제작하는 방법으로서, 바륨·티탄 산화물을 부유시킨 상태로 용융시키 응고시키는 방법(부유법)이 제안되어 있다(일본국 특허공개 2005-53726호 공보 및 일본국 특허공개 2005-213083호 공보 참조).

### 발명의 상세한 설명

[0005] 본 발명은, 높은 굴절률을 갖는 것이 기대되는 티탄계 산화물 유리를, 종래에 없었던 벌크상(bulk form)의 유리로서 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은, 벌크상의 티탄계 산화물 유리의 제조 방법을 제공하는 것도 목적으로 한다.

[0006] 본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 벌크상이며, 실질적으로, 식  $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y_1}(M3)_{y_1})_{y_2}O_z$ 로 표시되는 조성을

갖고,

[0007] M1이, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na 및 Ca으로부터 선택되는 1종의 원소이고,

[0008] M2가, Mg, Ba, Ca, Sr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na, Sc, Y, Hf, Bi 및 Ag으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이며,

[0009] M3이, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Al, Si, P, Ga, Ge, In, Sn, Sb 및 Te로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이고, 또한, x, y1, y2 및 Z가,

[0010]  $0 \leq x \leq 0.5$ ,

[0011]  $0 \leq y1 < 0.31$ ,

[0012]  $1.4 < y2 < 3.3$ ,

[0013]  $3.9 < z < 8.0$ ,

[0014] M1이 Ba인 경우는  $x+y1 \neq 0$ , 또한,

[0015] M1 및 M2가 Ba인 경우는  $y1 \neq 0$

[0016] 의 관계를 만족하고 있다. 또한, 본 명세서에 있어서, 유리란, DTA 등의 측정에 의해 유리 전이점(Tg)이 관찰되는 물질을 말한다. 또, 본 명세서에 있어서, 「실질적으로」란, 1mol%, 바람직하게는 0.5mol%, 보다 바람직하게는 0.1mol%를 한도로 하여 불순물의 존재를 허용하는 취지이다.

[0017] 본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 산화티탄을 포함하고 있으므로, 고굴절률을 실현할 수 있다. 또한, 본 발명의 티탄계 산화물 유리는 벌크상이고, 높은 가시광 투과율을 얻는 것도 가능하므로, 예를 들면, 렌즈 등의 광학부품의 재료로서도 적합하게 사용할 수 있다.

[0018] 본 발명의 티탄계 산화물 유리의 제조 방법은, 상기 본 발명의 티탄계 산화물 유리를 제조하는 방법으로서,

[0019] (a) 소정의 조성으로 조정한 원료를 공중에 부유시키고, 부유한 상태의 상기 원료를 가열하여 용융시키는 공정과,

[0020] (b) 용융시킨 상기 원료를 냉각하는 공정

[0021] 을 포함하고 있다. 이하, 본 명세서에 있어서, 원료를 공중에 부유시킨 상태에서 용융시키는 방법을 「부유법」이라고 하는 경우가 있다.

[0022] 본 발명의 티탄계 산화물 유리의 제조 방법에서는, 원료를 도가니 등의 용기에 접촉시키지 않고 용융시키며, 그 후 냉각할 수 있으므로, 일반적으로 유리화가 곤란하다고 되어 있는 산화티탄을 많이 포함하는 조성이어도, 유리화가 가능하다. 예를 들면, 결정화하기 쉬운 재료가 포함되어 있으므로 유리화하는 것이 어려운 조성의 경우, 용융 시에 있어서의 용기와 유리 재료의 접촉 부분이 결정 석출의 원인이 되는 경우가 있었다. 이에 반해, 본 발명의 방법에서는, 원료를 용기에 접촉시키지 않고 용융·냉각시키므로, 산화티탄의 결정 석출을 억제할 수 있다. 이에 의해, 벌크상의 티탄계 산화물 유리를 제조하는 것이 가능해진다. 또한, 본 발명의 방법에 의하면, 티탄계 산화물 유리를, 간이하게 또한 단시간에 제조하는 것도 가능해진다.

### 실시예

[0055] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대해 설명한다.

[0056] (티탄계 산화물 유리)

[0057] 본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 식  $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_z$ 로 표시되는 조성을 갖는다. 상기에 설명한 바와 같이, M1이, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na 및 Ca으로부터 선택되는 1종의 원소이다. M2는, Mg, Ba, Ca, Sr, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Na, Sc, Y, Hf, Bi 및 Ag으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. M3은, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Al, Si, P, Ga, Ge, In, Sn, Sb 및 Te로부터 선택되는 적어도 1종의 원소이다. 또한, x, y1, y2 및 Z가,

[0058]  $0 \leq x \leq 0.5$ ,

[0059]  $0 \leq y_1 < 0.31$ ,

[0060]  $1.4 < y_2 < 3.3$ ,

[0061]  $3.9 < z < 8.0$ ,

[0062]  $M_1 \in \{Ba\}$  경우는  $x+y_1 \neq 0$ , 또한,

[0063]  $M_1$  및  $M_2 \in \{Ba\}$  경우는  $y_1 \neq 0$

[0064] 의 관계를 만족하고 있다.

[0065]  $M_1 \in \{Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Ca\}$ 으로부터 선택되는 1종의 원소로 해도 되고,  $M_1 \in \{La, Ce, Pr, Nd, Sm\}$ 으로부터 선택되는 1종의 원소로 해도 된다. 또,  $M_1 \in \{Ba, La, Nd, Ca\}$ 으로부터 선택되는 1종의 원소로 할 수도 있고,  $Ba, La$  및  $Nd$ 으로부터 선택되는 1종의 원소로 해도 된다.

[0066]  $Ti$ 를 치환하는 원소( $M_3$ )의 함유율을 나타내는  $y_1$ 의 값은, 예를 들면 0.1 이하로 할 수 있고, 0.05 이하로 할 수도 있다.

[0067]  $TiO_2$ 은, 본 발명의 티탄계 산화물 유리의 주요 성분이지만, 높은 굴절률을 실현하기 위해서는,  $TiO_2$ (굴절률  $nd=2.0$ (「처음 유리를 만드는 사람을 위해」, 야마네 마사유키 저, 우치다 로카쿠호 출판, 1989년, P91, 표 5.6(이하, 「참고 문헌」이라고 기재한다) 참조))보다 굴절률이 높은 산화물, 예를 들면,  $ZrO_2$ (굴절률  $nd=2.2$ (참고 문헌을 참조)),  $Bi_2O_3$ (굴절률  $nd=3.2$ (참고 문헌을 참조))를 이용하여,  $TiO_2$ 의 일부를 치환하는 것이 바람직하다. 따라서, 높은 굴절률을 실현하기 위해서는,  $Ti$ 를 치환하는 원소( $M_3$ )의 함유율을 나타내는  $y_1$ 의 값은, 0.05 이상이 바람직하고, 0.25 이상이 보다 바람직하다.

[0068] 한편,  $Ti$ 의 함유율( $Ti$ 과 치환하는 원소( $M_3$ )의 함유율도 포함한다)이 너무 높으면, 즉  $y_2$ 의 값이 너무 크면, 유리화가 곤란해지는 경우가 있다. 따라서,  $y_2$ 의 값은 3 이하가 바람직하다.

[0069] 또, 다른 관점에서, 본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 산화물의 함유율로 나타내면, 예를 들면 산화티탄( $TiO_2$ )을 57mol% 이상 포함할 수 있고, 또한, 80mol% 이상 포함할 수도 있다. 이 경우, 본 발명의 티탄계 산화물 유리에 있어서의 잔부는, 실질적으로,  $M_1, M_2$  및  $M_3$ 으로서 상기에 나열한  $Ti$  이외의 원소의 산화물로 이루어진다. 또한, 잔부가 실질적으로  $La(La_2O_3)$ 인 경우, 산화티탄의 함유량을 80mol% 이상, 또한 85mol%로 해도 유리화가 가능하다.

[0070] 예를 들면,  $M_1 \in \{Ba\}$  경우, 즉, 본 발명의 티탄계 산화물 유리가, 식  $Ba_{1-x}(M_2)_x(Ti_{1-y_1}(M_3)_{y_1})_{y_2}O_z$ 로 표기되는 경우,  $x, y_1, y_2$  및  $z$ 가,

[0071]  $0 \leq x \leq 0.5$ ,

[0072]  $0 \leq y_1 < 0.05$ ,

[0073]  $1.4 < y_2 < 2.3$ ,

[0074]  $3.9 < z < 6.5$ ,

[0075]  $x+y_1 \neq 0$ , 또한,

[0076]  $M_2 \in \{Ba\}$  경우는  $y_1 \neq 0$

[0077] 의 관계를 만족하도록 해도 된다.

[0078] 또, 예를 들면  $M_1 \in \{Ba\}$ 이고, 또한,  $Ba$ 를 치환하는 원소  $M_2$ 로서  $La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$  및  $Lu$ 으로부터 선택되는 적어도 1종의 원소를 이용한 경우에,  $x, y_1, y_2$  및  $z$ 가,

[0079]  $0 \leq x \leq 0.5$ ,

[0080]  $0 \leq y_1 < 0.05$ ,

[0081]  $1.4 < y_2 < 2.3$ ,

[0082]  $3.9 < z < 6.5$ , 또한,

[0083]  $x+y=0$

[0084] 의 관계를 만족하도록 해도 된다.

[0085] 또, 예를 들면 M1이 La인 경우, Zr은 Ti과 화학적 성질이 비슷하고, 또한 무거운 원소이므로, Ti를 치환하는 원소(M3)로서 Zr이 적합하게 이용된다.

[0086] 본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 가시광역(약 380nm~780nm의 파장 범위)에 있어서의 굴절률이 2.0 이상인 것이 바람직하고, 2.1 이상인 것이 보다 바람직하다. 또, 본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 가시광선에 대한 투명도가 양호한 유리로 하는 것도 가능하다. 본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 종래와 같은 분체 등이 아니라, 벌크상이다. 이와 같이, 본 발명에 의하면, 가시광선에 대해 고굴절률이고, 또한, 가시광선에 대해 양호한 투명도를 갖는 벌크상의 유리를 얻을 수 있으므로, 다양한 광학부품으로의 응용이 가능해진다. 본 명세서에 있어서, 벌크상이란, 박막이나 분체(粉體)를 제외한 취지이고, 최소 치수(중심(重心)을 통과하는 치수의 최소치)가  $10\text{ }\mu\text{m}$  이상(바람직하게는  $50\text{ }\mu\text{m}$  이상)인 형상의 것이다.

[0087] 예를 들면, 후술하는 부유법으로 본 발명의 티탄계 산화물 유리를 제조하는 경우, 원료의 용융물은, 냉각 과정에서 자기의 표면 장력에 의해 구형으로 응고한다. 따라서, 본 발명의 방법에 의하면 구형의 티탄계 산화물 유리를 얻는 것이 가능하고, 최소 직경이  $0.5\text{mm}$  이상, 또한 최소 직경이  $1\text{mm}$  이상인 구형 유리로 하는 것도 가능하다. 또, 용도에 따라, 최소 직경이  $5\text{cm}$  이하인 구형 유리로 해도 된다. 이와 같이, 본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 구상(球狀) 가공이나 구(球)표면 가공을 행하지 않고, 예를 들면 구면렌즈 등의 광학부품에 이용하는 것도 가능하다.

[0088] (티탄계 산화물 유리의 제조 방법)

[0089] <부유 장치>

[0090] 도 1은, 본 발명의 티탄계 산화물 유리의 제조 방법에 있어서 이용되는, 부유법을 행하기 위한 장치(부유 장치)의 일례를 도시한 모식도이다.

[0091] 부유 장치는, 원료(1)를 공중에 부유시키기 위한 가스 부유로(浮游爐)(2)와, 가스 부유로(2)의 이동 방지 및 가스 부유로(2)로의 부유용 가스의 공급을 위한 고정대(3)와, 고정대(3)에 공급되는 가스의 유량을 조정하기 위한 유량 조정기(4)와, 부유한 상태의 원료(1)를 가열하기 위한 레이저 빔을 발사시키는 탄산가스 레이저 장치(5)와, 레이저 장치(5)로부터 발사된 레이저 빔을 2방향으로 분할하는 빔 스플리터(6)와, 원료(1)의 부유 상태를 감시하기 위한 촬영 장치(여기에서는, CCD 카메라)(7) 및 모니터(8)와, 원료(1)의 온도를 측정하기 위한 방사 온도계(11)와, 레이저 장치(5)의 레이저 출력 등을 제어하기 위한 제어 장치(12)를 구비하고 있다.

[0092] 가스 부유로(2)에는, 원료(1)를 부유시키기 위한 가스를 위쪽(중력의 방향과 반대의 방향)으로 송풍하기 위한 가스 공급로(도시 생략)가 설치되어 있고, 아래쪽(노의 바닥부)에 설치된 노즐(도시 생략)을 통해 가스 공급로에 가스가 공급된다. 가스 부유로(2)는, 송풍되는 가스의 압력에 의해, 원료(1)를 공중에 부유시킨다. 송풍되는 가스의 유량은, 원료의 질량 등에 관계되므로 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면  $0.005\text{g}\sim0.05\text{g}$ 의 원료를 부유시키는 경우는, 예를 들면  $0.1\text{L}/\text{min}\sim0.5\text{L}/\text{min}$ 의 가스를 송풍하면 된다. 가스 부유로(2)는, 고정 와이어(13)에 의해 고정되어 있다. 고정대(3)에는 가스 공급구(3a)가 설치되어 있고, 유량 조정기(4)는, 고정대(3)의 가스 공급구(3a)에 접속되어, 가스 부유로(2)에 공급하는 가스의 유량을 제어하고 있다. 원료(1)의 부유 상태는 촬영 장치(7) 및 모니터(8)에 의해 확인할 수 있으므로, 원료(1)의 부유 상태에 따라 가스 유량을 조정하는 것도 가능하다. 원료(1)는 부유하고 있는 상태로 소정 온도까지 가열되고, 이때의 가열에는 레이저 빔이 이용된다. 탄산가스 레이저 장치(5)로부터 발사된 레이저 빔은, 빔 스플리터(6)에 의해 거의 균등한 파워로 2분할되고, 반사 미러(9, 10)를 통해 원료(1)의 상하 방향으로 조사된다. 원료(1)의 온도는, 방사 온도계(11)에 의해 비접촉으로 측정된다. 방사 온도계(11)에 의해 측정된 온도 정보는, 제어 장치(12)에 입력된다. 제어 장치(12)는, 이 온도 정보를 읽어 들여, 소정의 제어 프로그램에 의해 원료(1)의 가열원인 레이저 출력을 제어하고, 원료(1)의 온도를 제어할 수 있도록 구성되어 있다.

[0093] <부유법에 의한 유리의 제조 방법>

[0094] 도 1에 나타낸 부유 장치를 이용하여 유리를 제조하는 방법에 대해 설명한다.

[0095] 우선, 가스 부유로(2)에 원료(1)를 세팅하고, 가스 부유로(2)에 가스를 송풍함으로써 원료(1)를 부유시킨다.

부유용의 가스에는, 예를 들면, 공기, Ar 또는 N<sub>2</sub> 등을 이용할 수 있다.

[0096] 다음에, 제어 장치(12)에 의해 탄산가스 레이저 장치(5)의 레이저 출력을 조정하고, 레이저 빔을 조사하여 원료(1)를 가열한다. 방사 온도계(11)에 의해 원료(1)의 온도를 측정하고, 원료(1)의 증발 및 완전 용융의 양쪽을 고려하면서, 원료(1)를 용점 이상의 온도까지 가열한다. 가열 온도는 원료(1)의 용점 이상이면 되므로, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 원료(1)의 용점보다 100°C~500°C 높은 범위의 온도로 하는 것이 바람직하다.

[0097] 활영 장치(7)로 활영된 원료(1)의 부유 상태 및 용융 상태를 모니터(8)로 관찰하고, 가스 유량 및 가열 온도를 조정하여, 용융 원료를 안정 부유시킨다. 이때, 용융 원료 내의 기포를 제거하기 위해, 완전히 용융한 후의 원료를 소정의 온도로 소정 시간(몇 분간) 유지하는 것이 바람직하다. 원료를 용융한 상태로 유지하기 위한 소정의 온도는, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 용점보다 100°C~500°C 높은 범위의 온도로 할 수 있다. 또, 용융 상태를 유지하는 시간에 대해서도, 특별히 한정되지는 않지만, 예를 들면 0.5~5분간으로 할 수 있다.

[0098] 다음에, 원료(1)에 조사되는 레이저 빔의 출력을 조정하거나, 혹은 레이저 빔을 차단함으로써, 용융 원료를 소정의 속도로 냉각시킨다. 용융 원료를 결정화시키지 않고 응고시킴으로써, 유리를 얻을 수 있다. 냉각 속도는, 예를 들면 500°C/sec~1000°C/sec의 범위가 바람직하고, 1000°C/sec~1500°C/sec의 범위가 보다 바람직하다.

[0099] <유리 원료>

[0100] 본 발명의 제조 방법에 있어서 이용하는 유리 원료는, 얻어지는 유리 조성이 식  $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_2$ 로 표시되는 조성이 되도록 조정된다. 또한, M1, M2 및 M3으로 나타내어지는 각 원소, 또한, x, y1, y2 및 z가 만족하는 관계에 대해서는, 상기의 본 발명의 티탄계 산화물의 경우와 동일하다.

[0101] 다음에, 본 발명의 제조 방법에 있어서 이용되는 유리 원료의 제작 방법에 대해, 그 일례를 설명한다.

[0102] 우선, 목적으로 하는 티탄계 산화물 유리의 조성( $(M1)_{1-x}(M2)_x(Ti_{1-y1}(M3)_{y1})_{y2}O_2$ 로 표시되는 소정의 조성)이 얻어지는 유리 원료를 제작하기 위해, 산화물 분말 등의 원료 분말을 칭량하여, 목적으로 하는 중량비로 혼합한다. 예를 들면, 1g의 Ba<sub>0.7</sub>Er<sub>0.3</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>5.15</sub>의 유리 원료를 제작하는 경우는, 0.43183g의 BaCO<sub>3</sub> 분말, 0.16503g의 Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말, 0.49932g의 TiO<sub>2</sub> 분말을 각각 칭량한다. 칭량한 원료 분말을 에탄올을 이용하여 습식 혼합하고(1회째 습식 혼합), 이것을 예비 소성한다. 구체적으로는, 예를 들면, 건조시킨 혼합 분말을 전기로 내에 넣어 예를 들면 1000°C에서 12시간 예비 소성을 행하여, 혼합 분말을 소결시킨다. 예비 소성 후의 혼합 분말을 더 습식 혼합하고(2회째 습식 혼합), 그 후, 프레스 성형으로 예를 들면 막대형상으로 성형한다. 이 성형체로부터 소정 크기의 고형체를 잘라내어, 예를 들면 1250°C에서 12시간 본소성을 행하여, 유리 원료로 한다.

[0103] 이상과 같이 하여, 유리 원료를 제작할 수 있다. 또한, 상기에 설명한 유리 원료의 제작 방법은 일례이고, 원료의 사이즈나, 예비 소성 및 본소성 시의 온도·시간은 이것에 한정되지 않는다.

[0104] (본 발명의 티탄계 산화물 유리를 이용한 광학부품의 예)

[0105] 이하에, 본 발명의 티탄계 산화물 유리를 이용한 광학부품의 구체예에 대해 설명한다.

[0106] <결합용 렌즈>

[0107] 도 2는, 구형의 티탄계 산화물 유리를, 광통신용의 결합용 렌즈로서 이용한 모양을 개략적으로 도시한 도면이다. 티탄계 산화물 유리(21)는, 반도체 레이저(22)로부터 출사(出射)된 광속(24)을 집광하여, 싱글 모드 파이버(SMF)(23)에 결합시키는 결합용 렌즈로서 이용할 수 있다. 구면렌즈의 구면수차는 굴절률을 크게 하면 작아지므로, 본 발명의 티탄계 산화물 유리와 같은 굴절률이 큰 재료는, 결합용의 볼렌즈로서 적합하다. 본 발명의 티탄계 산화물 유리를 결합용 렌즈로서 이용하는 경우는, 굴절률 2.0 이상의 것을 이용하는 것이 바람직하다.

[0108] <SIL(Solid Immersion Lens)>

[0109] 도 3은, 굴절률 분포 로드 렌즈(31)와, 구의 일부를 잘라내어 돔형상으로 가공한 볼렌즈(32)를 조합한 대물렌즈의 예를 나타내고 있다. 도면 중, 33은 광속을 나타내고 있다. 반구상(半球狀), 혹은 반구를 초과하는 형상(구의 일부를 평면으로 잘라낸 형상. 보다 상세하게는, 구의 일부를 그 중심선에 직교하는 평면으로 잘라낸 형상)의 렌즈는, 초점의 직전에 배치됨으로써 NA(개구수)를 증가시키는 기능이 있고, SIL이라고 불린다. SIL의 굴절률이 클수록, NA를 증가시킬 수 있다. 본 발명의 티탄계 산화물 유리는, 굴절률이 매우 크므로, SIL로서

이용하는데 적합하다.

[0110] 실시예

(실시예 1)

[0112] 본 실시예에서는, 식  $(M1)_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$  ( $y1=0$ 이고,  $x$ ,  $y2$  및  $z$ 는 상기의 범위)로 표시되는 티탄계 산화물 유리의 샘플을 제작하였다. 각 샘플의 조성은, 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸 바와 같다.

[표 1-1]

샘플	조성	
1 - 1	$Ba_{(1-x)}Ca_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.9}Ca_{0.1}Ti_2O_5$ $Ba_{0.7}Ca_{0.3}Ti_2O_5$
1 - 2	$Ca_{(1-x)}Ba_xTi_{y2}O_z$	$Ca_{0.7}Ba_{0.3}Ti_2O_5$ $Ca_{0.95}Ba_{0.05}Ti_2O_5$
1 - 3	$Ba_{(1-x)}Sr_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Sr_{0.05}Ti_2O_5$ $Ba_{0.9}Sr_{0.1}Ti_2O_5$ $Ba_{0.85}Sr_{0.15}Ti_2O_5$
1 - 4	$Ba_{(1-x)}La_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.9}La_{0.1}Ti_{2.25}O_{5.55}$ $Ba_{0.8}La_{0.2}Ti_{2.25}O_{5.6}$ $Ba_{0.7}La_{0.3}Ti_{2.25}O_{5.65}$ $Ba_{0.6}La_{0.4}Ti_{2.25}O_{5.7}$ $Ba_{0.5}La_{0.5}Ti_{2.25}O_{5.75}$
1 - 5	$La_{(1-x)}Ba_xTi_{y2}O_z$	$La_{0.8}Ba_{0.2}Ti_{2.25}O_{5.9}$ $La_{1.0}Ti_{2.25}O_6$
1 - 6	$Ba_{(1-x)}Ce_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Ce_{0.05}Ti_2O_{5.025}$
1 - 7	$Ba_{(1-x)}Pr_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Pr_{0.05}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.9}Pr_{0.1}Ti_2O_{5.05}$
1 - 8	$Ba_{(1-x)}Nd_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.7}Nd_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1 - 9	$Nd_{(1-x)}Ba_xTi_{y2}O_z$	$Nd_{1.0}Ti_2O_{5.5}$
1 - 10	$Ba_{(1-x)}Sm_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Sm_{0.05}Ti_2O_{5.15}$ $Ba_{0.7}Sm_{0.3}Ti_2O_{5.025}$

[0114]

[표 1-2]

샘플	조성	
1 - 1 1	$Ba_{(1-x)}Eu_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.7}Eu_{0.30}Ti_2O_{5.15}$
1 - 1 2	$Ba_{(1-x)}Gd_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.7}Gd_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1 - 1 3	$Ba_{(1-x)}Tb_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.9}Tb_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.7}Tb_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1 - 1 4	$Ba_{(1-x)}Dy_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Dy_{0.05}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.8}Dy_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.7}Dy_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1 - 1 5	$Ba_{(1-x)}Ho_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.9}Ho_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.7}Ho_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1 - 1 6	$Ba_{(1-x)}Er_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Er_{0.053}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.7}Er_{0.1}Ti_2O_{5.15}$
1 - 1 7	$Ba_{(1-x)}(Er, Yb)_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.94}Er_{0.05}Yb_{0.01}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.69}Er_{0.30}Yb_{0.01}Ti_{1.4}O_{3.94}$
1 - 1 8	$Ba_{(1-x)}Tm_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.7}Tm_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1 - 1 9	$Ba_{(1-x)}Yb_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Yb_{0.05}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.9}Yb_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.7}Yb_{0.3}Ti_2O_{5.15}$
1 - 2 0	$Ba_{(1-x)}Lu_xTi_{y2}O_z$	$Ba_{0.95}Lu_{0.05}Ti_2O_{5.025}$ $Ba_{0.9}Lu_{0.1}Ti_2O_{5.05}$ $Ba_{0.75}Lu_{0.2}Ti_2O_{5.125}$ $Ba_{0.65}Lu_{0.3}Ti_2O_{5.175}$ $Ba_{0.55}Lu_{0.4}Ti_2O_{5.225}$ $Ba_{0.5}Lu_{0.5}Ti_2O_{5.25}$

[0116]

[0117] 우선, 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸 각 샘플의 조성이 되도록, 원료 분말을 칭량하여 혼합하였다. 다음에, 칭량한 산화물 분말과 에탄올을 마노절구에 넣어 습식 혼합하고(1회째 습식 혼합), 이것을 예비 소성하였다. 구체

적으로는, 건조시킨 혼합 분말을 전기로 내에 넣어 1000°C에서 12시간 예비 소성을 행하여, 혼합 분말을 소결시켰다. 그 후, 에탄올을 넣어 더 습식 혼합하였다(2회째 습식 혼합). 다음에, 혼합 분말을 고무 튜브에 넣어, 정수압에서 막대형상으로 프레스 성형하였다. 성형된 막대형상체로부터 약 2mm각(角)의 고형체를 잘라내어, 1250°C에서 12시간 본소성을 행하고, 각 샘플 제작을 위한 유리 원료로 하였다.

[0118] 다음에, 이상과 같이 제작한 유리 원료를 이용하여 각 샘플의 유리를 제작하였다. 본 실시예에서는, 도 1에 나타낸 부유 장치를 이용하였다. 우선, 2mm각의 유리 원료를 가스 부유로(2)에 넣고, 유량 조정기(4)로 유량을 조정한 압축 공기 가스의 가스압에 의해 원료를 가스 부유로(2) 내에서 부유시켰다. 부유한 상태의 원료에 대해 레이저 범을 조사하고, 원료를 용점 이상의 온도로 가열하여 용융시켰다. 이때, 방사 온도계(11)에 의해 원료의 온도를 측정하고, 또한 촬영 장치(7)로 촬영된 원료의 용융 상태를 모니터(8)로 확인하여, 원료의 증발과 용융 상태의 양쪽을 고려하면서 각 원료를 적절한 온도까지 가열하였다. 또, 원료의 부유 상태를 모니터(8)로 관찰하여 가스 유량을 조정하고, 용융 원료를 안정 부유시켰다. 원료가 완전히 용융된 후, 2분간 용융 상태를 유지하여, 용융 원료 내의 기포를 제거하였다. 그 후, 레이저 범을 차단하여 용융 원료를 냉각 속도 1000°C/sec로 급랭하여 응고시켰다. 또한, 표 1에 나타낸 모든 샘플의 냉각 곡선에 있어서, 결정 응고에 의한 발열 피크가 관찰되지 않았다.

[0119] 상기의 방법으로 제작된 각 샘플에 대해, 시차열분석(DTA)의 측정을 행하였다. 각 샘플의 측정 결과를, 도 4~도 22에 나타낸다. 이 결과로부터, 도 4~도 22에 나타낸 모든 샘플에 대해, 유리 전이점과 결정화 온도가 존재하는 것을 알 수 있다. 즉, 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸 모든 샘플이 실온 상태에서 유리질인 것이 확인되었다.

[0120] 본 실시예에서 제작한 샘플에서는, 샘플 1-5의  $La_{1.0}Ti_{2.25}O_6$  및 샘플 1-9의  $Nd_{1.0}Ti_2O_5.5$ 를 제외한 샘플에, M2로 나타내어지는 원소가 포함되어 있다( $x > 0$ ). 유리의 굴절률은 원소의 중량(원자 번호의 크기)에 관련되어 있다. 통상, 원소가 무거울수록(원자 번호가 클수록), 굴절률이 높아진다. 표 1-1 및 표 1-2에 나타낸 샘플의 티탄계 산화물 유리에서는, M2로 나타내어지는 원소가 포함되는 것, 특히 Ba보다 원자 번호가 큰 란타노이드 원소를 치환 원소(M2)로 하는 것에 의해, 굴절률의 증가를 볼 수 있다. 예를 들면,  $BaTi_{2.25}O_5$ 는 굴절률  $nd=2.14$ 이지만,  $Lu_{0.7}La_{0.3}Ti_{2.25}O_5$ (M1=Lu,  $x=0.3$ )는 굴절률  $nd=2.26$ 까지 증가하였다. 또, 2종류 이온가수를 갖는 란타노이드 원소(예를 들면  $Er^{2+}$ ,  $Er^{3+}$ )는, 용융 상태 중의 이온가수의 변화에 의해, 산소와 반응하여, 용융체의 거품을 흡수 한다( $4ErO+O_2 \rightarrow 2Er_2O_3$ ). 따라서, 이러한 원소를 M2로서 선택하면, 유리 중의 거품을 제거할 수 있다.

[0121] (실시예 2)

[0122] 본 실시예에서는, 식  $Ba(Ti_{1-y_1}(M3)_{y_1})_{y_2}O_z$ ( $x=0$  및  $y_1 > 0$ 이고,  $y_2$  및  $z$ 는 상기의 범위)로 표시되는 티탄계 산화물 유리의 샘플을 제작하였다. 각 샘플의 조성은, 표 2에 나타낸 바와 같다. 또한, 유리 원료는 실시예 1과 동일한 방법으로 제작하였다. 또, 각 샘플의 유리의 제조 방법에 대해서도, 실시예 1과 동일한 장치 및 방법을 이용하였다.

[0123] [표 2]

샘플	조성
2 - 1	$Ba(Ti_{(1-y_1)}V_{y_1})_{y_2}O_z$
2 - 2	$Ba(Ti_{(1-y_1)}Cr_{y_1})_{y_2}O_z$
2 - 3	$Ba(Ti_{(1-y_1)}Mn_{y_1})_{y_2}O_z$
2 - 4	$Ba(Ti_{(1-y_1)}Fe_{y_1})_{y_2}O_z$
2 - 5	$Ba(Ti_{(1-y_1)}Cu_{y_1})_{y_2}O_z$

[0124]

[0125] 상기의 방법으로 제작된 각 샘플에 대해, DTA의 측정을 행하였다. 각 샘플의 측정 결과를, 도 23에 나타낸다. 이 결과로부터, 도 23에 나타낸 모든 샘플에 대해, 유리 전이점(Tg)과 결정화 온도가 존재하는 것을 알 수 있다. 즉, 표 2에 나타낸 모든 샘플이 실온 상태에서 유리질인 것이 확인되었다.

[0126]

본 실시예의 티탄계 산화물 유리는  $y_1 > 0$ 이고, 높은 자성, 전기 전도성을 갖는 전이 금속 원소를 Ti의 치환 원소(M3)로서 포함함으로써, 자성과 전기 전도 특성을 갖는 유리를 제작할 수 있는 것을 시사하고 있다.

[0127]

(실시예 3)

[0128] 본 실시예에서는, 식  $Ba_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$  ( $x > 0$  및  $y1=0$ )로 표시되는 바륨·티탄계 산화물 유리의 샘플 3-1~3-46을 제작하였다. 각 샘플의 조성은, 표 3-1 및 표 3-2에 나타낸 바와 같다. 또한, 유리 원료는 실시예 1과 동일한 방법으로 제작하였다. 또, 각 샘플의 유리의 제조 방법에 대해서도, 실시예 1과 동일한 장치 및 방법을 이용하였다.

[0129] 상기의 방법으로 제작된 각 샘플에 대해, 직경 및 굴절률을 측정하고, 또한 착색 상태를 시각적 검사에 의해 관찰하였다. 샘플의 직경은, 마이크로미터를 이용하여 측정하였다.

[0130] <굴절률과 샘플 직경의 측정 방법>

[0131] 본 실시예에서는, 샘플의 구형 유리를 삽입하였을 때의 초점 위치를 측정하고, 굴절률을 산출하였다. 구체적으로는, 도 24에 나타낸 바와 같이, 측정 대상인 구형 유리(41)를 유리 기판(42) 상에 배치하고, 유리 기판(42)에 대해 구형 유리(41)가 배치되어 있는 면과 반대측의 면에 소정의 파장을 갖는 광(46)을 조사하여, 구형 유리(41)의 표면으로부터의 초점 위치를 현미경으로 측정하였다. 유리 기판(42)의 광조사측의 면에는 패턴(43)이 형성되어 있고, 초점 위치의 측정은, 구형 렌즈(41)의 표면으로부터 이 패턴의 상(44)까지의 거리(d)를 측정함으로써 행하였다. 소정의 파장을 갖는 광은, 당해 파장을 투과하는 간접 필터(45)를 이용함으로써 얻었다. 본 실시예에서는, 486nm, 589nm 및 658nm의 파장에 있어서의 굴절률을, 각각 측정하였다. 또한, 도면 중, 47은 백색광을 나타내고 있다. 각 측정 파장에 있어서의 유리 기판(42)의 광학적 두께는, 현미경에 의해 양 표면에 각각 초점을 맞추어, 그 위치의 차를 측정함으로써 구하였다. 또 구형 유리(41)의 직경은, 구형 유리(41)와 접하는 유리 기판(42)의 표면과, 그 반대측의 구형 유리 표면에 각각 초점을 맞추어, 그 위치의 차를 측정함으로써 구하였다. 이와 같이 하여 구한 「거리(d)」, 「유리 기판(42)의 광학적 두께」, 「구형 유리(41)의 직경」의 값으로부터, 구형 유리의 굴절률을 기하광학적 계산에 의해 결정하였다.

[0132] [표 3-1]

샘플	$Ba_{(1-x)}(M2)_xTi_{y2}O_z$				직경 (mm)	굴절률			착색
	M2	x	y2	z		0.486 $\mu m$	0.589 $\mu m$	0.658 $\mu m$	
3-1	Ca	0.05	2	5.000	1.5035	2.144	2.110	2.083	없음
3-2	La	0.1	2	5.050	0.8955	2.174	2.132	2.100	없음
3-3	La	0.10	2.25	5.550	0.8660	2.231	2.202	2.181	없음
3-4	La	0.20	2.25	5.600	0.9520	2.189	2.155	2.141	없음
3-5	La	0.30	2.25	5.650	0.9000	2.280	2.245	2.207	없음
3-6	La	0.40	2.25	5.700	0.7455	2.271	2.258	2.239	없음
3-7	La	0.50	2.25	5.750	0.7855	2.323	2.286	2.236	없음
3-8	Ce	0.05	2	5.050	1.3785	2.177	2.144	2.118	적자색
3-9	Ce	0.10	2	5.100	0.9610	2.168	2.147	2.115	적자색
3-10	Pr	0.10	2	5.050	1.1775	2.192	2.159	2.132	연한 황색
3-11	Pr(0.10)/Yb(0.01)	0.11	2	5.055	1.3110	2.204	2.178	2.157	연한 황색
3-12	Pr	0.20	2	5.100	1.2225	2.254	2.222	2.195	황록색
3-13	Pr	0.30	2	5.150	1.2085	2.237	2.210	2.185	황록색
3-14	Nd	0.05	2	5.025	1.4400	2.156	2.112	2.098	연한 청색
3-15	Nd	0.30	2	5.150	1.0865	2.231	2.210	2.185	청색
3-16	Sm	0.05	2	5.025	1.4430	2.181	2.143	2.127	없음
3-17	Sm	0.30	2	5.150	1.1610	2.248	2.218	2.195	연한 황색
3-18	Eu	0.05	2	5.025	1.8900	2.203	2.168	2.146	없음
3-19	Eu	0.30	2	5.150	1.3445	2.241	2.191	2.168	연한 황색
3-20	Gd	0.05	2	5.025	1.5455	2.184	2.143	2.119	없음
3-21	Gd	0.30	2	5.150	1.0885	2.247	2.214	2.177	없음

[0133]

[0134] [표 3-2]

샘플	$Ba_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$				직경 (mm)	굴절률			착색
	M2	x	y2	z		0.486 $\mu m$	0.589 $\mu m$	0.658 $\mu m$	
3-22	Tb	0.05	2	5.025	1.4510	2.152	2.129	2.092	연한 황색
3-23	Tb	0.10	2	5.050	1.3995	2.195	2.148	2.125	연한 황색
3-24	Tb	0.30	2	5.150	1.2905	2.269	2.210	2.184	황색
3-25	Dy	0.05	2	5.025	1.3705	2.110	2.076	2.054	없음
3-26	Dy	0.10	2	5.050	1.4120	2.222	2.180	2.164	없음
3-27	Dy	0.30	2	5.150	1.3415	2.209	2.174	2.146	없음
3-28	Ho	0.05	2	5.025	1.4835	2.121	2.090	2.071	연한 오렌지
3-29	Ho	0.10	2	5.050	1.5335	2.138	2.103	2.091	연한 오렌지
3-30	Ho	0.30	2	5.150	1.3955	2.221	2.188	2.162	연한 오렌지
3-31	Er	0.02	2	5.010	0.8070	2.173	2.150	2.136	연한 핑크
3-32	Er(0.02)/Yb(0.01)	0.03	2	5.015	0.9600	2.221	2.159	2.143	연한 핑크
3-33	Er	0.05	2	5.025	1.3360	2.212	2.175	2.141	연한 핑크
3-34	Er(0.05)/Yb(0.01)	0.06	2	5.030	1.3915	2.208	2.154	2.136	연한 핑크
3-35	Er	0.15	2	5.075	1.1775	2.227	2.174	2.149	연한 핑크
3-36	Er(0.15)/Yb(0.01)	0.16	2	5.080	1.271	2.194	2.177	2.148	연한 핑크
3-37	Er	0.30	2	5.150	1.6585	2.053	2.023	2.004	핑크
3-38	Er(0.3)/Yb(0.01)	0.31	2	5.155	1.3975	2.258	2.218	2.188	핑크
3-39	Tm	0.05	2	5.025	1.4970	2.158	2.120	2.097	없음
3-40	Tm	0.30	2	5.150	1.3245	2.154	2.114	2.093	없음
3-41	Yb	0.05	2	5.025	1.4780	2.156	2.123	2.104	없음
3-42	Yb	0.10	2	5.050	1.2480	2.215	2.167	2.146	없음
3-43	Yb	0.30	2	5.150	1.3035	1.943	1.916	1.898	없음
3-44	Lu	0.05	2	5.025	1.4315	2.157	2.114	2.092	없음
3-45	Lu	0.35	2	5.175	1.4110	2.215	2.174	2.132	없음
3-46	Lu	0.45	2	5.225	1.1280	2.297	2.266	2.244	없음

[0135]

[0136]

표 3-1 및 표 3-2에 나타낸 바와 같이, 식  $Ba_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$ 로 표시되는 샘플 3-1~3-46의 유리는, 0.486  $\mu m$ , 0.589  $\mu m$  및 0.658  $\mu m$ 의 가시광역에 있어서의 굴절률이 2.0 이상이고, 2.1 이상의 굴절률이 얻어지는 조성도 포함되어 있었다. 또, 1mm 이상의 직경이 얻어진 샘플도 있었다. 또한, 표에 있어서, M2의 란에 2종류의 원소가 기재되어 있는 샘플은, Ba을 치환하는 원소로서 2종류의 원소를 이용한 것을 나타내고 있고, 팔호 내의 수치는 각각의 원소의 비율을 나타내고 있다.

[0137]

이하의 표에 대해서도, 동일하게 표기한다.

[0138]

본 실시예의 티탄계 산화물 유리에 의하면, 무거운(원자 번호가 큰) 원소를 M2로서 포함함으로써, x가 증가함에 따라 굴절률이 증가하는 것이 확인되었다. 예를 들면, 샘플 3-3, 3-5 및 3-7에 나타낸 바와 같이, M1=Ba, M2=La, 또한, x=0.1, 0.3, 0.5의 과장 0.589  $\mu m$ 에 있어서의 굴절률(nd)은, 각각, nd=2.202, 2.245, 2.286이다.

[0139]

유리의 구조 인자를 생각하면, 예를 들면 Ba을 치환하는 M2의 함유량(x)의 상한은, Ba과 M2의 이온 반경의 차 ( $r_{Ba} - r_{M2}$ )와 관련되고, 그 차가 작아질수록, x가 커진다. 유리 중의 산소의 배위수가 8인 경우, Ba과 란타노이드 원소의 이온 반경의 차는 다음의 관련식으로 나타내어진다.

[0140]

$$r_{Ba} - r_{La} < r_{Ba} - r_{Ce} < r_{Ba} - r_{Pr} < r_{Ba} - r_{Nd} < r_{Ba} - r_{Sm} < r_{Ba} - r_{Eu} < r_{Ba} - r_{Gd} < r_{Ba} - r_{Tb} < r_{Ba} - r_{Dy} < r_{Ba} - r_{Ho} < r_{Ba} - r_{Er} < r_{Ba} - r_{Tm} < r_{Ba} - r_{Lu}$$

[0141]

본 실시예에서 얻어진 티탄계 산화물 유리의 샘플에 있어서, Ba과의 이온 반경의 차가 가장 작은 La의 x의 최대치는 0.5(샘플 3-7)이고, Ba과의 이온 반경의 차가 가장 큰 Lu의 x의 최대치도 0.5(샘플 1-20)였다. 따라서, 모든 란타노이드 원소의 x의 상한은, 0.5로 할 수 있는 것이 시사되었다.

[0142]

(실시예 4)

[0143]

본 실시예에서는, 식  $La_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$  ( $y=0$ )이고, x, y2 및 z는 상기의 범위)로 표시되는 란탄·티탄계 산화물 유리의 샘플 4-1~4-7을 제작하였다. 각 샘플의 조성은, 표 4에 나타낸 바와 같다. 또한, 유리 원료는 실시예 1과 동일한 방법으로 제작하였다. 또, 각 샘플의 유리의 제조 방법에 대해서도, 실시예 1과 동일한 장치 및 방

법을 이용하였다.

[0144] 제작된 각 샘플에 대해, 실시예 1과 동일한 방법으로 직경 및 굴절률을 측정하고, 또한 착색 상태를 시각적 검사에 의해 관찰하였다. 결과는, 표 4에 나타나 있다.

[표 4]

샘플	$La_{(1-x)}(M2)_xTi_{y2}O_z$				직경 (mm)	굴절률			착색
	M2	x	y2	z		0.486 $\mu m$	0.589 $\mu m$	0.658 $\mu m$	
4-1	-	0.00	2.25	6.00	1.5065	2.360	2.312	2.287	없음
4-2	Ba	0.1	2.25	5.95	0.891	2.408	2.375	2.335	없음
4-3	Ba	0.2	2	5.400	1.5675	2.40	2.34	2.32	없음
4-4	Ba	0.3	2.25	5.85	0.9350	2.365	2.319	2.278	없음
4-5	Ba	0.4	2.25	5.80	0.982	2.304	2.272	2.225	없음
4-6	Er	0.05	2.25	6.00	1.1605	2.411	2.359	2.320	연한 핑크
4-7	Er(0.05)/Yb(0.01)	0.06	2.25	6.00	1.1865	2.385	2.338	2.322	연한 핑크

[0146]

표 4에 나타낸 바와 같이, 식  $La_{(1-x)}(M2)_xTi_{y2}O_z$ 로 표시되는 샘플 4-1~4-7의 유리는,  $0.486 \mu m$ ,  $0.589 \mu m$  및  $0.658 \mu m$ 의 가시광역에 있어서의 굴절률이 2.2 이상이고, 매우 높은 굴절률이 얻어졌다. 또, 1mm 이상의 직경이 얻어진 샘플도 있었다.

[0148]  $La_2O_3$ 의 굴절률( $nd=2.57$ (참고 문헌을 참조))은  $BaO$ 의 굴절률( $nd=1.88$ (참고 문헌을 참조))보다 높으므로, 본 실시예에 있어서의 M1=La의 티탄계 산화물 유리는, M1=Ba의 티탄계 산화물 유리보다 높은 굴절률을 나타내었다. 예를 들면 샘플 4-2의  $La_{0.9}Ba_{0.1}Ti_{2.25}O_{5.95}$ (M1=La, M2=Ba, x=0.1, y2=2.25, z=5.95)의 티탄계 산화물 유리에서는, 파장  $0.589 \mu m$ 에 있어서의 본 실시예의 최고 굴절률  $nd=2.375$ 가 얻어졌다.

[0149] (실시예 5)

[0150] 본 실시예에서는, 식  $Nd_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$ ( $y1=0$ )로 표시되는 네오디뮴·티탄계 산화물 유리의 샘플 5-1~5-3을 제작하였다. 각 샘플의 조성은, 표 5에 나타낸 바와 같다. 또한, 유리 원료는 실시예 1과 동일한 방법으로 제작하였다. 또, 각 샘플의 유리의 제조 방법에 대해서도, 실시예 1과 동일한 장치 및 방법을 이용하였다.

[0151] 제작된 각 샘플에 대해, 실시예 1과 동일한 방법으로 직경 및 굴절률을 측정하고, 또한 착색 상태를 시각적 검사에 의해 관찰하였다. 결과는, 표 5에 나타나 있다.

[표 5]

샘플	$Nd_{(1-x)}(M2)_xTi_{y2}O_z$				직경 (mm)	굴절률			착색
	M2	x	y2	z		0.486 $\mu m$	0.589 $\mu m$	0.658 $\mu m$	
5-1	-	0.00	2.00	5.50	1.0600	2.349	2.297	2.271	보라색
5-2	Er	0.05	2.00	5.50	1.0485	2.383	2.356	2.329	보라색
5-3	Er(0.05)/Yb(0.01)	0.06	2.00	5.50	1.1120	2.425	2.388	2.333	보라색

[0153]

표 5에 나타낸 바와 같이, 식  $Nd_{1-x}(M2)_xTi_{y2}O_z$ 로 표시되는 샘플 5-1~5-3의 유리는,  $0.486 \mu m$ ,  $0.589 \mu m$  및  $0.658 \mu m$ 의 가시광역에 있어서의 굴절률이 2.2 이상이고, 매우 높은 굴절률이 얻어졌다. 또, 1mm 이상의 직경이 얻어졌다.

[0155]

본 실시예의 티탄계 산화물 유리에 의하면, Ba보다 무거운 원소 Nd를 M1로 함으로써, 굴절률의 향상을 한층 더 실현할 수 있는 것이 나타나 있다. 특히, 샘플  $Nd_{0.94}Er_{0.05}Yb_{0.01}Ti_{2.25}O_6$ 는, M2에 복합 원소 Er, Yb을 포함함으로써, 본 실시예의 최고 굴절률  $nd=2.388$ 이 얻어졌다.

[0156] (실시예 6)

[0157] 본 실시예에서는, 식  $LaTi_{2.25}O_6$ ( $x=0$ ,  $y1=0$ ,  $y2=2.25$ ,  $z=6$ )으로 표시되는 판탄·티탄계 산화물 유리의 샘플 6을

제작하였다.

[0158] 우선,  $\text{La}_2\text{O}_3$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말을,  $\text{LaTi}_{2.25}\text{O}_6$  조성(몰 비율로,  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 4.5$ )을 갖는 유리 원료가 얻어지는 비율로 혼합하고, 약  $800^\circ\text{C}$ 에서 소결시켜, 고형의 분말 소결체를 준비하였다. 이 소결체를, 도 1에 나타낸 가스 부유로(2)에 넣고, 유량 조정기(4)로 유량을 조정한 압축 공기 가스의 가스압에 의해 원료를 가스 부유로(2) 내에서 부유시켰다. 부유한 상태의 원료에 대해 레이저 빔을 조사하고, 원료를 용점(여기에서는  $1450^\circ\text{C}$ ) 이상의 온도로 가열하여 용융시켰다. 이때, 방사 온도계(11)에 의해 원료의 온도를 측정하고, 또한 촬영 장치(7)로 촬영된 원료의 용융 상태를 모니터(8)로 확인하여, 원료의 증발과 완전 용융의 양쪽을 고려하면서 가열하였다. 또, 원료의 부유 상태를 모니터(8)로 관찰하여 가스 유량을 조정하고, 용융 원료를 안정 부유시켰다. 원료가 완전히 용융된 후, 소정 시간 용융 상태를 유지하여, 용융 원료 내의 기포를 제거하였다. 그 후, 레이저 빔을 차단하여 용융 원료를 급랭 · 응고시켰다.

[0159] 도 25에, 얻어진 란탄 · 티탄계 산화물 유리의 광학현미경 사진을 나타낸다. 본 실시예에 의하면, 도 25에 나타낸 바와 같은, 직경 약  $2\text{mm}$ 의 구형으로, 가시광선에 대한 투명도가 양호한 유리가 얻어졌다.

[0160] 본 실시예에서 얻어진 샘플이 유리인 것을, 다음의 수법에 의해 확인하였다.

[0161] 우선, 얻어진 샘플에 대해 DTA의 측정을 행한 바, 도 26에 나타낸 결과가 얻어졌다. 측정 결과로부터 명백한 바와 같이, 이 샘플을 가열해 가면, 약  $810^\circ\text{C}$ 에 유리 전이점이 나타나고, 더 가열하면  $876^\circ\text{C}$ 에서 과냉각 액체로부터 결정으로 전이한다. 따라서, 이 샘플은,  $800^\circ\text{C}$  정도까지는 유리 상태인 것으로 이해된다.

[0162] 또, 샘플의 X선 회절 패턴을, (A) 상기 방법으로 제작된 그대로의 샘플(실온), (B) 상기 방법으로 제작된 샘플을  $790^\circ\text{C}$ 에서 1분간 어닐링한 것, (C) 상기 방법으로 제작된 샘플을  $900^\circ\text{C}$ 에서 어닐링한 것의 3종류에 대해 각각 측정하였다. 측정 결과를 도 27A, 도 27B 및 도 27C에 나타낸다. 도 27C로부터 명백한 바와 같이, 샘플을  $900^\circ\text{C}$ 에서 어닐링한 것은, 결정에 특유의 샤프한 피크를 갖는 회절 패턴을 나타내고 있어, 유리로부터 결정으로 변화하고 있는 것을 알 수 있다. 한편, 상기 방법으로 제작된 그대로의 샘플의 회절 패턴(도 27A 참조)은,  $790^\circ\text{C}$ 로 1분간 어닐링한 것의 회절 패턴(도 27B 참조)과 동일하게, 유리질에 특유의 산만한 곡선으로 이루어지고, 결정의 존재를 나타내는 급준한 피크는 볼 수 없었다.

[0163] 이상의 결과로부터, 본 실시예에서 얻어진 샘플은, 유리인 것이 확인되었다.

[0164] 다음에, 샘플에 대해, 2종류의 괴장( $632.8\text{nm}$  및  $1313\text{nm}$ )에서의 굴절률을 실온에서 측정하였다. 측정 결과는, 표 6에 나타낸 바와 같다. 또한, 본 실시예에서의 굴절률의 측정은, 메트리콘사제의 굴절률 측정 장치(Model 2010 Prism Coupler)를 이용하고, 프리즘 커플링법에 의해 측정하였다. 측정 정밀도는  $\pm 0.001$ 이었다.

[0165] [표 6]

파장(nm)	굴절률
1313	2.223
632.8	2.291

[0166]

[0167] (실시예 7)

[0168] 본 실시예에서는, 식  $\text{LaTi}_{2.75}\text{O}_7$ ( $x=0$ ,  $y1=0$ ,  $y2=2.75$ ,  $z=7$ )로 표시되는 란탄 · 티탄계 산화물 유리의 샘플 7을 제작하였다.

[0169] 우선,  $\text{La}_2\text{O}_3$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말을,  $\text{LaTi}_{2.75}\text{O}_7$  조성(몰 비율로,  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 = 1 : 5.5$ )을 갖는 유리 원료가 얻어지는 비율로 혼합하고, 약  $800^\circ\text{C}$ 에서 소결시켜, 고형의 분말 소결체를 준비하였다. 이 소결체를 이용하여, 실시예 6과 동일한 방법으로 샘플을 제작하였다. 이 샘플에 대해, 실시예 6과 동일한 수법(DTA 측정 및 X선 회절 패턴)으로 유리인 것을 확인하였다. 또한, 실시예 6과 동일한 방법으로 괴장  $632.8\text{nm}$ 에서의 굴절률을 측정한 바, 굴절률은 2.313이었다.

[0170] (실시예 8)

[0171] 본 실시예에서는, 식  $\text{LaTi}_{3.15}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_{7.90}$ ( $x=0$ ,  $y1=0.019$ ,  $y2=3.21$ ,  $z=7.9$ )으로 표시되는 란탄 · 티탄계 산화물 유리의 샘플 8을 제작하였다.

[0172] 우선,  $\text{La}_2\text{O}_3$  분말과  $\text{TiO}_2$  분말을,  $\text{LaTi}_{3.15}\text{Zr}_{0.06}\text{O}_{7.90}$  조성(몰 비율로,  $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{ZrO}_2 = 0.135 : 0.85 : 0.019$ )을 갖는 유리 원료가 얻어지는 비율로 혼합하고, 약  $800^\circ\text{C}$ 에서 소결시켜, 고형의 분말 소결체를 준비하였다. 이 소결체를, 도 1에 나타낸 가스 부유로(2)에 넣고, 유량 조정기(4)로 유량을 조정한 압축 공기 가스의 가스압에 의해 원료를 가스 부유로(2) 내에서 부유시켰다. 부유한 상태의 원료에 대해 레이저 빔을 조사하고, 원료를 용점(여기에서는  $1450^\circ\text{C}$ ) 이상의 온도로 가열하여 용융시켰다. 이때, 방사 온도계(11)에 의해 원료의 온도를 측정하고, 또한 촬영 장치(7)로 촬영된 원료의 용융 상태를 모니터(8)로 확인하여, 원료의 증발과 완전 용융의 양쪽을 고려하면서 가열하였다. 또, 원료의 부유 상태를 모니터(8)로 관찰하여 가스 유량을 조정하고, 용융 원료를 안정 부유시켰다. 원료가 완전히 용융된 후, 소정 시간 용융 상태를 유지하여, 용융 원료 내의 기포를 제거하였다. 그 후, 레이저 빔을 차단하여 용융 원료를 급랭 · 응고시켰다.

0.015)을 갖는 유리 원료가 얻어지는 비율로 혼합하고, 약 800°C에서 소결시켜, 고형의 분말 소결체를 준비하였다. 이 소결체를 이용하여, 실시예 6과 동일한 방법으로 샘플을 제작하였다. 이 샘플에 대해, 실시예 6과 동일한 수법(DTA 측정 및 X선 회절 패턴)으로 유리인 것을 확인하였다. 또한, 실시예 6과 동일한 방법으로 파장 632.8nm에서의 굴절률을 측정한 바, 굴절률은 2.312였다.

[0173] (실시예 9)

[0174] 본 실시예에서는, 식  $\text{La}_{1-x}(\text{M2})_x(\text{Ti}_{1-y}(\text{M3})_{y1})_{y2}\text{O}_z$ 로 표시되는 란탄·티탄계 산화물 유리의 샘플 9-1~9-22를 제작하였다. 각 샘플의 조성은 표 7 및 표 8에 나타낸 바와 같고, 실시예 6과 동일한 방법으로 제작하였다. 이들 샘플에 대해, 실시예 6과 동일한 수법(DTA 및 X선 회절 패턴)으로 확인한 바, 표 7 및 표 8에 나타낸 바와 같이, 모든 샘플이 유리인 것이 확인되었다. 각 샘플의 직경 및 시각적 검사에 의해 확인한 색도, 표 7 및 표 8에 나타나 있다. 또, 표 9에 나타낸 조성의 샘플 9-23~9-25를 실시예 6과 동일한 방법으로 제작하였지만, 유리화하지 않았다.

[0175] [표 7]

샘플	9-1	9-2	9-3	9-4	9-5	9-6	9-7	9-8	9-9	9-10	9-11
$\text{TiO}_2$	57	80	82	82	82	82	82	82	82	82	82
$\text{La}_2\text{O}_3$	18	20	18	14.5	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1	17.1
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—	—	—
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—	—
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—	—	—
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—	—
$\text{Nd}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—	—
$\text{Ga}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.9
$\text{BaO}$	—	—	—	3.5	—	—	—	—	—	—	—
$\text{ZrO}_2$	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$(\text{La})_{1-x}(\text{M2})_x(\text{Ti}_{1-y}(\text{M3})_{y1})_{y2}\text{O}_z$											
M2	—	—	—	$\text{Ba}$	$\text{Lu}$	$\text{Yb}$	$\text{Gd}$	$\text{Eu}$	$\text{Nd}$	$\text{Ga}$	—
M3	Zr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	$\text{Fe}$
x	0	0	0	0.12	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0
y1	0.3	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.021
y2	2.27	2	2.278	2.523	2.278	2.278	2.278	2.278	2.278	2.278	2.458
z	6.056	5.5	6.056	6.465	6.056	6.056	6.056	6.056	6.056	6.056	6.374
유리화	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
평가 (직경·착색)	2mm 이상 투명	2mm 백색	2mm 이상 투명	2mm 이상 투명	2mm 이상 투명	2mm 이상 투명	2mm 이상 투명	2mm 이상 투명	2mm 이상 핑크색	2mm 이상 청색	2mm 이상 검은색

[0176]

[표 8]

샘플	9-12	9-13	9-14	9-15	9-16	9-17	9-18	9-19	9-20	9-21	9-22
$\text{TiO}_2$	85	85	85	85	85	85	85	85	85	85	86
$\text{La}_2\text{O}_3$	15	12	12	12	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	13.5	14
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Gd}_2\text{O}_3$	—	—	—	3	—	—	—	—	—	—	—
$\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—	—
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
$\text{MgO}$	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—	—
$\text{CaO}$	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—	—
$\text{SrO}$	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—	—
$\text{BaO}$	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5	—	—
$\text{ZrO}_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1.5
$(\text{La})_{1-x}(\text{M2})_x(\text{Ti}_{1-y}(\text{M3})_{y1})_{y2}\text{O}_z$											
M2	—	$\text{Lu}$	$\text{Yb}$	$\text{Gd}$	$\text{Al}$	$\text{Mg}$	$\text{Ca}$	$\text{Sr}$	$\text{Ba}$	—	—
M3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Zr	—
x	0	0.25	0.25	0.25	0.11	0.06	0.06	0.06	0.06	0	0
y1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0.018	0
y2	2.833	2.833	2.833	2.833	2.833	2.982	2.982	2.982	2.982	3.2	3.071
z	7.167	7.167	7.167	7.167	7.167	7.439	7.439	7.439	7.439	7.907	7.943
유리화	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
평가 (직경·착색)	2mm 이상 투명	2mm 이상 투명	2mm 이상 투명	2mm 이상 투명	1mm 정도 투명	1mm 정도 투명	1mm 정도 투명	1mm 정도 투명	2mm 이상 투명	1mm 정도 투명	1mm 정도 투명

[0178]

[0179]

[표 9]

샘플	9-23	9-24	9-25
TiO <sub>2</sub>	87.5	87.5	85
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.75	11.25	12
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.75	—	—
Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	1.25	—
Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
ZrO <sub>2</sub>	—	—	3
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—
SnO	—	—	—
(La) <sub>1-x</sub> (M2) <sub>x</sub> (Ti <sub>1-y</sub> (M3) <sub>y</sub> ) <sub>2</sub> O <sub>2</sub>			
M2	Lu	Yb	—
M3	—	—	Zr
x	0.17	0.13	0
y1	0	0	0.017
y2	4.268	3.431	3.6
z	8.5	8.5	8.833
유리화	x	x	x
평가	—	—	—

[0180]

[0181]

표 7 및 표 8에 나타난 결과로부터, 란탄·티탄계 산화물 유리에 있어서, 티탄의 일부를 다른 원소(M3)로 치환한 조성 및 란탄의 일부를 다른 원소(M2)로 치환한 조성에 대해서도, 유리화가 가능한 것이 확인되었다.

[0182]

표 9에 나타난 결과로부터, Ti의 함유량과, Ti과 치환되는 원소(M3)의 함유량의 합계가 너무 큰 조성의 경우, 유리화가 곤란한 것이 확인되었다.

[0183]

(실시예 10)

[0184]

본 실시예에서는, 식 SmTi<sub>2.25</sub>O<sub>6</sub>(x=0, y1=0, y2=2.25, z=6), 식 CeTi<sub>2.25</sub>O<sub>6.5</sub>(x=0, y1=0, y2=2.25, z=6.5), 식 PrTi<sub>2.25</sub>O<sub>6.3</sub>(x=0, y1=0, y2=2.25, z=6.3)으로 표시되는 티탄계 산화물 유리의 샘플을, 실시예 6과 동일한 방법으로 제작하였다. 도 28A, 도 28B 및 도 28C에, 얻어진 티탄계 산화물 유리의 광학현미경 사진을 나타낸다. 도 28A, 도 28B 및 도 28C에 나타낸 바와 같이, 본 실시예의 조성에 의해서도, 유리화가 가능한 것이 확인되었다. 또한, 도 28A에 나타낸 조성 SmTi<sub>2.25</sub>O<sub>6</sub>의 유리는, 옅은 녹색으로, 직경 1mm 이하였다. 도 28B에 나타낸 조성 CeTi<sub>2.25</sub>O<sub>6.5</sub>의 유리는, 검은색으로, 직경이 1mm 이하였다. 도 28C에 나타낸 조성 PrTi<sub>2.25</sub>O<sub>6.3</sub>의 유리는, 녹색으로, 직경이 1mm 이하였다.

### 산업상 이용 가능성

[0185]

본 발명의 티탄계 산화물 유리 및 그 제조 방법에 의하면, 종래에는 실현할 수 없었던, 가시광역에 있어서의 굴절률이 높은 벌크상의 유리를 얻을 수 있다. 또한, 본 발명의 제조 방법에 의하면, 이러한 굴절률이 높은 벌크상의 유리를, 간이하게 또한 단시간에 제조하는 것이 가능하다. 따라서, 본 발명은, 렌즈 등의 광학부품에 적합하게 이용할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0023]

도 1은 본 발명의 티탄계 산화물 유리의 제조 방법에 이용되는 가스 부유 장치의 일례를 도시한 모식도이다.

[0024]

도 2는 본 발명의 티탄계 산화물 유리를 결합용 렌즈로서 이용한 예를 도시한 도면이다.

[0025]

도 3은 본 발명의 티탄계 산화물 유리를 SIL로서 이용한 예를 도시한 도면이다.

[0026]

도 4는 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0027]

도 5는 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0028]

도 6은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0029]

도 7은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0030]

도 8은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0031] 도 9는 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0032] 도 10은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0033] 도 11은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0034] 도 12는 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0035] 도 13은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0036] 도 14는 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0037] 도 15는 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0038] 도 16은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0039] 도 17은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0040] 도 18은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0041] 도 19는 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0042] 도 20은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0043] 도 21은 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0044] 도 22는 실시예 1에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0045] 도 23은 실시예 2에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0046] 도 24는 굴절률의 측정 방법을 설명하기 위한 도면이다.

[0047] 도 25는 실시예 6에서 제작한 샘플의 광학현미경 사진이다.

[0048] 도 26은 실시예 6에서 제작한 샘플의 시차열분석(DTA)의 측정 결과이다.

[0049] 도 27A는 실시예 6에 있어서 제작한 샘플의 X선 회절 패턴이다.

[0050] 도 27B는 실시예 6에 있어서 제작한 샘플을 790°C에서 1분간 어닐링한 것의 X선 회절 패턴이다.

[0051] 도 27C는 실시예 6에 있어서 제작한 샘플을 900°C에서 어닐링한 것의 X선 회절 패턴이다.

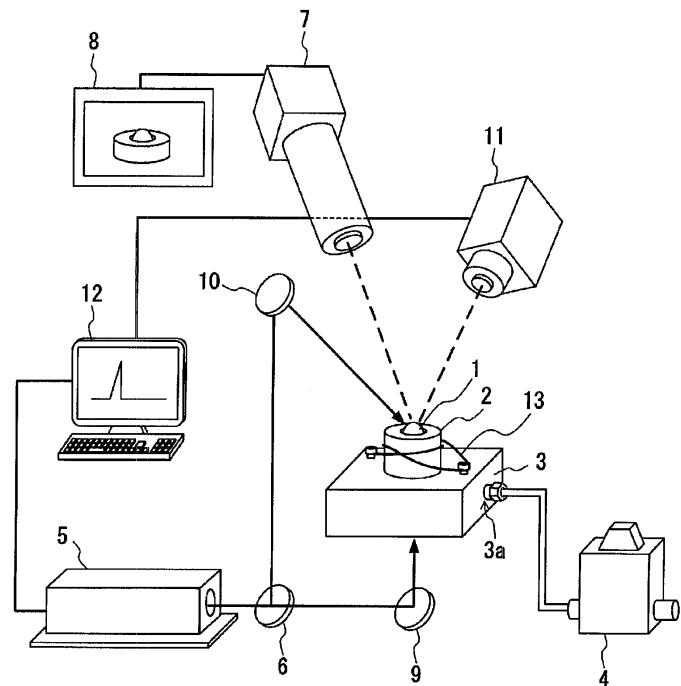
[0052] 도 28A는 실시예 10에 있어서 제작한 샘플의 광학현미경 사진이다.

[0053] 도 28B는 실시예 10에 있어서 제작한 샘플의 광학현미경 사진이다.

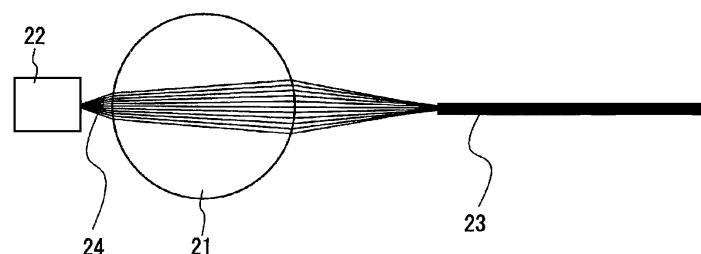
[0054] 도 28C는 실시예 10에 있어서 제작한 샘플의 광학현미경 사진이다.

도면

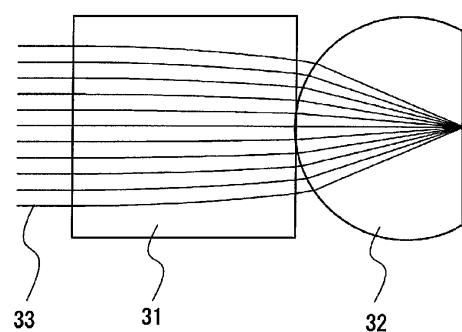
도면1



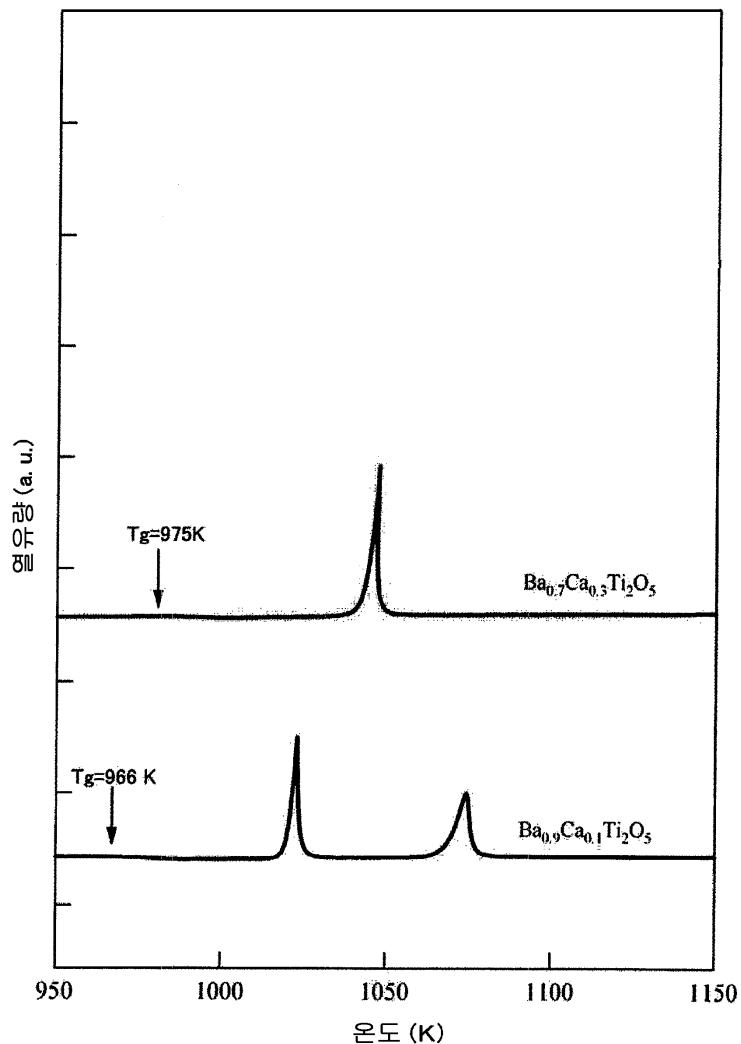
도면2



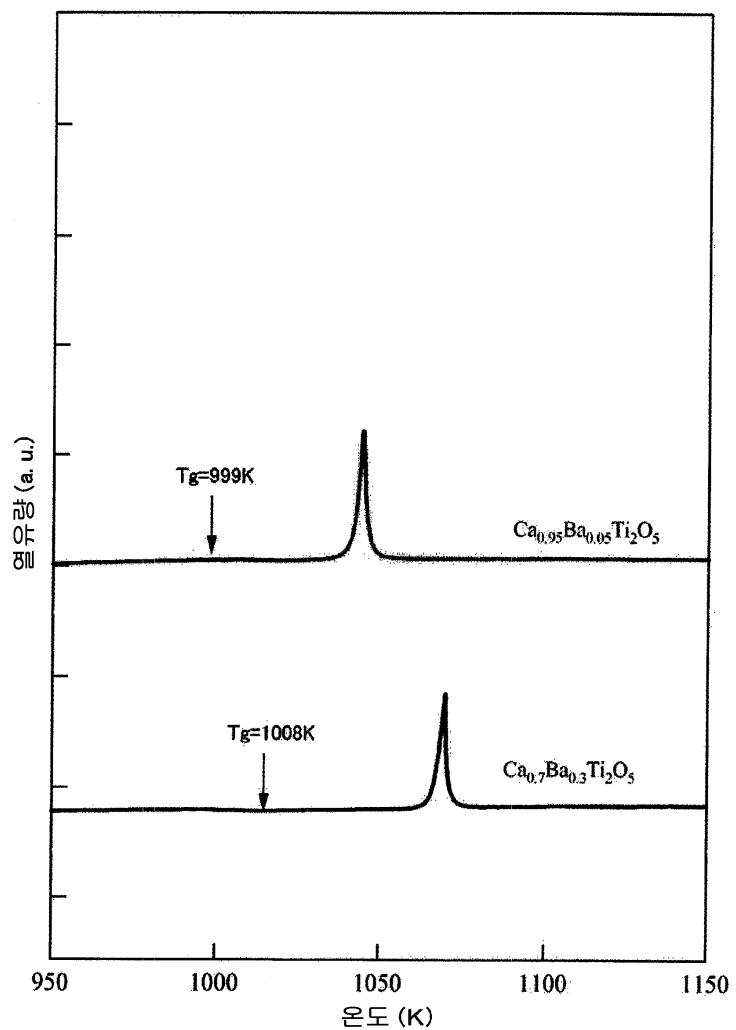
도면3



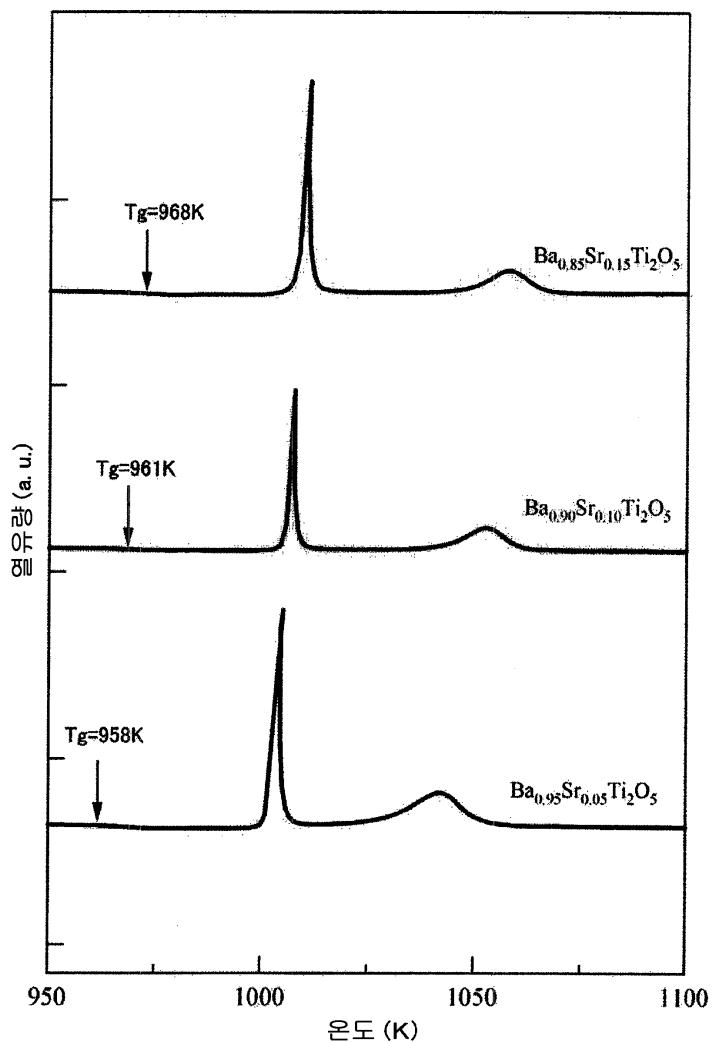
도면4



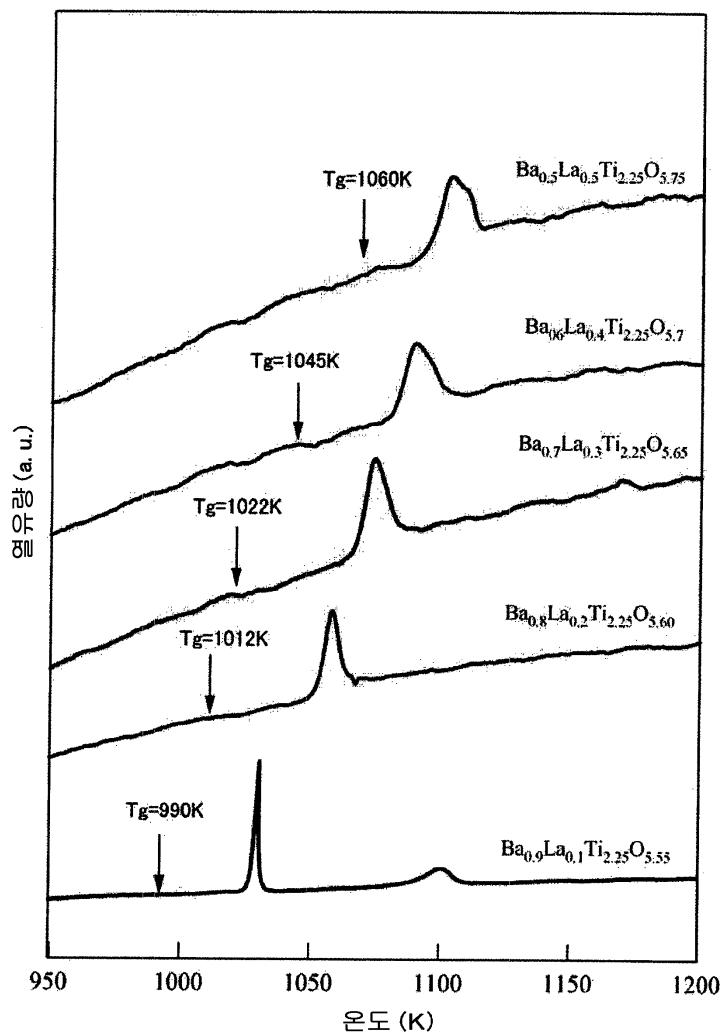
도면5



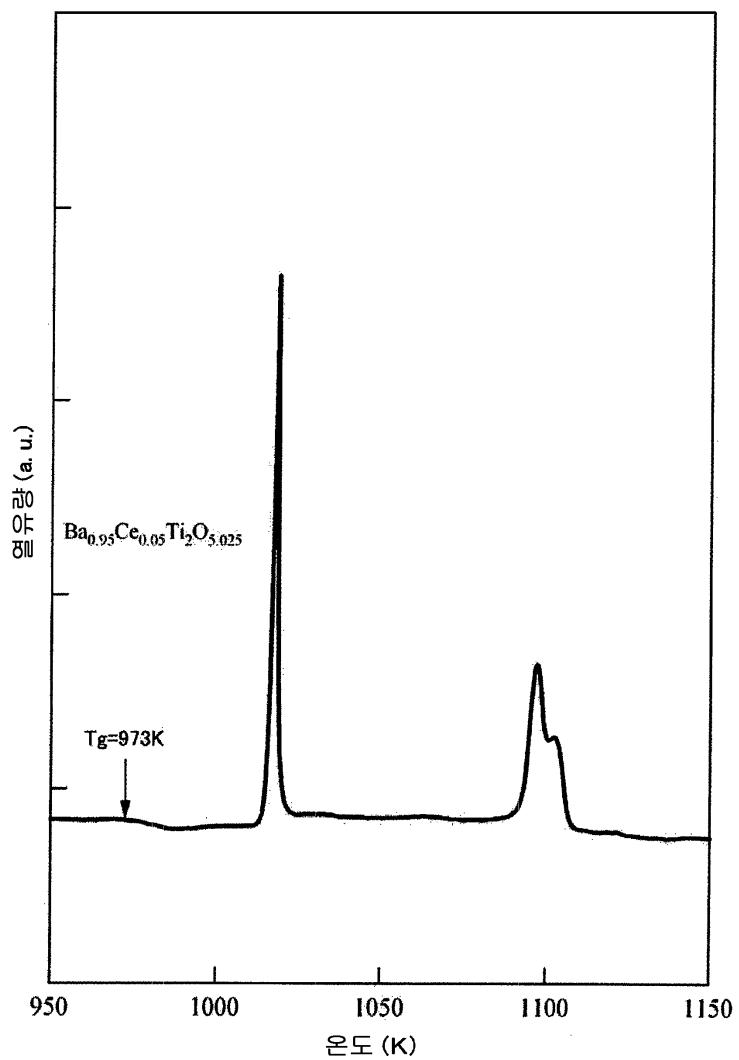
도면6



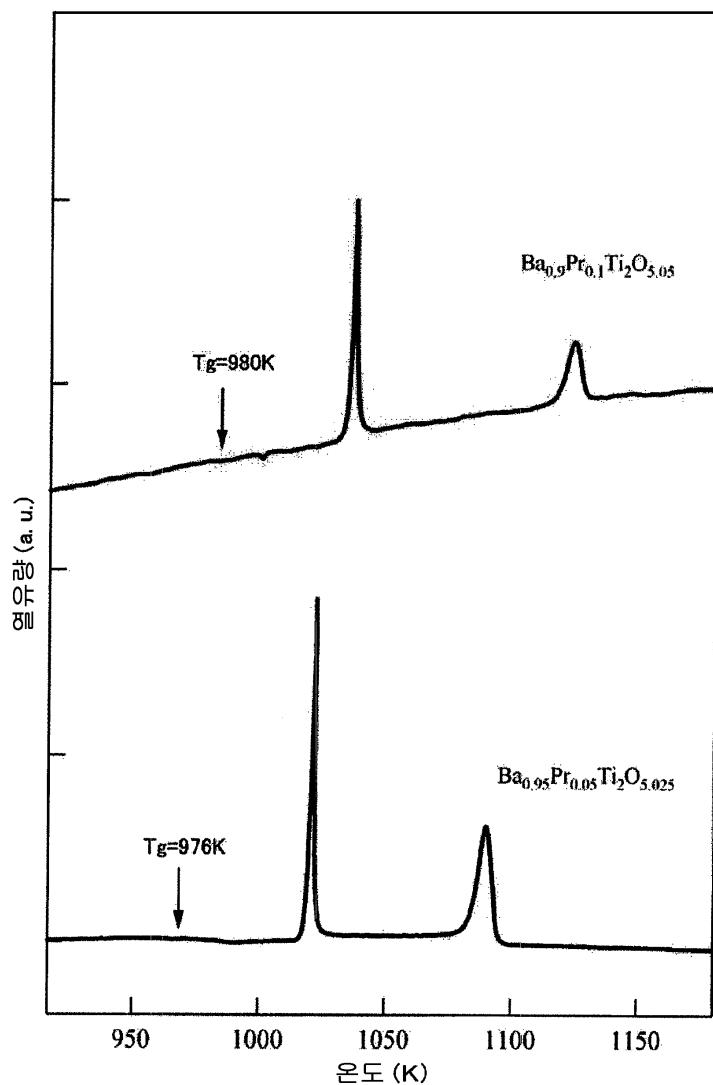
도면7



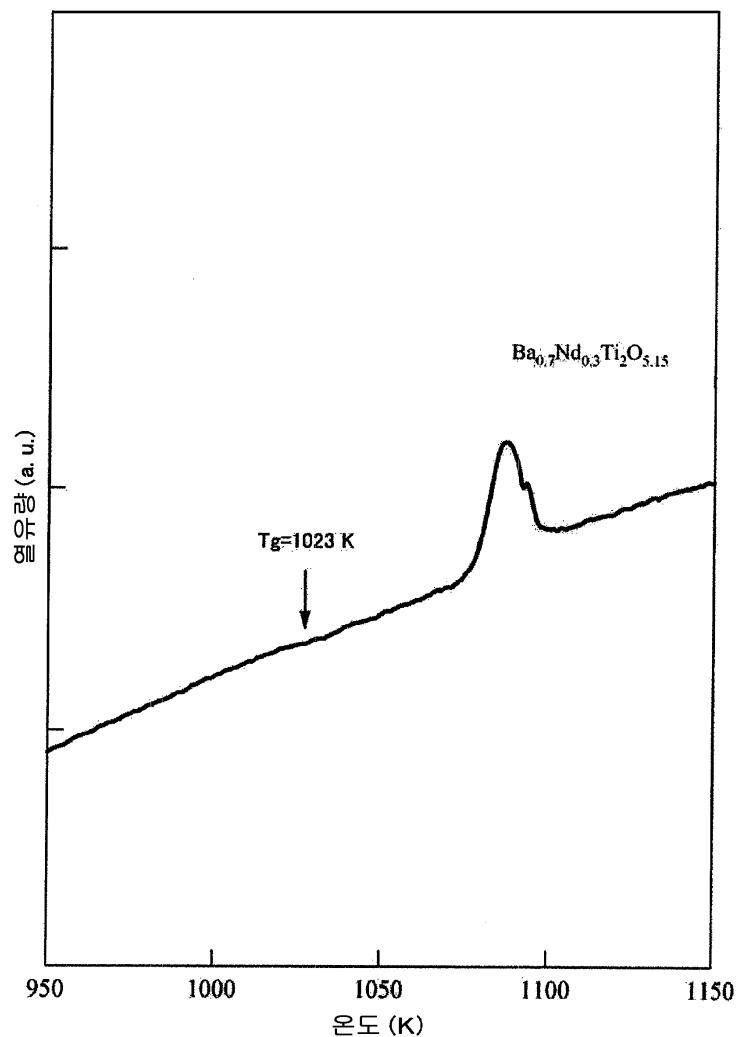
## 도면8



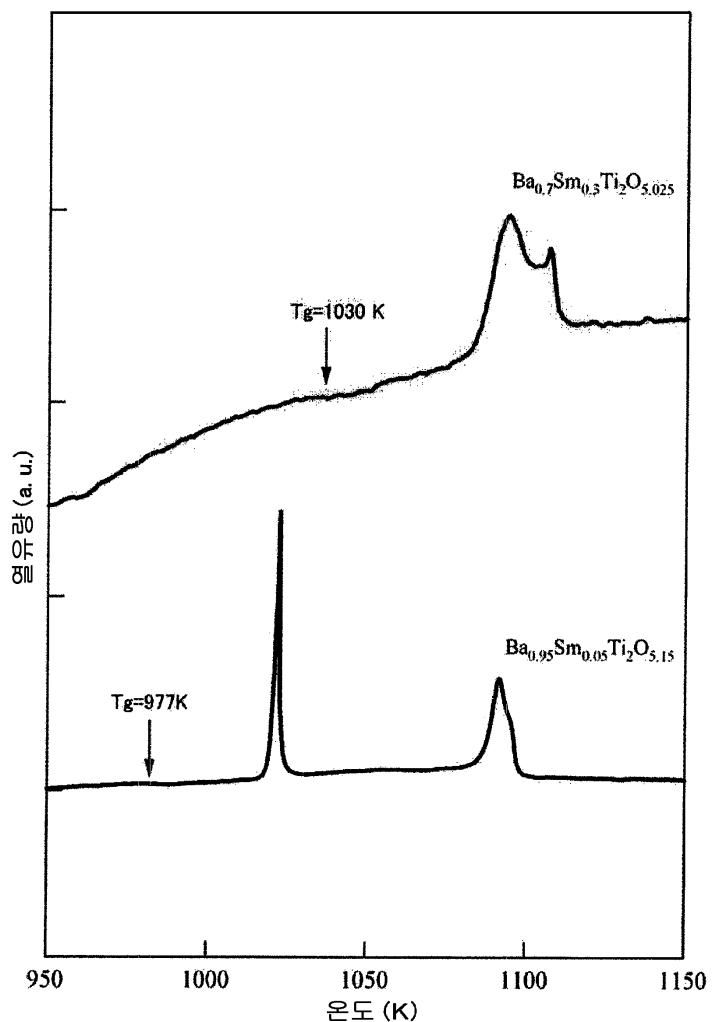
도면9



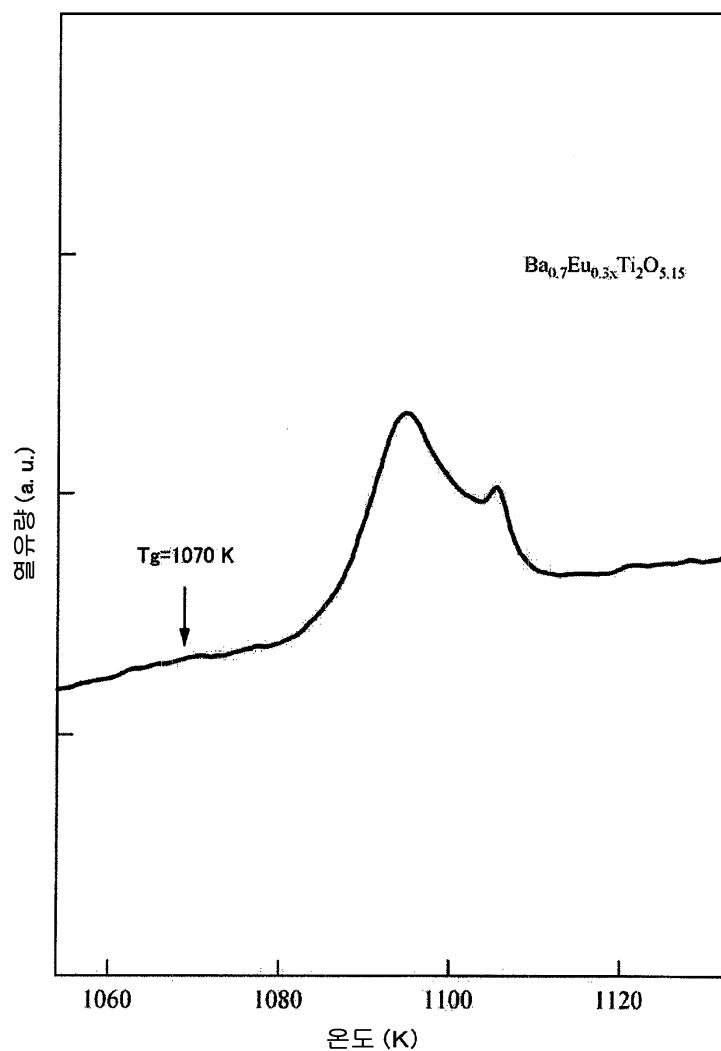
도면10



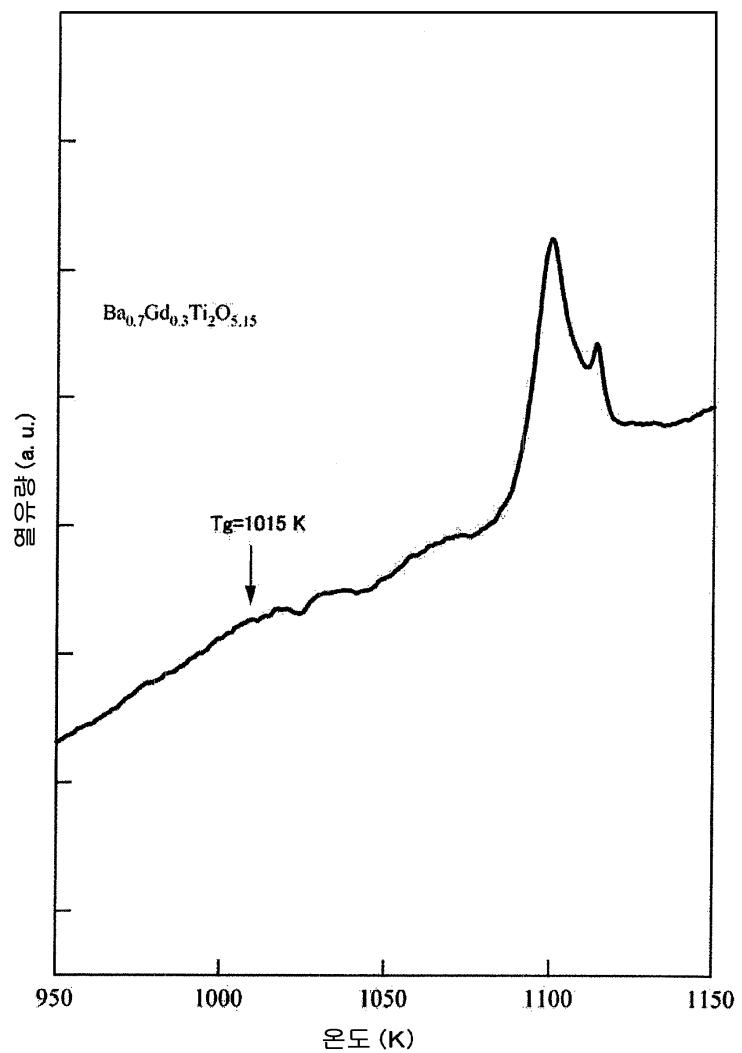
도면11



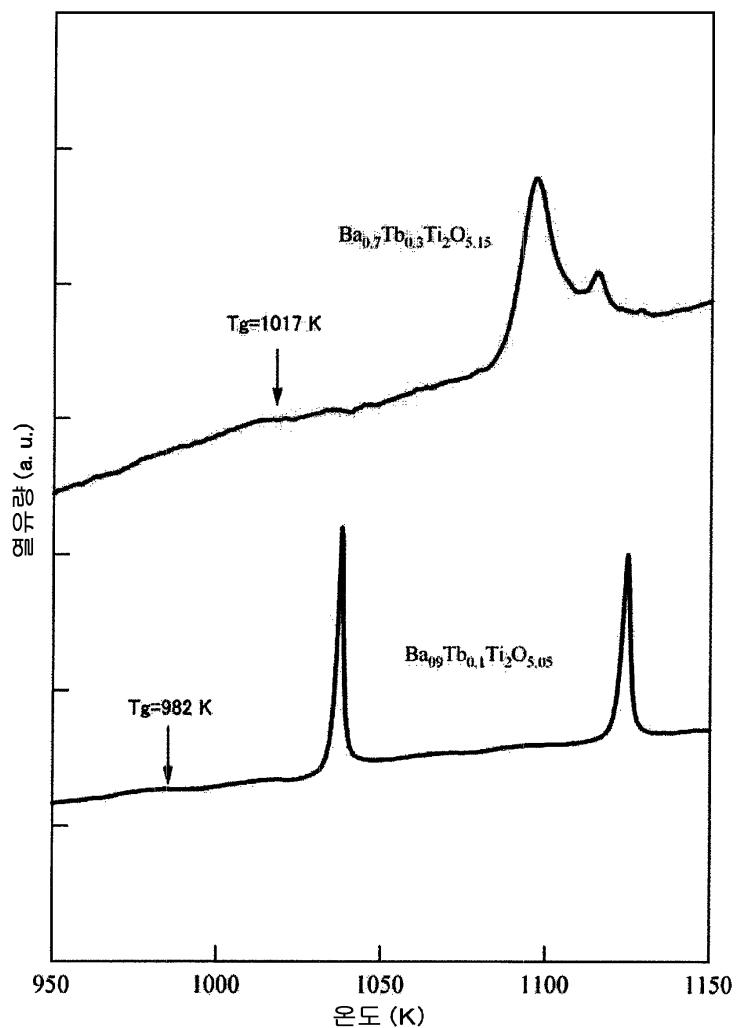
도면12



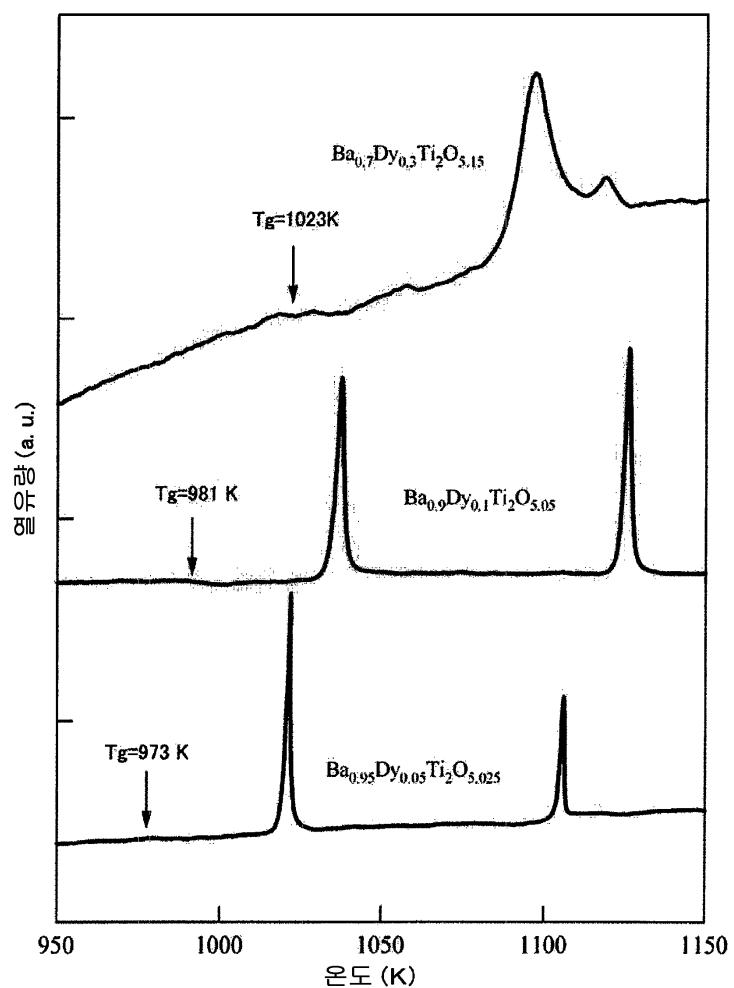
도면13



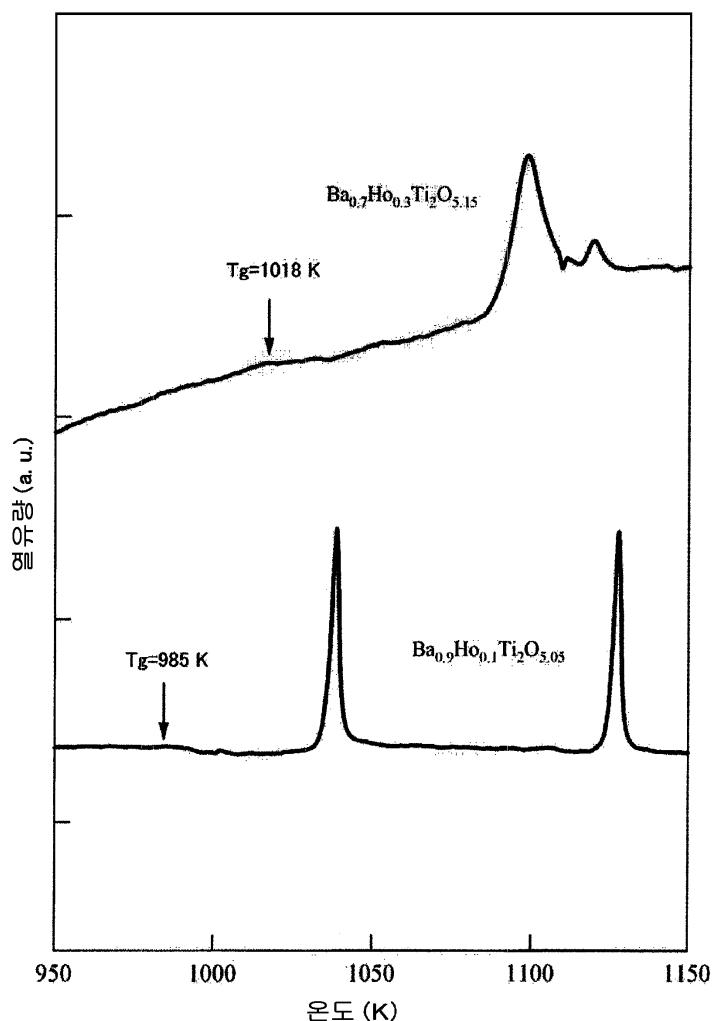
도면14



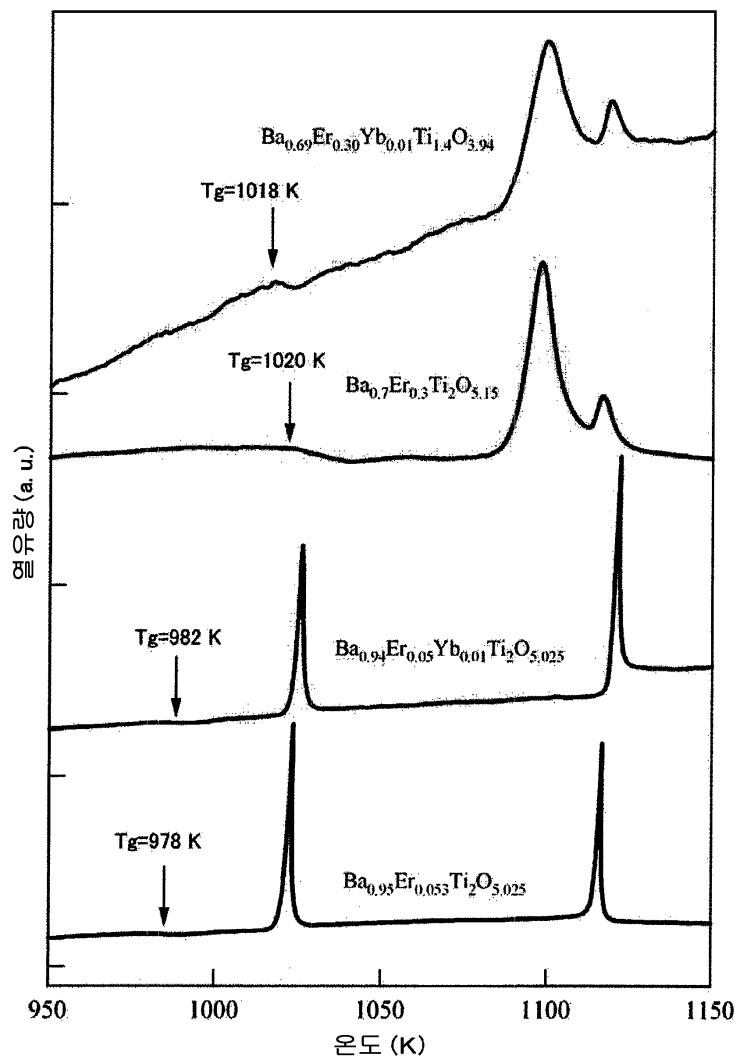
도면15



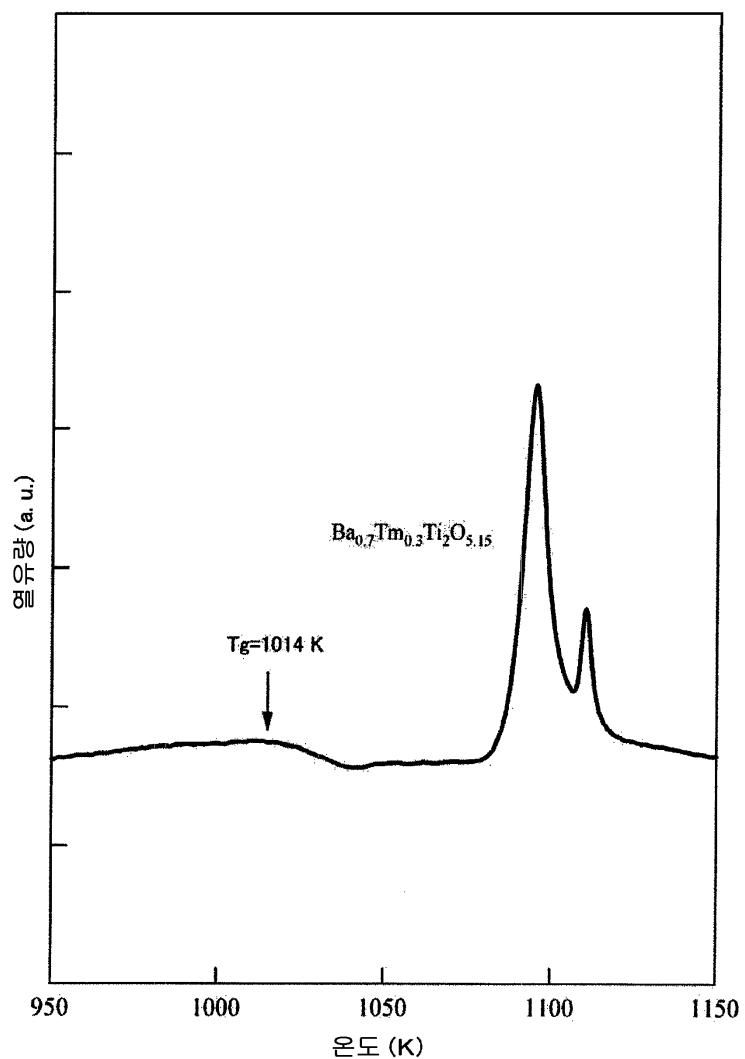
도면16



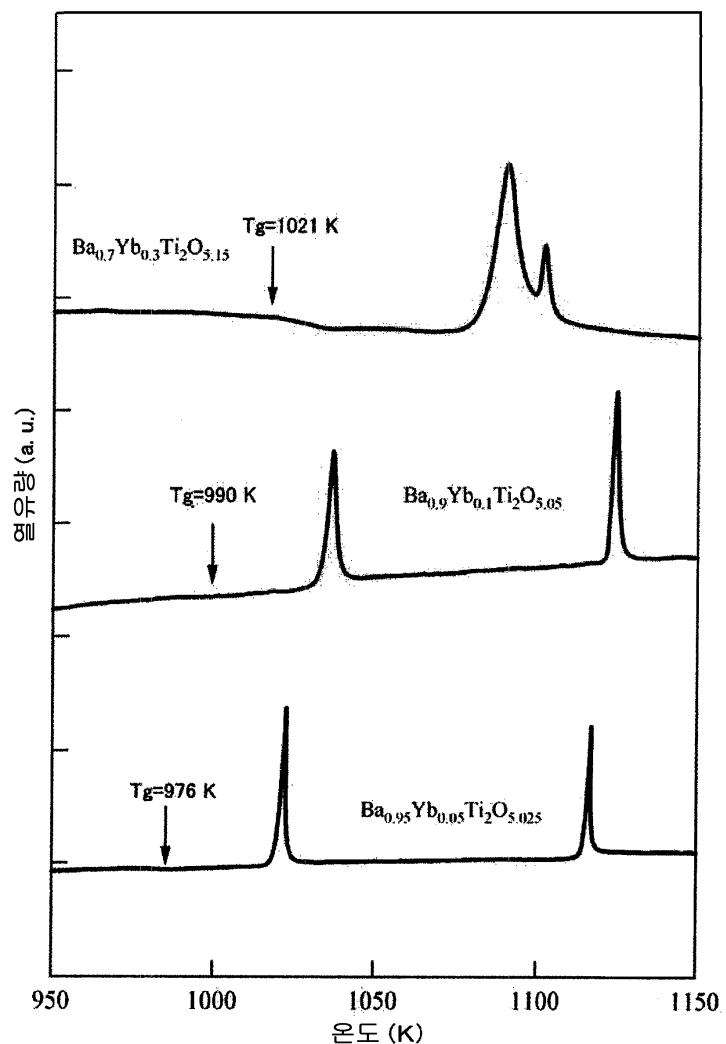
도면17



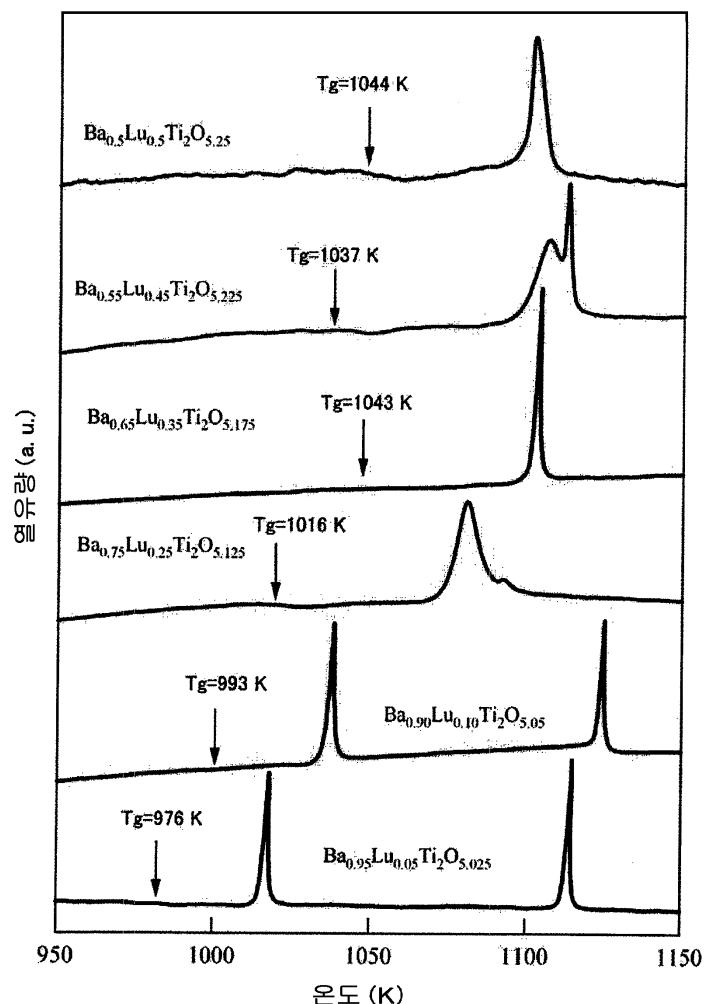
도면18



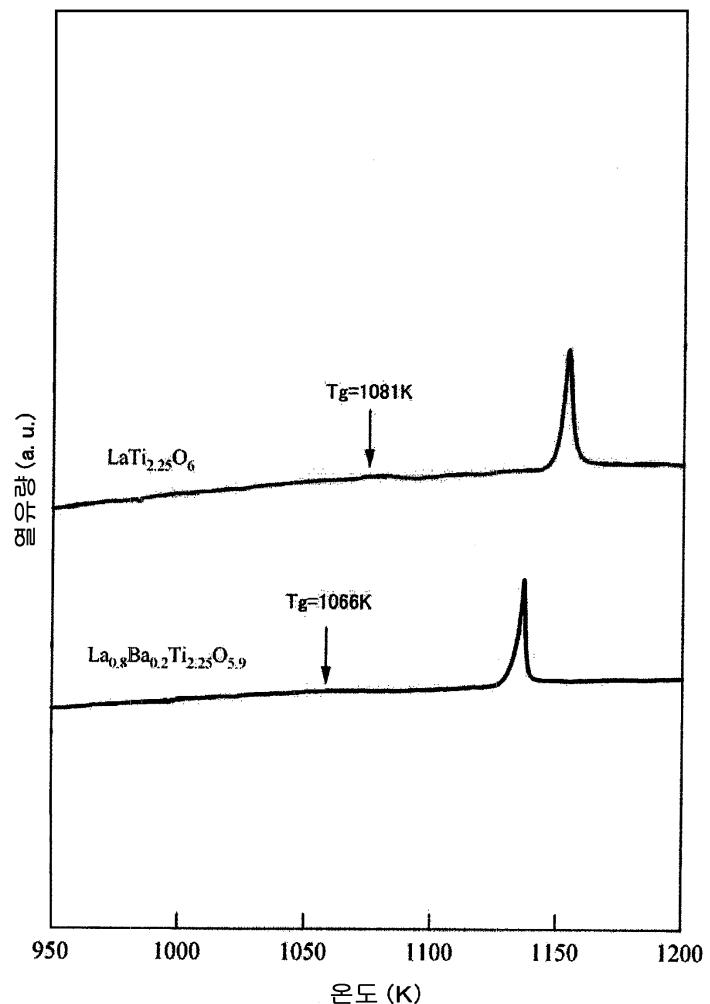
도면19



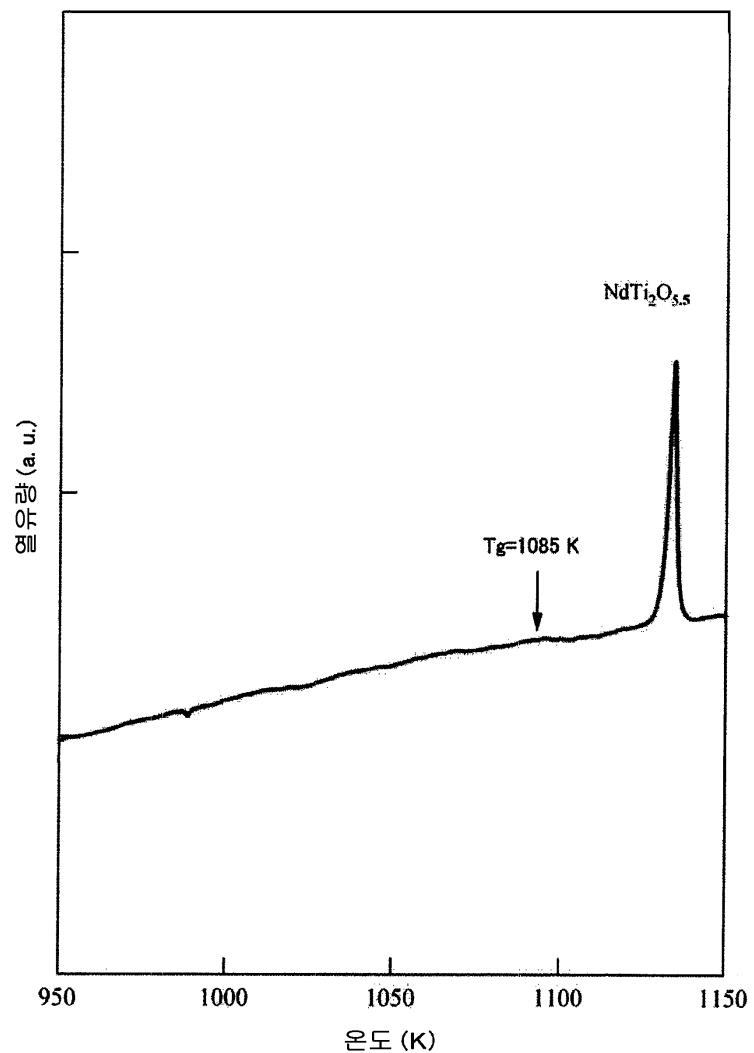
도면20



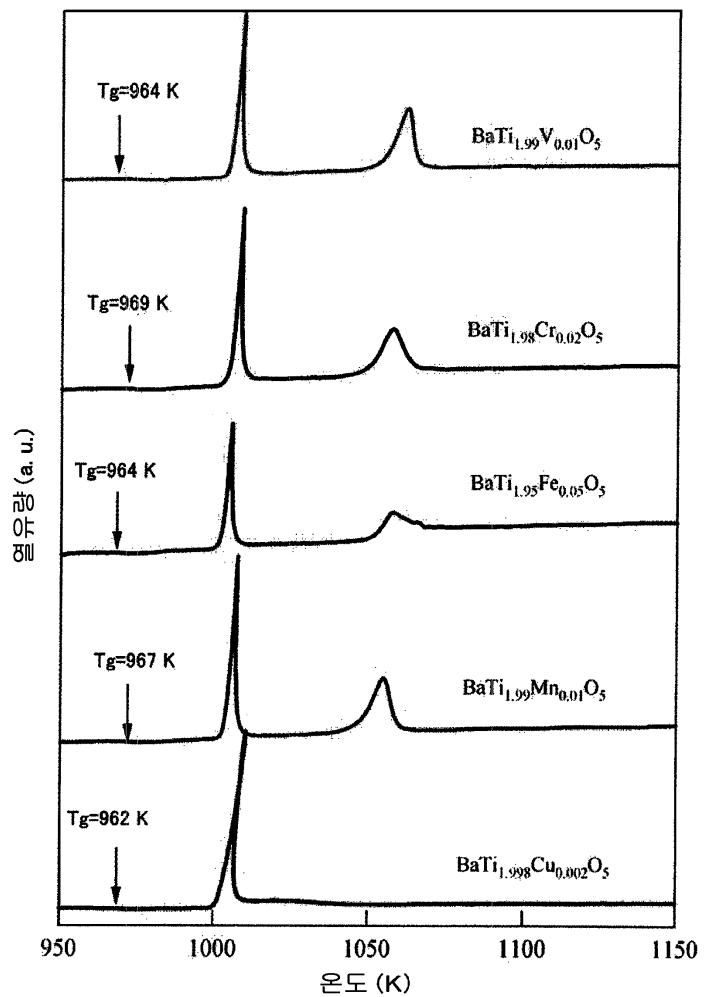
도면21



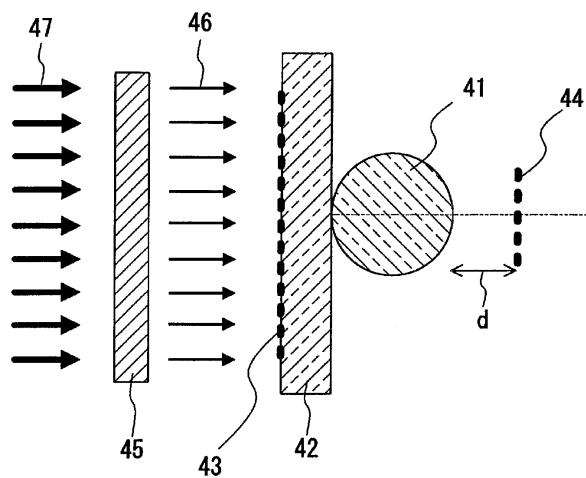
도면22



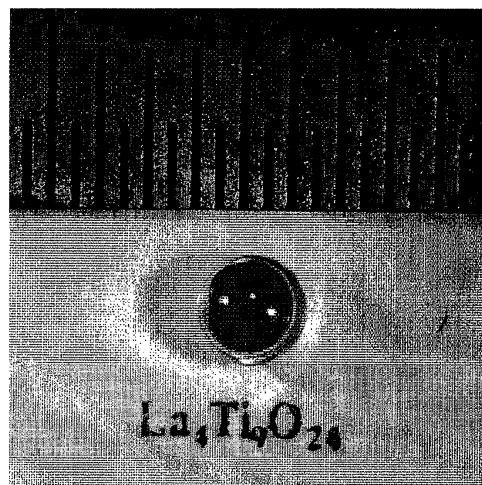
도면23



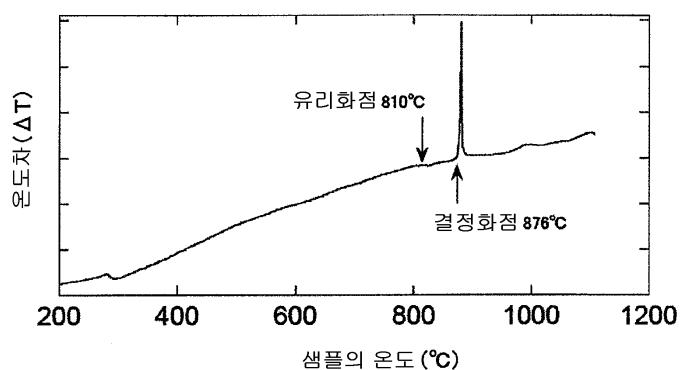
도면24



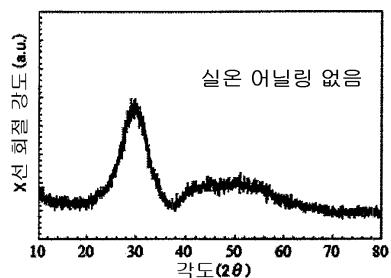
도면25



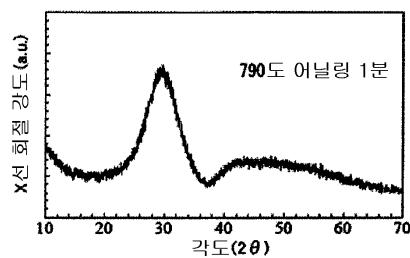
도면26



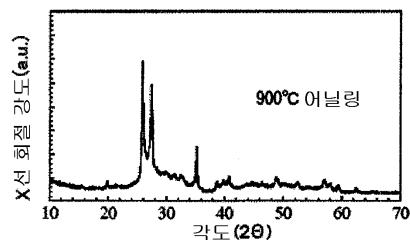
도면27A



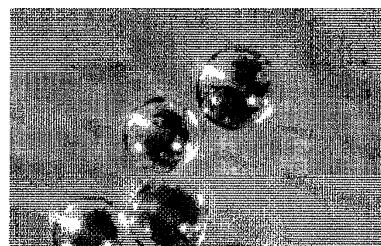
도면27B



도면27C

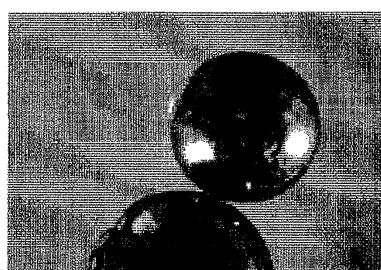


도면28A



$\text{SmTi}_{2.25}\text{O}_6$

도면28B



$\text{CeTi}_{2.25}\text{O}_{6.5}$

도면28C



PrTi<sub>2.25</sub>O<sub>6.3</sub>