



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년04월05일

(11) 등록번호 10-1846104

(24) 등록일자 2018년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/247 (2006.01) **C03C 4/00** (2006.01)
G02B 27/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 3/247 (2013.01)
C03C 4/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7008465
(22) 출원일자(국제) 2015년04월21일
심사청구일자 2016년03월30일
(85) 번역문제출일자 2016년03월30일
(65) 공개번호 10-2016-0048962
(43) 공개일자 2016년05월04일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2015/077074
(87) 국제공개번호 WO 2015/161779
국제공개일자 2015년10월29일
(30) 우선권주장
201410163034.2 2014년04월22일 중국(CN)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060105613 A*
KR1020090125002 A*
JP2013151410 A
JP2007055883 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시디지엠 글라스 컴퍼니 리미티드
중국, 610100, 시추안, 첩두, 룡첸엔 이 디스트릭트,
청룽 예비뉴, 섹션 3, 넘버 359
(72) 발명자
쿠앙, 보
중국 610100 시추안 첩두 룡첸엔 이 디스트릭트
청룽 예비뉴 섹션 3 넘버 359
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 이창남

(54) 발명의 명칭 **불소인산염 광학 유리**

(57) 요약

본 발명은 굴절률 n_d 1.59 이상, 아베수 v_d 67 이상, 광탄성 계수가 낮고 양호한 화학안정성과 연마성능을 지닌 불소인산염 광학 유리를 제공하는 것이다. 불소인산염 광학 유리는 양이온 백분 함량으로 P^{5+} : 30-40%, Al^{3+} : 12-20%, Ba^{2+} : 30-40%, Ca^{2+} : 1.3-12%, Sr^{2+} : 1-10%, La^{3+} : 0-5%, Gd^{3+} : 0-6%, Y^{3+} : 0-10%를 함유한다. 음이온 백분 함량으로 F^- : 25-40%, O^{2-} : 60-75%를 함유한다. 본 발명의 광학 유리는 정밀 압축성형, 이차 고온 프레스 및 냉가공 등 제조방법에 적합하며 고성능구면, 비구면, 평면렌즈 및 프리즘, 광격자 등 광학 컴포넌트를 제조한다.

(52) CPC특허분류
G02B 27/005 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

불소인산염 광학유리로서 양이온 백분 몰 함량으로 : P^{5+} : 30-40%, Al^{3+} : 12-20%, Ba^{2+} : 34.1-40%, Ca^{2+} : 1.3-12%, Sr^{2+} : 1-10%, La^{3+} : 0-5%, Gd^{3+} : 0-6%, 및 Y^{3+} : 0-10%를 함유하고, 음이온 백분 몰 함량으로 : F^{-} : 25-40%, 및 O^{2-} : 60-75%를 함유하고, $(Sr^{2+}+Ca^{2+}+La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+})/Ba^{2+}$ 은 0.22-0.65인 불소인산염 광학유리.

청구항 2

제1항에 있어서,

양이온 백분 몰 함량으로 : Mg^{2+} : 0-5%, Zn^{2+} : 0-5%, Si^{4+} : 0-3%, B^{3+} : 0-5%, Ge^{4+} : 0-3%, Li^{+} : 0-12%, Na^{+} : 0-5%, K^{+} : 0-5%, Yb^{3+} : 0-5%, Sb^{3+} : 0-0.5%, Sn^{4+} : 0-1%, 및 Ce^{4+} : 0-1%를 함유하고, 음이온 백분 몰 함량으로 : Cl^{-} : 0-1%, I^{-} : 0-1%, 및 Br^{-} : 0-1%를 함유하는, 불소인산염 광학유리.

청구항 3

제2항에 있어서,

Mg^{2+} : 0-3%, Zn^{2+} : 0-3%, Si^{4+} : 0-1%, Ge^{4+} : 0-1%, B^{3+} : 0-2%, Li^{+} : 0-10%, Na^{+} : 0-3%, 및 K^{+} : 0-3%이고, $Cl^{-}+I^{-}+Br^{-}$ 함계량은 : 0보다 크고 1%보다 작거나 같은, 불소인산염 광학유리.

청구항 4

제2항에 있어서,

Li^{+} , Na^{+} , 및 K^{+} 3종 이온 중에서 Li^{+} 가 사용되는 것인, 불소인산염 광학유리.

청구항 5

제2항에 있어서,

$Cl^{-}+I^{-}+Br^{-}$ 의 함계량은, 0보다 크고 0.8%보다 작거나 같은, 불소인산염 광학유리.

청구항 6

제5항에 있어서,

$Cl^{-}+I^{-}+Br^{-}$ 의 함계량은, 0보다 크고 0.5%보다 작거나 같은, 불소인산염 광학유리.

청구항 7

제2항에 있어서,

Cl^- , I^- , 및 Br^- 3종 이온 중에서 Cl^- 가 사용되는 것인, 불소인산염 광학유리.

청구항 8

제2항에 있어서,

$\text{Sb}^{3+} + \text{Sn}^{4+} + \text{Ce}^{4+}$ 의 합계량은, 0보다 크고 1%보다 작거나 같은, 불소인산염 광학유리.

청구항 9

제8항에 있어서,

$\text{Sb}^{3+} + \text{Sn}^{4+} + \text{Ce}^{4+}$ 의 합계량은, 0보다 크고 0.5%보다 작거나 같은, 불소인산염 광학유리.

청구항 10

제2항에 있어서,

Sb^{3+} , Sn^{4+} 와 Ce^{4+} 중의 최소 1종 및 Cl^- , I^- , Br^- 중의 최소 1종을 청정제로 하는, 불소인산염 광학유리.

청구항 11

제2항에 있어서,

상기 P^{5+} 는 메타인산염으로 도입하고, 상기 Al^{3+} 은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$, AlF_3 , 및 Al_2O_3 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고, 상기 Ba^{2+} 는 $\text{Ba}(\text{PO}_3)_2$, BaF_2 , BaCO_3 , BaCl_2 , 및 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고, 상기 Ca^{2+} , Sr^{2+} , 및 Mg^{2+} 는 각각 그 불소 화합물, 메타인산염과 탄산염 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고, 상기 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , 및 Yb^{3+} 은 산화물과 불소 화합물 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고, 상기 Sb^{3+} , Sn^{4+} , 및 Ce^{4+} 는 산화물과 불소 화합물 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고, 상기 F^- 는 불소 화합물 형식으로 도입되고, 상기 O^{2-} 는 메타인산염, 산화물, 탄산염과 질산염 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되며, 상기 Cl^- , I^- , 및 Br^- 은 각각 BaCl_2 , KI , 및 KBr 형식으로 도입되는, 불소인산염 광학유리.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 P^{5+} 는 메타인산염으로 도입하고, 상기 Al^{3+} 은 $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ 과 AlF_3 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고, 상기 Ba^{2+} 는 BaF_2 와 BaCO_3 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고, 상기 Ca^{2+} , Sr^{2+} , 및 Mg^{2+} 는 각각 그 불소 화합물, 메타인산염과 탄산염 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고, 상기 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , 및 Yb^{3+} 은 산화물 형식으로 도입되고, 상기 Sb^{3+} , Sn^{4+} , 및 Ce^{4+} 는 산화물 형식으로 도입되고, 상기 F^- 는 불소 화합물 형식으로 도입되고, 상기 O^{2-} 는 메타인산염, 산화물, 탄산염과 질산염 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되며, 상기 Cl^- , I^- , 및 Br^- 은 각각 BaCl_2 , KI , 및 KBr 형식으로 도입되는, 불소인산염 광학유리.

청구항 13

삭제

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}) / \text{Ba}^{2+}$ 은 0.25-0.50인, 불소인산염 광학유리.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서,

$\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}$ 합계량은, 2-10%으로 하는 것인, 불소인산염 광학유리.

청구항 16

제15항에 있어서,

$\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}$ 합계량은, 3.3-8%으로 하는 것인, 불소인산염 광학유리.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서,

P^{5+} : 32-37.5%, Al^{3+} : 12-19%, Ba^{2+} : 34.1-38%, Ca^{2+} : 1.5-8%, Sr^{2+} : 1-8%, La^{3+} : 0-4%, Gd^{3+} : 1-5%, Y^{3+} : 1-8%, F^{-} : 28-35%, 및 O^{2-} : 65-72%인, 불소인산염 광학유리.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서,

Ba^{2+} : 34.1-37.8%, 및 Sr^{2+} : 2-8%인, 불소인산염 광학유리.

청구항 19

제1항 또는 제2항에 있어서,

$\text{Al}^{3+} / \text{P}^{5+}$ 는 0.63 미만인, 불소인산염 광학유리.

청구항 20

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 광학 유리의 광탄성계수 B는 $0.5 \times 10^{-12} \text{Pa}$ 미만인, 불소인산염 광학유리.

청구항 21

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 광학 유리의 특수 색분산 $\Delta P_{g, F}$ 은, 0.011 이상인, 불소인산염 광학유리.

청구항 22

제21항에 있어서,

상기 광학 유리의 특수 색분산 $\Delta P_{g, F}$ 은, 0.014 이상인, 불소인산염 광학유리.

청구항 23

제22항에 있어서,

상기 광학 유리의 특수 색분산 $\Delta P_{g, F}$ 은, 0.015 이상인, 불소인산염 광학유리.

청구항 24

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 광학 유리의 마모도 F_A 는, 450 미만인, 불소인산염 광학유리.

청구항 25

제24항에 있어서,

상기 광학 유리의 마모도 F_A 는, 400 미만인, 불소인산염 광학유리.

청구항 26

제25항에 있어서,

상기 광학 유리의 마모도 F_A 는, 350 미만인, 불소인산염 광학유리.

청구항 27

제1항 또는 제2항에 따른 불소인산염 광학 유리로 제조한 광학 컴포넌트.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불소인산염 광학 유리에 관련하며 특히 고굴절률, 저색분산, 저광탄성계수와 양호한 화학안정성 및 가공성능의 불소인산염 광학 유리에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 불소인산염 광학 유리는 저색분산과 특수 색분산으로 광학설계에 있어서 고급색수차를 제거하는 렌즈재료용으로 적합하다. 불소인산염 광학 유리중에서 저색분산은 통상적으로 낮은 굴절률을 나타내기 때문에 대굴절도 렌즈의

제작에는 불리하다. 기존의 비교적 높은 굴절률 ($nd > 1.59$)의 저 색분산 불소인산염 광학 유리는 화학안정성, 열 안정성 및 가공성 부족 등 문제가 존재한다.

[0003] 일본공표번호 특개 2-124740에서는 저 색분산 고 굴절률 불소인산염 광학 유리를 공개하였으나 이런 종류의 유리는 열안정성이 불량하고, 비교적 높은 액상 온도를 가지고 있으므로 제조과정에서 결정화와 줄무늬현상이 발생하기 쉽다.

[0004] 중국특허신청 201110129548.2에서는 화학안정성이 비교적 좋은 불소인산염 광학 유리를 공개하였으나 유리의 굴절률 (nd 가 1.58 미만임)이 부족하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명에서 해결해야 할 과제는 굴절률 nd 가 1.59 이상이고, 아베수 v_d 가 67 이상이고 광탄성 계수가 낮으며 양호한 화학안정성과 연마 성능을 가진 광학 유리이다.

과제의 해결 수단

[0006] 불소인산염 광학 유리로, 양이온 백분 함량으로 P^{5+} : 30-40%, Al^{3+} : 12-20%, Ba^{2+} : 30-40%, Ca^{2+} : 1.3-12%, Sr^{2+} : 1-10%, La^{3+} : 0-5%, Gd^{3+} : 0-6%, Y^{3+} : 0-10%를 함유하고 있다. 음이온 백분 함량으로 F^- : 25-40%, O^{2-} : 60-75%를 함유하고 있다.

[0007] 더 나아가 양이온 백분 함량으로 Mg^{2+} : 0-5%, Zn^{2+} : 0-5%, Si^{4+} : 0-3%, B^{3+} : 0-5%, Ge^{4+} : 0-3%, Li^+ : 0-12%, Na^+ : 0-5%, K^+ : 0-5%, Yb^{3+} : 0-5%, Sb^{3+} : 0-0.5%, Sn^{4+} : 0-1%, Ce^{4+} : 0-1%를 함유하고 있으며 음이온 백분 함량으로 Cl^- : 0-1%, I^- : 0-1%, Br^- : 0-1%를 함유하고 있다.

[0008] 더 나아가 그중 Mg^{2+} : 0-3%, Zn^{2+} : 0-3%, Si^{4+} : 0-1%, Ge^{4+} : 0-1%, B^{3+} : 0-2%, Li^+ : 0-10%, Na^+ : 0-3%, K^+ : 0-3%이고, $Cl^- + I^- + Br^-$ 의 합계량은 0보다 크거나 또는 1%보다 작거나 같다.

[0009] 더 나아가 그중 기술한 Li^+ , Na^+ , K^+ 의 3종 이온 중에서 Li^+ 을 사용하는 것이 바람직하다.

[0010] 더 나아가 그중 $Cl^- + I^- + Br^-$ 의 합계량은 0보다 크지만 0.8%보다 작거나 같은 것으로 하고 0보다 크지만 0.5%보다 작거나 같은 것이다.

[0011] 더 나아가 그중 기술한 Cl^- , I^- , Br^- 3종 이온 중에서 Cl^- 을 사용하는 것이 바람직하다.

[0012] 더 나아가 그중 $Sb^{3+} + Sn^{4+} + Ce^{4+}$ 의 합계량은 0보다 크지만 1%보다 작거나 같은 것으로 하고 0보다 크지만 0.5%보다 작거나 같은 것이 바람직하다.

[0013] 더 나아가 그중 Sb^{3+} , Sn^{4+} 와 Ce^{4+} 중의 최소 1가지 중에서 Cl^- , I^- , Br^- 의 최소 1가지를 첨가하여 청정제로 한다.

[0014] 더 나아가 그중 기술한 P^{5+} 는 메타인산염으로 도입한다. 기술한 Al^{3+} 은 $Al(PO_3)_3$, AlF_3 과 Al_2O_3 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되며 $Al(PO_3)_3$ 과 AlF_3 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되는 것이 바람직하다. 기술한 Ba^{2+} 는 $Ba(PO_3)_2$, BaF_2 , $BaCO_3$, $BaCl_2$ 와 $Ba(NO_3)_2$ 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되며 BaF_2 와 $BaCO_3$ 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되는 것이 바람직하다. 기술한 Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} 는 각각 그 불소 화합물, 메타인산염과 탄산염 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입된다. 기술한 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} 은 산화물과 불소 화합물 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되며 산화물 형식으로 도입되는 것이 바람직하다. 기술한 Sb^{3+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} 는 산화물과 불소 화합물 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되며 산화물 형식으로 도입되는 것이 바람직하다. 기술한 F^- 는 불소 화합물 형식으로 도입된다. 기술한 O^{2-} 는 메타인산염, 산화물, 탄산염과 질산염

중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되며 기술한 Cl^- , I^- , Br^- 은 각각 BaCl_2 , KI와 KBr 형식으로 도입된다.

- [0015] 더 나아가 그중 기술한 $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}) / \text{Ba}^{2+}$ 은 0.22—0.65로 0.25—0.50으로 하는 것이 바람직하다.
- [0016] 더 나아가 그중 $\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}$ 합계량은 2—10%로 3.3—8%로 하는 것이 바람직하다.
- [0017] 더 나아가 그중 P^{5+} : 32—37.5%, Al^{3+} : 12—19%, Ba^{2+} : 32—38%, Ca^{2+} : 1.5—8%, Sr^{2+} : 1—8%, La^{3+} : 0—4%, Gd^{3+} : 1—5%, Y^{3+} : 1—8%, F^- : 28—35%, O^{2-} : 65—72%이다.
- [0018] 더 나아가 그중 Ba^{2+} : 33—37.8%, Sr^{2+} : 2—8%이다.
- [0019] 더 나아가 그중 $\text{Al}^{3+} / \text{P}^{5+}$ 는 0.63 미만이다.
- [0020] 더 나아가 그중 기술한 광학 유리의 광탄성계수 B는 $0.5 \times 10^{-12} \text{Pa}$ 미만이다.
- [0021] 더 나아가 그중 기술한 광학 유리의 특수 색분산 $\Delta P_{g, F}$ 은 0.011 이상으로 0.014 이상이 바람직하고 나아가 0.015 이상이 더욱 바람직하다.
- [0022] 더 나아가 그중 기술한 광학 유리의 마모도 F_A 는 450 미만으로 400 미만이 바람직하고 350 미만이 더욱 바람직하다.
- [0023] 상기의 불소인산염 광학 유리로 제조한 광학 컴포넌트.

발명의 효과

- [0024] 본 발명은 고굴절, 저색분산을 가지고 우수한 특수분산 및 양호한 화학안정성, 연마성능과 열안정성을 가진 양질의 광학 유리를 얻을 수 있다. 해당 광학 유리는 낮은 광탄성계수를 보유함으로써 유리 굴절률과 열안정성 요구사항이 높은 분야에 활용하는 것이 적합하다. 본 발명의 광학 유리는 정밀 압축성형, 이차 고온 프레스 및 냉가공등 제조방법에 적합하며 고성능구면, 비구면, 평면렌즈 및 프리즘, 광격자등 광학 컴포넌트를 제조한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 각 조성 작용 및 범위 제한 작용이 다음과 같이 해석된다.
- [0026] 여기서 설명이 필요한 것은 본 명세서 중의 각종 양이온성분과 양이온 성분의 총합유량은 “양이온 백분 함량”으로 표시하고 각종 음이온성분과 음이온성분의 총합유량은 “음이온 백분 함량”으로 표시한다. “양이온 백분 함량”이란 어떤 양이온성분이 전체 양이온 함유량의 백분율을 표시하며 “음이온 백분 함량”이란 어떤 음이온성분이 전체 음이온함유량의 백분율을 표시한다. 상기 함유량은 모두 몰 함유량이다.
- [0027] P^{5+} 는 유리의 네트워크 생성물질을 구성하는 성분이다. 그 함유량이 30% 미만일 경우, 유리의 안정성이 떨어지고 그 함유량이 40%를 초과할 경우에는 본 발명에서 필요한 고굴절률의 유리를 얻기 힘들다. 본 발명에서 필요한 광학성능과 화학안정성을 고려하여 P^{5+} 의 백분 조성이 32—37.5%로 하는 것이 바람직하다.
- [0028] 본 발명에서 Al^{3+} 의 주요한 역할은 유리의 화학안정성 및 연마가공성능을 높이는 데 있다. 그 함유량이 12% 미만일 경우 유리의 화학안정성이 떨어진다. 그 함유량이 20%를 초과할 경우에는 유리의 결정화성능이 악화되고 액상온도가 상승하므로, 본 발명은 Al^{3+} 함유량을 12—19%로 하는 것이 바람직하다.
- [0029] 본 발명인 $\text{Al}^{3+} / \text{P}^{5+}$ 비율을 컨트롤함으로써 유리의 연마성능이 현저하게 높아졌음을 발견하여, 본 발명의 $\text{Al}^{3+} / \text{P}^{5+}$ 은 0.63 미만으로 하고 $\text{Al}^{3+} / \text{P}^{5+}$ 을 0.6 미만으로 하는 것이 바람직하고 나아가 $\text{Al}^{3+} / \text{P}^{5+}$ 0.58 미만으로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0030] Ba^{2+} 은 본 발명의 필수성분으로 유리의 굴절률과 열안정성을 높일 수 있고 Ba^{2+} 와 P^{5+} 의 공존으로 저광탄성계수를 얻는 것이 중요하다. 그 함유량이 30% 미만일 경우 유리의 굴절률이 부족하다. 그 함유량이 40%를 초과할 경우에는 유리의 화학안정성이 저하하고 특히 내산성이 떨어지므로 그 함유량을 30—40%로 한정하고 함유량 32—38%

로 하는 것이 바람직하고 나아가 33-37.8%로 하는 것이 더욱 바람직하다.

- [0031] Sr^{2+} 는 본 발명의 필요한 성분으로 Sr^{2+} 로 Ba^{2+} 를 부분적으로 대체하면 유리의 화학안정성을 개선하면서 유리굴절률을 현저하게 저하시키지 않는다. 다만 함유량이 1% 미만일 경우 유리의 효과가 현저하지 않고 그 함유량이 10%를 초과할 경우에는 유리의 열안정성 저하하므로 함유량 1-8%가 바람직하고 나아가 함유량 2-8%로 하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0032] Ca^{2+} 는 유리의 열안정성을 높이고 유리 내산성과 연마성능을 개선할 수 있다. 그 함유량이 1.3% 미만일 경우 작용이 뚜렷하지 않다. 그 함유량이 12%를 초과할 경우에는 유리 열안정성과 굴절률 모두 저하하므로 그 함유량을 1.3-12%로 한정하고 함유량 1.5-8%로 하는 것이 바람직하다.
- [0033] La^{3+} 은 유리굴절률을 높이고 유리 아베수가 저하하지 않는 상황에서 유리굴절률이 높으면 높을수록 광학시스템 중의 광학 컴포넌트의 소형화를 실현함에 있어서 유리하다. 그러므로 La^{3+} 의 존재는 유익하다. 다만 그 함유량 5% 이상일 경우 유리결정화가 악화되므로 그 함유량을 0-5%로 한정하고 0-4%로 하는 것이 바람직하다.
- [0034] Gd^{3+} 는 유리굴절률을 향상하는 기능을 갖고 있다. 본 발명에서 Gd^{3+} 는 La^{3+} 보다 유리 열안정성이 더욱 좋다. 다만, 그 함유량이 6%를 초과할 경우에는 유리 열안정성이 저하하므로 그 함유량을 0-6%로 한정하고 1-5%로 하는 것이 바람직하다.
- [0035] Y^{3+} 도 유리굴절률을 향상하는 역할을 한다. 본 발명에서 그 함유량은 La^{3+} 과 Gd^{3+} 을 초과할 수 있다. 다만 그 함유량이 10% 이상일 경우 유리결정화가 악화되므로 그 함유량을 0-10%로 한정하고 함유량 1-8%로 하는 것이 바람직하다.
- [0036] 본 발명중의 La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 은 아베수를 현저하게 저하시키지 않은 전제하에서 유리굴절률을 높이고 동시에 유리 열안정성을 보정하는 것이 중요하다. 그 합계 함유량 $\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}$ 이 2% 미만일 경우 굴절률 향상은 뚜렷하지 않고 그 합계 함유량이 10%를 초과할 경우에는 유리의 결정화가 현저하게 악화되므로 그 합계 함유량 $\text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}$ 을 2-10%로 한정하고 함유량 3.3-8%로 하는 것이 바람직하다.
- [0037] 본 발명인은 끊임없는 연구 끝에 Sr^{2+} , Ca^{2+} , La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} 합계량과 Ba^{2+} 의 비율은 본 발명에 있어서 유리화학안정성과 광탄성계수에 결정적인 역할을 한다는 것을 발견하였다. $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}) / \text{Ba}^{2+}$ 가 0.22 미만일 경우 유리의 내산성이 부족하고 가공성능이 떨어진다. $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}) / \text{Ba}^{2+}$ 가 0.65 이상일 경우 유리의 광탄성계수가 뚜렷하게 커진다. 본 발명의 요구에 도달하기 위하여 $(\text{Sr}^{2+} + \text{Ca}^{2+} + \text{La}^{3+} + \text{Gd}^{3+} + \text{Y}^{3+}) / \text{Ba}^{2+}$ 의 범위를 0.22-0.65로 한정하고 0.25-0.50로 하는 것이 바람직하다.
- [0038] Mg^{2+} 는 본 발명의 임의의 성분으로 유리 열안정성과 연마성능을 향상하는 역할이 있으며 그 함유량이 5%를 초과할 경우 유리굴절률이 목표수치에 도달할 수 없음으로 그 함유량을 0-5%로 한정하고 함유량 0-3%로 하는 것이 바람직하다.
- [0039] Zn^{2+} 는 본 발명의 임의의 성분으로 유리굴절률을 높이고 유리전이온도를 저하하는 역할을 한다. 다만 색분산이 상대적으로 커지면서 유리 아베수가 저하한다. 그러므로 본 발명에서 Zn^{2+} 함유량을 0-5%로 한정하고 함유량 0-3%로 하는 것이 바람직하다.
- [0040] Yb^{3+} 은 유리굴절률을 향상하는 역할을 한다. 그 함유량이 5%를 초과할 경우 유리 열안정성 저하를 일으키므로 그 함유량을 0-5%로 한정하고 Yb^{3+} 이 근적외선 주파수에서 기초흡수가 있기 때문에 우선적으로 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0041] F^- 는 유리로 하여금 저분산 및 이상 색분산을 구비한 핵심 성분으로 그 함유량이 25% 미만일 경우 필요한 성능에 도달하기가 어렵다. 그 함유량이 40% 이상일 경우 고굴절률을 얻기가 어렵다. 그러므로 F^- 를 25-40%로 한정하고 함유량을 28-35%로 하는 것이 바람직하다.

- [0042] O^{2-} 는 본 발명의 유리네트워크 생성물질구조를 형성하는 필수성분으로 그 함유량이 60% 미만일 경우 유리안전성이 부족하고 또한 발명에 필요한 굴절률을 달성할 수 없다. 그 함유량이 75%를 초과할 경우 저색분산과 이상 색분산을 얻을 수 없으므로 O^{2-} 함유량을 60-75%로 한정하고 함유량을 65-72%로 하는 것이 바람직하다.
- [0043] 불소인산염 유리중에서 통상적으로 할로젠원소를 청정제로 사용하며 구체적으로는 본 발명에서 Cl^- , I^- , Br^- 를 청정제로 사용할 수가 있다. 다만 그 사용량이 과다할 경우 정제련설비(백금, 백금합금 용기 등)를 손상할 수 있으므로 그 사용량을 각각 0-1%로 한정하고 나아가 함유량을 0-0.5%로 하는 것이 바람직하다.
- [0044] 그 합계함유량 $Cl^-+I^-+Br^-$ 을 0보다 크고 1%보다 작거나 같은 것으로 한정하고 나아가 0보다 크고 0.8%보다 작거나 같은 것이 바람직하고 더욱이 0보다 크고 0.5%보다 작거나 같은 것이 바람직하다. 상가 3종 청정제 중에서 Cl^- 을 우선적으로 사용하는 것이 바람직하고 그 다음은 I^- 이다.
- [0045] 유리청정제로서 Sb^{3+} , Sn^{4+} 와 Ce^{4+} 를 사용할 수도 있으며 그 함유량을 각각 0-0.5%, 0-1%와 0-1%로 한정한다. 본 발명에서는 O^{2-} 함유량이 높기 때문에 할로젠원소를 청정제로 사용하여 거품을 제거하는 것은 이상적인 방법이 아니다. 본 발명인은 반복적인 연구실험을 통하여 Sb^{3+} , Sn^{4+} 와 Ce^{4+} 중의 최소 1종과 할로젠원소 Cl^- , I^- , Br^- 중의 최소 1종을 첨가함으로써 아주 이상적인 거품제거 효과를 얻을 수가 있다는 것을 발견하였다. 본 발명의 $Sb^{3+}+Sn^{4+}+Ce^{4+}$ 합계 함유량은 0보다 크고 1%보다 작거나 같은 것으로 나아가 0보다 크고 0.5%보다 작거나 같은 것이 바람직하다.
- [0046] 본 발명에서는 적당량의 B^{3+} 를 사용할 수 있으나 그 함유량이 과다일 경우 정제련중에서 휘발이 크고 유리안전성이 저하함으로 그 함유량을 0-5%로 하고 나아가 함유량 0-2%로 하는 것이 바람직하고 사용하지 않은 것이 더욱 바람직하다.
- [0047] Si^{4+} 와 Ge^{4+} 는 본 발명의 유리에서 소량으로 사용할 수가 있다. 다만 그 함유량이 3%를 초과할 경우 유리 정제련 온도가 현저하게 높아지고 동시에 유리결정화성능이 악화되므로 Si^{4+} 와 Ge^{4+} 의 함유량을 각각 0-3%으로, 0-1%로 하는 것이 바람직하고 사용하지 않은 것이 더욱 바람직하다.
- [0048] Li^+ , Na^+ , K^+ 3종 알칼리금속 이온은 유리의 정제련온도와 고온점도 및 유리의 전이온도를 저하할 수 있다. 다만 그 함유량이 과다할 경우 유리결정화가 악화 되므로 Li^+ 함유량을 0-12%로 한정하고 함유량 0-10%로 하는 것이 바람직하다. Na^+ , K^+ 의 함유량을 각각 0-5%로 한정하고 나아가 함유량을 각각 0-3%로 하는 것이 바람직하다. Li^+ , Na^+ , K^+ 3종 이온 중에서 Li^+ 를 우선적으로 사용하는 것이 바람직하다.
- [0049] 본 발명에서는 Pb, As, Cd, Th 등 환경유해성분을 사용하지 않은 동시에 원료중의 Co, Cu, Fe, Ni, Cr, Mn등 유리투과율을 손상하는 성분을 사용하지 않거나 사용을 감소한다.
- [0050] 본 발명의 제조방법에 대해서는 상기 유리성분으로는 상응한 산화물, 탄산염, 질산염, 수산화물, 인산염, 메타인산염 및 불소화합물을 배치 혼합물로 도입할 수 있고 혼합후의 배치 혼합물은 백금 (또는 백금합금) 도가니로 가열, 용융, 청정 및 균질화하여 얻는다. 유리품질안전성을 보장하기 위하여 우선적으로 수분을 함유하지 않은 (결정수와 자유수를 포함) 원료를 사용한다. 본 발명에서 필요한 원료 중에서 P^{5+} 는 메타인산염을 우선적으로 도입하는 것이 바람직하다. Al^{3+} 은 $Al(PO_3)_3$, AlF_3 과 Al_2O_3 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고 우선적으로 $Al(PO_3)_3$ 과 AlF_3 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되는 것이 바람직하다. 그것은 Al^{3+} 이 Al_2O_3 을 도입시 유리결정화성능이 악화되기 때문이다. Ba^{2+} 는 $Ba(PO_3)_2$, BaF_2 , $BaCO_3$, $BaCl_2$ 와 $Ba(NO_3)_2$ 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고 BaF_2 와 $BaCO_3$ 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되는 것이 바람직하다. $Ba(NO_3)_2$ 를 도입할 경우 대응하는 산화물 중량 백분 조성은 3% 미만이 바람직하다. 그것은 $Ba(NO_3)_2$ 함유량이 과다할 경우 용융 온도가 뚜렷하게 올라간다. Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} 는 각각 그 불소 화합물, 메타인산염과 탄산염 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입된다. La^{3+} , Gd^{3+} , Y^{3+} , Yb^{3+} 은 산화물과 불소 화합물 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식

으로 도입되고 산화물 형식으로 도입되는 것이 바람직하다. Sb^{3+} , Sn^{4+} , Ce^{4+} 는 산화물과 불소 화합물 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고 산화물 형식으로 도입되는 것이 바람직하다. 음이온에서 F^- 는 상기 불소 화합물 원료를 도입할 수 있고 O^{2-} 는 메타인산염, 산화물, 탄산염과 질산염 중의 1종 혹은 1종 이상의 형식으로 도입되고 Cl^- , I^- , Br^- 는 주로 할로젠 화합물로 도입되고 각각 $BaCl_2$, KI 과 KBr 를 사용하는 것이 바람직하다.

[0051] 발명에 필요한 효과를 달성하기 위하여 본 발명 중에서 Ba^{2+} 과 O^{2-} 함유량은 높다. 때문에 주로 $Ba(CO_3)_2$ 를 사용하여 Ba^{2+} 과 O^{2-} 를 도입하고 그 중량 백분 함량이 10% 이상으로, 함유량 25% 이상이 바람직하고 $Ba(CO_3)_2$ 를 사용함으로써 발생하는 기포문제를 해결하기 위하여 발명인은 창조성과 동시에 Sb^{3+} , Sn^{4+} 와 Ce^{4+} 중의 최소 1종 및 할로젠원소 Cl^- , I^- , Br^- 중의 최소 1종을 청정제로 함으로서 이상적인 거품제거 효과를 얻을 수 있다.

[0052] 본 발명의 유리는 900℃ 이하의 액상온도를 보유하고 있으며 이 온도부근에서 유리블록 또는 형재(material log)를 성형할 경우 유리액체가 양호한 성형점도를 가지면서 동시에 F휘발을 감소시키기 때문에 고품질의 줄무늬 없는 유리를 얻을 수 있다.

[0053] 광학 유리는 정밀한 소둔 열처리후 통상적으로 내부에 복굴절현상이 없으나 기계외력등 작용 또는 가열, 냉각함으로써 유리에 온도차가 발생할 경우 유리내부에 응력이 발생하며 광학성능이 변화를 일으켜 복굴절현상이 발생한다. 광탄성계수 (응력광학계수라고도 함.) B와 복굴절의 광행로차 δ (nm), 유리 내부응력차 F ($10^5 Pa$), 유리두께 d (cm)의 관계는 다음과 같다. $\delta = B \cdot d \cdot F$

[0054] 저광탄성계수는 유리가 냉열변화와 외력의 충격을 받을 때 복굴절현상이 작고 안전성에 대한 요구사항이 높은 광학설비 제조에 적합하다. 예를 들면 편광제어용 광학계기를 제조할 수 있다. 본 발명의 유리는 $0.5 \times 10^{-12} Pa$ 미만의 광탄성계수를 가지고 있으며 편광 발광 스펙트럼을 구성하는 기반과 프리즘제조에 적합하며 편광조절용 공간광 조절계기, 전자광학용 유리기반과 전자광학용 유리부품 등 제조에 적합하다.

[0055] 본 발명의 유리는 비교적 큰, 양의 특수 색분산 $\Delta P_{g, F}$ 을 가지고 있으므로 광학계통의 고급 색수차교정에 유리하다. 상대부분 색분산 $P_{g, F}$ 의 계산식은 다음과 같다.

[0056]
$$P_{g, F} = (n_g - n_F) / (n_F - n_c)$$

[0057] 식에서 n_g , n_F , n_c 는 각각 g선(435.84nm), F선(486.13nm), c선(656.27nm)의 굴절률에 대응한다.

[0058] H-K6, F4를 기준 정상유리로 할때 그 상대부분 색분산과 아베수는 다음계산식에 부합한다.

[0059]
$$P_{g, F}^{(z)} = 0.6457 - 0.001703 \times v_d$$

[0060] 특수 색분산 $\Delta P_{g, F}$ 은 상대부분 색분산 $P_{g, F}$ 정상선을 벗어난 차 수치로 계산식은 다음과 같다.

[0061]
$$\Delta P_{g, F} = P_{g, F} - P_{g, F}^{(z)}$$

[0062]
$$= P_{g, F} - 0.6457 + 0.001703 \times v_d$$

[0063] $\Delta P_{g, F}$ 가 큰 유리일수록 통상적으로 고급 색수차 교정에 더욱 적합하다. 본 발명의 유리의 특수 색분산 $\Delta P_{g, F}$ 은, 0.011 이상으로, 0.014 이상이 바람직하고, 나아가 0.015 이상이 더욱 바람직하다.

[0064] 불소인산염 유리는 통상적으로 비교적 “부드럽고” 비교적 큰 마모도를 가진다. 유리마모도가 아주 클때 연마폴리싱가공이 곤란하며 유리표면의 정밀가공이 어렵고 가공효율에 영향을 미친다. 본 발명의 유리 마모도는 450 미만으로 400 미만으로 하는 것이 바람직하고 나아가 350 미만으로 하는 것이 더더욱 바람직하다. 때문에 본 발명의 유리는 양호한 연마가공성능을 가지고 있다.

[0065] 광학유리 컴포넌트는 제조, 보관과 운송 사용과정에서 그 폴리싱표면은 각종침식 개재물 작용을 저항할 수 있는 능력을 가지고 있는 것이 유리의 화학안정성이된다. 본 발명의 유리는 양호한 화학안정성을 가지고 있다. 분말

법 측정방법으로 측정한 결과 내수작용 안전성 D_H 은 1급이고 내산작용 안전성 D_A 는 2급 및 그 이상이며 내산작용 안전1급으로 하는 것이 바람직하다.

- [0066] 본 발명의 광학 유리는 정밀 압축성형, 이차 고온 프레스 및 냉가공등 제조방법에 적합하며 고성능구면, 비구면, 평면렌즈 및 프리즘, 광격자등 광학 컴포넌트 제조에 적합하다.
- [0067] 다음은 본 발명의 광학 유리의 성능에 대하여 설명하지만, 본 발명은 다음에 의해서 한정되지 않는다.
- [0068] 표1, 2와 표3에서 표시하는 광학 유리 실시예별과 비교예 성분을 표시하였고 또한 실시예를 들어 유리굴절률 (n_d), 아베수 (v_d), 특수 색분산 ($\Delta P_{g,F}$), 전이온도 (T_g), 광탄성계수 (B), 액상온도 ($L.T$), 마모도 (F_A), 화학안정성 D_H 과 D_A 및 외부투과율이 80%와 5%의 파장비 (각각 λ_{80} , λ_5 으로표시) 를 표시하였다.
- [0069] 실시예와 비교예의 광학 유리는 모두 표1-4에서 표시하는 조성성분에 대응하는 산화물, 불소 화합물, 복합인산염, 수산화물, 탄산염, 질산염원료를 비례로 계량하고 충분히 혼합한 후 백금 도가니에 넣고 900-1200℃에서 용해하고 청정하고 균질화한 다음 적당한 온도로 냉각후 용융유리액을 예열한 후의 금속금형에 주입하고 유리와 금속금형을 소둔로 내에서 서서히 냉각 소둔하여 실험 샘플을 얻고 샘플에서 시료를 채취하여 유리의 관련 파라미터를 측정한다.
- [0070] 상기 유리성능은 다음과 같은 방법으로 측정한다.
- [0071] 광학상수 및 특수 색분산: GB/T 7962.11-2010 굴절률 측정방법으로 n_d , n_g , n_F , n_c 와 아베수 v_d 를 측정하고 상기 특수 색분산 계산식에 의하여 특수 색분산 $\Delta P_{g,F}$ 을 계산한다.
- [0072] 전이온도 T_g : GB/T 7962.16-2010에 규정한 방법으로 유리전이온도 T_g 를 측정한다.
- [0073] 광탄성계수 B : He-Ne레이저 (파장632.8nm) 를 사용하여 원반상태의 측정용 시료의 지름방향에 정격하중을 가하여 원반중심에서 발생하는 광행로 차를 측정하여 이 데이터에 근거하여 광탄성계수 B 를 산출한다.
- [0074] 액상온도 $L.T$: 액상온도 측정방법. 100ml 정도의 유리를 백금 도가니에 넣고 1050℃까지 가열하여 유리를 완전히 용융시킨 다음 예정한 온도까지 냉각한 후 2시간 보온하고 유리를 주철 또는 흑연금형에 부어 넣고 냉각한 후 100배율에 확대한 현미경에서 유리를 검사한 결과 결정체의 최저보온온도가 유리의 액상온도라는 것이 관찰되지 않았다. 본 발명이 F성분을 함유하고 있기 때문에 상기 고온실험은 질소 보호 분위기에서 실시한다. 본 발명의 실시예 표1-4의 “액상온도” 란에서 표시하는 온도는 2시간 보온 후 결정체의 최저실험온도가 관찰되지 않았고, 유리 실제 액상온도는 표에 표기된 온도 이하이다.
- [0075] 마모도 F_A : 마모도란 완전히 동일한 조건하에서 시료의 마모량이 표준샘플의 (K9광학 유리) 마모량 (부피) 의 비율에 100를 곱한 후 얻은 수치로 계산은 다음과 같다.
- [0076]
$$F_A = V/V_0 \times 100 = (W/\rho) \div (W_0/\rho_0) \times 100$$
- [0077] 식에서, V 와 V_0 는 각각 피측정샘플과 표준샘플의 부피 마모량이고, W 와 W_0 는 각각 피측정 샘플과 표준샘플의 중량 마모량이고, ρ 와 ρ_0 는 각각 피측정 샘플과 표준샘플의 밀도를 표시한다.
- [0078] 화학안정성 D_H 과 D_A : GB/T 17129 측정방법에 근거하여 다음의 계산식으로부터 유리침출백분율을 구한다.
- [0079]
$$D = (B - C) / (B - A) \times 100$$
- [0080] 식에서 D —유리침출백분율, %
- [0081] B —필터와 시료중량, g
- [0082] C —필터와 침식후 시료중량, g
- [0083] A —필터중량, g

[0084] 산출한 침출백분율에 따라 유리의 내수작용 안전성 D_w 을 6급으로 분류한다. 상세한 내용은 표를 참조.

구분	1	2	3	4	5	6
침출백분율 (D_w)	<0.04	0.04 ~ 0.10	0.10 ~ 0.25	0.25 ~ 0.60	0.60 ~ 1.10	>1.10

[0085]

[0086] 산출한 침출백분율에 따라 유리의 내산작용 안전성 D_A 을 6급으로 분류한다. 상세한 내용은 표를 참조.

구분	1	2	3	4	5	6
침출백분율 (D_A)	<0.20	0.20 ~ 0.35	0.35 ~ 0.65	0.65 ~ 1.20	1.20 ~ 2.20	>2.20

[0087]

[0088] 착색도 λ_{80}/λ_5 : 착색도로 유리의 단파 투사 스펙트럼 특성을 표시함. 측정결과치 두께는 $10 \pm 0.1\text{mm}$, λ_{80} 과 λ_5 은 각각 유리투사비를 표시하는 것으로 (표면 반사 손실을 포함) 80%와 5%에 달할시에 대응하는 파장으로 10nm를 단위로 표시함.

표 1

성분	실시예						
	1	2	3	4	5	6	7
P^{5+}	35.0	34.7	34.5	35.55	34.4	34.75	34.75
Al^{3+}	17.4	15.75	12.4	19.7	15.65	17.3	17.6
Al^{3+}/P^{5+}	0.497	0.454	0.359	0.554	0.455	0.498	0.506
Ba^{2+}	36.6	36.05	35.2	36.55	34.2	36.75	37.0
Sr^{2+}	2.8	4.2	6.35	1.25	4.1	2.75	2.7
Ca^{2+}	3.5	2.7	1.6	5.09	2.7	3.45	3.7
La^{3+}	0.7	1.0	1.5	0.5	1.4	0.65	
Gd^{3+}	1.4	2.15	3.2	0.6	2.1	1.4	3.02
Y^{3+}	2.2	3.43	5.15	0.7	4.3	2.01	1.2
$La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+}$	4.3	6.58	9.85	1.8	7.8	4.06	4.22
$(Sr^{2+}+Ca^{2+}+La^{3+}+Gd^{3+}+Y^{3+})/Ba^{2+}$	0.290	0.374	0.506	0.223	0.427	0.279	0.287
Mg^{2+}	0.36				1.11	0.9	
Zn^{2+}			0.19				
Yb^{3+}							
Li^+							
Na^+							
K^+							
Sb^{3+}	0.04	0.02	0.01		0.04	0.04	0.03
Sn^{4+}							
Ce^{4+}				0.06			
$Sb^{3+}+Sn^{4+}+Ce^{4+}$	0.04	0.02	0.01	0.06	0.04	0.04	0.03
B^{3+}							
Si^{4+}							
Ge^{4+}							
F^-	32.4	33.43	35.5	30.86	34.41	32.86	31.8
O^{2-}	67.5	66.35	64.4	68.74	65.38	66.87	68.05
Cl^-	0.1	0.22	0.1	0.4	0.21	0.27	0.15
I^-							
Br^-							
$Cl^-+I^-+Br^-$	0.1	0.22	0.1	0.4	0.21	0.27	0.15
nd	1.5930	1.5973	1.5958	1.5935	1.597	1.596	1.5945
ν_d	68.30	67.62	67.8	68.6	67.75	68.11	68.2
ΔP_{B-F}	0.0155	0.0150	0.0147	0.153	0.0146	0.0154	0.0151
Tg (°C)	565	558	535	572	560	560	496
B ($10^{-12}/Pa$)	0.36	0.39	0.47	0.39	0.42	0.35	0.38
L.T (°C)	≤ 850	≤ 820	≤ 880	≤ 850	≤ 850	≤ 850	≤ 850
F_A	330	338	360	350	341	330	342
D_w	1	1	1	1	1	1	1
D_A	1	1	1	2	1	1	1
λ_{80}/λ_5	37/31	37/31	35/29	37/31	37/31	37/31	37/31

[0089]

표 2

성분	실시예						
	8	9	10	11	12	13	14
P ⁵⁺	32.0	34.65	34.95	34.95	34.8	35.05	34.4
Al ³⁺	18.45	15.0	17.2	17.35	17.3	19.2	12.9
Al ³⁺ /P ⁵⁺	0.577	0.433	0.492	0.496	0.497	0.548	0.375
Ba ²⁺	34.1	36.1	35.9	36.2	36.0	36.7	32.2
Si ²⁺	1.85	4.5	2.75	2.77	2.96	1.85	9.4
Ca ²⁺	2.8	2.6	3.5	3.5	3.5	4.4	1.6
La ³⁺		1	0.65		3.05		1.04
Gd ³⁺	1.1	3.13	1.25	3.05		1.62	3.15
Y ³⁺	1.9	3	2.9	1.28	1.76	0.7	5.0
La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺	3.0	7.13	4.8	4.33	4.81	2.32	9.19
(Sr ²⁺ +Ca ²⁺ +La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺)/Ba ²⁺	0.224	0.394	0.308	0.293	0.313	0.234	0.627
Mg ²⁺			0.35	0.87	0.6	0.45	
Zn ²⁺			0.5				
Yb ³⁺							
Li ⁺	7.77						
Na ⁺							
K ⁺							0.27
Sb ³⁺	0.03	0.02	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04
Sn ⁴⁺							
Ce ⁴⁺							
Sb ³⁺ +Sn ⁴⁺ +Ce ⁴⁺	0.03	0.02	0.05	0.03	0.03	0.03	0.04
B ³⁺							
Si ⁴⁺							
Ge ⁴⁺							
F ⁻	28.98	33.7	32.51	33.15	33.03	30.99	39.45
O ²⁻	70.84	66.2	67.28	66.74	66.87	68.87	60.45
Cl ⁻	0.18	0.1	0.21	0.11	0.1	0.14	
I ⁻							0.1
Br ⁻							
Cl ⁻ +I ⁻ +Br ⁻	0.18	0.1	0.21	0.11	0.1	0.14	0.1
nd	1.5972	1.5952	1.5959	1.5917	1.5949	1.5933	1.5902
υ d	68.4	68.05	68.39	68.52	68.53	68.34	68.1
ΔP _{g, F}	0.0132	0.0149	0.0152	0.0151	0.015	0.0152	0.0141
Tg (°C)	450	471	560	565	568	570	525
B (10 ⁻¹² /Pa)	0.36	0.41	0.37	0.38	0.38	0.36	0.5
L.T (°C)	≤ 850	≤ 880	≤ 850	≤ 850	≤ 850	≤ 850	≤ 890
F _A	350	352	330	320	315	330	386
D _w	1	1	1	1	1	1	1
D _A	2	1	1	1	1	2	1
λ 80/λ 5	35/28	36/30	37/31	37/31	37/31	37/31	35/30

[0090]

표 3

성분	실시예						
	15	16	17	18	19	20	21
P ⁵⁺	35.3	34.6	34.7	34.7	34.7	37.1	38.4
Al ³⁺	18.70	13.7	17.25	16.3	15.75	14.5	13.1
Al ³⁺ /P ⁵⁺	0.53	0.396	0.497	0.47	0.454	0.391	0.341
Ba ²⁺	36.95	35.6	35.4	36.5	35.9	38.0	39.2
Sr ²⁺	1.75	5.4	2.75	3.6	4.2	3.5	4.2
Ca ²⁺	5.03	2.08	3.41	3.2	2.7	2.8	1.5
La ³⁺		1.2	0.7	0.37		0.2	0.5
Gd ³⁺	0.6	3.5	1.4	3.3	3.15	2.06	1.56
Y ³⁺	1.6	3.9	3.5	2.0	3.43	1.8	1.0
La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺	2.2	8.6	5.6	5.67	6.58	4.06	3.06
(Sr ²⁺ +Ca ²⁺ +La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺)/Ba ²⁺	0.243	0.452	0.360	0.342	0.375	0.273	0.223
Mg ²⁺			0.85				0.5
Zn ²⁺							
Yb ³⁺							
Li ⁺							
Na ⁺							
K ⁺							
Sb ³⁺		0.02	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04
Sn ⁴⁺	0.07						
Ce ⁴⁺							
Sb ³⁺ +Sn ⁴⁺ +Ce ⁴⁺	0.07	0.02	0.04	0.03	0.03	0.04	0.04
B ³⁺							
Si ⁴⁺							
Ge ⁴⁺							
F ⁻	27.78	34.6	33.53	32.7	33.38	27.2	26.7
O ²⁻	71.81	65.3	66.2	67.15	66.51	72.7	73.2
Cl ⁻	0.41	0.1	0.27	0.15	0.11	0.1	0.1
I ⁻							
Br ⁻							
Cl ⁻ +I ⁻ +Br ⁻	0.41	0.1	0.27	0.15	0.11	0.1	0.1
nd	1.5945	1.5955	1.5932	1.5948	1.5952	1.5992	1.6014
u d	68.4	68.0	68.25	68.1	67.85	67.18	67.05
ΔP _{B-F}	0.0151	0.0148	0.0148	0.0150	0.145	0.156	0.0158
Tg (°C)	575	587	560	476	559	586	590
B (10 ⁻¹² /Pa)	0.41	0.45	0.36	0.35	0.34	0.41	0.40
L.T (°C)	≤ 850	≤ 880	≤ 850	≤ 850	≤ 880	≤ 850	≤ 850
F _A	320	356	335	346	345	388	390
D _w	1	1	1	1	1	1	1
D _A	2	1	1	2	1	1	2
λ 80/λ 5	37/30	36/30	37/31	37/31	37/31	37/32	37/32

[0091]

표 4

성분	비교예		
	1(괄호내의 원료는 중량백분 조성)	2(괄호내의 원료는 중량백분 조성)	3
P ⁵⁺	38.05 (Al(PO ₃) ₃ :30)	50.336 (Al(PO ₃) ₃ :47.6)	47.8
Al ³⁺	12.68	16.779	6.2
Ba ²⁺	22.28(BaF ₂ :35)	11.674(BaF ₂ :22)	17.2
Sr ²⁺	17.76 (SrF ₂ : 20)	8.145 (SrF ₂ : 11)	
Ca ²⁺			15.1
La ³⁺		5.139(La ₂ O ₃ : 9)	
Gd ³⁺	9.23(Gd ₂ O ₃ : 15)		1
Y ³⁺		7.679(YF ₃ : 3;Y ₂ O ₃ : 7)	
La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺	9.23	12.818	1
(Sr ²⁺ +Ca ²⁺ +La ³⁺ +Gd ³⁺ +Y ³⁺)/Ba ²⁺	1.211	1.796	0.936
Mg ²⁺			7.7
Zn ²⁺			5
Yb ³⁺			
Li ⁺			
Na ⁺			
K ⁺			
Sb ³⁺			
Sn ⁴⁺		0.247(SnO ₂ : 0.4)	
Ce ⁴⁺			
Sb ³⁺ +Sn ⁴⁺ +Ce ⁴⁺		0.247	
B ³⁺			
Si ⁴⁺			
Ge ⁴⁺			
F ⁻	38.48	21.278	29.6
O ²⁻	61.52	78.722	70.4
Cl ⁻			
I ⁻			
Br ⁻			
Cl ⁻ +I ⁻ +Br ⁻			
nd	1.5959		1.5755
vd	68.5		68.0
△P _{g,F}	0.0143		0.0131
T _g (°C)	512		
B (10 ⁻¹² /Pa)			
L.T (°C)	≥ 920	1300℃유리화 되지 않았음	
F _A	490		
D _w	1		
D _A	1		
λ ₈₀ /λ ₅	35/29		

[0092]

[0093]

상기 실시예에서 본 발명의 불소인산염 광학 유리의 굴절률(nd)은 1.59 이상이고 아베수(vd)는 67 이상으로 우수한 특수분산 및 양호한 화학안정성과 연마성능을 갖고 있으며 또한 열안정성이 우수함으로 본 발명의 유리는 광학계통을 이용하여 고급 색수차를 제거하는 광학설계에 적합하다. 또한 정밀 압축성형, 이차 고온 프레스 및 냉가공등 제조방법에 적합하며 고성능구면, 비구면, 평면렌즈 및 프리즘, 광격자등 광학 컴포넌트 제조에 적합하다. 해당 광학 유리는 0.5×10^{-12} Pa 이하의 광탄성 계수를 보유하므로 유리굴절률과 열안정성을 높이 요구하는 응용 분야에 적합하다는 것을 알수 있다.