(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0100297
(43) 공개일자 2016년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C03C 3/21 (2006.01) *G02B 1/00* (2006.01)
G02B 13/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C03C 3/21 (2013.01)
G02B 1/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7014502
(22) 출원일자(국제) 2014년12월02일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2016년05월31일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2014/081847
(87) 국제공개번호 WO 2015/093280
국제공개일자 2015년06월25일
(30) 우선권주장
61/917,479 2013년12월18일 미국(US)

(71) 출원인
호야 가부시키가이샤
일본 도쿄도 신쥬꾸구 니시신쥬꾸 6쵸메 10-1
(72) 발명자
미카미 슈헤이
일본국 도쿄도 신쥬꾸구 나까오찌아이 2쵸메 7-5 호야 가부시키가이샤 나이
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

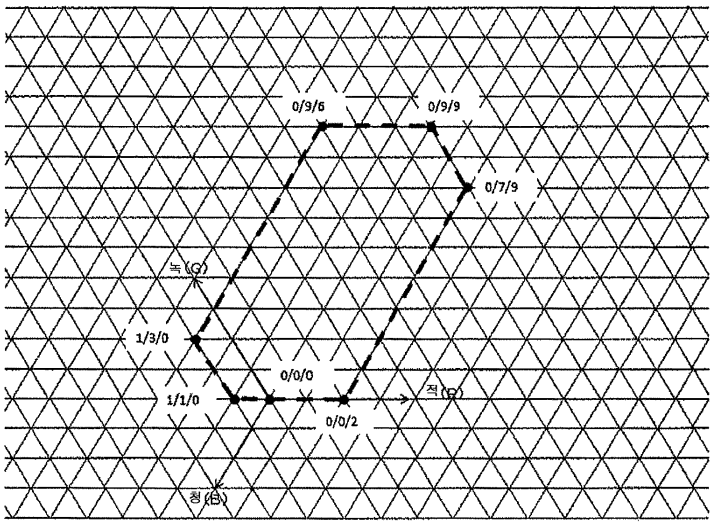
(54) 발명의 명칭 **광학 유리 및 광학 소자**

(57) 요 약

(과제) 본 발명은, 아베수 νd 가 23 미만이고, 사진 촬영용 렌즈를 구성하는 단렌즈용 재료로서 바람직한 광학 유리 및 상기 광학 유리로 이루어지는 광학 소자, 상기 광학 유리로 이루어지는 렌즈를 구비하는 촬상 렌즈를 제공하는 것을 목적으로 한다.

(해결 수단) 아베수 νd 가 23 미만이고, 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가, 청색 (B) 에 대해서는 0, 녹색 (G) 에 대해서는 9 이하, 적색 (R) 에 대해서는 9 이하인 광학 유리.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G02B 13/00 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

아베수 νd 가 23 미만이고, 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가, 청색 (B) 에 대해서는 0, 녹색 (G) 에 대해서는 9 이하, 적색 (R) 에 대해서는 9 이하인 광학 유리.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

산화물 환산으로, TiO_2, Nb_2O_5, Bi_2O_3 및 WO_3 의 합계 함유량이 35 몰% 이상인 인산염 광학 유리인 광학 유리.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

귀금속의 함유량이 3.0 ppm 이하인 광학 유리.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

굴절률 nd 가 1.90 이상인 광학 유리.

청구항 5

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

청구항 6

경통과, 상기 경통에 배치된 복수의 단렌즈를 구비하는 촬상 렌즈에 있어서,

상기 복수의 단렌즈 중 적어도 하나가, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 기재된 광학 유리로 이루어지는 촬상 렌즈.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광학 유리 및 광학 소자, 그리고 촬상 렌즈에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 사진 촬영용 렌즈에서는 색수차 보정을 위해, 아베수 νd 가 24 부근인 고분산 유리제의 단렌즈와 저분산 유리제의 단렌즈가 조합되어 있다.

[0003] 특허문헌 1 의 실시예 1 에는, 물체측으로부터 이미지측을 향하여 3 번째의 위치에, 아베수 νd 가 23.78, 굴절률 nd 가 1.84666 인 유리로 이루어지고, 중심 두께가 3.5 ㎜ 인 볼록 메니스커스 렌즈를 탑재한 줌 렌즈가 개시되어 있다.

[0004] 특허문헌 2 의 수치 실시예 2 에는, 이미지측으로부터 이미지측을 향하여 4 번째의 위치에, 아베수 νd 가 23.78, 굴절률 nd 가 23.78 인 유리로 이루어지고, 중심 두께가 1.0 ㎜ 인 오목 메니스커스 렌즈를 탑재한 이너 포커스식 망원 렌즈가 개시되어 있다.

[0005] 특허문헌 3 의 제 1 실시예에는, 물체측으로부터 이미지측을 향하여 7 번째와 11 번째의 위치에, 아베수 νd 가 23.8, 굴절률 nd 가 1.84666 인 유리로 이루어지고, 중심 두께가 5.5 ㎜ 인 볼록 메니스커스 렌즈와, 중심 두께가 2.94 ㎜ 인 오목 메니스커스 렌즈를 탑재한 줌 망원 렌즈가 개시되어 있다.

[0006] 특허문헌 4 의 수치 실시예 2 에는, 물체측으로부터 이미지측을 향하여 8 번째의 위치, 배율 변환 광학계 삽입 상태에 있어서의 가장 이미지측의 위치 등에, 아베수 νd 가 23.9, 굴절률 nd 가 1.84666 인 유리로 이루어지고, 중심 두께가 1.90 ~ 3.79 ㎜ 인 렌즈를 탑재한 줌 망원 렌즈가 개시되어 있다.

[0007] 이와 같은 촬상 광학계를 보다 고기능화하거나, 컴팩트화하는 데에 있어서, 고분산 렌즈의 아베수를 더욱 작게 하거나, 굴절률을 높이는 것이 유효하다.

[0008] 또한, 특허문헌 1 ~ 4 에 기재되어 있는 고분산 렌즈를 구성하는 유리보다, 더욱 분산이 높은 광학 유리가 특허문헌 5 에 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2013-044964호

(특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2013-161076호

(특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2013-174758호

(특허문헌 0004) 일본 공개특허공보 2013-238827호

(특허문헌 0005) 일본 공개특허공보 2005-206433호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 특허문헌 5 에 개시되어 있는 고분산 유리는, 분산을 높이기 위해서 유리 성분으로서, Ti, Nb, Bi, W 를 함유하고 있다. 아베수 νd 가 23 미만이 되도록 특성을 조정하기 위해서는, Ti, Nb, Bi, W 의 합계 함유량을 증가시킬 필요가 있다.

[0011] Ti, Nb, Bi, W 는 유리를 용융하는 과정에서 환원되기 쉽다. 이들 성분이 환원되면 가시역에 흡수를 갖게 된다. 그 때문에, Ti, Nb, Bi, W 의 합계 함유량이 많은 유리에서는, 가시역의 투과율, 특히 청색에 상당하는 파장역의 투과율이 저하된다는 문제가 일어난다.

[0012] 그런데, 특허문헌 1 ~ 4 에 개시되어 있는 바와 같은 사진 촬영용 렌즈의 색 특성은, ISO 색 특성 지수 (ISO/CCI) 「JIS 광학 ISO 색 특성 지수 (ISO/CCI) 에 따른 사진 촬영용 렌즈의 색 특성 표시 방법 B7097-1986」 (이하, CCI 규격이라고 한다) 에 의해 권장되는 범위가 정해져 있다.

[0013] 구체적으로는, CCI 규격으로 정해져 있는 삼각 좌표 0/0/0, 1/1/0, 1/3/0, 0/9/6, 0/9/9, 0/7/9, 0/0/2, 0/0/0 의 각 점을 순서대로 연결하여 생기는 육각형의 변 (邊) 상 및 그 내부, 즉, 도 1 의 파선으로 나타내고 있는 육각형의 변 상 및 그 내부에 있는 색 특성 지수가 사진 촬영용 렌즈의 색 특성으로서 권장되고 있다.

[0014] 특허문헌 1 ~ 4 에 기재되어 있는 고분산 렌즈의 중심 두께는 1 ~ 5 ㎜ 정도이기 때문에, 고분산 렌즈의 두께는 대체로 5 ㎜ 이하인 것으로 생각할 수 있다.

[0015] 특허문헌 5 에 실시예 3 으로서 기재되어 있는 아베수 νd 가 17.9 인 유리에 대해, 두께 5 ㎜ 에 있어서의 색 특성 지수를 산출하면, ISO/CCI(B) 가 0, ISO/CCI(G) 가 11.6, ISO/CCI(R) 이 12.1 이 된다.

[0016] 이 색 특성 지수는, 단렌즈 1 장에서 이미 CCI 규격으로 정해져 있는 권장 허용 범위의 범위 밖으로 되어 있어, 사진 촬영용 렌즈를 구성하는 단렌즈의 재료로는 바람직하다고는 할 수 없다.

[0017] 덧붙여서 말하면, 특허문헌 1 ~ 4 에 기재된 촬상 렌즈에 탑재되어 있는 고분산 렌즈의 재료인 아베수 νd 가 23.78, 굴절률 nd 가 1.84666 인 유리는, HOYA 제조 초재 (硝材) FDS90 과 동등한 광학 특성을 가지고 있다. HOYA 제조 초재 FDS90 에 대해, 실제로 사용되고 있는 렌즈의 중심 두께보다 두꺼운 두께 10 ㎜ 에 있어서의 색 특성 지수를 계산하면, ISO/CCI(B) 가 0, ISO/CCI(G) 가 2, ISO/CCI(R) 이 2 가 되어, CCI 규격의 권장 허용 범위 내에 들어 있다.

[0018] 이와 같이, 렌즈 재료인 광학 유리의 아베수 νd 를 23 미만으로 하면, 녹색 및 적색에 관한 색 특성 지수가 급격하게 증가하기 때문에, 고분산 유리제 렌즈를 보다 고분산화시키면서, CCI 규격의 권장 허용 범위 내에 포함되는 촬상용 렌즈를 제공하는 것은 용이하지 않았다.

[0019] 본 발명은, 아베수 νd 가 23 미만이고, 사진 촬영용 렌즈를 구성하는 단렌즈용 재료로서 바람직한 광학 유리 및 상기 광학 유리로 이루어지는 광학 소자, 상기 광학 유리로 이루어지는 렌즈를 구비하는 촬상 렌즈를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0020] 색 특성 지수란, CCI 규격에 있어서, 어느 렌즈를 사용하여 촬영한 컬러 사진의 색이, 그 렌즈를 사용함으로써, 촬영계에 렌즈가 없을 때의 컬러 사진의 색에 비해 어느 정도 변화하는가를 예측하기 위한 지수이며, 청색, 녹색, 적색의 3 색에 의해 정해지는 3 개 1 세트의 수치로 나타내는 것으로 정해져 있다.

[0021] 파장 λ 에 있어서, 사진 촬영용 렌즈를 구성하는 전체 렌즈의 분광 투과율을 총합한 상대 분광 투과율을 τ(λ) 로 한다.

[0022] 사진 주광 (晝光) 에 대해 컬러 필름을 구성하고 있는 주로 청색광을 느끼는 감광층 (청감층), 주로 녹색을 느끼는 감광층 (녹감층) 및 주로 적색광을 느끼는 감광층 (적감층) 의 사진 리스폰스가, ISO 색 특성 지수 (ISO/CCI) 의 계산에 있어서 각각 동일해지도록 정한 청감층, 녹감층 및 적감층의 분광 감도를 가중 분광 감도라고 부르고, 청감층에 대해서는 $W_B(\lambda)$, 녹감층에 대해서는 $W_G(\lambda)$, 적감층에 대해서는 $W_R(\lambda)$ 로 표기된다.

[0023] 다음으로 R_B, R_G, R_R 을 하기 (1) ~ (3) 식과 같이 정의한다.

[0024] $R_B = \Sigma(W_B(\lambda) \times \tau(\lambda)) \cdots (1)$

[0025] $R_G = \Sigma(W_G(\lambda) \times \tau(\lambda)) \cdots (2)$

[0026] $R_R = \Sigma(W_R(\lambda) \times \tau(\lambda)) \cdots (3)$

[0027] 여기서, $W_B(\lambda) \times \tau(\lambda)$ 는, 370 nm 에서 10 nm 간격으로 510 nm 까지의 파장역에 있는 파장 λ 에 대해, 청감층의 가중 분광 감도와 상대 분광 투과율을 곱한 값을 의미한다. $\Sigma(W_B(\lambda) \times \tau(\lambda))$ 는, 370 nm 에서 10 nm 간격으로 510 nm 까지의 파장역의 각 λ 에 대해 구한 $W_B(\lambda) \times \tau(\lambda)$ 의 합계를 의미한다.

[0028] $W_G(\lambda) \times \tau(\lambda)$ 는, 470 nm 에서 10 nm 간격으로 600 nm 까지의 파장역에 있는 파장 λ 에 대해, 청감층의 가중 분광 감도와 상대 분광 투과율을 곱한 값을 의미한다. $\Sigma(W_G(\lambda) \times \tau(\lambda))$ 는, 470 nm 에서 10 nm 간격으로 600 nm 까지의 파장역의 각 λ 에 대해 구한 $W_G(\lambda) \times \tau(\lambda)$ 의 합계를 의미한다.

[0029] $W_R(\lambda) \times \tau(\lambda)$ 는, 550 nm 에서 10 nm 간격으로 680 nm 까지의 파장역에 있는 파장 λ 에 대해, 청감층의 가중 분광 감도와 상대 분광 투과율을 곱한 값을 의미한다. $\Sigma(W_G(\lambda) \times \tau(\lambda))$ 는, 550 nm 에서 10 nm 간격으로 680 nm 까지의 파장역의 각 λ 에 대해 구한 $W_R(\lambda) \times \tau(\lambda)$ 의 합계를 의미한다.

[0030] R_B 의 상용대수 $\log_{10}R_B$, R_G 의 상용대수 $\log_{10}R_G$, R_R 의 상용대수 $\log_{10}R_R$ 의 최소값을 $(\log_{10}R_i)_{min}$ 으로 한다.

[0031] 청색에 대한 색 특성 지수 ISO/CCI(B), 녹색에 대한 색 특성 지수 ISO/CCI(G), 적색에 대한 색 특성 지수 ISO/CCI(R) 은, 각각 하기 (4) ~ (6) 식에 의해 나타낸다.

[0032] $ISO/CCI(B) = [\log_{10}R_B - (\log_{10}R_i)_{min}] \times 100 \cdots (4)$

[0033] $ISO/CCI(G) = [\log_{10}R_G - (\log_{10}R_i)_{min}] \times 100 \cdots (5)$

[0034] $ISO/CCI(R) = [\log_{10}R_R - (\log_{10}R_i)_{min}] \times 100 \cdots (6)$

[0035] 이하, 사진 촬영용 렌즈와, 사진 촬영용 렌즈를 구성하는 단렌즈를 명료하게 구분하기 위해서, 촬영용 렌즈를 촬상 광학계라고 부르고, 단렌즈를 렌즈라고 부르기로 한다.

[0036] 촬상 광학계로는, 일안 레플렉스 카메라의 바디에 장착하는 교환 렌즈, 미러리스 일안 레플렉스 카메라의 바디에 장착하는 교환 렌즈, 비디오 카메라의 촬상 광학계 등을 예시할 수 있다. 촬상 광학계를 유지하는 경통(鏡筒)과, 경통에 촬상 광학계를 장착한 것을 촬상 렌즈라고 한다.

[0037] 촬상 광학계를 구성하는 광학 소자에 사용되는 광학 유리는, 자외역으로부터 가시역에 걸친 흡수단보다 장파장측(가시역)에 있어서는, 거의 흡수가 관찰되지 않는다. 즉, 녹색 및 적색에 있어서의 투과율은, 청색에 있어서의 투과율보다 높다.

[0038] 따라서, $(\log_{10}R_i)_{min} = \log_{10}R_B$ 가 되어, (4) 식으로부터 ISO/CCI(B) 는 0 이 된다.

[0039] 청색에 있어서의 투과율이 높을수록 $\log_{10}R_B$, 즉, $(\log_{10}R_i)_{min}$ 이 큰 값이 된다. 그 결과, ISO/CCI(G), ISO/CCI(R) 이 모두 작은 값이 되어, 촬상 광학계의 색 특성 지수를 CCI 규격으로 정해진 권장 허용 범위 내에 들어가게 하기 쉬워진다.

[0040] 촬상 광학계를 구성하는 렌즈 중에서, 청색에 있어서의 투과율이 가장 낮은 렌즈는 상기 고분산 렌즈이며, 종래, 다른 렌즈의 투과율과 비교하면, 고분산 렌즈의 청색에 있어서의 투과율은 더욱 낮았다. 그 때문에, 촬상 광학계의 ISO/CCI 를 결정하는 요인으로는, 고분산 렌즈를 구성하는 유리의 청색에 있어서의 투과율이 지배적이 된다.

[0041] 고분산 렌즈의 중심 두께는 대체로 5 ㎜ 이하이지만, ISO/CCI 를 평가함에 있어서, 본 실시형태에 있어서, 렌즈의 최대 중심 두께의 2 배의 두께인 두께 10 ㎜ 의 평판에서 고분산 유리의 ISO/CCI 를 평가한다.

[0042] 두께 10 ㎜ 에서 고분산 유리의 ISO/CCI 가 CCI 규격의 권장 허용 범위 내에 들어 있으면, 실제로 렌즈로서 사용하는 경우, 그 두께는 10 ㎜ 의 반 정도 또는 반 이하가 되고, 두께가 얇은만큼 높은 투과율이 얻어진다. 실제로 사용하는 렌즈의 두께보다 두꺼운 유리에 대해, ISO/CCI 가 권장 허용 범위 내에 들어 있으면, 고분산 렌즈 이외의 렌즈에 의한 영향을 고려해도, 촬상 광학계 전체의 ISO/CCI 는 권장 허용 범위 내에 충분히 들어가는 것으로 생각된다.

[0043] 그 때문에, 아베수 νd 가 23 미만인 광학 유리의 ISO/CCI 를, 두께 10 ㎜ 의 유리에 대해 평가한다.

[0044] 덧붙여서 말하면, 광학 유리의 투과율을 평가하는 경우에도, 두께 10 ㎜ 에 있어서의 분광 투과율에 의해 평가하는 경우가 많고, 유리의 ISO/CCI 를 두께 10 ㎜ 에서 평가하는 것은 평가 기술 면에서도 적합하다.

[0045] CCI 의 규격에 있어서의 권장 허용 범위의 ISO/CCI(G), ISO/CCI(R) 의 최대값은 모두 9 이다. 전술한 바와 같이, ISO/CCI(B) 는 0 이다.

[0046] 따라서, 아베수 νd 가 23 미만인 광학 유리이고, 두께 10 ㎜ 에 있어서, ISO/CCI(B) 가 0, ISO/CCI(G) 가 9 이하, ISO/CCI(R) 이 9 이하이면, 촬상 광학계를 구성하는 광학 소자용의 고분산 재료로서 바람직한 유리 재료를 제공할 수 있다.

[0047] 본 발명은 이와 같은 지견으로부터 이루어진 것이다.

[0048] 즉, 본 발명의 제 1 실시형태는, 아베수 νd 가 23 미만이고, 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가, 청색 (B) 에 대해서는 0, 녹색 (G) 에 대해서는 9 이하, 적색 (R) 에 대해서는 9 이하인 광학 유리이다.

[0049] 본 발명의 제 2 실시형태는, 상기 제 1 실시형태의 광학 유리로 이루어지는 광학 소자이다.

[0050] 본 발명의 제 3 실시형태는, 경통과, 상기 경통에 배치된 복수의 단렌즈를 구비하는 촬상 렌즈에 있어서, 상기 복수의 단렌즈 중 적어도 하나가 상기 광학 유리로 이루어지는 단렌즈인 촬상 렌즈이다.

발명의 효과

[0051] 본 발명에 의하면, 아베수 νd 가 23 미만이고, 사진 촬영용 렌즈를 구성하는 단렌즈용 재료로서 바람직한 광학 유리 및 상기 광학 유리로 이루어지는 광학 소자를 제공할 수 있다. 또, 본 발명에 의하면, 상기 광학 유리로 이루어지는 렌즈를 구비하는 촬상 렌즈를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0052] 도 1 은 삼각 좌표를 사용하여 CCI 규격으로 정해져 있는 권장 허용 범위를 나타낸 도면이다.

도 2 는 실시예 4 에 관련된 촬상 렌즈의 제 1 렌즈군의 광축을 포함하는 단면도이다.

도 3 은 실시예 5 에 관련된 촬상 렌즈의 제 1 렌즈군의 광축을 포함하는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0053] 제 1 실시형태는, 아베수 νd 가 23 미만이고, 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가, 청색 (B) 에 대해서는 0, 녹색 (G) 에 대해서는 9 이하, 적색 (R) 에 대해서는 9 이하인 광학 유리이다.

[0054] ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 의 평가를 다음의 방법에 의해 실시한다.

[0055] 서로 평행한 2 개의 광학 연마면을 갖는 평판을 준비한다. 2 개의 광학 연마면의 간격, 즉, 평판의 두께를 10 ㎜ 로 한다.

[0056] 유리 평판의 일방의 광학 연마면에, 당해 광학 연마면에 대해 수직으로 소정 파장의 측정광을 입사시켜, 유리 평판을 투과한 투과광의 강도 Iout 을 측정한다.

[0057] 유리 평판에 입사하기 전의 측정광의 강도 Iin 을 측정하고, 강도 Iout 을 강도 Iin 으로 나눈 값을 외부 투과율로 한다.

[0058] 분광 광도계를 사용하여, 350 ㎚ ~ 680 ㎚ 의 파장역에 있어서 유리 평판의 외부 투과율을 구한다. 이렇게 구한 투과율이 분광 투과율이고, 상대 분광 투과율은, 상기 파장역에 있어서의 최고 투과율이 1 이 되도록 각 파장에 있어서의 투과율에 일정한 계수를 곱한 값이다. 또한, 상대 분광 투과율은, 청색, 녹색, 적색의 각 파장역마다 산출한다.

[0059] ISO/CCI 의 계산에는, 상기와 같이 파장 350 ㎚ 에서 10 ㎚ 간격으로 680 ㎚ 까지의 상대 분광 투과율 τ (λ) 을 사용한다. τ (λ) 가 얻어지면, CCI 규격에 기초하여, ISO/CCI 를 산출하면 된다.

[0060] 상대 분광 투과율 τ (λ) 의 측정에 사용하는 유리 평판의 두께는 반드시 10 ㎜ 가 아니어도 된다. 광학 유리는 균질하다는 점에서, 두께가 상이한 2 장의 유리 평판을 사용하여 상대 분광 투과율을 측정하고, 유리의 각 파장에 있어서의 흡광도를 구하여, 두께 10 ㎜ 로 환산한 상대 분광 투과율을 계산하고, 얻어진 값에 기초하여 ISO/CCI 를 산출할 수 있다.

[0061] 이러한 상이한 두께에 있어서의 상대 분광 투과율로부터, 두께 10 ㎜ 로 환산한 상대 분광 투과율을 계산하는 방법은 주지된 바이다. 동일하게 임의의 두께에 있어서의 분광 투과율, 상대 분광 투과율도 산출할 수 있다.

[0062] 또한, 측정광이 입출사하는 면은, 측정광의 산란 손실을 무시할 수 있을 정도로 평활하면 광학 연마면으로 하지 않아도 되다. 또, 측정광이 입출사하는 면은, 측정광이 투과하는 범위에서 입출사면의 간격이 일정하다고 간주할 수 있으면, 반드시 평면이 아니어도 된다.

[0063] 아베수 νd 가 23 미만인 유리로 이루어지는 렌즈를 사용하여, CCI 규격의 권장 허용 범위 내의 촬상 광학계를 제조하는 데에 있어서, 녹색의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI(G) 와 적색의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI(R) 이 더 작은 것이, 광학 설계의 자유도를 확대할 수 있다. 그 때문에, 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가, G 에 대해서는 8.8 이하인 것이 바람직하고, 8.5 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0064] 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가, R 에 대해서는 8.8 이하인 것이 바람직하고, 8.5 이하인 것이 보다 바람직하다.

[0065] 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 청색 (B) 에 대한 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 는 0 이 된다.

[0066] 아베수 νd 가 20 미만인 유리에 대해서는, 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 녹색 (G) 및 적색 (R) 에 대한 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 의 바람직한 범위는, 상기와 같다.

[0067] 한편, 아베수 νd 가 20 이상 23 미만인 유리는, 아베수 νd 가 20 미만인 유리보다 Ti, Nb, Bi, W 의 합계 함유량이 적기 때문에, 컬러 밸런스가 HOYA 제조 초재 FDS90 의 컬러 밸런스에 비교적 가깝다. 그 때문에, 아베수 νd 가 20 이상 23 미만인 유리에서는, 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가, 녹색 (G) 에 대해서는, 7 이하인 것이 더욱 바람직하고, 6 이하인 것이 한층 바람직하고, 녹색 (G) 에 대해서는, 7 이하인 것이 더욱 바람직하고, 6 이하인 것이 한층 바람직하다.

[0068] 아베수 νd 가 23 미만인 유리에 있어서, 녹색 (G), 적색 (R) 의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가 커지는 것이 문제였다. 그 때문에, 녹색 (G), 적색 (R) 의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가 지나치게 작아질 일은 없다. 굳이 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 녹색 (G), 적색 (R) 의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 의 하한을 말하면, 각각 2 를 기준으로 생각하면 된다.

[0069] 아베수 νd 가 23 미만인 유리로는, 유리 성분으로서, Ti, Nb, Bi 및 W 중 적어도 1 종 이상을 함유하는 유리가 바람직하다. 아베수 νd 가 23 미만인 유리를 얻는 데에 있어서, 산화물 환산으로, TiO_2, Nb_2O_5, Bi_2O_3 및 WO_3 의 합계 함유량 (이하, HR 이라고 기재한다) 이 35 몰% 이상인 것이 바람직하다. 바람직하게는, HR 의 하한은 37 몰%, 보다 바람직하게는 38 몰%, 더욱 바람직하게는 38.5 몰%, 한층 바람직하게는 39 몰%, 한층 더 바람직하게는 40 몰%, 한층 더욱 바람직하게는 43 몰%, 한층 더욱 더 바람직하게는 50 몰% 이다. 또, HR 의 상한은, 바람직하게는 85 몰%, 보다 바람직하게는 80 몰%, 더욱 바람직하게는 75 몰%, 한층 바람직하게는 60 몰%, 한층 더 바람직하게는 55 몰% 이다.

[0070] 유리 성분으로서 Ti, Nb, Bi 및 W 중 적어도 1 종 이상을 함유하는 유리에 있어서, 청색에 있어서의 투과율을 높이는 데에 있어서, 상기 유리가 인산염 광학 유리인 것이 바람직하다.

[0071] 인산염 광학 유리는, 유리 성분으로서 P_2O_5 를 함유하고, 몰% 표시에 있어서, P_2O_5 의 함유량이 SiO_2 의 함유량보다 크고 또한 B_2O_3 의 함유량보다 많은 광학 유리이다. 예를 들어, 상기 유리로서, P_2O_5 의 함유량이 5 몰% 이상인 광학 유리가 포함된다. 인산염 광학 유리로서 바람직한 유리는, 몰% 표시에 있어서, P_2O_5 의 함유량이 SiO_2 와 B_2O_3 의 합계 함유량보다 많은 유리이다.

[0072] 전술한 바와 같이, 특허문헌 5 에 기재되어 있는 바와 같은 종래의 고분산 유리에서는, 유리의 용융 과정에서 이들 Ti, Nb, Bi, W 등의 고굴절률 고분산 성분이 환원되어, 가시광역의 단파장측의 광을 흡수하기 때문에, 얻어진 광학 유리에 있어서 착색 (이하, 환원색이라고 하는 경우가 있다) 이 증가하는, 즉, 청색에 있어서의 투과율이 저하된다.

[0073] 환원색을 나타낸 유리를 산화성 분위기하에서 열처리함으로써, 유리의 착색을 저감시킬 수 있다. 이와 같은 현상은, 환원 상태의 Ti, Nb, W, Bi 가 산화되어, 단파장측의 가시광 흡수가 약해지는 것에 의한 것으로 생각된다.

[0074] 그러나, 종래의 유리를 산화성 분위기하에서 열처리해도, 유리 중의 Ti, Nb, W, Bi 를 산화시키는 속도가 느려, 환원색의 저감 효과는 소폭인 것에 머물러 있었다. 단시간에 환원색을 저감시키기 위해서는, 열처리시의 Ti, Nb, W, Bi 등의 산화 속도를 빠르게 하면 된다.

[0075] 이들 성분의 산화 속도를 높이기 위해서는, 열처리시에, 유리 중을 신속하게 이동할 수 있고, 전하를 수수함으로써 Ti, Nb, W, Bi 등을 산화시킬 수 있는 이온의 존재가 중요하다. 이와 같은 이온으로는 H^+ 가 적합한 것으로 생각된다.

[0076] H^+ 를 보다 이동하기 쉽게 하기 위해서는, 유리 구조 중에 OH^- 를 도입하고, OH^- 를 기점으로 H^+ 를 호핑할 수 있도록 하는 것이 유효하다. 이로써 열처리시의 산화 속도를 증가시킬 수 있는 것으로 생각된다. 이와 같은 현상은, 인산염계의 유리에 있어서 특히 현저하다. 요컨대, 인산염 광학 유리 중에 가능한 한 많은 H^+ 와 OH^- 를 도입함 (즉, 광학 유리의 함수량을 가능한 한 크게함) 으로써, 광학 유리를 열처리했을 때, 그 환원색을 극적으로 저감시킬 수 있어, 청색에 있어서의 투과율을 대폭 증가시킬 수 있다.

[0077] 본 실시형태의 광학 유리를 얻기 위해서는, 아베수 νd 가 23 미만이 되도록 각 유리 성분의 함유량을 조정하고, 두께 10 ㎜ 의 평판으로 환산했을 때의 ISO 색 특성 지수 ISO/CCI 가, 청색 (B) 에 대해서는 0, 녹색 (G) 에 대해서는 9 이하, 적색 (R) 에 대해서는 9 이하가 되도록, 유리의 용융 과정에 있어서 함수량을 높이는 조작을 실시하고, 용융하여 얻은 유리 융액, 즉, 용융 유리를 냉각, 유리화하여 유리를 얻고, 이 유리를 산화성 분위기 중에서 열처리하면 된다.

[0078] 유리의 βOH

[0079] 상기 유리의 함수량은, 하기 (7) 식으로 정의되는 βOH 와 대응시킬 수 있다.

[0080] $\beta OH = -[\ln(B/A)]/t \cdots (7)$

[0081] 여기서, 상기 식 (7) 중, t 는 외부 투과율의 측정에 사용하는 상기 유리의 두께 (㎜) 를 나타내고, A 는 상기 유리에 대해 그 두께 방향과 평행하게 광을 입사했을 때의 파장 2500 ㎚ 에 있어서의 외부 투과율 (%) 을 나타내고, B 는 상기 유리에 대해 그 두께 방향과 평행하게 광을 입사했을 때의 파장 2900 ㎚ 에 있어서의 외부 투과율 (%) 을 나타낸다. 또, 상기 식 (7) 중, ln 은 자연대수이다. βOH 의 단위는 $㎜^{-1}$ 이다.

[0082] 또한, 외부 투과율이란, 전술한 바와 같이, 유리에 입사하는 입사광의 강도 Iin 에 대한 유리를 투과한 투과광의 강도 Iout 의 비 (Iout/Iin), 즉, 유리의 표면에 있어서의 표면 반사도 고려한 투과율이다. 이에 대해, 후술하는 내부 투과율이란, 유리의 표면에 있어서의 표면 반사가 없는 경우의 투과율 (즉 유리를 구성하는 유리 재료 자체의 투과율) 이다. 각각의 투과율은, 분광 광도계를 사용하여 투과 스펙트럼을 측정함으로써 얻어진다.

[0083] 상기 식 (7) 로 나타내는 βOH 는, 수산기에서 기인하는 흡광도를 의미한다. 그 때문에, βOH 를 평가함으로써, 유리 중에 함유되는 물 (및/또는 수산화물 이온, 이하, 간단히 「물」 이라고 한다) 의 농도를 평가할 수 있다. 즉, βOH 가 높은 유리는, 유리 중에 함유되는 물의 농도, 즉, 함수량이 높은 것을 의미하고 있다.

[0084] 따라서, βOH 가 높은 유리에서는, 유리 중에 물에서 유래하는 H^+ 가 많이 존재하고 있다. 그 때문에, 열처리에 의해, H^+ 가 유리 중을 신속하게 이동하고, 전하를 수수하여, Ti, Nb, W, Bi 등의 각 이온을 효율적으로 산화시킬 수 있다. 이로써, 단시간의 열처리로 극적으로 착색을 저감시킬 수 있고, 열처리 후의 유리는, 고분산 유리로는, 청색에 있어서의 투과율이 높고, 녹색 및 적색에 있어서의 색 특성 지수를 저하시킬 수 있다.

[0085] 또한 본 실시형태에 관련된 광학 유리는, 상기 식 (1) 로 나타낸 βOH 의 값이 0.1 $㎜^{-1}$ 이상이다. 이와 같은 본 실시형태에 관련된 광학 유리는, 유리 성분으로서 Ti, Nb, W, Bi 등의 고굴절률 성분을 다량으로 함유하는 인산염계의 조성이어도, 열처리에 의해, 효율적으로 환원색을 저감시킬 수 있다.

[0086] 상기 원하는 색 특성 지수를 갖는 광학 유리를 얻는 데에 있어서, 유리의 βOH 의 값이 0.1 $㎜^{-1}$ 이상인 것이 바람직하다.

[0087] 또한, βOH 의 하한은, 열처리 후의 투과율 개선의 관점에서, 바람직하게는, 0.12 $㎜^{-1}$ 이상이고, 0.15 $㎜^{-1}$ 이상, 0.18 $㎜^{-1}$ 이상, 0.20 $㎜^{-1}$ 이상, 0.23 $㎜^{-1}$ 이상, 0.25 $㎜^{-1}$ 이상, 0.28 $㎜^{-1}$ 이상, 0.30 $㎜^{-1}$ 이상, 0.33 $㎜^{-1}$ 이상, 0.35 $㎜^{-1}$ 이상, 0.37 $㎜^{-1}$ 이상, 0.40 $㎜^{-1}$ 이상의 순서로 하한값이 클수록 한층 바람직하다.

[0088] 또, βOH 의 상한은, 유리의 종류나 제조 조건에 따라 상이하고, 특별히 제한되는 것은 아니지만, βOH 를 높여 가면, 용융 유리로부터의 휘발물량이 증가하는 경향이 있기 때문에, 용융 유리로부터의 휘발을 억제하는 데에 있어서, 바람직하게는 βOH 가 10 $㎜^{-1}$ 이하, 보다 바람직하게는 8 $㎜^{-1}$ 이하, 더욱 바람직하게는 6 $㎜^{-1}$ 이하, 한층 바람직하게는 5 $㎜^{-1}$ 이하, 한층 더 바람직하게는 4 $㎜^{-1}$ 이하, 한층 더욱 바람직하게는 3 $㎜^{-1}$ 이하, 한층 더욱 더 바람직하게는 2 $㎜^{-1}$ 이하, 특히 바람직하게는 1.0 $㎜^{-1}$ 이하, 가장 바람직하게는 0.4 $㎜^{-1}$ 이하로 할 수 있다.

[0089] 또한, 적외광은 진하게 착색된 유리이어도 투과하기 때문에, βOH 는 유리의 착색의 유무 (환원색의 유무) 에 관계없이 평가할 수 있다. 또, 통상적으로 열처리는 유리의 연화점보다 낮은 온도에서 실시되기 때문에, 그 전후에서 유리의 βOH 의 값은 실질적으로 변화하지 않아, 열처리의 전후 중 어느 것으로 측정해도 된다. 따라서, 유리의 βOH 는, 열처리 (착색이 저감되는 처리) 를 거친 투명한 유리, 및 열처리를 거치지 않은 진하게 착색되어 있는 유리 중 어느 것으로 측정해도 된다.

[0090] 유리의 귀금속 함유량

[0091] 고분산 유리에 있어서, 환원색을 저감시키는 것이 청색에 있어서의 투과율을 개선시키는 데에 있어서 가장 유효하지만, 유리 중에 함유되는 귀금속의 함유량을 저감시키는 것도, 청색에 있어서의 투과율의 개선에 기여한다.

[0092] 귀금속은 유리를 용융할 때, 유리 원료를 용융하는 용기, 용융 유리를 수용하는 용기, 용융 유리를 균질화하기 위해서 교반하는 교반 도구 등으로 사용된다. 귀금속은 내식성이 우수하지만, 용융 유리 중에 소량의 귀금속 이온으로서 녹아든다. 용융 유리 중에 녹아든 귀금속 이온은 가시광을 흡수하기 때문에, 유리의 착색이

증가한다.

[0093] 따라서, 상기 원하는 색 특성 지수를 갖는 광학 유리를 얻는 데에 있어서, 본 실시형태에 있어서, 귀금속을 함유하고, 귀금속의 함유량이 3.0 ppm 이하인 광학 유리가 바람직하다.

[0094] 귀금속의 함유량을 저감시킴으로써, 귀금속 이온에서 유래하는 착색의 저감에 더하여, 귀금속에서 유래하는 솔라리제이션을 억제할 수 있다. 솔라리제이션을 억제함으로써, 장기에 걸쳐, 상기 원하는 색 특성 지수를 유지할 수 있다.

[0095] 또, 이물질로서 유리에 혼입되는 귀금속 입자를 저감시킴으로써, 귀금속 입자에 의한 광 산란을 억제할 수 있다.

[0096] 귀금속 이온에서 기인하는 유리의 착색의 저감, 솔라리제이션의 저감, 귀금속 이물질의 저감, 투과율의 개선 등의 관점에서, 본 실시형태에 관련된 광학 유리의 귀금속 함유량이 2.0 ppm 미만인 것이 보다 바람직하다.

[0097] 동일한 이유에 의해, 귀금속 함유량의 상한값은 낮을수록 바람직하고, 1.8 ppm, 1.6 ppm, 1.4 ppm, 1.2 ppm, 1.1 ppm, 1.0 ppm, 0.9 ppm 의 순서로 상한값이 낮을수록 한층 더 바람직하다. 귀금속의 함유량의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 불가피적으로 함유되는 양이며, 예를 들어, 0.001 ppm 정도라고 생각하면 된다.

[0098] 귀금속으로는, Pt, Au, Rh, Ir 등의 금속 단체, Pt 합금, Au 합금, Rh 합금, Ir 합금 등의 합금을 예시할 수 있다. 용융 용기 재료나 용융 기구 재료로는, 귀금속 중에서도, 내열성, 내식성이 우수한 Pt 또는 Pt 합금이 바람직하다.

[0099] 따라서, Pt 또는 Pt 합금제의 용융 용기, 용융 기구를 사용하여 제조한 유리에 대해서는, Pt 를 함유하고, 유리 중에 함유되는 Pt 의 함유량이 3.0 ppm 이하인 것이 바람직하다. Pt 의 함유량의 보다 바람직한 상한에 대해서는, 유리 중에 함유되는 귀금속의 함유량의 보다 바람직한 상한과 동일하다. 또, Pt 의 함유량의 하한은 특별히 제한되지 않지만, 불가피적으로 함유되는 양이며, 예를 들어, 0.001 ppm 정도라고 생각하면 된다.

[0100] 유리의 굴절률

[0101] 본 실시형태에 관련된 광학 유리의 굴절률 nd 는, 1.90 이상인 것이 바람직하다. 굴절률 nd 의 보다 바람직한 하한은 1.91, 더욱 바람직하게는 1.92, 특히 바람직하게는 1.93 이다. 유리가 얻어지는 한 제한은 없지만, 상기 원하는 색 특성 지수를 얻기 쉽게 하는 데에 있어서, 굴절률 nd 의 바람직한 상한은 2.5, 보다 바람직한 상한은 2.2, 더욱 바람직한 상한은 2.1, 한층 바람직한 상한은 2.0, 한층 더 바람직한 상한은 1.98, 한층 더욱 바람직한 상한은 1.96 이다.

[0102] 굴절률이 높은 광학 유리로 이루어지는 광학 소자를 사용하여 광학계를 구성함으로써, 광학계의 컴팩트화, 고기능화가 가능해진다.

[0103] 유리의 청징성

[0104] 본 실시형태에 관련된 광학 유리 중, 용융 과정에서 함수량을 높인 유리는, 용융 분위기에 수증기를 부가하는 처리 등이 실시되어 있기 때문에, 용융 유리 중의 용존 가스량이 높아져 있는 것으로 생각된다. 그 결과, 우수한 청징성에 의해, 그 제조 과정에 있어서, 청징 공정에 필요로 하는 시간을 단축할 수 있어, 생산성이 향상된다.

[0105] 유리 전이 온도

[0106] 본 실시형태에 관련된 광학 유리의 유리 전이 온도는, 바람직하게는 400 ℃ 이상, 보다 바람직하게는 500 ℃ 이상, 더욱 바람직하게는 550 ℃ 이상, 한층 바람직하게는 570 ℃ 이상, 한층 더 바람직하게는 600 ℃ 이상이다.
유리 전이 온도가 상기 범위이면, 산화성 분위기 중에 있어서의 유리의 열처리 온도를 높게 할 수 있고, 착색 저감을 효율적으로 실시할 수 있다. 또, 연삭, 연마 등의 유리의 가공성을 개선할 수도 있다.

[0107] 광학 유리의 제조 방법

[0108] 본 실시형태에 관련된 광학 유리의 제조 방법은, 예를 들어, 인을 함유하는 유리 원료와, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 중 적어도 1 종 이상의 성분을 함유하는 유리 원료를 귀금속제의 용융 용기 내에서 가열, 용융하여, 용융 유리를 얻는 용융 공정 (i) 을 갖고,

[0109] 상기 유리 원료에 있어서의 TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 합계 함유량 (HR) 이 35 몰% 이상이고,

[0110] 상기 용융 공정에 있어서, 용융 분위기에 수증기를 부가하는 처리 (ia), 및 용융물 내에 수증기를 버블링하는 처리 (ib) 중 적어도 어느 일방을 실시하는 방법이다.

[0111] 일반적으로, 백금 등의 귀금속제의 용융 용기를 사용하여, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 등의 고굴절률 성분을 다량으로 (HR 이 35 몰% 이상) 함유하는 고굴절률의 유리를 용융하는 경우에, 대기 분위기에서 용융하면, 용융 분위기 중에 함유되는 산소가 용융 용기를 구성하는 귀금속과 반응하여, 얻어지는 유리에 있어서 귀금속 함유량이 증가하는 문제가 있었다.

[0112] 상기 서술한 바와 같이, 귀금속이 유리 중에 다량으로 존재하면, 투과율 열화나 솔라리제이션 등의 문제의 원인이 되기 때문에, 종래부터 용융 분위기를 조정함으로써, 용융 용기를 구성하는 금속 재료가 이온화되어 용융 유리에 녹아들지 않는 상태를 만드는 기술이 제안되어 있었다.

[0113] 예를 들어, 용융 분위기를 환원측으로 하여 유리를 용융하면, 용융 유리로의 귀금속 이온 (용융 용기를 구성하는 귀금속의 이온) 의 녹아듦은 억제할 수 있다. 그러나, 용융 유리를 과잉으로 환원측으로 하면, 환원된 고굴절률 고분산 성분에 의해 용융 용기가 합금화되는 경우가 있다. 또한 과잉으로 환원측으로 하지 않을지라도, 비산화성 분위기하에서는 고굴절률 고분산 성분은 환원되는 경향이 있기 때문에, 유리의 착색 (환원색) 의 정도는 강해진다. 환원색이 지나치게 강한 유리는, 후공정에 있어서 열처리를 실시해도, 착색의 저감 효과는 소폭인 것에 머무른다.

[0114] 그 때문에, 상기와 같은 문제를 개선함에 있어서, 본 발명자는, 용융 용기를 구성하는 귀금속 재료가 이온화되어 용융 유리에 녹아들지 않는 상태에서 용융하고, 또한 얻어진 유리에 있어서, 열처리 후의 유리의 착색 (환원색) 의 저감 효과가 큰 것이 중요한 것으로 생각하였다.

[0115] 본 실시형태에 관련된 광학 유리를 제조할 때, 용융 공정에 있어서, 용융 분위기에 수증기를 부가하는 처리 (이하, 간단히 「수증기 부가」 라고 하는 경우가 있다) 및 용융물 내에 수증기를 버블링하는 처리 (이하, 간단히 「수증기 버블링」 이라고 하는 경우가 있다) 중 적어도 일방을 실시함으로써, 용융 공정에 있어서 용융 용기에서 유래하는 귀금속량이 매우 낮아, 열처리 후의 투과율을 극적으로 개선할 수 있고, 착색이 적고, 매우 우수한 투과율을 갖는 광학 유리가 얻어진다.

[0116] 상기의 제조 방법에 의하면, 용융 용기 등에서 유래하는 귀금속 (예를 들어 백금 등) 의 유리 중으로의 녹아듦을 유효하게 방지할 수 있어, 얻어지는 광학 유리에 있어서, 귀금속 이온에서 유래하는 착색을 한층 저감시킬 수 있다.

[0117] 이하의 설명에서는, 용융 용기가 백금 (Pt) 인 경우를 예로 들지만, 백금 이외의 귀금속 등의 금속 재료로 이루어지는 용융 용기 등을 사용하는 경우에 대해서도 동일하다.

[0118] 통상적으로 유리의 용융은 대기 분위기 중에서 실시되고, 대기 중의 산소가 용융 용기의 재료인 백금 등의 귀금속 재료와 반응하는 경우가 있다. 특히, 용융 용기가 백금계 재료인 경우, 이산화백금 (PtO_2) 이 생성되어 용융물 중에 녹아들거나, 혹은 용융물과 백금계 재료의 계면으로부터 백금 이온 (Pt^{4+}) 으로서 용융물에 녹아드는 경우가 있다. 용융 유리 중에 녹아든 귀금속 이온은 가시광을 흡수하기 때문에, 유리의 착색이 증가하는 경향이 있다.

[0119] 이와 같은 백금 이온에서 유래하는 착색을 저감시키기 위해서는, 용융 분위기를 환원 분위기로 함으로써, 용융 유리로의 귀금속 이온의 녹아듦을 억제하는 방법 등을 들 수 있다. 그러나, 용융 유리를 과잉으로 환원측으로 하면, 용융 용기가 합금화되어, 용융 용기의 강도, 내구성이 현저하게 저하된다. 또, 용융 분위기를 불활성 가스로 치환하는 방법 등도 있지만, Ar 등의 불활성 가스는 고가여서 장시간의 용융에 적합하지 않다.

[0120] 이에 대해, 상기의 광학 유리의 제조 방법에서는, 용융 공정에 있어서, 용융 분위기에 수증기를 부가하는 처리 및 용융물 내에 수증기를 버블링하는 처리 중 적어도 일방을 실시함으로써, 용융 분위기 중의 산소 분압을 저감시켜, 용융 용기를 구성하는 백금 재료가 산화되는 것을 방지한다. 그 결과, 용융 분위기 중의 산소가 백금 재료 등과 반응하여 생성되는 이산화백금이나 백금 이온 (Pt^{4+}) 이 용융물 (유리) 중에 녹아드는 것을 유효하게 방지할 수 있어, 얻어지는 광학 유리에 있어서, 백금 (Pt) 의 녹아드는 양이 한층 저감된다. 그 결과, 얻어지는 광학 유리의 귀금속 함유량을 매우 줄일 수 있다. 수증기의 공급에는, 용융 분위기 중의 산소 분압 저감 효과에 더하여, 다음의 효과가 있는 것으로 생각된다. H_2O 가 백금의 표면에 도달하면, 백금의 촉매 효과에 의해 H^+ 와 OH^- 로 분해되고, OH^- 의 일부가 백금 이온과 결합하여, 백금의 산화를 방지하는 것으로 생각된

다. 아르곤, 질소 등의 불활성 가스에는, 상기 효과를 기대할 수 없다. 실제로 수증기를 함유하는 가스를 공급함으로써, 건조 상태의 비산화성 가스를 공급하는 것보다도, 유리 중의 백금 등의 귀금속 함유량을 한층 저감시킬 수 있다.

[0121] 용융 용기 등의 제조 기구에서 유래하는 Pt 등의 귀금속의 함유량이 매우 적기 때문에, 솔라리제이션이라고 불리는 자외선 조사에 의한 유리의 착색이 적다. 그 때문에, 이와 같은 유리를 예를 들어 광학 소자로서 사용한 경우에는, 투과율의 경년 변화가 적다. 또, 자외선 경화형 접착제를 사용하여 광학 소자를 고정시킬 때, 광학 소자에 자외선을 조사해도, 투과율이 저하되지 않는다는 효과도 얻어진다.

[0122] 유리 원료로서 정인산, 수산화알루미늄, 수산화칼슘 등의 수산화물과 같이 함수량이 많은 원료 성분을 사용해도 되지만, 유리 원료를 용해시켜 용융 유리로 하는 과정이나, 고온의 용융 유리의 상태에 있어서 수분이 증산되게 된다. 또, 화합물을 조합하여 배치 원료로 하고, 이 배치 원료를 조용해 (粗熔解) 시켜 컬릿을 만들고, 이 컬릿을 재조합하여 용융 용기 중에서 재용융함으로써 유리를 얻는 경우에도, 배치 원료 중에 당초 함유되어 있던 수분은 컬릿화될 때에 없어지고, 또한 용융 용기 중에서 재용융하는 과정에서도 수분이 없어진다. 따라서, 어느 방법을 사용해도, 용융 과정에 있어서, 용융 유리에 수분을 공급하는 조작을 실시하지 않으면, 유리의 함수량은 저하되는 경향을 나타낸다.

[0123] 또한 용융 용기에서 유래하는 귀금속의 용출을 방지하기 위해서, 비산화성 분위기하에서 유리를 용융하는 경우에는, 유리의 함수량은 한층 더 작아지는 경향이 있다. 일반적으로, 유리의 용융은 대기 분위기하에서 실시되지만, 대기 중에는 다소 수분이 함유되어 있다. 그러나, 용융 분위기를 비산화성 분위기로 하는 경우, 통상 건조 가스인 환원 가스나 불활성 가스 등의 비산화성 가스 용융 분위기를 치환할 필요가 있기 때문에, 대기 분위기하에서 용융된 유리보다 함수량은 더욱 작아진다.

[0124] 이와 같은 함수량이 낮은 유리는, 산화성 분위기하에서 열처리를 실시해도 착색 저감의 효과가 소폭에 머무른다.

[0125] 이에 대해, 용융 유리에 대해 외부로부터 수분을 공급함으로써, 고온의 용융 유리에서 증산되어 없어진 수분을 보충할 수 있다. 그 때문에, 이 방법에 의하면, 광학 유리의 함수량을 용이하게 높일 수 있어, 열처리 후의 착색을 대폭 저감시킬 수 있다.

[0126] 따라서, 용융 공정에 있어서, 용융 분위기에 수증기를 부가하는 처리 (이하, 간단히 「수증기 부가」 라고 하는 경우가 있다) 및 용융물 내에 수증기를 버블링하는 처리 (이하, 간단히 「수증기 버블링」 이라고 하는 경우가 있다) 중 적어도 일방을 실시하는 것이 바람직하다.

[0127] 용융 분위기에 수증기를 부가하는 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어, 용융 장치에 형성한 개구부로부터 연결 파이프를 도가니 내에 삽입하고, 필요에 따라 이 파이프를 통해 수증기를 함유하는 가스를 도가니 내의 공간에 공급하는 방법 등을 들 수 있다.

[0128] 도가니 내의 공간에 공급하는 수증기를 함유하는 가스의 유량은 특별히 한정되지 않고, 시험적으로 제조한 유리의 βOH 의 측정 결과를 기초로 조정하거나, 시험적으로 제조한 유리를 산화성 분위기 중에서 열처리하여 투과율을 측정하고, 그 결과를 기초로 조정할 수 있다. 예를 들어, 대략 밀폐된 용융 용기 내에 수증기를 공급하는 경우에는, 비교적 소량의 수증기를 공급하면, 원하는 유리가 얻어진다. 한편, 뚜껑을 덮지 않은 도가니를 유리 용융로 내에 배치하여 유리를 용융하는 경우에는, 유리 용융로 내의 체적이 도가니 내의 체적에 비해 커지기 때문에, 유리 용융로 내에 비교적 다량의 수증기를 공급하게 된다. 이와 같은 실험 결과에 기초하여, 수증기의 공급량, 즉, 가스의 유량을 다음의 생산에 피드백함으로써, 산화성 분위기 중에 있어서의 열처리에 의해 원하는 투과율 특성을 갖는 유리를 생산할 수 있다. 또한, 이하, 가스의 유량, 수증기의 유량, 분위기 부가 유량, 수증기의 공급량은, 25 ℃, 1 기압으로 환산한 값이다.

[0129] 또, 버블링 방법으로는, 특별히 한정되는 것은 아니며, 공지된 방법을 사용할 수 있다. 예를 들어, 백금제 또는 백금 합금제의 파이프를 용융 용기 중의 용융물 중에 끼워넣고, 파이프를 통해 수증기를 함유하는 가스를 용융물 중에 불어넣는 방법, 용융 용기의 저부 부근에 용융 용기의 재료와 동일한 재료로 이루어지는 파이프를 장착하고, 이 파이프로부터 용융물 중으로 수증기를 함유하는 가스를 불어넣는 방법 등을 들 수 있다.

[0130] 용융물 중에 불어넣는 수증기를 함유하는 가스의 기포 직경은, 바람직하게는 직경 0.01 ~ 100 ㎜ 이고, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 30 ㎜ 이다. 상기 범위로 함으로써, 용융 유리 중의 수분량을 효과적으로 높일 수 있는 것으로 생각된다. 또한, 기포 직경이 지나치게 작은 경우에는, 용융물에 삽입하는 버블링용 관이 막히기

쉬운 등의 문제가 있다.

[0131] 용융물 중에 불어넣는 수증기를 함유하는 가스의 유량은 특별히 한정되지 않고, 시험적으로 제조한 유리의 βOH 의 측정 결과를 기초로 조정할 수 있다. 예를 들어, 시험적으로 제조한 유리의 βOH 를 측정하고, 측정 결과가 원하는 값보다 작은 경우에는, 가스의 유량을 증가시키고, 반대로 측정 결과가 원하는 βOH 값보다 큰 경우에는, 가스의 유량을 감소시키는 조정을 실시한다. 이와 같이 시험적으로 유리의 βOH 를 구하고, 측정 결과로부터 가스의 유량을 조정하면 된다. 이와 같이, 시험적으로 제조한 유리의 βOH 의 측정값에 기초하여, 시험적으로 제조한 유리의 βOH 의 측정 결과나, 시험적으로 제조한 유리를 산화성 분위기 중에서 열처리하여, 투과율을 측정하고, 그 결과를 기초로, 수증기의 공급량, 즉, 가스의 유량을 다음의 생산에 피드백함으로써, 원하는 유리를 생산할 수 있다.

[0132] 수증기를 함유하는 가스 중의 수증기의 함유량은, 바람직하게는 3 체적% 이상이다. 수증기의 함유량은 높을수록 바람직하고, 바람직하게는 10 체적% 이상, 보다 바람직하게는 20 체적% 이상, 더욱 바람직하게는 30 체적% 이상, 한층 바람직하게는 40 체적% 이상, 한층 더 바람직하게는 50 체적% 이상, 한층 더욱 바람직하게는 60 체적% 이상, 한층 더욱 더 바람직하게는 70 체적% 이상, 특히 바람직하게는 80 체적% 이상, 특히 더욱 바람직하게는 90 체적% 이상이다. 특히 상기 범위로 함으로써, 최종적으로 얻어지는 유리에 있어서, 착색의 저감 효과를 높일 수 있음과 함께, 귀금속의 함유량을 저감시킬 수 있고, 또한 청징성을 개선할 수 있다.

[0133] 또한, 수증기를 함유하는 가스는, 생성한 것이나, 시판되는 것을 사용할 수 있고, 다른 가스와의 혼합 가스이어도 된다. 다른 가스로는, 예를 들어, 비산화성 가스나 공기 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 비산화성 가스가 바람직하다.

[0134] 또, 상기 유리의 제조 방법에서는, 상기 수증기를 부가하는 처리 (ia) 및 용융물 내에 수증기를 버블링하는 처리 (ib) 중 어느 것 또는 양방에 있어서, 수증기와 함께 비산화성 가스를 공급하는 것이 바람직하다.

[0135] 공급하는 수증기의 일부를 비산화성 가스로 치환해도 된다.

[0136] 비산화성 가스로는, 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 아르곤, 질소, 일산화탄소, 이산화탄소, 수소, 헬륨 및 요오드 등을 들 수 있다. 바람직하게는, 아르곤 등의 불활성 가스이다.

[0137] 비산화성 가스의 공급량은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는, 공급하는 가스 (수증기를 함유하는 가스) 의 체적을 100 체적% 로 했을 경우에, 비산화성 가스가 차지하는 비율이 0 체적% 를 초과하고, 97 체적% 이하이고, 보다 바람직한 상한은 90 체적% 이다. 80 체적%, 70 체적%, 60 체적%, 50 체적%, 40 체적%, 30 체적%, 20 체적%, 10 체적% 의 순서로 상한이 작아질수록, 열처리에 의한 착색 저감 효과를 크게 하는 데에 있어서 바람직하다.

[0138] 또한, 상기 광학 유리의 제조 방법에 있어서, 본원 명세서에 있어서 설명한 사항 이외에 대해서는, 유리 원료의 조정법, 유리 원료의 가열법, 용융법, 용융 유리의 성형법에 대해서는 공지된 방법이 적절히 채용될 수 있다.
또, 광학 유리의 제조 방법에 사용되는 유리 원료나 용융 용기를 구성하는 재료에 대해서도 공지된 재료를 적절히 이용할 수 있다.

[0139] 여기서, 유리의 제조시에 사용되는 용융 용기 등을 구성하는 재료로는, 통상적으로 용융 유리를 용융하는 온도·분위기에 있어서 내열성과 내침식성을 갖는 재료 (예를 들어, 금속 재료나 석영 재료 등) 를 적절히 이용할 수 있다.

[0140] 단, 제조하고자 하는 유리 조성에 따라서는, 현저한 침식성을 나타내는 용융 생성물이 생성되거나, 용융 유리가 용융 용기 등을 구성하는 재료와 반응하여, 용융 용기가 녹거나 하는 경우도 있다. 그 때문에, 용융 용기 등을 구성하는 재료를 선택할 때에는, 유리 조성에 따라 적절히 재료를 선택하는 것이 바람직하다.

[0141] 예를 들어, 고굴절률 고분산 성분을 함유하는 인산염 광학 유리 (P_2O_5 와, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 에서 선택되는 적어도 1 종의 산화물을 함유하는 유리) 의 경우, 특히, 배치 원료를 가열·용해시킬 때, 현저한 침식성을 나타내는 용해 생성물이 생성된다. 이와 같은 용융 생성물은, 백금 등의 내식성이 우수한 재료도 침식되는 경향이 있기 때문에, 백금 등의 귀금속 재료는, 상기 용융 생성물에 의해 침식되어 용융물 중에 녹아들어, 이물질로서 생성되거나, 유리의 착색을 증대시키거나 하는 문제가 있다.

[0142] 그 때문에, 상기 인산염 광학 유리를 제조하는 경우에는, 배치 원료를 가열·용해시킬 때의 용융 용기는, 용융 공정의 후반이나 청징 공정 등과는 별도로, 용융 용기 등의 재료를 선택하는 것이 바람직하다. 배치 원료를

가열·용해시킬 때에 사용하는 용융 용기 등으로는, 석영제 등, 내화물제의 용기나 기구가 바람직하다. 석영 등의 내화물은 상기 용융 생성물에 의해 침식되지만, 침식되어 용융물 중에 혼입되어도 유리 조성물의 일부가 되기 때문에, 귀금속 재료와 같은 문제는 적기 때문이다. 용융 공정의 후반이나 청징 공정 등에서는, 용융 생성물이 귀금속 재료도 침식시킨다는 문제는 적기 때문에, 백금제나 백금 합금제 등의 귀금속제의 용기나 기구를 사용하는 것이 바람직하다.

[0143] 한편, B_2O_3 과, 고굴절률 고분산 성분을 함유하는 붕산염 유리 (TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 에서 선택되는 적어도 1 종의 산화물을 함유하는 유리) 의 경우에는, 상기 인산염 유리와 같은 용융 생성물이 귀금속 재료도 침식시킨다는 문제는 적다. 오히려 붕산 유리의 경우, 석영 등의 내화물 용기는 현저하게 침식되는 경향이 있다. 그 때문에, 용융 용기 등으로는, 유리의 제조 과정에서 잘 침식되지 않는 백금제나 백금 합금제 등의 귀금속제의 용기나 기구를 사용하는 것이 바람직하다.

[0144] 상기 광학 유리의 제조 방법에서는, 가열·용융 공정은, 통상적으로 유리 원료를 가열함으로써 용해시켜 용융 유리로 하는 용해 공정에 더하여, 용융 유리의 탈포를 촉진시키는 청징 공정과, 청징 후의 용융 유리를 강온시켜 성형에 적합한 점도로 함과 함께 교반하여 균질화하는 균질화 공정을 포함하는 것이 바람직하다.

[0145] 유리 원료로는, 원하는 특성의 광학 유리가 얻어지도록, 유리 성분에 대응하는 원재료를 칭량하고, 충분히 혼합하여 얻어진 조합 원료 (배치 원료) 나, 조합 컬릿을 사용할 수 있다.

[0146] 유리 원료로서 컬릿을 사용하는 경우에는, 배치 원료를 조용해시켜 컬릿화하는 컬릿화 공정 (러프 멜트 공정) 이 용해 공정 (리멜트 공정) 전에 실시된다. 또, 컬릿은, 바람직하게는 사전에 굴절률 측정의 측정이 실시되어 있다. 굴절률의 측정값이 원하는 값과 동일한 경우, 컬릿을 그대로 조합 컬릿으로 하고, 굴절률의 측정값이 원하는 값으로부터 어긋나 있는 경우, 원하는 값보다 높은 굴절률을 갖는 컬릿과 원하는 값보다 낮은 굴절률을 갖는 컬릿을 혼합하여, 조합 컬릿으로 한다.

[0147] 또한, 컬릿은 유리로 이루어지지만, 균질한 유리일 필요는 없다. 또, 컬릿은 기포를 함유하는 것이어도 된다. 또한 배치 원료의 미용해물을 함유하는 것이어도 된다. 컬릿의 조성, 광학 특성 (예를 들어, 굴절률, 아베수 등) 은, 컬릿을 재용융하여 균질하고 기포를 함유하지 않는 유리를 만들고, 이 유리의 조성, 광학 특성을 각각 컬릿의 조성, 광학 특성으로 한다.

[0148] 컬릿을 제조하는 방식 (러프 멜트-리멜트 방식) 이어도, 배치 원료를 직접 용해 공정에서 용해시키는 방식 (배치 다이렉트 방식) 이어도, Ti, Nb, W 및 Bi 의 과잉인 환원을 억제함과 함께, 용융 용기가 금속 재료로 구성되는 경우에 그 금속 재료의 이온화를 억제하고, 유리 중의 함수량을 확보하는 관점에서, 가열·용융 공정 중의 유리의 가열 온도는, 800 ~ 1500 ℃ 로 유지하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 1400 ℃ 이하, 더욱 바람직하게는 1300 ℃ 이하로 유지하는 것이 바람직하다. 또한 청징성을 개선하면서, 유리를 산화성 분위기 중에서 열처리했을 때의 착색의 대폭적인 저감을 용이하게 하는 관점에서는, 가열·용융 공정 중의 유리의 가열 온도가 청징 공정에서 가장 높아지도록 설정하는, 즉, 청징 온도 이하에서 유리를 용융하는 것이 바람직하다.

[0149] 또, 가열·용융 공정의 개시로부터 종료까지의 시간을 길게 하면, 고굴절률 고분산 성분의 환원, 용융 용기가 금속 재료로 이루어지는 경우에 있어서 그 금속 재료의 이온화를 조장하고, 유리 중의 함수량도 저하 경향을 나타내게 된다. 이 때문에, 가열·용융 공정의 개시로부터 종료까지의 시간은 100 시간 이내로 하는 것이 바람직하다. 또한, 가열·용융 공정의 개시로부터 종료까지의 시간은 용융 용기의 용량의 대소 등에 따라 적절히 조정하면 된다.

[0150] 상기 광학 유리의 제조 방법은, 보다 바람직하게는, 러프 멜트-리멜트 방식으로 실시된다. 러프 멜트-리멜트 방식에서는, 조합 재료를 용융하여 컬릿을 얻는 러프 멜트 공정과, 컬릿을 재용융하여 유리를 얻는 리멜트 공정을 갖고, 러프 멜트 공정 및 리멜트 공정 중 적어도 어느 일방에 있어서, 용융 분위기에 수증기를 부가하는 처리 (ia), 및 용융물 내에 수증기를 버블링하는 처리 (ib) 중 적어도 어느 일방을 실시하는 것이 바람직하다.

[0151] 특히, 러프 멜트-리멜트 방식으로 유리를 제조하는 경우에는, 러프 멜트시의 배치 원료의 용해 온도 (조용해 온도) 는, 800 ~ 1400 ℃ 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 단, 용존 가스의 용해도는 용융물의 온도 상승과 함께 감소하기 때문에, 청징 효과를 보다 높이는 데에 있어서, 러프 멜트 공정에 있어서의 용융물의 온도는, 리멜트 공정에 있어서의 컬릿의 용융 온도 (재용해 온도) 이하인 것이 바람직하고, 특히 리멜트 공정에 있어서의 청징 온도보다 낮게 하는 것이 바람직하다.

[0152] 또, 러프 멜트 공정에 있어서의 용해 시간은, 도가니의 용량, 배치 원료의 도가니에 대한 투입량을 고려하여 적

절히 조정할 수 있으며, 예를 들어, 용해 시간을 0.1 ~ 100 시간, 보다 바람직하게는 0.1 ~ 20 시간의 범위로 해도 된다.

[0153] 또, 리멜트 공정에 있어서의 조합 컬릿의 용해 온도 (재용해 온도) 는, 800 ~ 1500 ℃ 의 범위로 하는 것이 바람직하다. 단, 청징 효과를 보다 높이는 데에 있어서, 이 재용해 온도를 청징 온도보다 낮게 하는 것이 바람직하다. 리멜트 공정에 있어서의 용해 시간은 도가니의 용량, 조합 컬릿의 도가니에 대한 투입량을 고려하여 적절히 조정할 수 있으며, 예를 들어, 재용융시의 용해 시간을 0.1 ~ 100 시간, 보다 바람직하게는 2 ~ 20 시간의 범위로 해도 된다.

[0154] 용융시의 분위기는 특별히 한정되는 것은 아니지만, 용융 유리 중의 수분량을 효과적으로 높이는 관점에서, 용융 분위기에 수증기가 부가되어 있는 것이 바람직하다.

[0155] 용융 분위기는, 맨 처음에 대기 분위기나 질소 분위기 등의 수증기 이외의 용융 분위기에서 용융을 개시하고, 도중부터 용융 분위기에 수증기가 부가되어도 되고, 용융 분위기를 미리 수증기 분위기로 조정해 두어도 된다.

[0156] 용융 분위기에 수증기를 부가하는 처리 등을 실시할 때의 용융 분위기의 수증기 분압은, 대기 중의 수증기 분압보다 높고, 보다 바람직하게는 산소 분압보다 높다. 또한 수증기 분압의 상한은 특별히 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 용융 분위기를 모두 수증기로 치환할 수도 있다.

[0157] 또, 용융 공정 전체를 통해 용융 분위기 중의 수증기 분압이 높음으로써, 산소가 백금 등의 귀금속 재료로 이루어지는 용융 용기와 반응하는 것을 유효하게 방지할 수 있고, 유리 중으로의 Pt 등의 녹아드는 양을 저감시킬 수 있어, 투과율의 열화 (저하) 를 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 용존 가스량을 청징 공정의 직전까지 유지함으로써, 청징성의 개선 효과가 높아진다.

[0158] 또, 용융 공정은, 용융물의 균질화를 목적으로 하여, 용융물의 교반을 수반할 수도 있다. 교반 방법으로는, 공지된 방법을 사용할 수 있고, 예를 들어, 기체를 용융물에 버블링하는 방법이나 교반봉에 의해 교반하는 방법 등을 들 수 있다.

[0159] 특히, 수증기를 함유하는 가스를 사용한 버블링이나, 수증기를 부가한 용융 분위기 중에서의 용융물의 교반은, 용융물의 균질화를 도모함과 함께, 용융 유리 중의 수분량을 높이는 관점에서 바람직하다.

[0160] 유리 원료를 용융 용기 내에서 가열, 용융하여, 용융 유리를 얻는 용융 공정 (i) 후에, 추가로 용융 유리를 용융 용기 밖으로 유출시키는 공정 (ii), 및 용융 유리를 성형하는 공정 (iii) 을 갖는다.

[0161] 유출 공정 (ii) 에서는, 청징·균질화한 용융 유리를 용융 용기 저부에 장착한 유리 유출 파이프로부터 유출시킨다. 유리 유출 파이프의 온도는, 흐르는 용융 유리가 실투되지 않는 온도역으로서, 성형에 적합한 점도가 되도록 조정, 유지한다.

[0162] 성형 공정 (iii) 에서는, 용융 용기 내의 용융 유리를 소정의 형상으로 성형할 수 있으면 공지된 어떠한 성형 방법도 이용할 수 있다. 예를 들어, 용융 유리를 주형에 흘려 넣어 블록상으로 해도 되고, 파이프로부터 유하 (流下) 시킨 선상의 용융 유리류를 일정한 길이 (일정한 양) 마다 절단하여 유리 덩어리로 해도 된다. 또, 후공정에 있어서, 보다 정밀도가 높은 형상 가공을 실시하는 경우에는, 성형 공정을 거쳐 얻어지는 개개의 유리의 형상은 크게 흐트러져 있어도 된다. 또, 얻어진 유리는 진하게 착색되어 있어도 되고, 후공정에 있어서, 열처리를 실시함으로써 착색은 저감시킬 수 있다.

[0163] 유출 공정 (ii) 및 성형 공정 (iii) 중 적어도 어느 하나의 공정을 산화성 분위기하에서 실시하는 것이 바람직하다. 이로써, 유리의 환원색을 효율적으로 저감시킬 수 있다.

[0164] 통상적으로 고굴절률 고분산 성분에서 유래하는 환원색은, 유리를 산화성 분위기에서 열처리함으로써 저감시킬 수 있다. 특히, Ti, Nb, W 및 Bi 등의 산화는, 유리의 온도가 높을수록 신속하게 진행되는 경향이 있다.

[0165] 그 때문에, 가능한 한 고온의 유리, 즉 용융 공정 (i) 의 유리를 산화성 분위기에 노출시키면 되는 것으로도 생각된다. 그러나, 용융 용기나 청징조 등이 귀금속 재료 등으로 구성되어 있는 경우, 용융 공정 (i) 의 유리는, 귀금속 재료와 접하는 상태에 있기 때문에, 용융 분위기를 산화성 분위기로 하면, 귀금속 재료가 분위기 중의 산소와 반응하여, 유리 중에 귀금속의 이온이 녹아드는 등의 문제가 있다.

[0166] 한편, 유출 공정 (ii) 및 성형 공정 (iii) 의 유리는, 용융 공정 (i) 의 유리에 비해 온도가 낮지만, 성형 후에 강온된 유리에 비하면, 또한 충분히 고온으로 유지되어 있다. 그 때문에, 이들 공정에서도, 유리를 산화성 분위기에 노출시키는 것에 의한 유리의 착색 저감의 효과는 충분히 기대할 수 있다. 또한 유출 공정 (ii)

및 성형 공정 (iii) 에서는, 유리가 용융 용기 등을 구성하는 귀금속 재료와 접촉하는 일도 없기 때문에, 상기와 같은 문제는 잘 발생하지 않는 것으로 생각된다.

[0167] 그 때문에, 유출 공정 (ii) 및 성형 공정 (iii) 중 적어도 어느 하나의 공정을 산화성 분위기로 함으로써, 용융 유리로의 귀금속 재료 등의 녹아듦을 우려하지 않고, 효율적으로 환원색을 저감시킬 수 있다.

[0168] 또, 용융 유리류쪽이 주형 중의 유리 블록보다 단위 체적당, 산화성 분위기에 노출되는 유리의 표면적이 커지기 때문에, 보다 효율적으로 환원색을 저감시킬 수 있다.

[0169] 또, 유출 공정 (ii) 및 성형 공정 (iii) 중 적어도 어느 하나의 공정에서, 유리의 환원색의 저감이 도모되어 있음으로써, 성형 공정 (iii) 후의 유리에 대해, 기포나 석출물의 유무 등 유리 내부의 검사를 용이하게 할 수 있다. 그 결과, 빠른 단계에서 양질의 유리를 정밀 조사할 수 있어, 수율도 향상된다.

[0170] 상기 광학 유리의 제조 방법에 있어서, 성형된 유리의 열처리는, 산화성 분위기 중에서 실시하는 것이 바람직하다. 이로써 얻어지는 유리의 착색을 대폭 저감시킬 수 있다. 열처리 공정을 거쳐 얻어진 유리는, 착색이 적어 투명도가 높은, 즉, 가시역에 있어서의 투과율, 특히 청색에 있어서의 투과율이 높다.

[0171] 열처리 공정 (iv) 에 있어서, 열처리 온도 및 열처리 시간은, 원하는 광학 특성이 얻어지도록 적절히 설정하면 된다. 예를 들어, 열처리 온도는, 유리의 연화점보다 낮고, 유리 전이 온도 Tg 보다 100 ℃ 낮은 온도 (Tg - 100 ℃) 이상의 온도가 바람직하다.

[0172] 또한, 유리의 착색을 소정의 레벨까지 저감시킬 때, 열처리 온도가 높으면, 열처리 시간을 단축할 수 있다. 또, 산화성 분위기 중의 산소 분압을 높여도 열처리 시간을 단축할 수 있다. 이와 같이 열처리 시간은, 열처리 온도나 산화성 분위기 중의 산소 분압에 따라 바뀌지만, 유리의 착색이 원하는 레벨이 되도록 설정하면 된다. 열처리 시간은, 전형적으로는, 0.1 시간 ~ 100 시간인 것이 바람직하다.

[0173] 또한, 상기 유출 공정 (ii), 성형 공정 (iii) 및 열처리 공정 (iv) 에 있어서, 산화성 분위기란, 대기 분위기, 또는 대기보다 산소 분압이 높은 분위기이며, 바람직하게는 대기보다 산소 분압이 높은 분위기이다.

[0174] 산화성 분위기로 하기 위한 방법은 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들어 산화성 분위기 가스를 공급하는 방법 등을 들 수 있다. 산화성 분위기 가스로는, 산소를 함유하는 가스이면 되고, 산소 농도는, 예를 들어, 공기와 동일한 정도 전후이거나 그 이상이면 된다. 이와 같은 산화성 분위기 가스로는, 예를 들어, 공기, 공기에 산소를 첨가한 가스, 실질적으로 산소만으로 이루어지는 가스 등을 들 수 있다.

[0175] 유리 조성에 대해

[0176] 다음으로, 본 실시형태에 관련된 광학 유리의 조성에 대해 설명한다.

[0177] 이하, 특별히 기재하지 않는 한, 유리 성분의 함유량, 합계 함유량, 첨가제의 함유량은, 산화물 환산의 몰% 로 표시한다.

[0178] 상기와 같이, 본 실시형태에 관련된 광학 유리는, 바람직하게는, 인산염 광학 유리이고, 유리 성분으로서, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 에서 선택되는 적어도 어느 1 종의 산화물 (이하, 「고굴절률 고분산 성분」 이라고 하는 경우가 있다) 을 함유한다. 바람직하게는, 유리 중에 함유되는 TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 합계 함유량은 35 % 이상이고, 바람직하게는 37 몰% 이상, 보다 바람직하게는 38 몰% 이상, 더욱 바람직하게는 38.5 몰% 이상, 한층 바람직하게는 39 몰% 이상, 한층 더 바람직하게는 40 몰% 이상, 한층 더욱 바람직하게는 43 몰% 이상, 한층 더욱 더 바람직하게는 50 몰% 이상이다. TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 합계 함유량이 85 % 를 초과하면 내실투성이 악화 경향을 나타내기 때문에, 내실투성을 유지하는 관점에서, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 합계 함유량은 85 % 이하인 것이 바람직하고, 80 % 이하인 것이 보다 바람직하고, 75 % 이하인 것이 더욱 바람직하고, 60 몰% 이하인 것이 한층 바람직하고, 55 몰% 이하인 것이 한층 더 바람직하다.

[0179] 인산염 광학 유리인 것은, 유리 중의 TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 함유량을 높이는 관점에서도 바람직하다. 인산염 광학 유리 중에서는, 가열 처리시의 H^+ 의 이동 속도가 빨라, 다른 조성계에 비하면 단시간의 가열 처리로 착색을 저감시킬 수 있다.

[0180] 본 실시형태는, 실시예에 예시하는 조성에 더하여, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 함유량이 상기 범위에 있는 공

지된 조성을 함유하는 유리 조성에 적용할 수 있다.

[0181] 다음으로, 본 실시형태에 있어서의 바람직한 유리 조성에 대해 설명한다.

[0182] P_2O_5 는, 유리 네트워크 형성 성분이며, 유리의 열적 안정성을 유지하는 기능이 있다. P_2O_5 의 함유량이 7 % 미만이면, 열적 안정성이 저하 경향을 나타내기 때문에, P_2O_5 의 함유량을 7 % 이상으로 하는 것이 바람직하다. P_2O_5 의 함유량이 40 % 보다 크면 굴절률이 저하된다. 따라서, P_2O_5 의 함유량을 7 ~ 40 % 의 범위로 하는 것이 바람직하다. P_2O_5 의 함유량의 보다 바람직한 하한은 10 %, 더욱 바람직한 하한은 12 %, 한층 바람직한 하한은 15 %, 한층 더 바람직한 하한은 18 % 이다. P_2O_5 의 함유량의 보다 바람직한 상한은 35 %, 더욱 바람직한 상한은 33 %, 한층 바람직한 상한은 30 %, 한층 더 바람직한 상한은 28 % 이다.

[0183] SiO_2 는, P_2O_5 계 조성의 유리에는 잘 녹지 않고, 다량으로 도입하면 용해 잔여물이 생겨 유리의 균질성이 악화되는 경향을 나타낸다. 용해 잔여물이 생기지 않게 용융 온도를 높이면, 귀금속 함유량이 증가하고, 유리의 착색도 증대된다. 그 때문에, SiO_2 의 함유량은, P_2O_5 의 함유량 (M) 보다 적다. SiO_2 의 함유량을 상기 M (P_2O_5 의 함유량 [%]) 과의 관계를 나타내면, 바람직한 SiO_2 의 함유량의 범위는 0 % ~ 0.8 × M [%] 이고, 보다 바람직한 범위는 0 % ~ 0.5 × M [%], 더욱 바람직한 범위는 0 % ~ 0.3 × M [%], 한층 바람직한 범위는 0 % ~ 0.15 × M [%] 이다.

[0184] B_2O_3 은, 소량을 함유시킴으로써 내실투성을 개선하는 기능을 한다. B_2O_3 의 함유량을 상기 M (P_2O_5 의 함유량 [%]) 과의 관계를 나타내면, B_2O_3 의 함유량의 범위는 0 % 이상, M [%] 미만이고, 바람직한 범위는 0 % ~ 0.9 × M [%], 보다 바람직한 범위는 0 % ~ 0.7 × M [%], 더욱 바람직한 범위는 0 % ~ 0.6 × M [%], 한층 바람직한 범위는 0 % ~ 0.5 × M [%], 한층 더 바람직한 범위는 0 % ~ 0.4 × M [%], 한층 더욱 바람직한 범위는 0 % ~ 0.35 × M [%] 이다.

[0185] TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 은 굴절률을 높임과 함께, 분산을 높이는 기능을 하고, 화학적 내구성을 개선하는 기능을 하는 성분이다. 그러나, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 함유량이 각각 많아지면 내실투성이 악화되는 경향을 나타낸다.

[0186] 내실투성을 유지하는 관점에서, TiO_2 의 함유량의 바람직한 상한은 40 %, 보다 바람직한 상한은 35 %, 더욱 바람직한 상한은 33 %, 한층 바람직한 상한은 30 % 이다. TiO_2 의 도입 효과를 얻는 데에 있어서, TiO_2 의 함유량의 바람직한 하한은 1 %, 보다 바람직한 하한은 3 % 이다. TiO_2 의 함유량을 0 % 로 할 수도 있다.

[0187] 내실투성을 유지하는 관점에서, Nb_2O_5 의 함유량의 바람직한 상한은 45 %, 보다 바람직한 상한은 40 %, 더욱 바람직한 상한은 35 % 이다. Nb_2O_5 의 도입 효과를 얻는 데에 있어서, Nb_2O_5 의 함유량의 바람직한 하한은 5 %, 보다 바람직한 하한은 8 %, 더욱 바람직한 하한은 11 % 이다. Nb_2O_5 의 함유량을 0 % 로 할 수도 있다.

[0188] WO_3 의 함유량의 바람직한 범위는 0 ~ 30 % 이다. 상기 WO_3 의 도입 효과를 얻는 관점에서, WO_3 의 함유량의 바람직한 하한은 1 %, 보다 바람직한 하한은 3 %, 더욱 바람직한 하한은 5 % 이다. 한편, 내실투성을 유지하는 데에 있어서, WO_3 의 함유량의 바람직한 상한은 27 %, 보다 바람직한 상한은 24 %, 더욱 바람직한 상한은 20 %, 한층 바람직한 상한은 18 % 이다. WO_3 의 함유량을 0 % 로 할 수도 있다.

[0189] Bi_2O_3 의 함유량의 바람직한 범위는 0 ~ 35 % 이다. 상기 Bi_2O_3 의 도입 효과를 얻는 데에 있어서, Bi_2O_3 의 함유량의 바람직한 하한은 1 %, 보다 바람직한 하한은 3 %, 더욱 바람직한 하한은 5 % 이다. 한편, 내실투성을 유지하는 관점에서, Bi_2O_3 의 함유량의 바람직한 상한은 30 %, 보다 바람직한 상한은 28 %, 더욱 바람직한 상한은 24 % 이다. Bi_2O_3 의 함유량을 0 % 로 할 수도 있다.

[0190] Bi_2O_3 과 B_2O_3 의 합계 함유량의 바람직한 범위는 50 % 미만, 보다 바람직한 범위는 45 % 미만, 더욱 바람직한 범위는 40 % 이다.

[0191] BaO, SrO, CaO, MgO, ZnO 등의 2 가 금속 성분은, 유리의 용융성을 개선하고, 유리의 착색을 저감시키는 기능을 한다. 또, 적당량이면 내실투성을 개선하는 기능을 한다. 그러나, 과잉량의 함유에 의해 굴절률이 저하되고, 내실투성이 악화되는 경향을 나타내기 때문에, BaO, SrO, CaO, MgO 및 ZnO 의 합계 함유량이 0 ~ 40 % 인 것이 바람직하고, 0 ~ 32 % 인 것이 보다 바람직하다. BaO, SrO, CaO, MgO 및 ZnO 의 합계 함유량의 바람직한 상한은 30 %, 보다 바람직한 상한은 27 %, 더욱 바람직한 상한은 25 % 이다. BaO, SrO, CaO, MgO 및 ZnO 의 합계 함유량의 바람직한 하한은 0.1 %, 보다 바람직한 하한은 0.5 %, 더욱 바람직한 하한은 1 % 이다.

[0192] 이들 2 가 금속 성분 중, BaO 는 고굴절률을 유지하는 데에 있어서 유효한 성분인 점에서, BaO 의 함유량을 0 ~ 40 % 의 범위로 하는 것이 바람직하고, 0 ~ 32 % 의 범위로 하는 것이 보다 바람직하다. BaO 의 함유량의 바람직한 상한은 30 %, 보다 바람직한 상한은 27 %, 더욱 바람직한 상한은 25 % 이다. BaO 의 함유량의 바람직한 하한은 0.1 %, 보다 바람직한 하한은 0.5 %, 더욱 바람직한 하한은 1 % 이다. BaO 의 함유량을 0 % 로 할 수도 있다.

[0193] Li_2O, Na_2O, K_2O 등의 알칼리 금속 산화물은 유리의 용융성을 개선하고, 유리의 착색을 저감시키는 기능을 한다.

또 유리 전이 온도, 연화 온도를 저하시키고, 유리의 가열 처리 온도를 저하시키는 기능도 한다. 그러나, 과잉량의 함유에 의해 굴절률이 저하되고, 내실투성이 악화되는 경향을 나타내기 때문에, Li_2O, Na_2O 및 K_2O 의 합계 함유량이 0 ~ 40 % 인 것이 바람직하고, 0 ~ 35 % 인 것이 보다 바람직하고, 0 ~ 32 % 인 것이 더욱 바람직하고, 0 ~ 30 % 인 것이 한층 바람직하다. Li_2O, Na_2O 및 K_2O 의 함유량을 각각 0 % 로 할 수도 있다. 특히, 알칼리 금속 산화물로서 Li_2O 를 사용하는 경우, 고굴절률 유리를 얻는 관점에서, 그 함유량은 제조되는 유리 중에 있어서 0 % 를 초과하고 10 % 미만인 것이 보다 바람직하고, 0 % 를 초과하고 9 % 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0 % 를 초과하고 8 % 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0194] Al_2O_3 은 소량이면 내실투성을 개선하는 기능을 하지만, 과잉량의 함유에 의해 굴절률이 저하된다. 따라서, Al_2O_3 의 함유량의 바람직한 범위는 0 ~ 12 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 7 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 3 % 이다.

[0195] ZrO_2 는 굴절률을 높이는 기능을 하고, 소량이면 내실투성을 개선하는 기능을 한다. 그러나, 과잉량의 함유에 의해, 내실투성이나 용융성이 악화 경향을 나타내기 때문에, ZrO_2 의 함유량의 바람직한 범위는 0 ~ 16 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 12 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 7 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 3 % 이다.

[0196] GeO_2 는 내실투성을 유지하면서, 굴절률을 높이는 기능을 한다. 또, GeO_2 는 굴절률을 높이는 기능을 갖지만, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 과 달리, 유리의 착색을 증대시키지 않는다. 그러나, 다른 성분과 비교하여 매우 고가의 성분이기 때문에, 유리의 제조 비용을 저감시키는 데에 있어서 GeO_2 의 함유량은 적을수록 좋다.

따라서, 고굴절률 유리 제품을 널리 보급하기 위해서는, GeO_2 의 함유량을 삭감하면서, 투과율이 우수한 고굴절률 유리를 제공하는 것이 요망된다. 본 실시양태에 의하면, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 합계 함유량을 20 % 이상으로 함으로써, 다량의 GeO_2 를 사용하지 않아도, 투과율이 우수한 고굴절률 유리를 제공할 수 있다.

[0197] 이와 같은 관점에서, GeO_2 의 함유량의 바람직한 범위는 0 ~ 10 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 5 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 3 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 한층 더 바람직한 범위는 0 ~ 1 %, 한층 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 0.5 % 이고, GeO_2 를 함유하지 않아도 되다. 또한, 제조 비용을 고려하지 않으면, 유효량으로 바람직하게 사용할 수 있다.

[0198] TeO_2 는 내실투성을 유지하면서, 굴절률을 높이는 기능을 한다. 그러나, 환경에 대한 부하를 경감시키는 데에 있어서 TeO_2 의 함유량의 바람직한 범위는 0 ~ 10 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 5 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 3 %, 한층 바람직한 범위는 0 ~ 2 %, 한층 더 바람직한 범위는 0 ~ 1 %, 한층 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 0.5 % 이고, TeO_2 를 함유하지 않아도 되다.

[0199] Sb_2O_3 은 산화 작용을 갖고, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 환원을 억제하는 기능을 한다. 그러나, Sb_2O_3 자체가 가시역에 흡수를 갖고, 그 산화 작용에 의해 귀금속제의 용융 용기를 산화하여 귀금속 이온의 용융 유리로의

녹아듦을 조장한다. 따라서, Sb_2O_3 의 함유량의 바람직한 범위는 0 ppm 이상 1000 ppm 미만이다. 상기 관점에서, Sb_2O_3 의 함유량의 상한은, 900 ppm, 800 ppm, 700 ppm, 600 ppm, 500 ppm, 400 ppm, 300 ppm, 200 ppm, 100 ppm 의 순서로 적은 값일수록 한층 바람직하다. Sb_2O_3 을 함유시키지 않아도 된다.

[0200] 상기 성분 이외의 성분을 다량으로 함유시키면, 유리의 내실투성이 악화되고, 액상 온도가 상승하는 경향을 나타낸다. 그 때문에, 유리 용융 온도를 높여야 하여, 귀금속제 용융 용기의 침식이 증대되고, 유리에 녹아드는 귀금속의 양이 증가한다. 또, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3 및 Bi_2O_3 의 환원색도 증대된다.

[0201] 이러한 귀금속량의 증가를 억제하고, 유리의 착색을 억제하는 데에 있어서, P_2O_5, SiO_2, B_2O_3, TiO_2, Nb_2O_5, WO_3, Bi_2O_3, MgO, CaO, SrO, BaO, ZnO, Li_2O, Na_2O, K_2O, Al_2O_3, ZrO_2, GeO_2, TeO_2 및 Sb_2O_3 의 합계 함유량을 90 % 이상으로 하는 것이 바람직하고, 92 % 이상으로 하는 것이 보다 바람직하고, 95 % 이상으로 하는 것이 더욱 바람직하고, 96 % 이상으로 하는 것이 한층 바람직하고, 97 % 이상으로 하는 것이 한층 더 바람직하고, 98 % 이상으로 하는 것이 한층 더욱 바람직하고, 99 % 초과로 하는 것이 한층 더욱 더 바람직하다. 또한, 상기 합계 함유량을 100 % 로 해도 된다.

[0202] Ta_2O_5, Y_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3, Yb_2O_3, In_2O_3, Ga_2O_3, SnO_2, CeO_2, F 등도 소량이면 함유시킬 수 있다. Ta_2O_5, Y_2O_3, La_2O_3, Gd_2O_3, Yb_2O_3, In_2O_3, Ga_2O_3 및 F 의 합계 함유량을 0 ~ 10 % 로 하는 것이 바람직하고, 0 ~ 7 % 로 하는 것이 보다 바람직하고, 0 ~ 5 % 로 하는 것이 더욱 바람직하고, 0 ~ 3 % 로 하는 것이 한층 바람직하고, 0 ~ 1 % 로 하는 것이 한층 더 바람직하고, 0 ~ 0.5 % 로 하는 것이 한층 더욱 바람직하다.

[0203] F 는, 용융 유리의 휘발성을 높이고, 균질한 유리를 얻는 데에 있어서도, 안정적인 광학 특성을 갖는 유리를 얻는 데에 있어서도, 다량으로 함유시켜야 하는 성분은 아니다. F 의 함유량의 바람직한 범위는 0 ~ 3 %, 보다 바람직한 범위는 0 ~ 1 %, 더욱 바람직한 범위는 0 ~ 0.5 % 이고, 실질적으로 F 를 함유하지 않는 것이 한층 바람직하다.

[0204] 환경에 대한 부하를 저감시키는 데에 있어서, Pb, As, Cd, U, Th, Tl 을 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0205] 유리의 착색을 저감시키는 데에 있어서, Cu, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, V, Mo, Nd, Eu, Er, Tb, Ho, Pr 등의 가시역에 흡수를 갖는 성분, 첨가제를 실질적으로 함유하지 않는 것이 바람직하다.

[0206] 그러나, 본 실시형태에 관련된 광학 유리에 있어서, 불가피적 불순물의 함유를 배제하는 것은 아니다. 「실질적으로 함유하지 않는다」 란, 함유량이 0.5 몰% 미만인 것을 기준으로 할 수 있다. 실질적으로 함유하지 않는 성분, 첨가제는, 유리에 함유되지 않는 것이 바람직하므로, 그 함유량이 0.1 몰% 미만인 것이 바람직하고, 0.08 몰% 미만인 것이 보다 바람직하고, 0.05 몰% 미만인 것이 더욱 바람직하고, 0.01 몰% 미만인 것이 한층 바람직하고, 0.005 몰% 미만인 것이 한층 더 바람직하다.

[0207] 또한, 유리 원료로는, 유리 성분에 따라, 산화물, 인산, 인산염 (폴리인산염, 메타인산염, 피로인산염 등), 붕산, 무수 붕산, 탄산염, 질산염, 황산염, 수산화물 등, 공지된 유리 원료를 사용할 수 있다.

[0208] 광학 소자

[0209] 본 실시형태의 광학 소자는, 상기 실시형태의 광학 유리로 이루어진다.

[0210] 상기 실시형태의 광학 유리를 사용하여 광학 소자를 만들기 위해서는, 공지된 방법을 적용하면 된다. 예를 들어, 용융 유리를 성형하여 프레스 성형용 유리 소재를 제조한다. 다음으로, 이 유리 소재를 재가열, 프레스 성형하여 광학 소자 블랭크를 제조한다. 또한 광학 소자 블랭크의 연마를 포함하는 공정에 의해 가공하여 광학 소자를 제조한다.

[0211] 혹은, 용융 유리를 성형하여 프레스 성형용 유리 소재를 제조하고, 이 유리 소재를 가열, 정밀 프레스 성형하여 광학 소자를 제조한다.

[0212] 상기의 각 공정에 있어서, 용융 유리를 성형하여 유리 성형체를 제조하고, 유리 성형체를 가공하여 프레스 성형용 유리 소재를 제조해도 된다.

[0213] 혹은, 용융 유리를 성형하여 유리 성형체를 제조하고, 이 성형체를 가공하여 광학 소자를 제조한다.

[0214] 제조한 광학 소자의 광학 기능면에는 사용 목적에 따라, 반사 방지막, 전반사막 등을 코팅해도 된다.

[0215] 광학 소자로는, 구면 렌즈, 비구면 렌즈, 매크로 렌즈, 렌즈 어레이 등의 각종 렌즈, 프리즘, 회절 격자 등을 예시할 수 있다.

[0216] 이상, 본 발명의 실시형태에 대해 설명해 왔지만, 본 발명은 이러한 실시형태에 전혀 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 요지를 일탈하지 않는 범위 내에 있어서 다양한 양태로 실시할 수 있는 것은 물론이다.

[0217] 또, 본 실시형태에 관련된 광학 유리는, 광학 소자용의 재료로서 바람직하기 때문에, 비정질성 (아모르퍼스) 의 유리인 것이 바람직하다. 유리제의 광학 소자를 제조하는 방법에는, 예를 들어, 유리 재료를 가열, 연화시켜 성형하는 방법이 있다. 유리질 중에 결정상이 분산된 결정화 유리는, 상기 성형 방법에는 적합하지 않다. 또, 결정화 유리 중의 결정상이 광을 산란시켜, 광학 소자로서의 성능을 저하시키는 경우도 있다. 비정질성 유리에는 이와 같은 문제는 없다.

[0218] 또, 본 실시형태에서는, 광학 유리의 제조 방법의 일례로서, 주로 도가니를 사용하여 원재료를 용융하는 방법을 예시하고 있지만, 용융 용기로는, 양단이 개구된 석영제의 튜브 등을 사용해도 된다.

[0219] 구체적으로는, 유리 용해로 내에 석영제 등의 튜브를 경사 상태로 고정시킨다. 유리 용해로의 저부에는, 튜브의 저위치측의 개구단 하방에 상당하는 위치에 개구부를 형성해 둔다. 튜브의 고위치측의 개구단으로부터 튜브 내로 원재료 (배치 원료, 또는 컬릿) 를 도입하고, 튜브 내에서 용해 (또는 용융) 시켜 용융물로 한다. 용융물은 튜브 안을 천천히 유동하여, 튜브의 저위치측의 개구측으로부터 차례로 유출된다.

[0220] 예를 들어, 러프 멜트 공정에서 상기 튜브 등을 사용하는 경우에는, 유출물은 노 바닥의 개구부를 통과하여, 미리 유리 용해로의 저부의 개구부 하방에 배치한 수조 중의 물로 차례로 적하되어, 컬릿이 된다.

[0221] 상기의 방법에서는, 석영제 등의 튜브를 사용하여 원재료를 용융했지만, 튜브 대신에, 석영제 등의 도가니를 사용해도 된다. 먼저 석영제 등의 도가니 중에 원재료를 넣고 가열, 용융하여 용융물로 하고, 이어서, 용융물을 수중에 캐스트하거나, 냉각시킨 내열판 상에 유출시키거나 하여 컬릿을 제조해도 된다.

[0222] 촬상 렌즈

[0223] 본 실시형태는, 경통과, 상기 경통에 배치된 복수의 단렌즈를 구비하는 촬상 렌즈에 있어서, 상기 복수의 단렌즈 중 적어도 하나가 상기 광학 유리로 이루어지는 단렌즈인 촬상 렌즈이다.

[0224] 상기 촬상 렌즈의 경통 내에는, 광학 설계에 의해 정해진 위치에 각 단렌즈는 배치되어 있다. 복수의 단렌즈는, 예를 들어, 1 개 또는 2 개 이상의 단렌즈로 이루어지는 복수의 렌즈군을 구성한다. 각 렌즈군의 거리를 가변으로 함으로써, 줌 렌즈로 할 수도 있다.

[0225] 아베수 νd 가 23 미만인 고분산 유리는, 예를 들어, 오목 메니스커스 렌즈로 가공되어, 고분산 유리보다 저분산측의 광학 유리로 이루어지는 볼록 메니스커스 렌즈와 접합되고, 가장 물체측에 배치되는 제 1 렌즈군을 구성하는 접합 렌즈로서 촬상 렌즈에 장착된다.

[0226] 본 실시형태에 관련된 광학 유리와, 아베수 νd 가 23 이상인 청색에 있어서의 투과율이 높은 광학 유리를 사용하여, 각각 단렌즈를 제조하고, 경통에 장착함으로써, 촬상 렌즈 전체의 색 특성 지수를 CCI 규격에 있어서 정해져 있는 권장 허용 범위 내에 포함시킬 수 있다.

[0227] 이러한 촬상 렌즈는, 일안 레플렉스 카메라 등의 교환 렌즈, 감시 카메라용 렌즈 등에 바람직하다.

[0228] 실시예

[0229] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이들의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0230] (실시예 1)

[0231] [배치 원료의 조제]

[0232] 먼저, 원하는 특성을 구비한 광학 유리를 제조함에 있어서, 유리의 원재료로서, 인산, 메타인산바륨, 산화티탄, 산화니오브, 붕산, 탄산바륨, 탄산나트륨 및 탄산칼륨을 각각 준비하였다. 다음으로, 최종적으로 얻어지는 광학 유리의 유리 조성이 표 1 에 나타내는 산화물 조성 I, II 가 되도록, 상기 원재료를 적절히 선택, 칭량하고, 충분히 혼합하여 배치 원료 I, II 를 제조하였다.

표 1

표1

유리 성분	산화물 조성 (몰 %)	
	I	II
P_2O_5	23.6	25.7
TiO_2	11.8	26.7
Nb_2O_5	29.3	26.3
WO_3	—	—
Bi_2O_3	—	—
B_2O_3	6.2	3.8
BaO	22.1	1.5
Na_2O	—	10
K_2O	7	6
SiO_2	—	—
HR	41.2	53

[0233]

[0234] [컬릿 및 조합 컬릿의 제조 (러프 멜트 공정)]

[0235] 조합된 배치 원료 I, II 를 각 광학 유리의 유리 원료로 하였다. 이 유리 원료를 석영제 도가니에 투입하고, 대기 분위기 중에서 900 ~ 1350 ℃ 에서 용해시켜 용융물을 얻었다. 이와 같이 하여 얻어진 용융물을 수중에 적하하여 컬릿을 얻었다.

[0236] 수중으로부터 취출한 컬릿을 건조시켜, 컬릿의 일부를 굴절률 측정용으로 샘플링하고, 백금제 도가니에 넣어 용해시키고, 얻어진 유리 융액을 청징, 균질화한 후, 주형에 부어 넣어 성형하고, 유리 전이 온도 부근의 온도로 유지한 후, -30 ℃ / 시의 강온 속도로 냉각시켰다. 이와 같이 하여 얻은 굴절률 측정용 시료의 굴절률 nd 를 일본 광학 유리 공업회 규격으로 정해진 굴절률 측정법에 의해 측정하였다.

[0237] 다음으로, 측정한 굴절률 nd 에 따라 원하는 굴절률이 되도록 컬릿을 조합하여, 광학 유리 제조용의 조합 컬릿을 얻었다.

[0238] [광학 유리의 제조 (리멜트 공정)]

[0239] 다음으로, 조합 컬릿을 백금제 도가니 (용융 용기) 에 투입하고, 800 ~ 1350 ℃ 의 범위 내에서 백금제 도가니 내의 조합 컬릿을 가열, 용융하여, 용융 유리로 하였다 (용융 공정).

[0240] 그 후, 도가니의 온도를 청징 온도 (900 ~ 1450 ℃ 의 범위) 까지 승온시키고, 청징하였다 (청징 공정). 계속해서, 도가니의 온도를 균질화 온도까지 강온시키고, 교반 기구로 교반하여 균질화하였다 (균질화 공정).

[0241] 또한, 용융로 내의 용적 (도가니를 수납하는 내화물제의 노 내 공간의 체적), 및 용융로 내에서의 용융물의 체재 시간 (백금 용융 용기에 컬릿을 투입하고 나서, 용융 용기로부터 용융 유리를 유출할 때까지의 시간) 은 표 2 에 나타낸다.

[0242] 또, 용융 공정, 청징 공정, 균질화 공정을 실시할 때에는, 용융 분위기에 수증기를 부가하는 처리 (ia) 를 실시하였다.

[0243] 구체적으로는, 용융로 밖으로부터 백금제 파이프를 노 내에 배치한 백금제 도가니 내로 삽입하고, 이 백금제 파이프를 통해, 수증기 (H_2O 100 체적%) 를 백금제 도가니 내의 공간에 공급하였다. 이와 같이, 용융 분위기로의 수증기의 부가는, 대기에 수증기를 부가함으로써 실시하였다. 공급한 수증기의 유량은, 표 2 에 나타낸다.

[0244] 또한, 표 2 중에 나타내는 수증기의 유량은 상온, 상압에서의 유량으로 환산한 값이고, 단위는 리터/분이다.

표 2

표2

시료No.	산화물 조성	용적 (리터)	체재 시간 (시간)	분위기에 부가한 수증기의 유량 (리터/min)
1	I	40	5.5	300
2	II	40	4.8	320

[0245]

[0246] 이와 같이 하여 균질화한 용융 유리를, 대기 분위기 중에서, 도가니 저부에 장착한 백금제의 유리 유출 파이프로부터 유출시키고 (유출 공정), 유출 파이프의 하방에 배치한 주형에 흘려 넣음으로써, 장척 (長尺) 의 유리 블록 (폭 150 ㎜ × 두께 10 ㎜) 을 성형하였다 (성형 공정).

[0247] 그 후, 상기 유리 블록을 대기 분위기 중에서 +100 ℃ / 시의 속도로 승온시키고, 각각의 유리 전이 온도 부근에서 1.5 ~ 8 시간 유지하고, -10 ℃ / 시의 속도로 강온시키고 (어닐 공정), 변형을 제거하여, 산화물 조성 I 을 갖는 시료 1, 산화물 조성 II 를 갖는 시료 2 의 2 종류의 광학 유리 샘플을 얻었다.

[0248] [광학 유리의 평가]

[0249] 얻어진 광학 유리 샘플 (시료 1, 2) 의 각종 물성은, 이하와 같이 측정, 평가하였다.

[0250] [1] 유리 조성

[0251] 광학 유리 샘플을 적당량 채취하고, 이것을 산 및 알칼리 처리하고, 유도 결합 플라즈마 질량 분석법 (ICP-MS 법), 이온 크로마토그래피법을 사용하여, 각 성분의 함유량을 정량함으로써 측정하고, 산화물 조성 I, II 와 일치하고 있는 것을 확인하였다.

[0252] [2] 굴절률 nd, 아베수 νd 및 유리 전이 온도 Tg

[0253] 광학 유리 샘플을 제조할 때의 균질화 공정을 거친 용융 유리를, 주형에 부어 넣어 성형하고, 유리 전이 온도 부근의 온도로 유지한 후, -10 ℃ / 시의 강온 속도로 냉각시켜, 측정용 시료를 제조하였다. 얻어진 측정용 시료에 대해, 일본 광학 유리 공업회 규격으로 정해진 굴절률 측정법에 의해, 굴절률 nd, ng, nF, nc 를 측정하였다. 또한, 이들 굴절률의 측정값으로부터 아베수 νd 를 산출하였다.

[0254] 다음으로, 광학 유리 샘플을 가공하여, 원주 형상의 측정용 시료 (직경 5 ㎜, 높이 20 ㎜) 를 제조하였다. 얻어진 측정용 시료에 대해, 열기계 분석 장치 (TMA) 를 사용하여, 승온 속도 +10 ℃ / 분의 조건으로, 유리 전이 온도 Tg 를 측정하였다.

[0255] 또한, 이들 특성값은 유리 조성에서 기인하기 때문에, 동일한 배치 원료를 유리 원료로 하고 있는 광학 유리 샘플에서는, 실질적으로 동일한 값이 되는 것이 확인되었다. 결과를 표 3 에 나타낸다.

표 3

표3

	산화물 조성	
	I	II
굴절률nd	1.923	1.946
아베수νd	20.88	17.98
유리 전이점Tg(℃)	666	637

[0256]

[0257] [3] βOH

[0258] 광학 유리 샘플을 가공하여, 양면이 서로 평행 또한 평탄하게 광학 연마된 두께 1 ㎜ 의 판상 유리 시료를 준비하였다. 이 판상 유리 시료의 연마면에 수직 방향으로부터 광을 입사시켜, 파장 2500 ㎚ 에 있어서의 외부 투과율 A 및 파장 2900 ㎚ 에 있어서의 외부 투과율 B 를, 분광 광도계를 사용하여 각각 측정하고, 하기 식 (7)

에 의해, βOH 를 산출하였다.

[0259] $\beta OH = -[\ln(B/A)]/t \cdots (7)$

[0260] 상기 식 (7) 중, ln 은 자연대수이고, 두께 t 는 상기 2 개의 평면의 간격에 상당한다. 또, 외부 투과율은, 유리 시료 표면에 있어서의 반사 손실도 포함하고, 유리 시료에 입사하는 입사광의 강도에 대한 투과광의 강도의 비 (투과광 강도/입사광 강도) 이다. 또, βOH 의 값은 높을수록 유리 중에 물이 많이 함유되어 있는 것을 의미한다. 결과를 표 6 에 나타낸다.

[0261] [4] 분광 투과율 및 색 특성 지수

[0262] 광학 유리 샘플을 대기 분위기 중에서 +100 ℃ / 시의 속도로 승온시키고, 소정의 유지 온도로 100 시간 유지하고, -30 ℃ / 시의 속도로 강온시켜, 열처리하였다. 또한, 유지 온도는, 조성에 따라 상이하기 때문에, 각각의 광학 유리 샘플의 산화물 조성에 따라, 표 4 에 나타내는 온도로 하였다.

표 4

[0263]

표4

	산화물 조성	
	Ⅰ	Ⅱ
유지 온도(℃)	650	630

[0264] 열처리 후의 광학 유리 샘플을 가공하여, 양면이 서로 평행 또한 평탄하게 광학 연마된 두께 10 ㎜ 의 판상 유리 시료를 준비하였다. 이와 같이 하여 얻어진 판상 유리 시료에 대해, 분광 광도계를 사용하여 파장 370 ㎚ ~ 680 ㎚ 에 있어서의 외부 투과율 (분광 투과율) 을 측정하였다. 또한, 상기 분광 투과율의 측정법은, CCI 규격의 부속서에서 정해져 있는 방법에 준하는 것이다.

[0265] 분광 투과율로부터, CCI 규격에 있어서 정해진 계산법에 의해, 청색 (B), 녹색 (G), 적색 (R) 의 각각에 대해 색 특성 지수 ISO/CCI(B), ISO/CCI(G), ISO/CCI(R) 을 산출하였다.

[0266] 측정에 의해 얻어진 분광 투과율, 상대 분광 투과율, 색 특성 지수 ISO/CCI(B), ISO/CCI(G), ISO/CCI(R) 에 대해, 시료 1 의 측정 결과 및 계산 결과를 표 5 에, 시료 2 의 측정 결과 및 계산 결과를 표 6 에 나타낸다.

표 5

표5

λ(nm)	W_B	W_G	W_R	분광 투과율 (%)	상대 분광 투과율 τ(λ)	W_B×τ(λ)	W_G×τ(λ)	W_R×τ(λ)
370	1			0.000	0.00	0.00	0.00	0.00
380	1			4.254	0.04	0.04	0.00	0.00
390	3			34.557	0.35	1.04	0.00	0.00
400	7			69.539	0.70	4.90	0.00	0.00
410	10			85.428	0.86	8.61	0.00	0.00
420	12			91.317	0.92	11.04	0.00	0.00
430	12			93.814	0.95	11.34	0.00	0.00
440	13			95.227	0.96	12.47	0.00	0.00
450	13			95.982	0.97	12.57	0.00	0.00
460	12			96.554	0.97	11.67	0.00	0.00
470	8	1		96.973	0.98	7.81	0.98	0.00
480	4	1		97.399	0.98	3.92	0.98	0.00
490	2	1		97.992	0.99	1.97	0.99	0.00
500	1	2		98.151	0.99	0.99	1.98	0.00
510	1	4		98.402	0.99	0.99	3.97	0.00
520		5		98.633	0.99	0.00	4.97	0.00
530		8		98.725	0.99	0.00	7.96	0.00
540		15		98.996	1.00	0.00	14.96	0.00
550		25	1	98.980	1.00	0.00	24.93	1.00
560		13	1	99.162	1.00	0.00	12.99	1.00
570		13	1	99.096	1.00	0.00	12.98	1.00
580		9	2	99.226	1.00	0.00	9.00	2.00
590		2	3	99.174	1.00	0.00	2.00	3.00
600		1	4	99.221	1.00	0.00	1.00	4.00
610			6	99.213	1.00	0.00	0.00	6.00
620			8	99.188	1.00	0.00	0.00	7.99
630			12	99.223	1.00	0.00	0.00	11.99
640			19	99.218	1.00	0.00	0.00	18.99
650			22	99.176	1.00	0.00	0.00	21.98
660			16	99.227	1.00	0.00	0.00	15.99
670			4	99.188	1.00	0.00	0.00	4.00
680			1	99.269	1.00	0.00	0.00	1.00
$R_i=\Sigma(Wi\times\tau(\lambda))$						89.36	99.69	99.94
$\log_{10}R_i$						1.951	1.999	2.000
$\log_{10}R_i-(\log_{10}R_i$의 최소값)						0.00	0.05	0.05
ISO/CCI						0.0 (B)	4.8 (G)	4.9 (R)

[0267] ㈜ ISO/CCI 의 (B) 는 청색에 있어서의 색 특성 지수, (G) 는 녹색에 있어서의 색 특성 지수, (R) 은 적색에 있어서의 색 특성 지수인 것을 나타낸다.

표 6

표6

λ(nm)	W_B	W_G	W_R	분광 투과율 (%)	상대 분광 투과율 τ(λ)	W_B×τ(λ)	W_G×τ(λ)	W_R×τ(λ)
370	1			0.000	0.00	0.00	0.00	0.00
380	1			0.015	0.00	0.00	0.00	0.00
390	3			4.953	0.05	0.15	0.00	0.00
400	7			35.502	0.36	2.49	0.00	0.00
410	10			69.757	0.70	6.98	0.00	0.00
420	12			85.627	0.86	10.29	0.00	0.00
430	12			91.504	0.92	10.99	0.00	0.00
440	13			93.886	0.94	12.22	0.00	0.00
450	13			95.236	0.95	12.40	0.00	0.00
460	12			96.129	0.96	11.55	0.00	0.00
470	8	1		96.737	0.97	7.75	0.97	0.00
480	4	1		97.256	0.97	3.90	0.97	0.00
490	2	1		97.911	0.98	1.96	0.98	0.00
500	1	2		98.276	0.98	0.98	1.97	0.00
510	1	4		98.483	0.99	0.99	3.94	0.00
520		5		98.833	0.99	0.00	4.95	0.00
530		8		98.948	0.99	0.00	7.93	0.00
540		15		99.069	0.99	0.00	14.88	0.00
550		25	1	99.203	0.99	0.00	24.83	0.99
560		13	1	99.387	1.00	0.00	12.94	1.00
570		13	1	99.411	1.00	0.00	12.94	1.00
580		9	2	99.627	1.00	0.00	8.98	2.00
590		2	3	99.569	1.00	0.00	1.99	2.99
600		1	4	99.656	1.00	0.00	1.00	3.99
610			6	99.647	1.00	0.00	0.00	5.99
620			8	99.746	1.00	0.00	0.00	7.99
630			12	99.591	1.00	0.00	0.00	11.97
640			19	99.829	1.00	0.00	0.00	18.99
650			22	99.752	1.00	0.00	0.00	21.97
660			16	99.748	1.00	0.00	0.00	15.98
670			4	99.869	1.00	0.00	0.00	4.00
680			1	99.680	1.00	0.00	0.00	1.00
$R_i=\Sigma(Wi\times\tau(\lambda))$						82.65	99.27	99.86
$\log_{10}R_i$						1.917	1.997	1.999
$\log_{10}R_i-(\log_{10}R_i$의 최소값)						0.00	0.08	0.08
ISO/CCI						0 (B)	8.0 (G)	8.2 (R)

㈜ ISO/CCI 의 (B) 는 청색에 있어서의 색 특성 지수, (G) 는 녹색에 있어서의 색 특성 지수, (R) 은 적색에 있어서의 색 특성 지수인 것을 나타낸다.

[0268]

[0269] [5] Pt 함유량

[0270] 광학 유리 샘플을 적당량 채취하고, 이것을 알칼리 융해시켜, Pt 를 분리하는 처리한 후, ICP-MS 법에 의해 유리 중의 Pt 량을 정량하였다. 결과를 표 7 에 나타낸다. Pt 이외의 귀금속의 함유량은 0 이었다.

[0271] [6] 기포 제거

[0272] 광학 유리 샘플을 제조할 때의 청징 공정을 개시하기 전의 용융 유리 (유리 융액) 를 40 cc 채취하고, 대기 중에서 다른 백금 도가니에서 일정 시간 청징하고, 유리 융액을 백금 도가니 중에서 냉각시키고, 고화시켰다. 이 과정에서, 유리 중에 함유되는 기포의 수를 카운트할 수 있을 정도로 착색을 저감시켰다. 다음으로 고화된 유리를 백금 도가니로부터 취출하였다.

[0273] 이와 같이 하여 얻어진 측정용 샘플에 대해, 광학 현미경 (배율 20 ~ 100 배) 을 사용하여 유리 내부를 확대 관찰 (100 배) 하여, 유리 중에 함유되는 기포의 수를 카운트하였다. 청징 시간이 상이한 측정용 샘플의 각각에 대해 동일한 관찰을 실시하고, 유리 중에 잔류하는 기포수가 100 개/kg 이하가 되는 측정용 시료의 청징 시간을 기포 제거의 시간으로서 평가하였다. 기포 제거 시간은 짧을수록 청징성이 우수하다. 결과를 표 7 에 나타낸다.

표 7

표7

시료No.	산화물 조성	βOH (mm^{-1})	Pt (ppm)	기포 제거 (min)
1	I	1.14	0.61	77
2	II	1.31	0.66	71

[0274]

[0275] 표 7 에 나타내는 바와 같이, 본 실시예에 의하면, 용융 용기인 Pt 가 용융 유리 중에 녹아드는 것을 유효하게 방지할 수 있어, 얻어지는 광학 유리 샘플에 있어서, 귀금속의 함유량을 저감시킬 수 있는 것이 확인되었다.
또, 얻어지는 광학 유리 샘플의 함수량을 높일 수 있고, 이와 같은 광학 유리 샘플은 산화 분위기 중에 있어서 열처리를 실시함으로써 투과율을 극적으로 개선하여, 색 특성 지수를 CCI 규격으로 정해져 있는 권장 허용 범위 내에 포함시킬 수 있었다.

[0276] (비교예)

[0277] 용융 용기에는 뚜껑을 덮지 않고, 개방한 상태에서, 수증기를 공급하지 않고, 용해 공정으로부터 청징 공정을 거쳐 균질화 공정에 이를 때까지, 모두 대기 분위기하에서 실시한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일하게 하여 산화물 조성 I 을 갖는 광학 유리 샘플 (시료 1') 과 산화물 조성 II 를 갖는 광학 유리 샘플 (시료 2') 을 제조하였다. 시료 1', 시료 2' 의 분광 투과율, βOH, Pt 함유량, 기포 제거에 필요로 하는 시간을, 실시예 1 과 동일한 방법으로 측정, 평가하였다.

[0278] 시료 1' 의 두께 10 ㎜ 에 있어서의 분광 투과율, 상대 분광 투과율, 특성 지수 ISO/CCI(B), ISO/CCI(G), ISO/CCI(R) 을 표 8 에 나타낸다.

[0279] 시료 2' 의 두께 10 ㎜ 에 있어서의 분광 투과율, 상대 분광 투과율, 특성 지수 ISO/CCI(B), ISO/CCI(G), ISO/CCI(R) 을 표 9 에 나타낸다.

[0280] 시료 1', 시료 2' 의 βOH, Pt 함유량, 기포 제거에 필요로 하는 시간을 표 10 에 나타낸다.

표 8

표8

λ(nm)	W_B	W_G	W_R	분광 투과율 (%)	상대 분광 투과율 τ(λ)	W_B×τ(λ)	W_G×τ(λ)	W_R×τ(λ)
370	1			0.000	0.00	0.00	0.00	0.00
380	1			2.621	0.03	0.03	0.00	0.00
390	3			14.870	0.15	0.45	0.00	0.00
400	7			37.798	0.38	2.67	0.00	0.00
410	10			59.339	0.60	5.98	0.00	0.00
420	12			73.372	0.74	8.87	0.00	0.00
430	12			81.624	0.82	9.87	0.00	0.00
440	13			86.558	0.87	11.34	0.00	0.00
450	13			89.411	0.90	11.71	0.00	0.00
460	12			91.375	0.92	11.05	0.00	0.00
470	8	1		92.739	0.93	7.48	0.93	0.00
480	4	1		93.712	0.94	3.78	0.94	0.00
490	2	1		95.221	0.96	1.92	0.96	0.00
500	1	2		95.836	0.97	0.97	1.93	0.00
510	1	4		96.348	0.97	0.97	3.88	0.00
520		5		96.790	0.98	0.00	4.88	0.00
530		8		97.226	0.98	0.00	7.84	0.00
540		15		97.536	0.98	0.00	14.74	0.00
550		25	1	97.855	0.99	0.00	24.65	0.99
560		13	1	98.080	0.99	0.00	12.85	0.99
570		13	1	98.277	0.99	0.00	12.87	0.99
580		9	2	98.415	0.99	0.00	8.92	1.98
590		2	3	98.514	0.99	0.00	1.99	2.98
600		1	4	98.694	0.99	0.00	0.99	3.98
610			6	98.823	1.00	0.00	0.00	5.97
620			8	98.839	1.00	0.00	0.00	7.97
630			12	98.879	1.00	0.00	0.00	11.96
640			19	98.975	1.00	0.00	0.00	18.95
650			22	99.021	1.00	0.00	0.00	21.95
660			16	99.099	1.00	0.00	0.00	15.98
670			4	99.116	1.00	0.00	0.00	3.99
680			1	99.244	1.00	0.00	0.00	1.00
$R_i=\Sigma(Wi\times\tau(\lambda))$						77.09	98.37	99.68
$\log_{10}R_i$						1.887	1.993	1.999
$\log_{10}R_i-(\log_{10}R_i$의 최소값)						0.00	0.11	0.11
ISO/CCI						0 (B)	10.6 (G)	11.2 (R)

[0281] ㈜ ISO/CCI 의 (B) 는 청색에 있어서의 색 특성 지수, (G) 는 녹색에 있어서의 색 특성 지수, (R) 은 적색에 있어서의 색 특성 지수인 것을 나타낸다.

표 9

표9

λ(nm)	W_B	W_G	W_R	분광 투과율 (%)	상대 분광 투과율 τ(λ)	W_B×τ(λ)	W_G×τ(λ)	W_R×τ(λ)
370	1			0.000	0.00	0.00	0.00	0.00
380	1			0.000	0.00	0.00	0.00	0.00
390	3			1.488	0.02	0.05	0.00	0.00
400	7			9.947	0.10	0.70	0.00	0.00
410	10			28.319	0.29	2.87	0.00	0.00
420	12			48.984	0.50	5.95	0.00	0.00
430	12			64.642	0.65	7.85	0.00	0.00
440	13			74.800	0.76	9.84	0.00	0.00
450	13			81.124	0.82	10.67	0.00	0.00
460	12			85.171	0.86	10.34	0.00	0.00
470	8	1		87.867	0.89	7.11	0.89	0.00
480	4	1		89.805	0.91	3.64	0.91	0.00
490	2	1		92.490	0.94	1.87	0.94	0.00
500	1	2		93.481	0.95	0.95	1.89	0.00
510	1	4		94.353	0.95	0.95	3.82	0.00
520		5		95.151	0.96	0.00	4.82	0.00
530		8		95.839	0.97	0.00	7.76	0.00
540		15		96.462	0.98	0.00	14.64	0.00
550		25	1	96.824	0.98	0.00	24.50	0.98
560		13	1	97.189	0.98	0.00	12.79	0.98
570		13	1	97.589	0.99	0.00	12.84	0.99
580		9	2	97.706	0.99	0.00	8.90	1.98
590		2	3	97.854	0.99	0.00	1.98	2.97
600		1	4	98.038	0.99	0.00	0.99	3.97
610			6	98.268	0.99	0.00	0.00	5.97
620			8	98.340	1.00	0.00	0.00	7.96
630			12	98.322	1.00	0.00	0.00	11.94
640			19	98.393	1.00	0.00	0.00	18.92
650			22	98.535	1.00	0.00	0.00	21.94
660			16	98.643	1.00	0.00	0.00	15.97
670			4	98.728	1.00	0.00	0.00	4.00
680			1	98.801	1.00	0.00	0.00	1.00
$R_i=\Sigma(W\times\tau(\lambda))$						62.79	97.67	99.57
$\log_{10}R_i$						1.798	1.990	1.998
$\log_{10}R_i-(\log_{10}R_i$의 최소값)						0.00	0.19	0.20
ISO/CCI						0 (B)	19.2 (G)	20 (R)

[0282] ㈜ ISO/CCI 의 (B) 는 청색에 있어서의 색 특성 지수, (G) 는 녹색에 있어서의 색 특성 지수, (R) 은 적색에 있어서의 색 특성 지수인 것을 나타낸다.

표 10

표10

시료 No.	산화물 조성	βOH (mm^{-1})	Pt (ppm)	기포 제거 (min)
1'	Ⅰ	0.54	2.0	83
2'	Ⅱ	0.25	2.8	83

[0283]

[0284] 시료 1' 의 두께 10 ㎜ 에 있어서의 ISO/CCI(B) 는 0, ISO/CCI(G) 는 10.6, ISO/CCI(R) 은 11.2 이고, CCI 규격의 색 특성 지수의 권장 허용 범위 밖으로 되어 있다.

[0285] 시료 2' 의 두께 10 ㎜ 에 있어서의 ISO/CCI(B) 는 0, ISO/CCI(G) 는 19.2, ISO/CCI(R) 은 20.0 이고, CCI 규격의 색 특성 지수의 권장 허용 범위 밖으로 되어 있다.

[0286] (실시예 1 및 비교예의 정리)

[0287] 10 ㎜, 5 ㎜, 2 ㎜, 1.5 ㎜ 의 각 두께에 있어서의 시료 1, 시료 2 에 대한 색 특성 지수를 표 11 에 나타낸다.

[0288] 10 ㎜, 5 ㎜, 2 ㎜, 1.5 ㎜ 의 각 두께에 있어서의 시료 1', 시료 2' 에 대한 색 특성 지수를 표 11 에 나타낸

다.

표 11

표11

시료No.	두께10mm			두께5mm			두께2mm			두께1.5mmt		
	CCI(B)	CCI(G)	CCI(R)	CCI(B)	CCI(G)	CCI(R)	CCI(B)	CCI(G)	CCI(R)	CCI(B)	CCI(G)	CCI(R)
시료1	0.0	4.8	4.9	0.0	2.9	2.9	0.0	1.5	1.5	0.0	1.2	1.3
시료1'	0.0	10.6	11.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
시료2	0.0	8.0	8.2	0.0	5.1	5.2	0.0	2.7	2.8	0.0	2.2	2.3
시료2'	0.0	19.2	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0289] ㈜ CCI(B) 는 청색에 있어서의 색 특성 지수, CCI(G) 는 녹색에 있어서의 색 특성 지수, CCI(R) 은 적색에 있어서의 색 특성 지수인 것을 나타낸다.

[0290] (실시예 2)

[0291] 실시예 1 에서 제조한 산화물 조성 I 로 이루어지는 광학 유리 샘플 (시료 1) 을 프레스 성형용 유리 소재로 하고, 유리 소재를 가열, 연화시키고, 프레스 성형형을 사용하여 프레스하여, 오목 메니스커스 렌즈의 형상에 근사하는 형상의 렌즈 블랭크를 성형하였다.

[0292] 렌즈 블랭크를 어닐하여 변형을 저감시킴과 함께, 굴절률 nd, 아베수 ν 를 표 3 에 기재된 값에 일치시켰다.

[0293] 그 후, 렌즈 블랭크를 연삭, 연마 가공하여, 렌즈 블랭크의 일방의 주표면을 곡률 반경이 287.45 ㎜ 인 볼록 구면 형상의 광학 연마면 (제 1 면) 으로 하고, 타방의 주표면을 곡률 반경이 119.14 ㎜ 인 오목 구면 형상의 광학 연마면 (제 2 면) 으로 하여, 오목 메니스커스 렌즈를 제조하였다. 또한, 오목 메니스커스 렌즈의 중심 두께는 1.5 ㎜ 로 하였다. 렌즈의 양 광학 기능면에 반사 방지 기능을 구비하는 광학 다층막을 코트하였다.

[0294] (실시예 3)

[0295] 실시예 1 에서 제조한 산화물 조성 II 로 이루어지는 광학 유리 샘플 (시료 2) 을 프레스 성형용 유리 소재로 하고, 유리 소재를 가열, 연화시키고, 프레스 성형형을 사용하여 프레스하여, 오목 메니스커스 렌즈의 형상에 근사하는 형상의 렌즈 블랭크를 성형하였다.

[0296] 렌즈 블랭크를 어닐하여 변형을 저감시킴과 함께, 굴절률 nd, 아베수 ν 를 표 3 에 기재된 값에 일치시켰다.

[0297] 그 후, 렌즈 블랭크를 연삭, 연마 가공하여, 렌즈 블랭크의 일방의 주표면을 곡률 반경이 26.00 ㎜ 인 볼록 구면 형상의 광학 연마면 (제 1 면) 으로 하고, 타방의 주표면을 곡률 반경이 18.81 ㎜ 인 오목 구면 형상의 광학 연마면 (제 2 면) 으로 하여, 오목 메니스커스 렌즈를 제조하였다. 또한, 오목 메니스커스 렌즈의 중심 두께는 0.8 ㎜ 로 하였다. 렌즈의 양 광학 기능면에 반사 방지 기능을 구비하는 광학 다층막을 코트하였다.

[0298] (실시예 4)

[0299] 실시예 2 에 있어서 제조한 오목 메니스커스를 사용하여, 초점 거리 24 ㎜ ~ 69 ㎜ 의 줌 렌즈를 제조하였다.

[0300] 줌 렌즈는 정 (正) 의 제 1 렌즈군, 부 (負) 의 제 2 렌즈군, 정의 제 3 렌즈군, 정의 제 4 렌즈군의 4 군으로 이루어진다.

[0301] 상기 오목 메니스커스 렌즈는 제 1 렌즈군의 가장 물체측 (피사체측) 에 사용한다. 제 1 렌즈군은 상기 오목 메니스커스 렌즈를 포함하는 3 장의 렌즈로 이루어진다.

[0302] 제 1 렌즈군을 구성하는 다른 2 장의 렌즈는, 일방의 광학 기능면이 곡률 반경 119.14 ㎜ 인 볼록 구면 (제 3 면), 타방의 광학 기능면의 곡률 반경이 963.83 ㎜ 인 오목 구면 (제 4 면) 이고, 중심 두께가 7.0 ㎜, 굴절률 nd 가 1.773, 아베수 νd 가 49.62 인 광학 유리로 이루어지는 볼록 메니스커스 렌즈, 일방의 광학 기능면의 곡률 반경이 64.75 ㎜ 인 볼록 구면 (제 5 면), 타방의 광학 기능면의 곡률 반경이 158.53 ㎜ 인 오목 구면 (제 6 면) 이고, 중심 두께가 7.0 ㎜, 굴절률 nd 가 1.729, 아베수 νd 가 54.67 인 광학 유리로 이루어지는 볼록 메니스커스 렌즈이다.

[0303] 오목 메니스커스 렌즈의 제 2 면과 볼록 메니스커스 렌즈의 제 3 면을 공지된 방법으로 접합한다. 그리고, 도 2 에 나타내는 바와 같이, 물체측으로부터 이미지측으로, 제 1 면 (1), 제 2 면 (2), 제 3 면 (2), 제 4 면 (3), 제 5 면 (4), 제 6 면 (5) 의 순서로 늘어서도록 각 렌즈를 배치하고, 제 1 렌즈군으로 한다. 제 2 면

(2) 과 제 3 면 (2) 은 접합면이다.

[0304] 제 4 면과 제 5 면의 간격은 0.2 ㎜ 로 한다. 즉, 물체측에 배치하는 접합 렌즈와, 제 5 면과 제 6 면을 갖는 볼록 메니스커스 렌즈의 간격을 0.2 ㎜ 로 한다.

[0305] 이와 같이 하여 얻은 제 1 렌즈군과, 부의 제 2 렌즈군, 정의 제 3 렌즈군, 정의 제 4 렌즈군을 렌즈 경통 내에 장착하여, 줌 렌즈를 제조하였다. 줌 렌즈는, 각 렌즈군의 거리를 바꿈으로써 줌 기능이 얻어진다.

[0306] 또한, 제 2 렌즈군, 제 3 렌즈군, 제 4 렌즈군에 사용한 각 렌즈는 모두 아베수 νd 가 23 이상이고, 종래의 고분산 유리제 렌즈와 같이, 환원색 등에 의한 청색에 있어서의 투과율의 저하를 잘 일으키지 않는다. 따라서, 상기 줌 렌즈는, 줌 렌즈 전체의 색 특성 지수는 CCI 규격으로 정해져 있는 권장 허용 범위로 되어 있다.

[0307] 그 때문에, 상기 줌 렌즈는, 일안 레플렉스 카메라 등의 촬상 기기의 교환 렌즈로서 바람직하다.

[0308] (실시예 5)

[0309] 실시예 3 에 있어서 제조한 오목 메니스커스를 사용하여, 초점 거리 5 ㎜ ~ 34 ㎜ 의 줌 렌즈를 제조하였다.

[0310] 줌 렌즈는 정의 제 1 렌즈군, 부의 제 2 렌즈군, 정의 제 3 렌즈군, 정의 제 4 렌즈군의 4 군으로 이루어진다.

[0311] 상기 오목 메니스커스 렌즈는 제 1 렌즈군의 가장 물체측 (피사체측) 에 사용한다. 제 1 렌즈군은 상기 오목 메니스커스 렌즈를 포함하는 2 장의 렌즈로 이루어진다.

[0312] 제 1 렌즈군을 구성하는 다른 렌즈는, 일방의 광학 기능면이 곡률 반경 18.81 ㎜ 인 볼록 구면 (제 3 면), 타방의 광학 기능면의 곡률 반경이 191.91 ㎜ 인 오목 구면 (제 4 면) 이고, 중심 두께가 3.5 ㎜, 굴절률 nd 가 1.816, 아베수 νd 가 46.62 인 광학 유리로 이루어지는 볼록 메니스커스 렌즈이다.

[0313] 오목 메니스커스 렌즈의 제 2 면과 볼록 메니스커스 렌즈의 제 3 면을 공지된 방법으로 접합한다. 도 3 은, 이와 같이 하여 제조한 접합 렌즈의 광축을 포함하는 단면도이며, 상기 접합 렌즈가 제 1 렌즈군이 된다. 제 2 면 (2') 과 제 3 면 (2') 이 접합면이다.

[0314] 상기 제 1 렌즈군과, 제 2 렌즈군, 제 3 렌즈군, 제 4 렌즈군을 렌즈 경통 내에 장착하여, 줌 렌즈를 제조하였다. 줌 렌즈는, 각 렌즈군의 거리를 바꿈으로써 줌 기능이 얻어진다.

[0315] 또한, 제 2 렌즈군, 제 3 렌즈군, 제 4 렌즈군에 사용한 각 렌즈는 모두 아베수 νd 가 23 이상이고, 종래의 고분산 유리제 렌즈와 같이, 환원색 등에 의한 청색에 있어서의 투과율의 저하를 잘 일으키지 않는다. 따라서, 상기 줌 렌즈는, 줌 렌즈 전체의 색 특성 지수는 CCI 규격으로 정해져 있는 권장 허용 범위로 되어 있다.

[0316] 그 때문에, 상기 줌 렌즈는, 일안 레플렉스 카메라 등의 촬상 기기의 교환 렌즈로서 바람직하다.

부호의 설명

[0317] 1 실시예 4 에 있어서의 가장 물체측 렌즈의 제 1 면

2 실시예 4 에 있어서의 가장 물체측 렌즈의 제 2 면, 물체측으로부터 2 번째 렌즈의 제 3 면

3 실시예 4 에 있어서의 물체측으로부터 2 번째 렌즈의 제 4 면

4 실시예 4 에 있어서의 물체측으로부터 3 번째 렌즈의 제 5 면

5 실시예 4 에 있어서의 물체측으로부터 3 번째 렌즈의 제 6 면

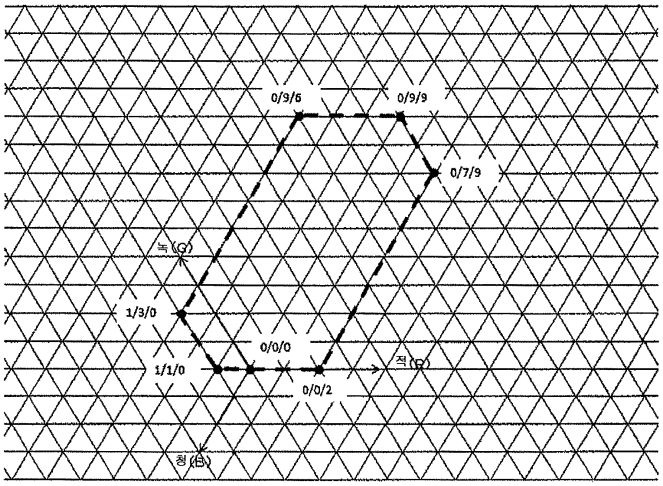
1' 실시예 5 에 있어서의 가장 물체측 렌즈의 제 1 면

2' 실시예 5 에 있어서의 가장 물체측 렌즈의 제 2 면, 물체측으로부터 2 번째 렌즈의 제 3 면

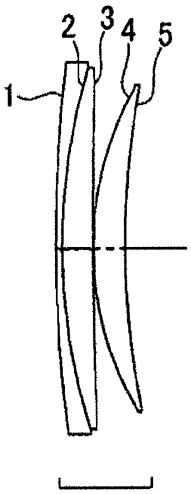
3' 실시예 5 에 있어서의 물체측으로부터 2 번째 렌즈의 제 4 면

도면

도면1

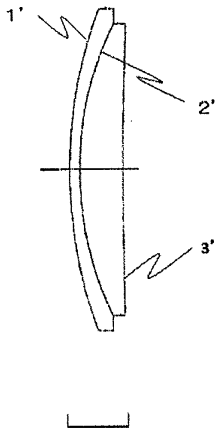


도면2



제 1 렌즈군

도면3



제 1 렌즈군