

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2007-334357

(P2007-334357A)

(43) 公開日 平成19年12月27日(2007.12.27)

(51) Int.C1.	F 1	テーマコード (参考)
<b>GO2B 1/02</b>	(2006.01)	GO2B 1/02
<b>CO4B 35/50</b>	(2006.01)	CO4B 35/50
<b>CO4B 35/00</b>	(2006.01)	CO4B 35/00
<b>GO2B 5/18</b>	(2006.01)	GO2B 5/18

審査請求 未請求 請求項の数 22 O L 外国語出願 (全 44 頁)

(21) 出願番号	特願2007-156063 (P2007-156063)	(71) 出願人	504299782 ショット アクチエンゲゼルシャフト S c h o t t A G ドイツ連邦共和国 マインツ ハッテンペ ルクシュトラーセ 10 H a t t e n b e r g s t r . 1 0 , D - 5 5 1 2 2 M a i n z , G e r m a n y
(22) 出願日	平成19年6月13日 (2007.6.13)	(74) 代理人	100073818 弁理士 浜本 忠
(31) 優先権主張番号	102006027957.3	(74) 代理人	100096448 弁理士 佐藤 嘉明
(32) 優先日	平成18年6月14日 (2006.6.14)	(72) 発明者	ツィンマー ヨゼ ドイツ 66679 ロスハイム アム ゼー、リムリンガー シュトラッセ 12
(33) 優先権主張国	ドイツ (DE)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】光学素子並びにマッピング部品

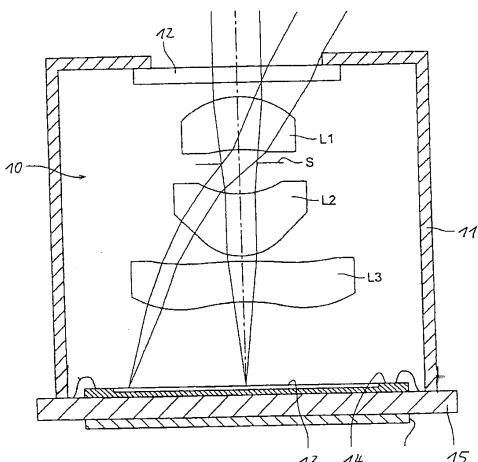
## (57) 【要約】

【課題】従来のガラス、単結晶材料又は多結晶セラミック又は材料で得られないパラメタ、即ち高い屈折率、高いアッペ数及び特殊な相対部分分散を有する材料を提供する。

【解決手段】結晶の組み合わせから成るセラミックを含み、

単微結晶が、 $Y_2O_3$  のものに類似し、可視光及び/又は赤外線に対して透明であり、且つ類型  $X_2O_3$  の一種又は複数の酸化物を含む、立体構造をもつ屈折性、透過性又は回折性光学素子。

【選択図】図4



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

結晶の組み合わせから成るセラミックを含み、  
単微結晶が、 $Y_2O_3$  のものに類似し、可視光及び／又は赤外線に対して透明であり、  
且つ $X_2O_3$  型の一種又は複数の酸化物を含む、立体構造をもつ  
屈折性、透過性又は回折性光学素子。

## 【請求項 2】

$X$  が  $Y$ 、 $Sc$ 、 $In$  及び／又はランタニド系の元素  $La$ ～ $Lu$ 、特に  $Lu$ 、 $Yb$ 、 $Gd$  又は  $La$  の一種又は複数から成る群より選ばれる請求項 1 に記載の光学素子。

## 【請求項 3】

セラミック内に  $X_2O_3$  型の少なくとも 2 種の酸化物が含まれて成る請求項 1 又は 2 に記載の光学素子。

## 【請求項 4】

$Sc_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Pr_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Pm_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$  及び  $Tb_2O_3$  の少なくとも 1 種又は複数が含まれて成る請求項 1～3 の何れか 1 項に記載の光学素子。

## 【請求項 5】

更に  $HfO_2$  及び／又は  $ZrO_2$  を含んで成る請求項 1～4 の何れか 1 項に記載の光学素子。

## 【請求項 6】

不純物が最大量 100 ppm 含まれて成る請求項の 1～5 の何れか 1 項に記載の光学素子。

## 【請求項 7】

屈折率が 1.80 以上、好ましくは 1.85～2.05 の範囲、アッベ数が 30 以上、好ましくは 30～45 の範囲にある請求項 1～6 の何れか 1 項に記載の光学素子。

## 【請求項 8】

アッベ数が 30～42 の範囲にあり、相対部分分散が 0.56～0.58 の範囲にある請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の光学素子。

## 【請求項 9】

可視光に対して透明である請求項 1～8 の何れか 1 項に記載の光学素子。

## 【請求項 10】

赤外光に対して透明である請求項 1～9 の何れか 1 項に記載の光学素子。

## 【請求項 11】

可視光と赤外光の両方に対して透明である請求項 1 から 10 の何れか 1 項に記載の光学素子。

## 【請求項 12】

少なくとも 2 つの異なる透明材料から成る少なくとも 2 つのレンズを含み、少なくとも 1 つのレンズが請求項 1～11 の何れか 1 項による光学素子として形成されて成るマッピング光学部品。

## 【請求項 13】

レンズが単に屈折性である請求項 12 に記載の光学部品。

## 【請求項 14】

少なくとも 1 つのレンズが回折構造を有して成る請求項 12 に記載の光学部品。

## 【請求項 15】

更に、ガラスから成る少なくとも 1 つのレンズを含んで成る請求項 12～14 の何れか 1 項に記載の光学部品。

## 【請求項 16】

ガラス及びセラミックの夫々の相対部分分散が互いに略類似し、ガラス及びセラミックの夫々のアッベ数の差が 10 より高い請求項 12～15 の何れか 1 項に記載の光学部品。

## 【請求項 17】

10

20

30

40

50

セラミックの相対部分分散が0.56～0.58の範囲、アッペ数が30～40の範囲にあり、そして各ガラスの相対部分分散が0.555～0.585、アッペ数が45下である請求項12～16の何れか1項に記載の光学部品。

【請求項18】

ガラスがN-BaF4、N-BaF10、N-SSK8、N-SSK5、N-KF9、  
LLF1、TiF1及び光学位置が同等なガラスから成る群より選ばれる請求項12～17の何れか1項に記載の光学部品。

【請求項19】

セラミックの相対部分分散が0.56～0.58の範囲、アッペ数が30～40の範囲にあり、そして各ガラスの相対部分分散が0.555～0.575、アッペ数が45下である請求項12～18の何れか1項に記載の光学部品。

10

【請求項20】

レンズが所定の焦点距離を有するコンパクト対物レンズに対して配置されて成る請求項12～19の何れか1項に記載の光学部品。

【請求項21】

マッピング光学部品の人の側に配置される第1のレンズが純屈折性レンズとして形成されて成る請求項12～20の何れか1項に記載の光学部品。

【請求項22】

第1のレンズが球面レンズである請求項21に記載の光学部品。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、可視光及び/又は赤外線に対して透過性があり、 $X_2O_3$ 型の酸化物を含んだ立体結晶構造（ここでは以下、 $Y_2O_3$ のものに類似する立体構造を意味する）をもつセラミックを含む屈折性、透過性又は回折性光学素子に関する。好適な実施態様によれば、XはY、Sc、In及び/又はランタニド系の元素La～Lu、特にLu、Yb、Gd又はLaの一種又は複数から成る群より選ばれる。また、セラミックの立体構造が保たれる限り、例えばHfO<sub>2</sub>及び/又はZrO<sub>2</sub>の、化学量論組成の異なる酸化物を含んだ $X_2O_3$ の混合物も可能である。

【0002】

以下、セラミックとは光セラミックとも云う。本発明によれば、光セラミック（又はセラミック）は上記のように、極めて透過性のある、酸化物を含んだ多結晶単層材料である。光セラミックは、95重量%を超える、好ましくは少なくとも97重量%、より好ましくは99重量%、極めて好ましくは99.5～99.9重量%のものが目的組成の結晶形式であることを意味する。

30

【0003】

屈折性光学素子は、色収差の少ない、特に近似的にアポクロマートなマッピング挙動を有する、例えば対物レンズ等のマッピング（写像）光学部品に用いるのに特に適している。透過性セラミックの光学部品は、ガラスのレンズとの組み合わせでレンズ系に応用されうるが、他のセラミックレンズとの組み合わせでは、特にまたデジタルカメラ、形態電話カメラに、また顕微鏡、マイクロリソグラフィー、光学的データ記憶の分野又は消費者又は工業的応用の分野の他の用途にも応用されうる。

40

【背景技術】

【0004】

マッピング光学部品開発の主目的は光学部品をコンパクトに、できるだけ軽く構成して、然も十分なその光学的特性を得ることである。例えばデジタルカメラ、携帯電話の対物レンズ等の電子装置におけるデジタル画像検出の分野での用途では特に、マッピング光学部品は極めて小さく、軽量に構成されなければならない。云いかえれば、マッピングレンズの総量が最小でなければならない。このことは、屈折率が高く、分散ができるだけ低い透過性材料を、従って近似的にアポクロマートなマッピング挙動を有する、極めてコ

50

ンパクトなマッピング光学部品の設計できることを要する。

【0005】

顕微鏡の場合には、ほとんど回折の無いマッピング光学部品が接眼レンズ並びに対物レンズに必要となる。

【0006】

防衛の分野では、可視(380~800nm)の、また8000nm迄、理想的には10000nm迄のスペクトル域で透過率が高く、更に外部からの機械的作用、衝撃、温度、温度変化、圧力等の影響に対して抵抗性のある、透明な光学部品が要求される。

【0007】

同様のことが、例えばディジタル投影、更にはディスプレー技術等の他の多くの技術について云える。だが、光学的記憶技術等の単色支配用途では、コンパクトシステムの実現を高屈折率材料が可能にしている。

【0008】

現在、マッピング光学部品の開発は利用可能な材料の光学的パラメタにより制限されている。ガラス溶融及びガラス成形の利用可能な技術により、屈折率をアッベ数に対して座標表記したアッベ線図で、アッベ数 = 80 / 屈折率 = 1.7 及びアッベ数 = 10 / 屈折率 = 2.0 の点をおおよそ通る線の下にある、高品質のガラス種のみが生成することができる。この想像線は図2aに、破線で示されている。より詳しくは、屈折率が約1.9~約2.2、アッベ数が約30~約40の範囲にあるガラスは不安定になる傾向があるため、そのようなガラスを大量に、且つ高品質に生成するのは困難である。また、屈折率が約1.8~約2.1、アッベ数が約30~約45の範囲にあるガラスも不安定になる傾向がある。

【0009】

屈折率(屈折数) $n_d$ 、アッベ数 $v_d$ 及び相対部分分散(例えば $P_{g, F}$ )の定義はだいたいにおいて当業者に周知であり、より詳細には専門文献により定義されている。本発明の意味では、これ等用語は、"The properties of optical glass; Bach, Hans; Neuroth, Norbert (Ed.), Berlin (i.a.): Springer, 1995. - (Schott series on glass and glass ceramics: science, technology, and applications; 1); XVII, 410 p. - 2., corr. Print., 1998, XVII, 414 p."における定義に従って用いられる。

【0010】

屈折率及びアッベ数に加えて、相対部分分散は光学材料の選択に際し重要な役割を演じる。近似アポクロマートな光学部品の作成が望まれる場合、相対部分分散がおおよそ等しく、アッベ数が大きく異なる材料の組み合わせが必要となる。部分分散 $P_{g, F}$ をアッベ数に対して座標表記すると(図2)、殆どのガラスは一線(「正規線」)上にある。従って、アッベ数と相対部分分散の別の組み合わせの挙動をする材料が望まれる。

【0011】

現在、アッベ線図の上記想像線の上にある材料は単結晶或多結晶材料かの何れかである。だが、周知の結晶引上げ法による単結晶の製造は極めて高コストであり、化学組成に関して大きな制限がある。更に、殆どの用途に対して、最終形状の大きさに近い結晶は出来ないため、後処理に大きな労力を要することになる。多結晶セラミックは広い範囲の組成で出来るが、特に屈折率の均一性と透明性に関してそれ等の光学的特性は不十分である。今まで、光学的特性が十分なセラミックの製造が可能な組成及び構造の範囲は殆ど知られていない。

【0012】

従って、多結晶セラミックは今まで光学的用途には限られた程度まで用いられていたに過ぎない。例えば、特開2000-203933には、特殊焼結法によるYAG多結晶の製造が開示されている。また、レーザ用高温材料として光学的特性のYAG多結晶の製造が最近、例えばNd等のレーザ活性イオンのドーピングでなされている。

【0013】

10

20

30

40

50

米国特許 6 9 0 8 8 7 2 には、セラミック内に存在しなければならない酸化物として酸化バリウムを用いる半透明のセラミックが記載されている。この得られるセラミックはペロブスカイト構造を有し、常誘電性である。だが、ペロブスカイト構造のそのようなバリウム含有相を含むセラミックは光学的マッピング特性が不十分である。これは、多くのペロブスカイトが歪んだ強誘電性結晶を形成し、それ等の光学的等方性を失おうとする傾向の結果である。これは結果として就中、セラミックを構成する結晶が複屈折となって望ましくなく、その上、青色光（約 380 nm）の範囲の透過率が不十分である。

#### 【 0 0 1 4 】

米国特許 3 6 4 0 8 8 7 には、化学量論組成  $X_2O_3$ （セスキ酸化物）の立方晶酸化物に基づく光学セラミックの製造が記載されている。好例として、可視（波長範囲 ca. 380 nm ~ 800 nm）の吸収帯域のために着色される光学活性酸化物のみが述べられている。焼結補助剤として例えば、 $TbO_2$  が用いられる。これは毒性又は放射性のため、望ましくない。同様のことが、米国特許 3 5 4 5 9 8 7 に付いても云える。

#### 【 0 0 1 5 】

米国特許 4 7 6 1 3 9 0 は、実質的に  $Y_2O_3$  から成るカバープレートに係わる。

#### 【 0 0 1 6 】

また、米国特許 4 7 5 5 4 9 2 には、透明なセラミック  $Y_2O_3$  と、それ自体がオキサレート沈殿法により製造される粉末からのその製造が記載されている。用途は高圧放電灯用の放電容器に係わる。

#### 【 0 0 1 7 】

米国特許 4 0 9 8 6 1 2 には、放電容器用の  $Y_2O_3$  及び  $Al_2O_3$  の混合酸化物から成る透明なセラミックが記載されている。 $Al_2O_3$  は 5 重量 %までの量含むことができるが、その結果、立体構造が無くなることになる。同様のことは、米国特許 4 1 4 7 7 4 4 における高含有率の  $La_2O_3$  を含む透明な  $Y_2O_3$  セラミックに付いても云える。米国特許 4 5 7 1 3 1 2 及び米国特許 4 7 4 7 9 7 3 には、UV - VIS（紫外 - 可視域）で光学的に活性であるランタニドをドープして、医療技術用の光学的活性シンチレータとして用いられる  $Y_2O_3$  -  $Gd_2O_3$  系の光学セラミックが記載されている。

#### 【 0 0 1 8 】

特開 2 0 0 3 - 1 2 8 4 6 5 又は WO 0 6 / 0 3 7 2 6 には、 $Sc_2O_3$  又は  $Lu_2O_3$  に基づく光学セラミックの製造が記載されている。これ等セラミックは、光学的活性添加物が添加して用いられ、従ってレーザシステムに対して関するものである。

#### 【 0 0 1 9 】

米国特許公開公報 2 0 0 6 - 0 6 1 8 8 0 又は 2 0 0 6 - 0 6 2 5 6 9 には、セラミックの少なくとも一つのレンズとガラスの付加的レンズ部品から成る光学的マッピングシステムの組み合わせが記載されているが、システム全体に対するセラミックの有利な効果（例えば、分散挙動が有利なことによる）は述べられていない。屈折率の極めて高いセラミックレンズ（ $n_d = 2.08$ ）が、ガラスレンズ（ $n_d = 1.62$ ）と直接接触している。 $n_d$  の大きな差に付随する光散乱の問題を回避するため、特定の、従って高コストの対策が講じられねばならない。従って、例えば米国特許公開公報 2 0 0 6 - 0 6 2 5 6 9 では、このガラス セラミックパテ部材を特別に光学的マッピングシステムに配置することにより、セラミックレンズをガラスレンズに連結すると共に、光散乱を低減するか、画像検出器に亘って均一に分布させるようにしなければならない。

#### 【 発明の開示 】

#### 【 発明が解決しようとする課題 】

#### 【 0 0 2 0 】

本発明の目的は、従来のガラス、単結晶材料又は多結晶セラミック又は材料で得られないパラメタ、即ち高い屈折率、高いアッベ数及び特殊な相対部分分散を有する材料を提供することにある。本発明の他の目的は、上記材料から成る光学部品を提供することにある。本発明の他の目的は、上記材料から形成される光学部品をもつマッピング光学部品を提供することにある。本発明の他の目的は、近時アポクロマートに挙動する特にマッピング

光学部品を提供することにある。本発明の他の目的は、可視及び/又は赤外波長域で透明度の高い光学部品を提供することにある。光学部品は好ましくは、可視光と赤外線の両方に対して透過性のある(透明である)ことである。

#### 【0021】

可視光における透明性は、幅が少なくとも200nmの窓内で、例えば400~600nmの窓、450~750nmの窓、又は好ましくは400~800nmの窓内で、波長が380~800nmの可視光の範囲において、層厚さが2mm、好ましくは3mm、特に好ましくは5mmの場合に、内部透過率(即ち、光透過率-反射損失)が70%より高い、好ましくは>80%であり、より好ましくは>90%であり、特に好ましくは>95%であるものを意味する。

10

#### 【0022】

赤外線における透明性は、幅が少なくとも1000nmの窓内で、例えば1000~2000nmの窓、1500~2500nmの窓、又は好ましくは3000~4000nmの窓内で、波長が800~5000nmの赤外光の範囲において、層厚さが2mm、好ましくは3mm、特に好ましくは5mmの場合に、内部透過率(即ち、光透過率-反射損失)が70%より高い、好ましくは>80%であり、より好ましくは>90%であり、特に好ましくは>95%であるものを意味する。

#### 【0023】

理想的には、材料は、幅が200nmより大きく、5000~8000nmの波長の窓内で、厚さ3mmの場合に、透過率(反射損失を含む)が20%より大きいものである。

20

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0024】

本発明の上記及び他の目的は、請求項1に記載の方法の光学素子及び請求項12に記載の特徴を有するマッピング光学部品により達成される。他の実施態様は従属請求項に記載されている。

#### 【0025】

本発明による光学セラミックは好ましくは、特に群 $Y_2O_3$ 、 $Sc_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 又は特にLu、Yb、Gd又はLa等のランタニド系列の酸化物の一種又は複数種から選ばれる少なくとも一つの酸化物又は型 $X_2O_3$ の酸化物の混合物を、好ましくは焼結することにより作製される。上記群のものは、可視スペクトル域で光学的活性ではない。この場合、混合物の成分比は、型 $Y_2O_3$ の立体構造の型が維持されるように選ばれる。本発明の意味では、立体構造をもつセラミックとは、単微結晶が立体構造を有する結晶組み合わせから成るセラミックを意味する。材料は好ましくは、立体単微結晶が少なくとも95%又はそれ以上、更に好ましくは98%、更にまた好ましくは99%から成る。

30

#### 【0026】

本発明による光学素子は好ましくは、 $In_2O_3$ 、 $La_2O_3$ 、 $Ce_2O_3$ 、 $Pr_2O_3$ 、 $Nd_2O_3$ 、 $Pm_2O_3$ 、 $Sm_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Tb_2O_3$ 、の一種又はそれ以上から選ばれる酸化物を含む。

#### 【0027】

型 $X_2O_3$ の酸化物と他の化学量論組成、例えばジルコニア又はハフニウムの酸化物との混合物も、本発明による光学セラミック用の材料として適している。ここで、添加物 $Zr_2O_3$ 又は $Hf_2O_3$ の量は、セラミックの型 $Y_2O_3$ の立体構造が維持されるよう選ばれる。この立体構造は好ましくは、欠陥の無い構造にできるだけ高密度に充填される。

40

#### 【0028】

混合結晶相は全て立体構造が純 $Y_2O_3$ のものと同形のものである。上記のように、本発明はまた、例えば $Y_2O_3$ の、 $Sc_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $Lu_2O_3$ の及び $Yb_2O_3$ 等のように、結晶構造が $Y_2O_3$ のものと類似する型 $Y_2O_3$ の純粹酸化物を含む。

#### 【0029】

多結晶光学セラミックを構成する微結晶は、立体結晶構造をもつ。これは結果として、

50

複屈折の無い等方性の光学挙動をもたらす。微結晶は誘電挙動する、即ち、それ等が立体構造をもつため永久双極子が存在し、物質は性質が光学的に等方性である。単微結晶は上記のように、できるだけ高密度に充填され、理論的密度として少なくとも 99%、好ましくは少なくとも 99.9%、より好ましくは 99.99% の値を得ることができる。従って、本発明によるセラミック（光学セラミック）は略、気泡を含まない。

#### 【0030】

独立して請求される、本発明の他の実施態様によれば、少なくとも 2 つの異なる透明材料から成る少なくとも 2 つのレンズを含み、少なくとも 1 つのレンズが上記の光学素子として形成されて成るマッピング光学部品が提供される。従って、本発明は、例えば対物レンズ等の一つのマッピング光学部品に二つの異なる透明性材料を用いることにより新規のマッピング特性が得られると云う発見に基づく。特に、一実施態様では、公知のガラス種では実現し得ない数の比較的少ない屈折性光学素子でマッピング光学部品の無色化が可能なことである。この場合例えば、近似的にアポクロマートな特性の対物レンズの形成のため、全部で僅か 3 個の屈折性光学素子の使用が考えられる。概して、本発明によれば、従来技術による多レンズシステムを用いる場合に較べて、極めて低重量で、構造深さが小さく、且つ色修正が低コストで可能な、コンパクトなマッピング光学部品を得ることができる。

#### 【0031】

この場合、本発明の他の実施態様によれば、レンズが純粹に屈折挙動するようにすることができる。レンズは単一的に、又は互いに離間して配置することができる。数個のレンズを原則的に、一群のレンズに、例えば 2 つ一組のレンズ、3 つ一組のレンズ等として、纏めることができる。

#### 【0032】

本発明の他の実施態様によれば、レンズの少なくとも一つが、フレネル帯板、回折格子、またブレーズド回折格子としてレンズ面及びレンズ一部にスタンプ又はプレス加工又は書き込まれた回折構造を有するようにしても良い。

#### 【0033】

本発明の他の実施態様によれば、マッピング光学部品はガラスから成る少なくとも一つのレンズを含み、マッピング光学部品が上記のような透明セラミックガラスから成るレンズと、それに適合されたガラスのレンズから成るようにする。

#### 【0034】

本発明の他の実施態様によれば、ガラスとセラミックの相対部分分散 ( $P_{g, f}$ ) が略同じであり、好ましくは両者の差が約 10% 未満であり、ガラスとセラミックのアッベ数の差が 10 を上回る、好ましくは 20 を上回るようにする。アッベ数の差を比較的大きくすると共に、相対部分分散を略等しくすることにより、近似的にアポクロマートな特性のマッピング光学部品を得ることができる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0035】

図 2 a に示すアッベ図において、丸印で示した点は典型的に、今日利用可能なガラス技術により高い光学的特性に作製可能なガラス種を表す。図 2 a から明らかなように、ガラス溶融及びガラス成形の現在の技術ではアッベ数 = 80 / 屈折率 = 1.7 及びアッベ数 = 10 / 屈折率 = 20 の点を通る破線の上部にあるガラスは制限付きで製造が可能に過ぎない。特に、アッベ数約 30 ~ 45 との組み合わせで屈折率が 1.80 ~ 2.1 の範囲にあるガラスは不安定である（図 2 a 内の正方形参照）。

#### 【0036】

以下に説明するように、本発明の光学セラミックは屈折率が約 1.80 ~ 2.1、同時にアッベ数が約 30 ~ 45 の範囲にある透明な材料である。これは、レンズシステムの色消し（無色化）のため新規な材料組み合わせを用いることができるこ意味する。

#### 【0037】

図 2 b の図において、種々のガラス及び単微結晶材料のアッベ数が相対部分分散 ( $P_g$ )

10

20

30

40

50

$P_g, F$  ) に対して座標表示されている。図 2 b で明らかなように、約 30 ~ 42 のアッベ数と約 0.56 ~ 0.58 の組み合わせがガラスで得られている ( 図 2 b における長方形参照 ) 。

【 0038 】

以下、詳細に述べるように、本発明によれば、上記パラメタ範囲にあるアッベ数と相対部分分散をもつセラミックガラスを製造することができる。これは、色消し及び / 又は高度色消し ( 超色消し ) のため新規な材料組み合わせを用いることができるこ意味する。

【 0039 】

この組成範囲内で、酸化物の異なる優れた混合物は結果として、本発明による光学セラミックの製造のため特に適した立体晶相を形成する。例えばグループ A ( ここでは、そのように云う ) の立方晶酸化物  $Y_2O_3$  の、  $Sc_2O_3$  、  $In_2O_3$  、  $Lu_2O_3$  、  $Yb_2O_3$  の混合物は、上記グループ A の他の候補一つ又は複数が上限 99.9 % まで含むと、  $P_g, F$  ( 相対部分分散 ) に対するアッベ数の図におけるそれ等の位置に関する特性が有利になる。

【 0040 】

また、上記グループの候補をグループ B の酸化物  $La_2O_3$  又は  $Gd_2O_3$  と混合し、最大量は立方基本晶相の安定性によるようにすることができる。従って、例えば、  $Gd_2O_3$  を  $Yb_2O_3$  又は  $Lu_2O_3$  に最大量約 80 モル % ドープできるが、  $Y_2O_3$  には最大量約 70 モル % までと少なくしてドープできる。これ等の値の上では、結晶構造は対象性の低い单斜晶系として形成されるが、これは本発明によれば好ましくない。例えば、  $La_2O_3$  の場合には、  $Yb_2O_3$  、  $Lu_2O_3$  又は  $Yb_2O_3$  に最大量を約 20 モル % としてドープできる。

【 0041 】

本発明に従って用い得る酸化物は、可視スペクトル域、即ち約 380 ~ 800 nm では通常光学活性を有しない化合物を形成する、即ちこの波長域の光は吸収も放出もされない。実質的に、セラミックは着色されず、この場合、蛍光は存在しない。

【 0042 】

一連の受動光学素子に対して、可能な蛍光は対象毎に抑制されなければならない。これは、特に純度の高い原料を用いることにより保証される。一実施態様によれば、光学活性不純物 ( 例えば、希土類又は遷移金属の群の活性イオン ) は最小に低減されなければならない。好ましくは、これは < 100 ppm 、好ましくは < 10 ppm 、特に好ましくは < 1 ppm 、最も好ましくは光学セラミックは、  $Pr$  、  $Nd$  、  $Sm$  、  $Eu$  、  $Tb$  、  $Dy$  、  $Ho$  、  $Er$  、  $Tm$  等のこれ等のイオンを含まない。

【 0043 】

本発明の他の実施態様によれば、これ等のイオン ( 例えば、  $Pr$  、  $Nd$  、  $Sm$  、  $Eu$  、  $Tb$  、  $Dy$  、  $Ho$  、  $Er$  、  $Tm$  ) を、光学活性 ( レーザ活性等の ) が強く減じられる量である 15 モル % 以上、添加することができる。

【 0044 】

その前提条件は、独特な応用には、単色 ( self - colour ) 又は蛍光が働きをしないということである。これがそうである限り、ランタニド系列の他の元素の酸化物を用いることができる。その場合、上記グループ A を例えば、  $Tb_2O_3$  、  $Dy_2O_3$  、  $Er_2O_3$  、  $Ho_2O_3$  、  $Tm_2O_3$  で補足することができる。

【 0045 】

総じて、平均陽イオン半径が 0.93 オングストロームを超えない、又は陽イオンの陽イオン半径の差が 0.22 オングストロームを超えないセスキ酸化物の全組み合わせが可能である。

【 0046 】

$ZrO_2$  又は  $HfO_2$  ( グループ C ) を明白な量、上記酸化物又は混合酸化物に添加することができる。例えば、  $Ybm_2O_3$  又は  $Lu_2O_3$  に  $HfO_2$  又は  $ZrO_2$  を 50 モル % まで添加したもの、また  $Sc_2O_3$  又は  $Y_2O_3$  に  $HfO_2$  又は  $ZrO_2$  を 40 モル

10

20

30

40

50

%まで添加したものがある。一般に、 $ZrO_2$ の含有量は55モル%を超えるべきではない。

【0047】

$HfO_2$ は原料として可能であり、 $ZrO_2$ を介して混合される。 $ThO_2$ は毒性及び放射性に故に不適切である。

【0048】

屈折率は、 $ZrO_2$ 及び/又は $HfO_2$ を用いることにより著しく大きくなる。

【0049】

透明度、屈折数、アッベ数及び部分分散等の光学特性は、酸化物を適宜組み合わせることにより必要なものに合わせることができる。

10

【0050】

$Y_2O_3$ の場合、屈折値 $n_d = 1.91443$ 、アッベ数 $v_d = 36.2$ 及び相対部分分散 $P_{g,F} = 0.5723$ である。

【0051】

$Lu_2O_3$ の場合、屈折値 $n_d = 1.93483$ 、アッベ数 $v_d = 38.42$ 及び相対部分分散 $P_{g,F} = 0.5725$ である。

【0052】

$Yb$ 原子1%をドープした $Sc_2O_3$ では、屈折値 $n_d = 1.99523$ 、アッベ数 $v_d = 35.07$ 及び相対部分分散 $P_{g,F} = 0.5687$ である。

20

【0053】

これ等3つの物質は本発明の光学セラミックとして適切である。

【0054】

好ましくは、本発明の光学セラミックの屈折値は1.8~2.1、更に好ましくは1.85~2.05、特に好ましくは1.89~2.02の範囲にあり、アッベ数は30~45、好ましくは33~40であり、相対部分分散は0.560~0.580、好ましくは0.565~0.575である。

30

【0055】

図3は、例えば携帯電話等の電子装置のコンパクトな対物レンズに挿入し得る一群のレンズを示す。図3によれば、レンズ群は対象物の側から画像側に、第1のレンズL1、レンズ口径絞りS、第2のレンズL2及び第3のレンズから成る。レンズL1の屈折力は正であり、その凸面は対象物の側に向いている。半月状の第二のレンズL2の屈折力は正であり、その凸面は対象物の側に向いている。第3のレンズL3の屈折力は負であり、その凹面は対象物の側に向いている。レンズ口径絞りSは第1のレンズL1と第2のレンズL2の間に配置され、対物レンズの焦点長と共に対物レンズのF数を定める。

30

【0056】

図4は、図3のレンズ群を含む、例えば携帯電話用のマッピング光学部品の典型的な機構を示す。一実施例として、対物レンズのF数は2.88であり、焦点距離は3.789、機構の全長(光チップまでの)は5.55mmである。

【0057】

本発明の一実施例によれば、この第1のレンズL1とカバーガラス12が、屈折率が約1.914、アッベ数が約36.2の $Y_2O_3$ 構造をもつ本発明の光学セラミックのレンズで置き換えられている。

40

【0058】

以下の表1に、屈折数が約1.914、アッベ数が36.2の光学セラミックレンズを用いる設計の明細が記載されている。セラミックレンズは機械的硬度が高いので、カバーガラスの目的(対物レンズの保護)をここでも果たしている。

【0059】

【表1】

面番号	面の種類	半径	レンズ厚み	屈折数	アッペ数
1	標準	4.34118	1.000000	1.91470	36.2
2	標準	14.16802	0.597390		
3	標準	無限大	0.707970		
4	平非球面	-1.81781	1.210000	1.53373	56.2
5	平非球面	-0.98389	0.099997		
6	平非球面	4.72134	0.780000	1.58547	29.9
7	平非球面	1.67633	1.865957		
8	標準	無限大			

10

20

## 【0060】

ここで、面1はレンズL1の第1の面(対象物の側の)であり、面2はL1の第2の面である。面3はレンズ口径絞りSを呈示し、面4及び5はL2のものであり、面6及び7はレンズL3のものである。面8はセンサ上の像平面を呈示する。

## 【0061】

面4～7は、次の式で記述される非球面である。

## 【0062】

## 【数1】

$$z = \frac{r^2/R}{1 + \sqrt{1 - (1+k)\left(\frac{r}{R}\right)^2}} + Ar^2 + Br^4 + Cr^6 + Dr^8 + Er^{10}$$

30

## 【0063】

ここで、zは光軸の座標、rは光軸に垂直な座標、Rは半径であり、非球面係数A～Eは以下の表2に与えられている(表1によれば、第1の線は面1のもの、第2の線は面2のもの等)。

## 【0064】

【表2】

k	A	B	C	D	E
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
7.37772E-01	-1.91167E-02	-2.68967E-01	3.97731E-01	-1.65926E-01	0.00000E+00
-2.64060E+00	-2.20608E-01	1.33478E-01	-8.24039E-02	2.21891E-02	3.63107E-04
-1.65444E+02	-6.04354E-02	3.15773E-02	-6.80383E-03	4.63038E-04	2.47792E-05
-1.07971E+01	-6.88965E-02	1.77122E-02	-2.81720E-03	1.74517E-04	3.80665E-06
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00

10

20

30

40

50

## 【0065】

図5及び6には、レンズL1に、ガラスレンズ(又はプラスティックレンズ)を用いる従来の材料組み合わせのマッピング特性(図5a及び図6a)が、及び本発明による光学セラミックの上記材料組み合わせのマッピング特性(図5bお呼び図6b)がそれぞれ計算されている。結果は、フィールド曲率が24%程度、像の歪みが45%程度向上し、色交差収差が実質的に、即ち380%程度向上した。色特性の明瞭な向上は、アポクロマート特性を略可能にする良好な相対部分分散(正規線からの離反)の結果である。

## 【0066】

従って、概して、マッピング特性が略アポクロマートな、全部で3つで良いコンパクト対象レンズを製造することができる。

## 【0067】

本発明による材料の更なる使用は、赤外用途でのその使用である。好ましくは、これ等材料の透明度は、800nmから8000nmまで、少なくとも800nmから5000nmまでの範囲で高い。全く好ましくは、本発明による光学素子は、可視光(約380nm~約800nm)と、5000nmまで、更に好ましくは7000nmまで、最も好ましくは8000nmまでの熱放射線(赤外)との両方のマッピングに導く上記種の光学セラミックから成るレンズで良い。

## 【0068】

その用途は、対弾道弾ミサイル防衛用飛行機用の、赤外線を透過させる所謂「赤外監視」用窓及びレンズ、上限7000nmまでの赤外波長用の対弾道弾ミサイルのカバークラウン等である。この場合、可視光と赤外光の両方に対する透過率が同時に高いことは好都合である。これは、防衛分野での使用を促進する。

型X, O<sub>3</sub>の光学セラミックの製造

## 【0069】

製造ルートは以下の主工程を含む：

1. 粉末(ナノ粒子)の調製
2. 粉末のコンディショニング
3. 成形
4. 乾燥及び脱結合材処理
5. 焼結
6. HIP(熱間静水圧プレス)
7. 後段アニーリング

## 【0070】

個々のプロセス工程並びに基本的プロセスパラメタの選択は、種々の要素による。それには特に、粉末特性（主粒子サイズ、凝集塊サイズ、比表面積、粒形等）、処理及び焼結工程中の材料自体の物理化学的挙動、生成物の指定サイズ・大きさ形状及びその光学特性値がある。

従って、コストを考慮しつつも、所望の製品をもたらす上記の及び以後に記載のプロセスモジュールが選択されねばならない。

### 1. 粉末の調製

#### 【0071】

光学セラミックの製造は、適宜の粉末を用いてなされる。その方法は、沈殿（共沈）法、フレーム（炎）加水分解法、ガス凝縮法、レーザアブレーション法、プラズマスプレー法（CVS法）、ゾルゲル法、熱水法、燃焼法等である。充填密度が高いことから、グレイン（粒子）形状は好ましくは円形、好ましくは球状である。即ち、グレインはファン・デル・ワールス力を介して単にゆるみ接触している状態にする。理想的には、グレインは焼結ネットとしての小橋を介して互いに繋げられる。化学沈殿反応に関しては、沈殿条件がグレイン留分とグレイン形状に強く依存する。従って、広い範囲で異なる出発粉末を、例えば窒化又は塩化イットリウムの例えは窒化物又は塩化物溶液の沈殿媒質を選択（炭酸塩沈殿、水酸化物沈殿、亜酸塩沈殿）して生成すると良い。品質と出発特性（例えは、比表面積）の異なる粉末は、フィルタケーキを乾燥させる種々の方法（単純乾燥空気、凍結乾燥法、共沸蒸留法）により得られる。更に、多くの付加的パラメタ（pH、攪拌機の回転速度、温度、沈殿体積等）が沈殿中に考えられなければならない。

#### 【0072】

粉末の純度が実質的判定基準である。各不純物は結果として、焼結条件の変化や光学特性の不均一な分布をもたらすことがある。不純物は液相の形成をもたらし、それが最悪の場合、結果として広い不均一な結晶粒界部を生ずることがある。だが、粒子間相（非晶質又は結晶質）の形成は、このため屈折値の差異が光通過の場合に散乱損失を引き起こす結果となる場合があるので、回避されるべきである。

#### 【0073】

硬質凝集塊を用いること、即ち沈殿又は焼成中に現れる一次粒子をこのためある程度「溶かし合う」ことも、この方法を用いれば可能である。そこで、例えは、J. Mouzen は出版修士論文「Yb : Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ナノ粒子の合成及び透明多結晶イットリアセラミックの製造」(Lulea University of Technology, Int. No. 2005:29) で、粒子間気泡、粒子内気泡の避けるため、差動焼結が有利であるとしている。これは、硬質凝集物、凝集物内の一次粒子が初期に高密度に焼結し、残留気泡が好ましくは粒界部に位置するようにより保証されよう。残留気泡は熱平衡プレスによって構造から除去ができる。

#### 【0074】

更に、沈殿（共沈）粉末の製造において、試剤のターゲット添加により凝集傾向を低減できる可能性がある。従って、細粒化工程の必要が除かれる。そのためには、沈殿亜酸塩懸濁液の焼成の前に NH<sub>4</sub>OH を添加できる。

### 2. 粉末のコンディショニング

#### 【0075】

粉末は成形のために、種々の仕方で調整される。通常、粉末は、a) 未だ存在する凝集物を分解する及び b) 添加物の添加中に粉末を均一にする目的で細粒化される。細粒化は乾式又は湿式条件で、後者の場合、水又はアルコール等の媒体で行うことができる。細粒化時間は上限 24 時間までとして良いが、細粒体 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>) 又は細粒ドラムの裏張りが磨耗しない程度に選ばれるべきである。細粒機としては、リング碎断機、摩碎機、ボールミル等が適している。媒体としては例えは、水、液体アルコール又はヘプタン等の炭化水素が用いられる。

#### 【0076】

混合物の乾燥はここでも、低温の空气中で行えば良く、最適には、細粒懸濁液はスプレー乾燥で乾燥される。この場合、規定サイズ及び品質の顆粒を生成することができる。ス

10

20

30

40

50

プレー乾燥の場合、結合剤を用い、スプレー乾燥の結果、軟質凝集物が生成されるようになると良い。凝集物のサイズは  $100\text{ }\mu\text{m}$  を超えるべきでないが、 $10\sim50\text{ }\mu\text{m}$  のオーダーの凝集物が手頃であり、凝集物  $< 10\text{ }\mu\text{m}$  が理想的である。また、凍結乾燥法又は乱流乾燥が可能である。

#### 【0077】

ときたま、ナノ粉末又はナノ粉末凝集物が加圧成形を要する場合には、添加物も用いられる。鋳造、例えばスリップ注型法、加圧鋳造、遠心鋳造による成形のためには、粉末混合物を適宜の液化機で分散しなければならない。それには例えば、ダーバン、ドラピクス、ポリアリール酸、ポリアクリル酸、亜酸アンモニウム水和物、亜酸、クエン酸アンモニウムソルバイト等が適している。

10

#### 【0078】

プラスティック成形（押出加工、射出成形、熱間鋳造）のため、型ポリオレフィンの有機バインダー、例えばHOSTAMOND（登録商標）（会社Clarariant）又は触媒分解バインダー、例えば型CATAMOLD（登録商標）（会社BASF）が粉末に混入され、適宜形式で均一化されねばならない。

#### 3. 成形

##### 【0079】

加圧成形により、成形を速やかに、且つ廉価に行うことができる。

##### 【0080】

スリップ注型法のため、石膏の型を用いることが推奨される。

20

#### 4. 徐冷工程

##### 【0081】

真空焼結により、圧縮粉末から開口気孔を除くことができる。真空条件は  $10^{-3}\text{ mbar}$  ( $= 10^{-3}\text{ hPa}$ ) 上で、好ましくは  $10^{-5}\sim10^{-6}\text{ mbar}$  ( $= 10^{-5}\sim10^{-6}\text{ hPa}$ ) の圧力が用いられる。焼結条件は材料により変化し、例えば  $T = 1500\sim1800$  等の条件及び1~10時間の焼結時間が挙げられるべきである。

##### 【0082】

或いはまた、特定雰囲気（He、水素（乾式または湿式）、N<sub>2</sub>、Ar）内での焼結も可能である。

##### 【0083】

真空焼結の場合、グレイン成長が速過ぎず、制御されることが重要である。目的は、気泡がグレイン中に入らないようにすることである。そのため、例えば焼結温度を極めて低温に保つことができる。任意選択として、その後もサンプルは気孔密度が高いため、不透明であり、気孔は閉じこめられたままである。

30

##### 【0084】

粒界間の密閉気孔は、後に行うHIP工程で加圧により、構造から排出することができる。典型的条件は  $1500\sim1800$  、圧力  $100\text{ MPa}$  ( $1000\text{ bar}$ )  $\sim 200\text{ MPa}$  ( $2000\text{ bar}$ ) である。1~10時間の焼き戻し時間（加熱及び冷却時間なし）は普通である。加熱素子として、W又はMo、任意選択としてグラファイトも用いることができる。

40

##### 【0085】

アルゴンを圧力媒体として用いることができる。サンプルを同じ粉末内にカプセルで包み又は埋め込み、粒界、例えばガラス状の中間相にアルゴンが溶けるのを回避することができる。

##### 【0086】

後者により、面における材料の還元、又は炉室内部の加熱素子の成分でサンプルの汚染による変色を回避することができ、その場合、空気による「後焼き戻し」は必要ない。必要な場合でも、それは空気又は酸素中で行われるべきである。典型的な条件は、上限  $1400$  までの温度で  $1\sim48$  時間である。

##### 【0087】

50

グレイン内微細気泡は、特殊工程により少なくすることができる。これは、新たに作られる粒界がグレインで囲まれる気泡体積部を超えて成長するように行われるグレインのターゲット成長により達成される。

【0088】

そのため、サンプルはHIP工程後に再び焼結にかけられる。

【0089】

真空焼結とその後のHIP工程の代わりに、複合工程「真空熱間焼結」を用いることができる。

実施例

【0090】

高純度の $Y_2O_3$ 粉末、 $La_2O_3$ 粉末及び $Hf_2O_3$ 粉末を出発材料として用いた。これ等粉末は添加物及びバインダーと混合され、エタノール中で12時間球体破碎（ボルミル）された。次いで、ミルドスラリーをホットプレート上で乾燥してアルコール溶媒を除去した。斯く得られた粉末は金属型内で、低圧で必要形状に加圧成形され、次いで98MPaで冷間アイソスタティック（平衡）に加圧成形された。

【0091】

真空( $1 \times 10^{-3}$ Pa)下で温度1700、3時間の焼結の後、空气中で圧力196MPa、温度1780、2時間の熱間アイソスタティックプレスで透明な $Y_2O_3$ セラミックが得られた。

【0092】

光学的透明材料との光の相互作用は、反射、吸収、散乱及び正透過を追加して与えられる。反射損失はスネルの法則のため、材料に固有である。材料から出射する光の全量は「全透過度」と呼ばれ、その正透過部は散乱を可能な損失機構として考慮して、インライン透過度( $T_{in-line}$ )と呼ばれる。

【0093】

$$T_{in-line} = I_{in-line} / I_0 = 10^{-(k_{in-line})d}$$

【0094】

ここで $I_{in-line}$ 及び $I_0$ は夫々、サンプルを離れた正透過強度及び入射強度であり、 $k_{in-line}$ は吸収係数である。グラフ表示は図7に見られる通りである。

【0095】

全作製サンプルは透明であった。 $La_2O_3$ を殆ど又は全く含まないサンプルは黄色変色を呈した。図7に、種々の量の $La_2O_3$ を含有する $Y_2O_3$ 光学セラミックの線形吸収が示されている。0~0.7モル%の $La_2O_3$ を含有する光学セラミックに対して明らかに、~400nmにおいて広い吸収帯が見られる。驚くべきことに、~10モル%の $La_2O_3$ を含むサンプルはこの黄色着色を呈さず、UV-可視域吸収図中で可視帯ではいかなる吸収も見られなかった。

【0096】

従って、 $La_2O_3$ はレンズ用の好学特性を、透過を促進するものであることが証明された。

【図面の簡単な説明】

【0097】

【図1】本発明による光学素子の4例を示す。

【図2(a)】図2aは種々のガラスと本発明の一実施態様による光学セラミックの特性をアッペ線図（相対部分分散対屈折数）に纏めたものである。

【図2(b)】図2bは種々のガラスと本発明の一実施態様による光学セラミックの位置の関係を線図（相対部分分散対屈折数）に纏めたものである。

【図3】本発明の一実施態様によるマッピング光学部品を示す。

【図4】図3のマッピング光学部品によるコンパクトな画像検出機構を示す。

【図5】図5a及び図5bは、図3のマッピング光学部品としての対物レンズのマッピング特性を、従来の材料を用いた場合（図5a）及び本発明による材料組み合わせを用いた

10

20

30

40

50

場合(図5b)に付いてそれぞれ示す。

【図6】図6a及び6bは、図3のマッピング光学部品としての対物レンズのマッピング色収差を、従来の材料を用いた場合(図6a)及び本発明による材料組み合わせを用いた場合(図6b)に付いてそれぞれ示し、 $Y_2O_3$ に基づく光学セラミックを用いると、色特性が明瞭に向(交差収差が明瞭に低減)するのを示す。

【図7】種々の量の $La_2O_3$ を含有する $Y_2O_3$ 光学セラミックの線形吸収を示す。

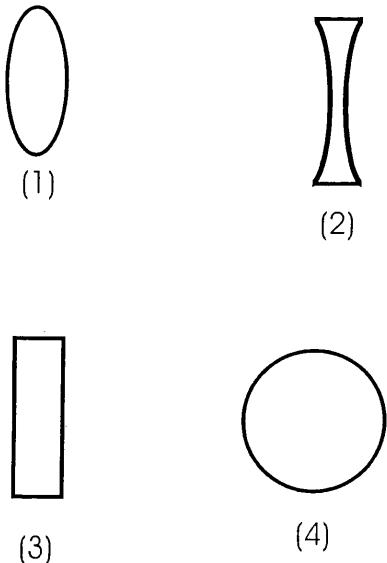
【符号の説明】

【0098】

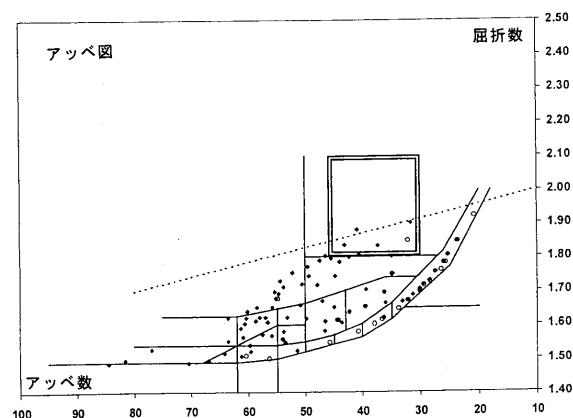
- 1 両凸レンズ
- 2 両凹レンズ
- 3 基体
- 4 球面レンズ
- 10 画像検出機構
- 11 ケーシング
- 12 カバープレート・IRフィルタ
- 13 光検出器
- 14 信号処理回路
- 15 支持プレート

10

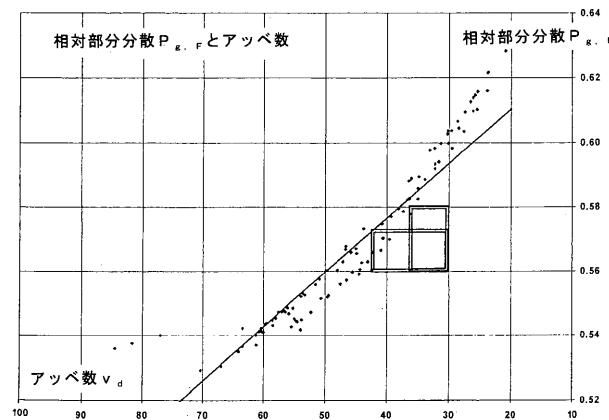
【図1】



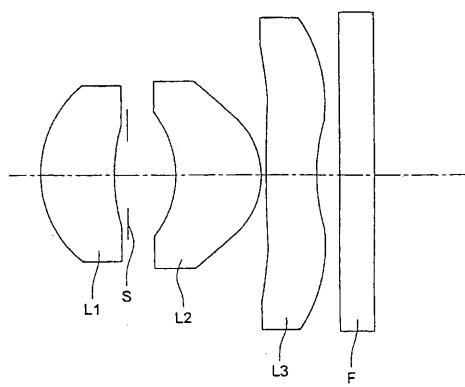
【図2(a)】



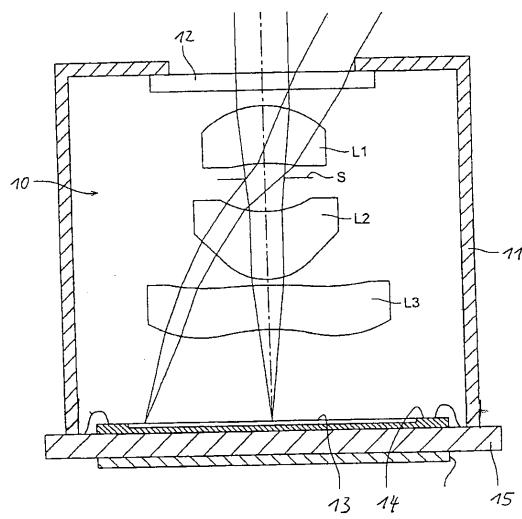
【図2 (b)】



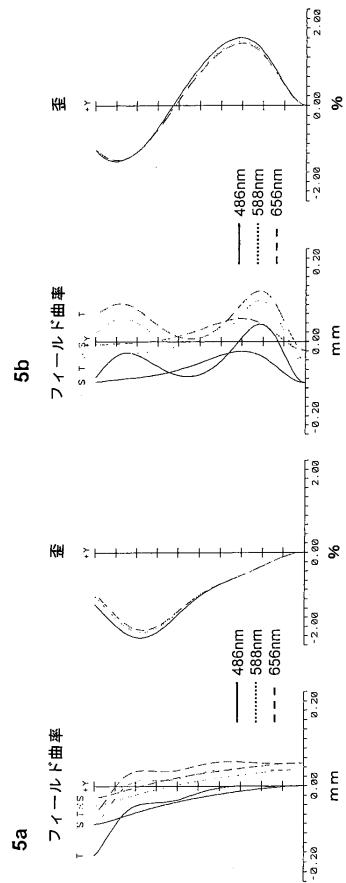
【図3】



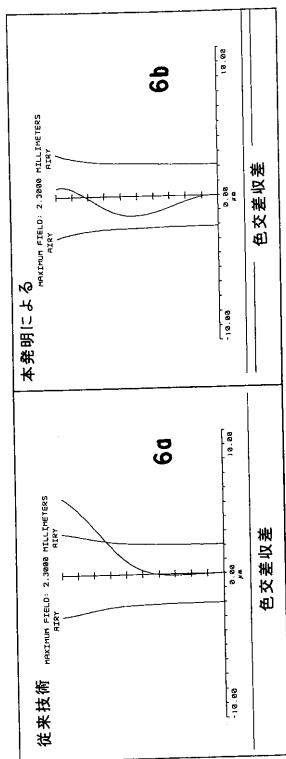
【図4】



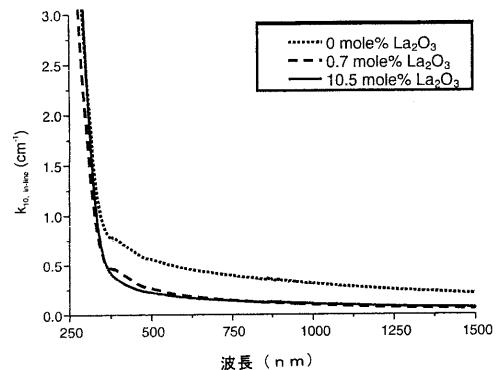
【図5】



【図6】



【図7】



---

フロントページの続き

(72)発明者 ポイシェールト ウルリッヒ  
　　ドイツ 55294 ポーデンハイム、エルンスト・ルートヴィヒ・シュトラッセ 16

(72)発明者 アルケンパー ヨッヘン  
　　ドイツ 55270 クライン・ヴィンテルンハイム、コンスル・ヴェジェント・シュトラーセ  
　　9アー

(72)発明者 レツ マルチン  
　　ドイツ 55128 マインツ、エッセンハイマー シュトラッセ 30

(72)発明者 ライヒエル シュテフェン  
　　ドイツ 67678 メーリンゲン、ドライヒューベルシュトラッセ 7アー

(72)発明者 岡野 知水  
　　ドイツ 55122 マインツ、アム ゴンセンハイマー シュピース 113アー

(72)発明者 メンケ イボンヌ  
　　ドイツ 55130 マインツ、メンシュシュトラッセ 39

F ターム(参考) 2H049 AA02 AA04 AA06 AA13 AA16 AA55 AA64  
　　4G030 AA11 AA12 AA13 AA14 AA17 AA18 AA34 BA14 BA15 GA24  
　　GA27 GA29

## 【外国語明細書】

**Optical elements as well as mapping optics**

The present invention relates to refractive, transmittive or diffractive optical elements, comprising a ceramic which is transmittive for visible light and/or for infrared radiation and has a cubic crystal structure (here, this means in the following a cubic structure which is analogous to that of  $Y_2O_3$ ), comprising an oxide of the type  $X_2O_3$ . According to preferred embodiments, X is selected from the group consisting of one or more of the elements Y, Sc, In, and/or elements of the lanthanides series La to Lu, in particular Lu, Yb, Gd or La. Also mixtures of  $X_2O_3$  with oxides having a different stoichiometry, such as for example  $HfO_2$  and/or  $ZrO_2$  are possible, as long as the cubic structure of the ceramic will be maintained.

In the following the ceramic is also referred to as opto-ceramic. According to the present invention, an opto-ceramic (or ceramic) is, as mentioned above, highly transparent, poly crystalline single phase material comprising an oxide. Opto-ceramics are to be understood as a particular sub group of a ceramic. "Single phase" means that more than 95 % by weight, preferably at least 97 % by weight and more preferably 99 % by weight and most preferred 99.5 to 99.9 % by weight are in the crystalline form of the intended composition.

The refractive optical elements are in particular suitable for use in mapping optics such as for example objectives having reduced chromatic aberrations, in particular with approximately apochromatic mapping behaviour. The optical elements of transparent ceramic may be applied in lens systems in combination with lenses of glass, but also with other ceramic lenses, in particular also in digital cameras, mobile phone cameras, in the field of microscopy, microlithography, optical data storage or other applications in the field of consumer or industry applications.

**Background of the invention**

The main target in the development of mapping optics is to attain a sufficient optical quality with a compact set-up of the optic which is as light as possible. In particular for applications in the field of digital image detection in electronic apparatuses, such as for example digital cameras, objectives of mobile phones and the like, the mapping optic has to be constructed very small and lightweight. In other words, the total amount of mapping lenses has to be minimal. This requires transparent materials with high refractive index and a dispersion which

is as low as possible to thus allow the design of very compact mapping optics having approximately apochromatic mapping behaviour.

In the case of microscopy, nearly diffraction-limited mapping optics are necessary, for the ocular as well as the objective.

In the field of defence, transparent optics are required which have high transmittance in the visible (380 to 800 nm) and also the infrared spectral range, up to 8,000 nm, ideally up to 10,000 nm and, in addition, which are resistant against influences from outside, such as mechanical action, shock, temperature, change of temperature, pressure etc.

For many other technologies the same applies, such as for example for digital projection and further display techniques. But also in predominantly monochromatic applications, such as the optical storage technologies, compact systems can be realized by means of materials having high refractive index.

At the moment, the development of mapping optics is limited by the optical parameters of the available materials. By the available techniques of glass melting and glass forming, only such kinds of glasses having high quality can be produced which are in an Abbe diagram plotting the refractive number against the Abbe number below a line which approximately passes through the points Abbe number = 80/refractive index = 1.7 and Abbe number = 10/refractive index = 2.0. This imaginary line is shown in Fig. 2a by a dotted line. In more detail, glasses having a refractive index of between about 1.9 and about 2.2 and an Abbe number in a range of between about 30 and 40 tend to instability, so that it is very difficult to produce such glasses in higher amounts and with sufficient quality. Also glasses having a refractive index of between about 1.8 and about 2.1 and an Abbe number in a range of between about 30 and 45 tend to instability.

The definitions of refractive index (refractive number)  $n_d$ , Abbe number  $v_d$  and relative partial dispersion (for example  $P_{g,F}$ ) are in principle well known for a person skilled in the art and may be defined in more detail by the means of specialized literature. In the sense of the present invention, the terms are used according to the definitions in "The properties of optical glass; Bach, Hans; Neuroth, Norbert (Ed.), Berlin (i.a.): Springer, 1995. – (Schott series on

glass and glass ceramics: science, technology, and applications; 1); XVII, 410 p. ~ 2., corr. print., 1998, XVII, 414 p.”.

In addition to refractive number and Abbe number, the relative partial dispersion plays an important role in the selection of an optical material. If it is desired to prepare approximately apochromatic optics, the combination of materials having approximately the same relative partial dispersion, but a high difference in the Abbe number is necessary. If the partial dispersion  $P_{g,F}$  is plotted against the Abbe number (Figure 2b), most glasses are on one line (“normal line”). Therefore materials are desired having behaviour with a different combination of Abbe number and relative partial dispersion.

At the moment, materials which are above the before mentioned imaginary line in an Abbe diagram are exclusively single crystals or polycrystalline materials. However, the production of single crystals by means of the known crystal-pulling processes is extremely costly and has enormous limitations with respect to the chemical composition. Furthermore, for most applications crystals cannot be produced close to the final format, so that this results in an enormous effort of post-processing. Although polycrystalline ceramics can be produced within a broader range of compositions, normally they have insufficient optical qualities, in particular with respect to the homogeneity of the refractive index and the transparency. Till today, only few ranges of compositions and structure types are known, in which transparent ceramics having sufficient optical quality can be produced.

Therefore, polycrystalline ceramics have only been used in limited extent in optical applications till today. Thus for example, the Japanese Patent Publication JP 2000-203933 discloses the production of polycrystalline YAG by means of a special sintering process. Recently, also the production of polycrystalline YAG of optical quality as a laser host material has been achieved, for example for doping with laser-active ions, such as for example Nd.

In US Patent 6,908,872 a translucent ceramic is described which uses barium oxide as an oxide which has to be present in the ceramic. The thus obtained ceramics have a perovskite structure and are para-electric. However, ceramics containing such barium-containing phases having perovskite structure often have an insufficient optical mapping quality. This is a result of the tendency of many perovskites to form distorted ferro-electric crystal structures and thus

to loose their optical isotropy. *Inter alia*, this results in undesired double refraction of the crystals, from which the ceramic is built, and, in addition, the transmittance in the range of blue light (about 380 nm) is insufficient.

US 3,640,887 describes the production of opto-ceramics on the basis of cubic oxides of the stoichiometry  $X_2O_3$  ("sesquioxides"). In an exemplary way, only optically active oxides are mentioned which are coloured owing to absorption bands in the visible (range of wave lengths of ca. 380 nm to 800 nm). As a sintering aid, *i.e.*,  $ThO_2$  is used. This one is not desired due to toxicity respectively radioactivity. The like belongs to US 3,545,987.

US 4,761,390 relates to a cover plate which substantially consists of a  $Y_2O_3$  ceramic.

Also US 4,755,492 describes a transparent ceramic  $Y_2O_3$  as well as its production from powders which itself are produced by oxalate precipitation processes. The applications relate to discharging vessels for high pressure discharge lamps.

US 4,098,612 describes transparent ceramics of mixed oxides of  $Y_2O_3$  and  $Al_2O_3$  for discharging vessels.  $Al_2O_3$  may be contained in an amount of up to 5 % by weight which results in the absence of a cubic structure. The like belongs to transparent ceramic  $Y_2O_3$  having high contents of  $La_2O_3$  from US 4,147,744. US 4,571,312 as well as US 4,747,973 describe opto-ceramics of the system  $Y_2O_3$ - $Gd_2O_3$  which, doped with lanthanides being optically active in the UV-VIS (ultraviolet-visible range), are used as optically active scintillator materials for medicine technique.

JP 2003-128465 respectively WO 06/03726 describe the production of opto-ceramics on the basis of  $Sc_2O_3$  respectively  $Lu_2O_3$ . To them are added optically active additives and thus, they are of interest for laser systems.

US 2006-061880 respectively US 2006-062569 describe the combination of optical mapping systems consisting of at least one lens of ceramic and additional lenticular components of glass, but the advantageous effect of the ceramic (owing to e.g. a convenient dispersion behaviour) for the whole system is not mentioned. The ceramic lens with extremely high refractive index ( $n_d = 2.08$ ) is in direct contact with a glass lens ( $n_d = 1.62$ ). Particular and thus costly measures have to be taken to avoid the problem of light scattering associated with

the high difference in  $n_d$ . Thus e.g. in US 2006-062569, the ceramic lens has to be connected with a glass lens, as well as the light scattering has to be reduced respectively distributed homogenously over the image detector by a special arrangement of this glass-ceramic-putty member in the optical mapping system.

#### **Summary of the invention**

The object of the present invention is to provide a material having a high refractive index, a high Abbe number and/or an excellent, special relative partial dispersion, which parameters cannot be achieved with conventional glasses, single crystal materials or polycrystalline ceramics respectively materials. According to a further aspect of the present invention, an optical component of the mentioned material should be provided. According to a further aspect of the present invention, a mapping optic with an optical element which is formed of such a material should be provided. According to a further aspect of the present invention, in particular a mapping optic with approximately apochromatic mapping behaviour should be provided. According to a further aspect of the present invention, optical components having high transparency in the visible and/or infrared wave length region should be provided. Preferably, the optical components are transmittive (transparent) for both, visible light and also infrared radiation.

Transparency in the visible means an internal transmittance (i.e. the light transmittance minus reflection losses) which is, within a window having a width of at least 200 nm, for example within a window of 400 to 600 nm, a window of 450 to 750 nm or preferably a window of 400 to 800 nm, in the range of the visible light having wave lengths of 380 nm to 800 nm, higher than 70 %, preferably > 80 %, more preferably > 90 %, particularly preferably > 95 %, at a layer thickness of 2 mm, preferably even at a layer thickness of 3 mm, particularly preferably at a layer thickness of 5 mm.

Transparency in the infrared means the internal transmittance (i.e. the light transmittance minus reflection losses) which is, within a window having a width of at least 1,000 nm, for example within a window of 1,000 to 2,000 nm, a window of 1,500 to 2,500 nm or preferably a window of 3,000 to 4,000 nm, in the range of the infrared light having wave lengths of 800 nm to 5,000 nm, higher than 70 %, preferably higher than 80 %, more preferably higher

than 90 %, particularly preferably higher than 95 %, at a layer thickness of 2 mm, preferably even at a layer thickness of 3 mm, particularly preferably at a layer thickness of 5 mm.

Ideally, the material has within a window of wave lengths with a width of more than 200 nm between 5,000 nm and 8,000 nm at a thickness of 3 mm a transmittance (incl. reflection losses) of more than 20 %.

These and other objects are solved according to the present invention by an optical element according to claim 1 as well as by a mapping optic having the features according to claim 12. Additional advantageous embodiments are the subject matter of the dependent claims.

The opto-ceramics according to the present invention are preferably prepared by sintering of at least one oxide or a mixture of oxides of the type  $X_2O_3$ , preferably selected from one or more of the group  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$  or an oxide of the lanthanides series, such as in particular Lu, Yb, Gd or La. The latter are not optically active in the visible spectral region. In this case, it is essential that the ratios of the components of the mixture are chosen such that the cubic structure type of the type  $Y_2O_3$  is maintained. In the sense of the invention, a ceramic having cubic structure means a ceramic which consists of a crystal combination wherein the single crystallites have a cubic structure. Preferably, the material consists of at least 95 % or more of the cubic crystallites, further preferably  $\geq 98\%$ , even further preferably  $\geq 99\%$ .

Preferably the optical element according to the invention comprises an oxide selected from one or more of  $In_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Pm_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$ .

Mixtures of the oxides of the type  $X_2O_3$  with further oxides of other stoichiometry, such as for example zirconium respectively hafnium, are also suitable as materials for the opto-ceramics according to the present invention, wherein also here the amount of the additives  $ZrO_2$  respectively  $HfO_2$  is chosen such that the cubic structure of the type  $Y_2O_3$  of the ceramic is maintained. Preferably, the cubic crystals are packed as dense as possible in a structure without imperfection.

All mixed crystal phases have a cubic crystal structure which is isotypic to that of pure  $Y_2O_3$ .

As mentioned above, the present invention also comprises pure oxides of the type  $X_2O_3$  which have the cubic crystal structure analogous to that of  $Y_2O_3$ , such as for example  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$  and  $Yb_2O_3$ .

The crystallites, from which the polycrystalline opto-ceramics are composed of, have cubic crystal structure. This results in isotropic optical behaviour without double refraction. They have dielectric behaviour, i.e. because of their cubic structure there are no permanent dipoles, and the material has the property of optical isotropy. The single crystallites are, as mentioned above, packed as dense as possible and regarding the theoretic densities values of at least 99 %, preferably at least 99.9 % and more preferred at least 99.99 % can be achieved. Hence, the ceramics according to the invention (opto-ceramics) nearly do not comprise any pores.

According to a further aspect of the present invention which may also be independently claimed, there is provided a mapping optic with lenses of at least two different transparent materials, wherein at least one lens consists of an optical ceramic respectively is formed from that, as described above. Therefore, the invention is based on the finding that novel mapping properties can be provided by the use of two different transparent materials in one mapping optic such, as for example an objective. In particular, one aspect is also the possibility of achromatization of the mapping optic with a relatively low number of refractive optical elements which cannot be realized with known glass kinds. For example in this case, there is contemplated the use of only three refractive optical elements in total for forming an objective having approximately apochromatic mapping properties. Overall, according to the present invention compact mapping optics having very low weight, low construction depth and with low costs for colour correction compared with the use of multi lens systems according to prior art may thus be achieved.

In this case, according to a further aspect of the present invention the lenses may have pure refractive behaviour. The lenses may be arranged singly or with distances between them. Few of the lenses may in principle also be summarized to a group of lenses, for example as a duplet of lenses, triplet of lenses etc.

According to a further alternative aspect of the present invention, at least one of the lenses may also have diffractive structures which are for example stamped respectively pressed onto

or written into the surface of the lens or a volume of the lens, for example in the form of Fresnel zone plates, diffraction gratings and also blazed diffraction gratings.

According to a further preferable embodiment, the mapping optic comprises at least one lens of a glass; thus the mapping optic comprises a lens of the transparent opto-ceramic, as described above, and a lens of a glass which is adjusted to that.

According to a further aspect of the present invention, in this case the relative partial dispersions ( $P_{g,F}$ ) of the respective glass and the ceramic are approximately similar to one another; preferably the difference between them is less than about 10 %, wherein the difference of the Abbe numbers of the respective glass and the ceramic is higher than 10, preferably higher than 20. Approximately apochromatic mapping properties of the mapping optic may be achieved by simultaneously providing a comparatively high difference between the Abbe numbers with substantially identical relative partial dispersion.

In the following, the invention will be described in exemplary way and with reference to the accompanying figures from which further features, advantages and objects to be solved will follow and wherein:

Fig. 1 shows four examples of optical elements according to the present invention;

Fig. 2a summarizes in an Abbe diagram the properties of different glasses and opto-ceramics according to the present invention (Abbe number against refractive number);

Fig. 2b summarizes in a diagram the relationship of the positions of glasses and opto-ceramics according to an embodiment of the present invention (relative partial dispersion against refractive number);

Fig. 3 shows a mapping optic according to an embodiment of the present invention;

Fig. 4 shows a compact image detection facility with a mapping optic according to Fig. 3;

Fig. 5a and 5b present mapping properties of the objective according to Fig. 3 for the use of conventional materials (Fig. 5a) and the use of a material combination according to the present invention (Fig. 5b);

Fig. 6a and 6b show the chromatic mapping aberrations of the objective according to Fig. 3 for the use of conventional materials (Fig. 6a) and the use of a material combination according to the present invention (Fig. 6b); using an optical ceramic on the basis of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  clearly improved chromatic properties are shown (clearly reduced chromatic cross aberration).

#### **Detailed description of preferred embodiment examples**

In the Abbe diagram according to Fig. 2a, points marked with a circular symbol represent in an exemplary way kinds of glasses which can be prepared in high optical quality by the glass melt techniques which are available today. As is clearly obvious from Fig. 2a, with the present techniques of glass melting and glass forming glasses which are above the dotted line which passes through the points Abbe number = 80/refractive index = 1.7 and Abbe number = 10/refractive index = 2.0 can only be produced with limitations. In particular, glasses having a refractive index in the range of between 1.80 and 2.1 in combination with an Abbe number of between about 30 and 45 are unstable (see rectangle in Fig. 2a).

As explained below, the opto-ceramics according to the present invention are transparent materials which have a refractive index of between about 1.80 and 2.1 and which have at the same time an Abbe number in the range of between about 30 and 45. This provides the possibility of using novel material combinations for achromatisation of lens systems.

In the diagram according to Fig. 2b, the Abbe number of various glasses and single crystalline materials are plotted against the relative partial dispersion ( $P_{g,f}$ ). As can be clearly seen in Fig. 2b, the combination of an Abbe number of between about 30 and 42 and a relative partial dispersion of between about 0.56 and 0.58 cannot be achieved with glasses (see rectangle in Fig. 2b).

As set forth below in more detail, according to the present invention opto-ceramics with Abbe numbers and relative partial dispersions in the above mentioned parameter ranges can be produced. This provides the possibility of using novel material combinations for achromatisation and/or apochromatisation of lens systems.

Within the composition range, different excellent mixtures of the oxides result in cubic phases which are particularly suitable for the production of an opto-ceramic according to the present invention. Thus for example, mixtures of group A (here referred to as) of the cubic oxides  $Y_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$  with up to 99,9 % of one or more of other candidates of the mentioned group A have advantageous properties with respect to their position in the diagram Abbe number against  $P_{g,F}$  (relative partial dispersion).

Also, a candidate of the a.m. group may be mixed with oxides of the group B,  $La_2O_3$  or  $Gd_2O_3$ , wherein the maximum amount depends on the stability of the cubic basis phase. So for example  $Gd_2O_3$  can be doped into  $Yb_2O_3$  or  $Lu_2O_3$  in a maximum amount of ca. 80 % by mol, but into  $Y_2O_3$  in a maximum amount of only up to ca. 70 % by mol. Above these values, the crystal structure is formed as a monoclinic crystal system with low symmetry which is not desired according to the present invention. For example  $La_2O_3$  can be doped into  $Yb_2O_3$ ,  $Lu_2O_3$  or  $Y_2O_3$  in a maximum amount of 20 % by mol.

The oxides which can be used according to the present invention form compounds which normally do not have any optical activity in the visible spectral range, i.e. at ca. 380 to 800 nm, i.e. light in this wave length range is neither absorbed nor emitted. Substantially, the ceramics are not coloured; no fluorescence is present in this case.

For a series of passive optical elements, possible fluorescence has to be suppressed in a targeted way. This can be guaranteed by the use of raw materials with especially high purity. According to an embodiment, the content of optically active impurities (for example active ions of the group of rare earths or transition metals) has to be reduced to a minimum. Preferably, this is < 100 ppm, preferably < 10 ppm, particularly preferably < 1 ppm and most preferably, the opto-ceramics are free of these ions, such as Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm.

According to a further embodiment of the present invention, these ions (e.g. Pr, Nd, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm) may be added in amounts such that the optical activity (such as laser activity) is strongly impaired which applies to amounts of 15 % by mol or higher.

A prerequisite for that is that for the distinct application self-colour or fluorescence do not play a role. As long as this is the case, also further element oxides of the lanthanides series may be used. The a.m. group A (cubic as pure oxide) may then for example be supplemented with  $Tb_2O_3$ ,  $Dy_2O_3$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Ho_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ .

In total, all combinations between the sesquioxides in which the average cation radius does not exceed 0.93 Angstrom respectively the difference of the cation radii of the cations does not exceed 0.22 are possible.

$ZrO_2$  or  $HfO_2$  (group C) may be added in distinct amounts to the a.m. oxides respectively oxide mixtures. For example, these are up to 50 % by mol of  $HfO_2$  or  $ZrO_2$  in  $Yb_2O_3$  or  $Lu_2O_3$  respectively up to 40 % by mol of  $HfO_2$  or  $ZrO_2$  in  $Sc_2O_3$  or  $Y_2O_3$ . Generally, the content of  $ZrO_2$  should not exceed 55 % by mol.

$HfO_2$  is possible as raw material, e.g. incorporated via  $ZrO_2$ .  $ThO_2$  is not suitable, because of toxicity respectively radioactivity.

The refractive index is noticeably increased by the use of  $HfO_2$  and/or  $ZrO_2$ .

The optical properties, such as transparency, refractive number, Abbe number and partial dispersion can be adjusted to the respective needs by a suitable combination of the oxides.

For  $Y_2O_3$ , the refractive value  $n_d \approx 1.91443$  and the Abbe number  $v_d = 36.2$  and the relative partial dispersion  $P_{g,F} = 0.5723$ .

For  $Lu_2O_3$ , the refractive value  $n_d = 1.93483$  and the Abbe number  $v_d \approx 38.42$  and the relative partial dispersion  $P_{g,F} = 0.5725$ .

For  $Sc_2O_3$  doped with one % by atom of Yb, the refractive value  $n_d = 1.99523$  and the Abbe number  $v_d = 35.07$  and the relative partial dispersion  $P_{g,F} = 0.5687$ .

---

These three substances are suitable as opto-ceramics according to the present invention.

Preferably, the refractive values of the opto-ceramics according to the present invention are in the range of 1.80 and 2.1, further preferably 1.85 and 2.05 and particularly preferably 1.89 and 2.02, the Abbe number is between 30 and 45, preferably 33 to 40, and the relative partial dispersion ( $P_{g,F}$ ) is in the range of 0.560 and 0.580, preferably of 0.565 and 0.575.

Fig. 3 shows a group of lenses which can for example be inserted into a compact objective of an electronic apparatus, such as for example a mobile phone. According to Fig. 3, the group of lenses comprises, from the side of the subject to the side of the image, a first lens L1, a lens aperture stop S, a second lens L2 and a third lens L3. Lens L1 has a positive refractive power and its convex surface is oriented to the side of the subject. The meniscus-shaped second lens L2 has a positive refractive power and its convex surface is oriented to the side of the subject. The third lens L3 has a negative refractive power and its concave surface is oriented to the side of the subject. The lens aperture stop S is arranged between the first lens L1 and the second lens L2 and substantially defines together with the focal length of the objective the F number of the objective.

Fig. 4 shows a typical set-up of an objective, for example as a mapping optic for a mobile phone, with a group of lenses according to Fig. 3. In an embodiment example, the objective had an F number of 2.88 with a focal length of 3.789 mm and a total length of the facility (up to the photo chip) of 5.55 mm.

In an embodiment example according to the present invention, the very first lens L1 and the cover glass 12 (cp. Fig. 4) have been replaced with a lens of an opto-ceramic according to the present invention with  $\text{Y}_2\text{O}_3$  structure with a refractive index of about 1.914 and an Abbe number of ca. 36.2.

In the following in table 1, the design using an optical ceramic lens with a refractive number of about 1.914 and an Abbe number of ca. 36.2 is specified. The ceramic lens can again fulfil the purpose of the cover glass (protection of the objective), since it has good mechanical hardness.

Table 1

Number of surface	Type of surface	Radius	Thickness of the lens	Refractive number	Abbe number
1	STANDARD	4.34118	1.000000	1.91470	36.2
2	STANDARD	14.16802	0.597390		
3	STANDARD	infinite	0.707970		
4	EVENASPH	-1.81781	1.210000	1.53373	56.2
5	EVENASPH	-0.98389	0.099997		
6	EVENASPH	4.72134	0.780000	1.58547	29.9
7	EVENASPH	1.67633	1.865957		
8	STANDARD	infinite			

Here, surface 1 is the first surface (on the side of the subject) of lens L1 and surface 2 is the second surface of L1. Surface 3 presents the lens aperture stop S, the surfaces 4 and 5 belong to lens L2 and the surfaces 6 and 7 belong to L3. Surface 8 presents the image plane on the sensor.

The surfaces 4 to 7 are aspheric surfaces which can be described by the following equation:

$$z = \frac{r^2/R}{1 + \sqrt{1 - (1+k)\left(\frac{r}{R}\right)^2}} + Ar^2 + Br^4 + Cr^6 + Dr^8 + Er^{10}$$

wherein z is the coordinate at the optical axis, r is the coordinate which is perpendicular to the optical axis, R is the radius and wherein the aspheric coefficients A to E are given in table 2 below (the first line belongs to surface 1, the second line belongs to surface 2 etc. according to table 1):

Table 2

<b>k</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00
7.37772E-01	-1.91167E-02	-2.68967E-01	3.87731E-01	-1.85926E-01	0.00000E+00
-2.84060E+00	-2.20608E-01	1.33478E-01	-8.24039E-02	2.21891E-02	3.63107E-04
-1.65444E+02	-6.04354E-02	3.15773E-02	-6.80383E-03	4.63038E-04	2.47792E-05
-1.07971E+01	-6.88966E-02	1.77122E-02	-2.81720E-03	1.74517E-04	3.80665E-06
0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00	0.00000E+00

In Figures 5 and 6, respectively the mapping properties have been calculated for conventional material combinations using glass lenses (respectively plastic lenses) (Fig. 5a and Fig. 6a) as well as for the use of the above mentioned material combination of the opto-ceramic according to the present invention for lens L1 (Fig. 5b and Fig. 6b). A result was that the field curvature was improved in an extent of 24 %, the distortion in an extent of 45 % and the chromatic cross aberration was substantially improved, namely in an extent of 380 %. The clear improvement of the chromatic properties is mainly a result of the good relative partial dispersion (departure of the normal line) which nearly makes apochromatic properties possible.

Overall, thus a compact objective with a total of only three lenses having nearly apochromatic mapping properties could be prepared.

An additional use of the material according to the present invention is the use in infrared applications. Preferably, these materials have high transparency for wave lengths in the range of 800 nm up to 8,000 nm, but at least in the range of 800 up to 5,000 nm. Absolutely preferably, the optical elements according to the present invention may be lenses of an optical ceramic of the above mentioned type which lead to mapping of both, the visible light (ca. 380 nm to ca. 800 nm) and also thermal radiation (infrared) of up to 5,000 nm, further preferably up to 7,000 nm and most preferably up to 8,000 nm.

Applications for that are windows and lenses for the so called "Forward looking Infrared" which are transmittive for infrared, for aeroplanes for antiballistic missile defence, cover crowns of antiballistic missiles for infrared wave lengths of up to 7,000 nm. In this case, it is

particularly convenient that at the same time the material has high transmittance for both, visible and also infrared light. This facilitates uses in the field of defence.

#### Production of opto-ceramics of the type "X<sub>2</sub>O<sub>3</sub>"

The route of production substantially comprises the following main steps:

1. Preparation of powder (nanoparticles)
2. Conditioning of powder
3. Forming
4. Drying respectively Debinding
5. Sintering
6. HIP (Hot Isostatic Pressing)
7. Post Annealing

The selection of single process steps as well as of underlying process parameters depend on a variety of factors. To that in particular belong the powder properties (primary particle size, agglomerate size, specific surface, grain shape etc.), the physico-chemical behaviour of the respective material itself during the treatment and sintering process, the addressed size/geometry of the product respectively its desired values of the optical properties. Accordingly, from the above mentioned and below described process modules those which result in the desired product have to be selected, wherein the costs are also of interest.

##### 1. Preparation of powder

The production of the opto-ceramic is effected by the use of suitable powders. Methods for that are (co)precipitations, flame hydrolysis, gas condensation, laser ablation, plasma spray methods (CVS processes), sol gel methods, hydrothermal methods, combustions etc. In view of high packing densities, the shape of the grain is preferably round-shaped respectively preferably spherical; the grains are only in loose contact with each other via van der Waals forces (soft agglomerates). Ideally, the grains are connected with each other via small bridges in the form of sintering necks. Regarding to chemical precipitation reactions, there is a high dependency of the grain fraction and grain shape of the precipitation conditions. Thus a broad spectrum of different starting powders may be produced by the selection of the precipitation

medium (carbonate precipitation, hydroxide precipitation, oxalate precipitations) of an e.g. nitrate or chloride solution of e.g. Y nitrate respectively yttrium chloride. Powders having different qualities and starting properties (e.g. specific surfaces) may also be achieved by different drying methods of the filter cake (simple drying on air, lyophilization, azeotropic distillation). Furthermore, a great amount of additional parameters (pH value, rate of rotation of the stirrer, temperature, precipitation volume etc.) have to be considered during the precipitations.

The purity of the powder is a substantial criterion. Each impurity may result in changed sintering conditions or in inhomogeneous distribution of the optical properties. Impurities may lead to the formation of liquid phases which in worst case may result in broad inhomogeneous grain boundary regions. However the formation of intergranular phases (amorph or cryst.) should be avoided, because of this differences of the refractive value may be the result which in the case of light passage leads to scattering losses.

The use also of hard agglomerates, i.e. primary particles which have formed bridges during the precipitation respectively the calcination respectively are "fused" together due to that in a more or less scope, is possible according to the choice of the method. So e.g. J. Mouzon describes in a published Licenciate Thesis "Synthesis of Yb:Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles and Fabrication of Transparent Polycrystalline Yttria Ceramic", Lulea University of Technology, Int. No. 2005:29, that for the avoidance of intragranular pores, i.e. pores inside the grain, differential sintering is advantageous. This will be guaranteed by hard agglomerates, i.e. the primary particles within an agglomerate first are sintering into a dense state, wherein remaining pores are preferably located in the grain boundary region. Those could be removed from the structure by the method of hot isostatic pressing.

Furthermore, in the production of (co)precipitated powders there is the possibility of reducing the tendency to agglomeration by the targeted addition of agents. So the necessity of a grinding process is avoided. For that, there is the possibility of adding NH<sub>4</sub>OH before the calcination of a precipitated oxalate suspension.

## 2. Conditioning of powder

The powders are processed in different ways due to the forming. Normally, the powder is ground with the aim a) to disintegrate yet present agglomerates and b) to homogenize the powder during the addition of additives. The grinding may be performed in dry or wet condition, with the latter being e.g. alcohols or media on water basis. The times of grinding may be up to 24 hours, but should be selected such that no abrasion of the grinding bodies ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) respectively of the lining of the grinding drum can take place. Ring scission, Attritor, ball grinders etc. are suitable as grinding mills. As a medium for example water, liquid alcohols respectively liquid hydrocarbons, such as heptanes or others may be used.

The drying of the mixtures may again be carried out on air at low temperatures, wherein in the most convenient case the grinding suspension is dried by the means of spray drying. In this case, granules having defined size and quality can be produced. In the case of spray drying, the use of binders is recommended, wherein the spray drying preferably results in soft agglomerates. The size of the agglomerates should not exceed 100  $\mu\text{m}$ , wherein agglomerates in the order of 10 to 50  $\mu\text{m}$  are convenient and agglomerates  $< 10 \mu\text{m}$  are ideal. Also lyophilization or turbulent flow drying are possible.

Occasionally, also additives are required, if the nanopowder respectively the nanopowder agglomerate has to be pressed. For forming by casting, e.g. slip casting, pressure casting, centrifugal casting, the powder mixture has to be dispersed in suitable liquefiers. For that for example, Darvan, Dolapix, polyaryl acids, polyacrylic acids, ammonium oxalate monohydrate, oxalic acid, sorbite ammonium citrate or others are suitable.

For plastic forming (extruding, injection moulding, heat casting), organic binders of the type polyolefin, e.g. HOSTAMOND® of the company Clariant, or catalytically degrading binders, e.g. of the type CATAMOLD® of the company BASF, have to be introduced into the powder and have to be homogenized in suitable form.

### 3. Forming

Pressing allows a quick and cheap forming.

For slip casting, the use of moulds of gypsum is recommended.

#### 4. Tempering steps

Vacuum sintering allows the removal of open porosity from the compact powder. The vacuum conditions are above  $10^{-3}$  mbar ( $= 10^{-3}$  hPa), wherein preferably pressures between  $10^{-5}$  and  $10^{-6}$  mbar ( $= 10^{-5}$  and  $10^{-6}$  hPa) are used. The sintering conditions vary according to the material, wherein for example regimes, such as  $T = 1,500^{\circ}\text{C}$  to  $1,800^{\circ}\text{C}$  and sintering times of between 1 and 10 hours should be mentioned.

Alternatively, it can also be sintered in specific atmospheres (He, hydrogen (dry or wet),  $\text{N}_2$ , Ar).

In the case of vacuum sintering, it is important that the growth of the grains is not too fast and uncontrolled. The aim is, not to incorporate pores into the grains. For that, e.g. the sintering temperatures can be kept very low. Optionally, thereafter the sample is yet opaque due to the high pore density, but the pores are closed.

The closed porosity between the grain boundaries may be pressed out of the structure by a subsequent HIP process. Exemplary conditions are  $1,500^{\circ}\text{C}$  to  $1,800^{\circ}\text{C}$ , pressures between 100 MPa (1,000 bar) and 200 MPa (2,000 bar). Tempering times of between 1 and 10 hours (without heating and cooling time) are common. W or Mo, optionally also graphite may be used as a heating element.

Argon may be used as a pressure medium. The sample may be encapsulated respectively embedded in a powder of its own kind to avoid the solution of Ar in the grain boundaries, e.g. in glass-like intermediate phases.

By the latter, discolouration by reduction of material at the surface respectively contamination of the sample with constituents of the heating element which are inside the furnace chamber can be avoided, wherein thus “post tempering” on air is not necessary. If yet required, it should be conducted on air or in oxygen. Exemplary conditions are 1 to 48 hours at up to  $1,400^{\circ}\text{C}$ .

Intragranular fine porosity can also be reduced by a special process run. This is effected by targeted growth of the grains which takes place in such a manner that newly build grain boundaries grow beyond the region of the pore volume enclosed in the grain.

For that, the sample is again subjected to a sintering process after the HIP process.

Instead of vacuum sintering and the subsequent HIP process, also the combined process of "vacuum hot pressing" may be used.

#### Example

High purity  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{HfO}_2$  powders were used as starting material. The powders were mixed with additives and binders and ball milled for 12 h in ethanol. Then, the alcohol solvent was removed by drying the milled slurry on a hot plate. The so-obtained powder was pressed with low pressure into required shapes in a metal mould and then cold isostatically pressed at 98 MPa.

Transparent  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ceramics were obtained after sintering under vacuum ( $1 \times 10^{-3}$  Pa) at  $1700^\circ\text{C}$  for 3h followed by hot isostatic pressing at  $1780^\circ\text{C}$  for 2h at a pressure of 196 Mpa in Ar atmosphere.

The Interaction of light with an optically transparent material is given by the addition of Reflection, Absorption, Scattering and specular transmission. The reflection losses are inherent to the material due to Snells law. The total amount of light emerging from a material is termed as "total transmittance", while its specularly transmitted portion is termed as in-line transmittance ( $T_{\text{in-line}}$ ), after taking into account scattering as possible loss mechanism.

$$T_{\text{in-line}} = \frac{I_{\text{in-line}}}{I_0} = 10^{-(k_{\text{in-line}})d}$$

Where  $I_{\text{in-line}}$  and  $I_0$  are the specularly transmitted intensity leaving the sample and the incident intensity, respectively and  $k_{\text{in-line}}$  is the absorption coefficient. A graphic representation can be seen from figure 7.

All prepared samples were transparent. The samples containing few to no  $\text{La}_2\text{O}_3$  showed yellow discoloration. In figure 7 the linear absorption of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  opto-ceramics containing

different amounts of  $\text{La}_2\text{O}_3$  is shown. Clearly a broad absorption band at  $\sim 400\text{nm}$  is seen for the opto-ceramics containing 0 and 0.7 mole%  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Surprisingly it was observed that a sample with  $\sim 10$  mole %  $\text{La}_2\text{O}_3$  does not show this yellow coloration, transmitting in the UV-Vis absorption diagram in not showing any absorption band in the visible.

Therefore  $\text{La}_2\text{O}_3$  has been shown to promote transmission towards optical quality for lens applications.

**List of reference characters**

- 1 Biconvex lens
- 2 Biconcave lens
- 3 Substrate
- 4 Spherical lens
  
- 10 Image detection facility
- 11 Casing
- 12 Cover plate/IR filter
- 13 Photo sensor
- 14 Signal processing circuit
- 15 Support plate

21 /

**Patent claims**

1. A refractive, transmittive or diffractive optical element, comprising a ceramic which consists of a crystal combination, wherein the single crystallites have a cubic structure which is analogous to those of  $Y_2O_3$  which is transparent for visible light and/or for infrared radiation and which comprises an oxide or more of the oxides of the type  $X_2O_3$ .
2. The optical element according to claim 1, wherein X is selected from the group consisting of one or more of the elements Y, Sc, In, and/or elements of the lanthanides series La to Lu, in particular Lu, Yb, Gd or La.
3. The optical element according to claim 1 and/or 2, wherein at least two oxides of the type  $X_2O_3$  are present within the ceramic.
4. The optical element according to one or more of the preceding claims wherein at least one or more of  $Sc_2O_3$ ,  $In_2O_3$ ,  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Pr_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Pm_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$ ,  $Tb_2O_3$  are present.
5. The optical element according to one or more of the preceding claims, further comprising  $HfO_2$  and/or  $ZrO_2$ .
6. The optical element according to one or more of the preceding claims, wherein impurities in an amount of a maximum of 100 ppm are present.
7. The optical element according to one or more of the preceding claims, wherein the refractive index is higher than or equal to 1.80, more preferably in the range of between 1.85 and 2.05, and wherein the Abbe number is higher than 30 and more preferably in the range of between 30 and 45.
8. The optical element according to one or more of the preceding claims, wherein the Abbe number is in the range of between 30 and 42 and wherein the relative partial dispersion is in the range of between 0.56 and 0.58.

22 2

9. The optical element according to one or more of the preceding claims, wherein it is transparent for visible light.
10. The optical element according to one or more of the preceding claims, wherein it is transparent for infrared light.
11. The optical element according to one or more of the preceding claims, wherein it is transparent for both, visible light and also infrared light.
12. Mapping optic, comprising at least two lenses of at least two different transparent materials, wherein at least one lens is formed as an optical element according to one of the preceding claims.
13. Mapping optic according to the preceding claim, wherein the lenses are only refractive.
14. Mapping optic according to claim 12, wherein at least one lens has diffractive structures.
15. Mapping optic according to one or more of claims 12 to 14, further comprising at least one lens of a glass.
16. Mapping optic according to one or more of the preceding claims, wherein the relative partial dispersions of the respective glass and the ceramic are approximately similar to one another, preferably with a difference of less than 10 %, and wherein the difference of the Abbe numbers of the respective glass and the ceramic is higher than 10.
17. Mapping optic according to one or more of the preceding claims, wherein the ceramic has a relative partial dispersion in the range of between 0.56 and 0.58 and an Abbe number in the range of between 30 and 40 and wherein the respective glass has a relative partial dispersion of between 0.555 and 0.585 and an Abbe number of lower than 45.

25 3

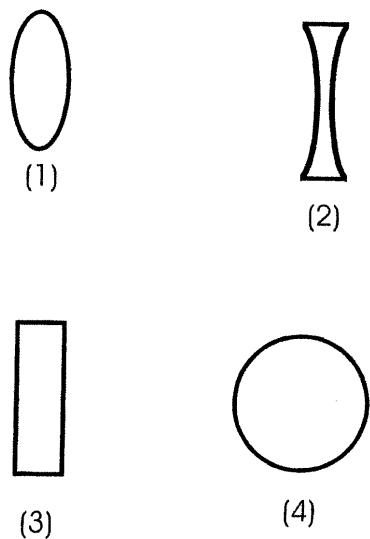
18. Mapping optic according to one or more of the preceding claims, wherein the glass is selected from a group consisting of N-BAF4, N-BaF10, N-SSK8, N-SSK5, N-KP9, LLF1, TiF1, TiF2 or glasses which are comparable with respect to their optical position.
19. Mapping optic according to one or more of the preceding claims, wherein the ceramic has a relative partial dispersion in the range of between 0.56 and 0.58 and an Abbe number in the range of between 30 and 40 and wherein the respective glass has a relative partial dispersion in the range of between 0.555 and 0.575 and an Abbe number of less than 45.
20. Mapping optic according to one or more of the preceding claims, wherein the lenses are arranged to a compact objective having a predetermined focal length.
21. Mapping optic according to one or more of the preceding claims, wherein a first lens which is arranged on the side of the subject of the mapping optic is formed as a pure refractive lens.
22. Mapping optic according to the preceding claim, wherein the first lens is a spherical lens.

Abstract:

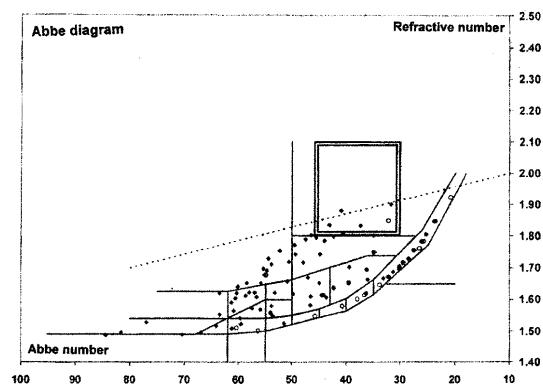
**Optical elements as well as mapping optics**

The present invention relates to refractive, transmittive or diffractive optical elements, comprising a ceramic which is transmittive for visible light and/or for infrared radiation and has a cubic crystal structure (here, this means in the following a cubic structure which is analogous to that of  $Y_2O_3$ ), comprising an oxide of the type  $X_2O_3$ . According to preferred embodiments, X is selected from the group consisting of one or more of the elements Y, Sc, In, and/or elements of the lanthanides series La to Lu, in particular Lu, Yb, Gd or La. Also mixtures of  $X_2O_3$  with oxides having a different stoichiometry, such as for example  $HfO_2$  and/or  $ZrO_2$  are possible, as long as the cubic structure of the ceramic will be maintained. (Fig. 1).

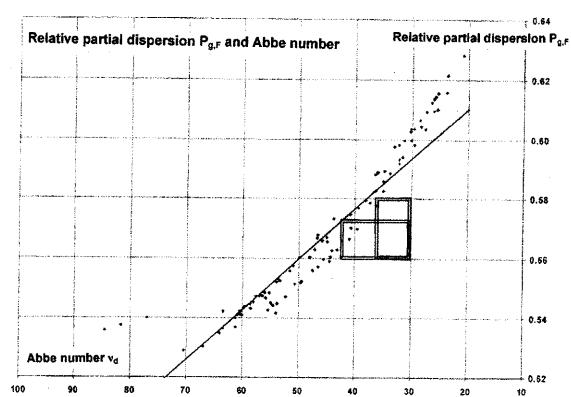
【図1】



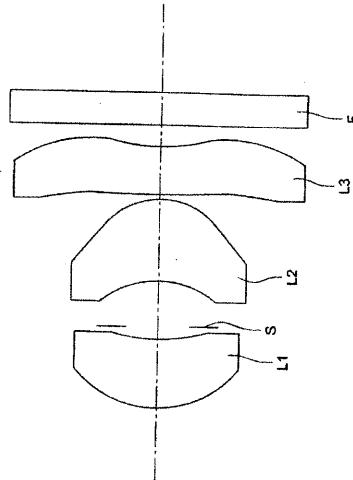
【図2(a)】



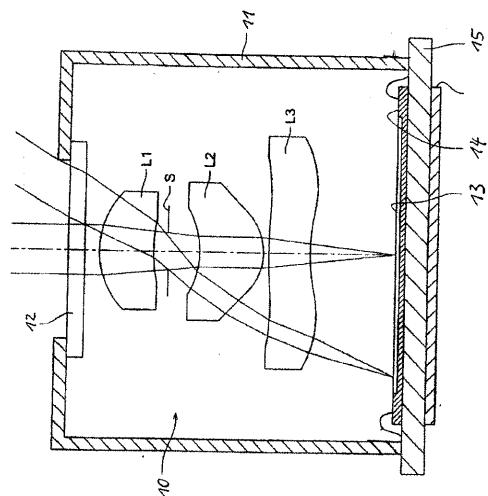
【図2(a)】



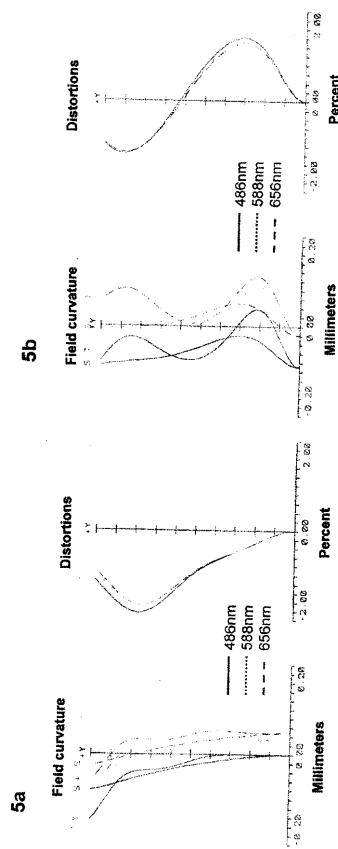
【図3】



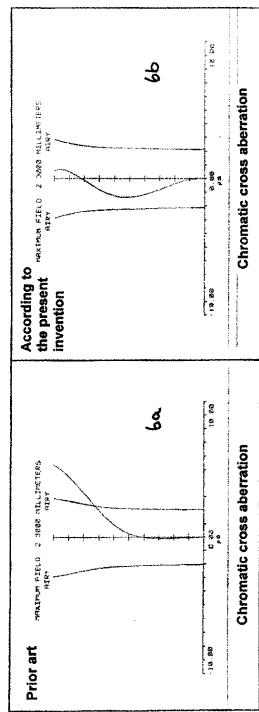
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

