



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년08월23일
 (11) 등록번호 10-1176733
 (24) 등록일자 2012년08월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G02B 1/02 (2006.01) C04B 35/50 (2006.01)
 C04B 35/10 (2006.01) G02B 1/10 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-0089312
 (22) 출원일자 2009년09월22일
 심사청구일자 2010년09월30일
 (65) 공개번호 10-2010-0036949
 (43) 공개일자 2010년04월08일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2008-255080 2008년09월30일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP06107456 A
 JP04238864 A
 JP03218963 A

(73) 특허권자
캐논 가부시끼가이샤
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
 (72) 발명자
나카타 고헤이
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내
엔도 미찌오
 일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
장수길, 박충범

전체 청구항 수 : 총 8 항

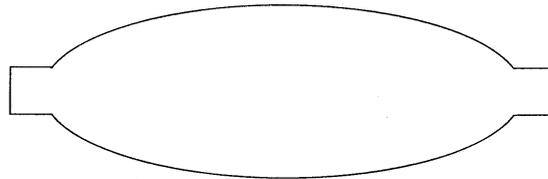
심사관 : 정성용

(54) 발명의 명칭 **광학 재료 및 광학 소자**

(57) 요약

평균 입자 직경이 1 μ m 이상 10 μ m 이하이고 Ln_xAl_yO_{(x+y) × 1.5} (Ln은 희토류족 원소, x는 1 ≤ x ≤ 10, y는 1 ≤ y ≤ 5를 나타낸다.)를 포함하는 세라믹 입자의 성형체를 진공 소결하여 형성된 광학 소자가 제공된다. 상기 Ln이 La, Gd, Yb, 및 Lu로부터 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는 것이 바람직하다. 상기 광학 소자는, 굴절률이 1.85 이상 2.06 이하이고, 아베수가 48 이상 65 이하인 것이 바람직하다. 이로써 고 굴절률 및 저 분산성의 광학 특성을 갖는 광학 소자가 얻어진다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

도구찌 겐타로

일본 도쿄도 오오따꾸 시모마루쵸 3쵸메 30방 2고
캐논 가부시끼가이샤 내

후지노 시게루

일본 후쿠오카켄 후쿠오카시 니시쿠 모토오카 744
규슈다이가쿠 내

특허청구의 범위

청구항 1

복수의 세라믹 입자를 포함하는 진공 소결체를 포함하는 광학 소자이며,

상기 세라믹 입자는 각각 $Ln_xAl_yO_{(x+y) \times 1.5}$ (Ln은 희토류족 원소, x는 $1 \leq x \leq 10$, y는 $1 \leq y \leq 5$ 를 나타낸다.)를 포함하고 평균 입자 직경이 $1\mu m$ 이상 $10\mu m$ 이하인, 광학 소자.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ln은 La, Gd, Yb, 및 Lu로부터 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는, 광학 소자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 광학 소자는, 굴절률이 1.85 이상 2.06 이하이고, 아베수가 48 이상 65 이하인, 광학 소자.

청구항 4

세라믹 입자 및 피복층을 포함하는 2층 구조를 각각 갖는 복수의 입자를 포함하는 진공 소결체를 포함하는 광학 소자이며,

상기 세라믹 입자는 $Ln_xAl_yO_{(x+y) \times 1.5}$ (Ln은 희토류족 원소, x는 $1 \leq x \leq 10$, y는 $1 \leq y \leq 5$ 를 나타낸다.)를 포함하고 평균 입자 직경이 $1\mu m$ 이상 $10\mu m$ 이하이며,

상기 피복층은 상기 세라믹 입자의 소결 온도보다 낮은 소결 온도를 갖는 세라믹을 포함하는, 광학 소자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 피복층은 글래스인, 광학 소자.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 Ln은 Y, La, Gd, Yb, 및 Lu로부터 선택된 적어도 1종 이상을 포함하는, 광학 소자.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 광학 소자는, 굴절률이 1.85 이상 2.06 이하이고, 아베수가 48 이상 65 이하인, 광학 소자.

청구항 8

제4항에 있어서,

2층 구조를 갖는 상기 입자는 구형인, 광학 소자.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

본 발명은 광학 소자에 관한 것으로, 특히 렌즈 등에 사용되는 고 정밀도의 광학 소자에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근, 디지털 카메라를 비롯한 카메라의 생산량이 증가하여, 보다 고성능의 광학 렌즈가 요구되고 있다. 특히 카메라 등의 광학 성능을 향상시키기 위해서는, 고 굴절률 및 저 분산성의 광학 재료가 필요해지고 있다.
- [0003] 결정 재료를 이용하여, 종래의 광학 글래스에는 없는 고 굴절률 및 저 분산성을 실현할 수 있는데, 광학 용도에 적합한 투과율이 좋은 재료로서 사용하기 위해서는, 단결정 재료를 사용하는 방법이나 또는 결정 입자를 소결시켜서 사용하는 방법이 있었다.
- [0004] 한편, 단결정 재료는 매우 고가이고, 또한 광학 렌즈에 적합한 직경이 큰 재료를 얻기 어렵다는 문제가 있었다. 즉, 결정 입자를 소결시키는 방법에서는, 입자 직경이 클 때 소결 동안 큰 입계(grain boundary)가 발생하여, 광학 렌즈로서 투과율의 저하가 유발되거나, 재료를 렌즈 형상으로 가공할 때에 입계에 의해 렌즈 표면에 결함이 발생하여, 양호한 광학 렌즈를 얻기 어렵다고 하는 문제가 있었다.
- [0005] 일본공개특허 평6-56514호 공보에는, 입자 직경이 작은 결정 입자로서, 결정 입자 직경이 100nm 이하인 투광성 세라믹스의 예가 개시되어 있다. 그러나, 100nm 이하의 직경을 갖는 결정 입자를 소결시키는 공정에서는, 소결 전의 예비 성형체를 형성할 때 벌크 밀도(bulk density)가 작기 때문에 취급이 매우 곤란하였다. 한편, 고 굴절률, 저 분산성의 광학 특성을 갖는 세라믹스 중에는, 소결 온도가 높아 소결 공정에서 프로세스 상의 어려움을 수반하는 것이 많다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0006] 본 발명은 상기 언급한 배경 기술의 문제점을 감안해서 이루어진 것으로, 본 발명의 목적은 고 굴절률, 저 분산성의 광학 특성을 갖는 광학 소자를 제공하는 것에 있다.

과제 해결수단

- [0007] 상기의 과제를 해결하기 위한 제1 광학 소자는, 평균 입자 직경이 1 μ m 이상 10 μ m 이하이고 Ln_xAl_yO_{[x+y] × 1.5}(Ln은 희토류족 원소, x는 1≤x≤10, y는 1≤y≤5를 나타낸다.)를 포함하는 세라믹 입자의 성형체를 진공 소결해서 형성된다.
- [0008] 상기의 과제를 해결하기 위한 제2 광학 소자는, 평균 입자 직경이 1 μ m 이상 10 μ m 이하이고 Ln_xAl_yO_{[x+y] × 1.5}(Ln은 희토류족 원소, x는 1≤x≤10, y는 1≤y≤5를 나타낸다.)를 포함하는 세라믹 입자의 표면에, 상기 세라믹 입자의 소결 온도보다도 낮은 소결 온도를 갖는 세라믹으로 이루어진 피복층을 피복해서 이루어진 2층 구조를 갖는 입자의 성형체를 진공 소결해서 형성된다.
- [0009] 본 발명의 다른 특징들은 첨부 도면들을 참조하여 하기의 실시예들의 설명으로부터 명백해질 것이다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0010] 본 발명에 있어서의 광학 소자는, 특정한 세라믹 입자를 사용해서, 통상의 소결 공정시 온도보다도 저온에서 결정 입자를 진공 소결시켜, 결함이 없는 고 굴절률, 저 분산성의 광학 특성을 갖는다. 본 발명의 광학 소자는, 다양한 광학계에 사용되는 렌즈, 프리즘에 적용할 수 있다.
- [0011] <제1 실시 형태>
- [0012] 본 발명의 제1 실시 형태에 관련된 광학 소자는, 평균 입자 직경이 1 μ m 이상 10 μ m 이하이고 Ln_xAl_yO_{[x+y] × 1.5}(Ln은 희토류족 원소, x는 1≤x≤10, y는 1≤y≤5를 나타낸다.)를 포함하는 세라믹 입자의 성형체를 진공 소결해서 형성된다.
- [0013] 상기 Ln은 희토류족 원소를 포함하고, 그 구체적인 예로는 Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, 및 Lu를 들 수 있다. Ln은 이들 희토류족 원소 중, 특히 La, Gd, Yb, 및 Lu로부터 선택된 적어도 1종 이상인 것이 바람직하다.
- [0014] 또한, 세라믹 입자의 평균 입자 직경은 1 μ m 이상 10 μ m 이하가 바람직하다. 평균 입자 직경이 0.1 μ m 미만일 때는, 입자가 너무 미세하여 부분적인 응집이 발생하므로, 가압 시에 입자들이 충분히 치밀화되기 어렵고, 또한

소결 후의 광학 소자 중에 거품이 잔류하여, 광학 소자로서의 사용에 부적합할 수 있다. 평균 입자 직경이 10 μm를 초과할 때는, 가압 시에 공극이 발생하기 쉽고, 소결 후에 얻어진 결정에 입계가 발생하기 쉬워서, 연마 시에 입자의 탈락이 발생하여, 양호한 표면을 갖는 광학 소자를 얻을 수 없다.

[0015] 세라믹 입자의 형상은 구형이 바람직하다. 구형에서 부정형으로 갈수록 가압 시에 공극이 발생하기 쉽고, 소결 후에 얻어진 결정에 입계가 발생하기 쉬워서 양호한 광학 소자를 얻을 수 없다. 참고로, 구형이란, 구의 단면 형상의 세로 직경/가로 직경=1±0.1의 관계를 갖는 것이 바람직하다. 또한, 상기 광학 소자는, 굴절률이 1.8 이상이거나, 또는 투광성을 갖는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명의 광학 소자를 제조하는 방법은 다음과 같다. 우선 플라즈마 용융 등의 방법에 의해, 평균 입자 직경이 1μm 이상 10μm 이하인 구형의 세라믹 입자를 제작한다. 그 다음으로, 이 구형의 세라믹 입자를 주입 성형, 건식 성형 또는 습식 성형에 의해 예비 성형체를 제작한다. 또한, 이 예비 성형체를 진공 중에서 소결시키고, 그 후 연삭, 연마 공정을 거쳐 광학 렌즈 등의 광학 소자를 얻는다.

[0017] 세라믹 입자의 성형체를 진공 소결할 때, 세라믹 입자 간의 간극에 존재하는 기포를 제거할 수 있으므로, 광학 소자의 품질을 유지할 수 있어 바람직한 형태이다. 특히 본 발명에서는, 통상의 소결 공정시의 온도보다도 저온에서 결정 입자를 진공 소결시켜, 결합이 없는 고 굴절률, 저 분산성의 광학 특성을 갖는 광학 소자를 얻을 수 있다. 진공 소결의 진공도는 0.1Pa 이하가 바람직하다.

[0018] (실시예 1)

[0019] 우선, 순도 99.9% 이상의 La₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃ 및 Al₂O₃의 산화물 원료를 준비했다. 표 1의 시료 No. 1 내지 7에 나타내는 화합물을 갖는 세라믹 입자가 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.

[0020] 이 원료를 열 플라즈마 중에 도입하여, 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로 가열, 용융시킨 후에 냉각해서 평균 입자 직경이 1μm인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 1,500℃ 이상 3,200℃ 이하로 설정했다. 가열 온도가 1,500℃ 미만일 때는, 용융이 충분히 이루어지지 않아 구형의 입자가 얻어지지 않았다. 가열 온도가 3,200℃를 넘을 때는, 원료의 휘발이 발생하여 입자 직경이 작은 구형 입자밖에 얻어지지 않았다.

[0021] 이 구형 입자를 9,800,000Pa(100kgf) 내지 196,000,000Pa(2,000kgf)의 압력에서 건식 성형하여 직경 20mm, 두께 2mm인 예비 성형체를 얻었다. 예비 성형체를 1,100℃ 이상 1,500℃ 이하의 하기의 표에 나타내는 온도에서 10⁻¹Pa 이하의 진공 중에서 소결시켰다. 또한, 소결 시간은 6시간 이상 24시간 이하로 설정했다. 얻어진 소결체를 연삭, 연마하여 두께 1mm인 도 1에 나타내는 광학 소자를 얻었다.

[0022] 얻어진 광학 소자의 굴절률 및 아베수(Abbe number)를 측정된 결과를 표 1에 나타낸다. 참고로, 아베수는 분산성(dispersibility)을 나타내는 값이다. 각 광학 소자는, 고 굴절률이며 저 분산성의 광학 특성을 갖고 있었다. 또한, 그의 표면을 광학 현미경으로 관찰했을 때, 연마 공정에 있어서 발생하는 표면 입자의 탈락이나 표면의 상처가 없는 양호한 광학 소자를 얻었다.

[0023] <측정 방법>

[0024] (1) 굴절률

[0025] 굴절률은, 풀프리히(Pulfrich) 굴절률 측정 장치(상품명 "KPR-2000", 시마즈 디바이스 제조 주식회사(Shimadzu Device Corporation))를 이용해서 파장 587nm에서 측정하여 구한 값(nd)을 나타낸다.

[0026] (2) 아베수

[0027] 아베수 vd는, 풀프리히 굴절률 측정 장치를 이용하여, 파장 587nm, 486nm, 656nm에서의 굴절률 nd, nF, nC를 측정하고, vd=(nd-1)/(nF-nC)의 식을 이용하여 계산한 값을 나타낸다.

표 1

시료	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
세라믹 입자	LaAlO ₃	La _{0.5} Gd _{0.5} AlO ₃	GdAlO ₃	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂
굴절률	2.06	2.03	2.02	2.00
아베수	56	52	50	48
소결 온도	1,200℃	1,150℃	1,100℃	1,350℃

[0029]

시료	No. 5	No. 6	No. 7
세라믹 입자	$\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{La}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	$\text{La}_{10}\text{Al}_4\text{O}_{21}$
굴절률	1.94	1.85	2.08
아베수	65	58	54
소결 온도	1,150℃	1,250℃	1,200℃

[0030] (실시예 2)

[0031] 순도 99.9% 이상의 La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 및 Al_2O_3 의 산화물 원료를 준비했다. 표 1의 시료 No. 1 내지 7에 나타내는 화합물의 세라믹 입자가 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.

[0032] 이 원료를 열 플라즈마 중에 도입하여 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로, 가열, 용융시킨 후에 냉각해서 평균 입자 직경이 $3\mu\text{m}$ 인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 1,500℃ 이상 3,000℃ 이하로 설정했다. 가열 온도가 1,500℃ 미만일 때는, 용융이 충분히 이루어지지 않아 구형의 입자가 얻어지지 않았다. 가열 온도가 3,000℃를 넘을 때는, 원료의 휘발이 발생하여 입자 직경이 작은 구형 입자밖에 얻어지지 않았다.

[0033] 이 구형 입자를 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 건식 성형하고, 진공 중에서 소결하고, 얻어진 소결체를 연삭, 연마해서 두께 1mm의 시료를 얻었다.

[0034] 얻어진 광학 소자의 굴절률 및 아베수를 광학적으로 측정하였다. 표 1에 나타내는 결과와 마찬가지로, 광학 소자는 고 굴절률이고 저 분산성의 광학 특성을 갖고 있었다. 또한, 그의 표면을 광학 현미경으로 관찰했을 때, 연마 공정에 있어서 발생하는 표면 입자의 탈락이나 표면의 상처가 없는 양호한 광학 소자가 얻어졌다.

[0035] (실시예 3)

[0036] 순도 99.9% 이상의 La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 및 Al_2O_3 의 산화물 원료를 준비했다. 표 1의 시료 No. 1 내지 7에 나타내는 화합물의 세라믹 입자가 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.

[0037] 이 원료를 열 플라즈마 중에 도입하여 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로, 가열, 용융시킨 후에 냉각해서 평균 입자 직경이 $10\mu\text{m}$ 인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 1,500℃ 이상 3,000℃ 이하로 설정했다. 가열 온도가 1,500℃ 미만일 때는, 용융이 충분히 이루어지지 않아 구형의 입자가 얻어지지 않았다. 가열 온도가 3,000℃를 넘을 때는, 원료의 휘발이 발생하여 입자 직경이 작은 구형 입자밖에 얻어지지 않았다.

[0038] 이 구형 입자를 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로, 건식 성형하고, 진공 중에서 소결하고, 얻어진 소결체를 연삭, 연마해서 두께 1mm의 시료를 얻었다.

[0039] 얻어진 광학 소자의 굴절률 및 아베수를 광학적으로 측정했다. 표 1에 나타내는 결과와 마찬가지로, 광학 소자는 고 굴절률이고 저 분산성의 광학 특성을 갖고 있었다. 또한, 그의 표면을 광학 현미경으로 관찰했을 때, 연마 공정에서 발생하는 표면 입자의 탈락이나 표면의 상처가 없는 양호한 광학 소자가 얻어졌다.

[0040] (비교예 1)

[0041] 순도 99.9% 이상의 La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 및 Al_2O_3 의 산화물 원료를 준비했다. 표 1의 시료 No. 1 내지 7에 나타내는 화합물이 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.

[0042] 이 원료를 열 플라즈마 중에 도입하여 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로, 가열, 용융시킨 후에 냉각해서 평균 입자 직경이 $0.1\mu\text{m}$ 인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 3,500℃ 이상으로 설정했다.

[0043] 이 구형 입자를 9,800,000Pa(100kgf) 내지 196,000,000Pa(2,000kgf)의 압력에서 건식 성형하여, 직경 20mm, 두께 2mm인 예비 성형체를 얻었다. 예비 성형체를 1,100℃ 이상 1,500℃ 이하의 하기의 표에 나타내는 온도에서 10^{-1}Pa 이하의 진공 중에서 소결시켰다. 또한, 소결 시간은 6시간 이상 24시간 이하로 설정했다. 얻어진 소결체를 연삭, 연마해서 두께 1mm의 시료를 얻었다.

- [0044] 얻어진 광학 소자를 광학 현미경으로 관찰한 바, 소자 중에 거품이 다수 관찰되어, 광학 소자로서의 사용에는 부적절하였다.
- [0045] (비교예 2)
- [0046] 순도 99.9% 이상의 La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 및 Al_2O_3 의 산화물 원료를 준비했다. 표 1의 시료 No. 1 내지 7에 나타내는 화합물이 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.
- [0047] 이 원료를 열 플라즈마 중에 도입하여 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로, 가열, 용융시킨 후에 냉각해서 평균 입자 직경이 $100\mu\text{m}$ 인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 $1,500^\circ\text{C}$ 이상 $3,200^\circ\text{C}$ 이하로 설정했다.
- [0048] 이 구형 입자를 $9,800,000\text{Pa}(100\text{kgf})$ 내지 $196,000,000\text{Pa}(2,000\text{kgf})$ 의 압력에서 건식 성형하여, 직경 20mm, 두께 2mm인 예비 성형체를 얻었다. 예비 성형체를 $1,100^\circ\text{C}$ 이상 $1,500^\circ\text{C}$ 이하의 하기의 표에 나타내는 온도에서 10^{-1}Pa 이하의 진공 중에서 소결시켰다. 또한, 소결 시간은 6시간 이상 24시간 이하로 설정했다. 얻어진 소결체를 연삭, 연마해서 두께 1mm의 시료를 얻었다.
- [0049] 얻어진 광학 소자를 광학 현미경으로 관찰한 바, 연마 공정에서 발생하는 표면 입자의 탈락이나 표면의 상처가 다수 존재하여 광학 소자로서의 사용에는 부적절하였다.
- [0050] <제2 실시 형태>
- [0051] 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 광학 소자는, 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하이고 $\text{Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_{(x+y) \times 1.5}$ (Ln은 희토류족 원소, x는 $1 \leq x \leq 10$, y는 $1 \leq y \leq 5$ 를 나타낸다.)를 포함하는 세라믹 입자의 표면에, 상기 세라믹 입자의 소결 온도보다도 낮은 소결 온도를 갖는 세라믹을 포함하는 피복층을 피복해서 형성된 2층 구조를 갖는 입자의 성형체를 진공 소결해서 형성된다.
- [0052] 본 발명의 제2 실시 형태에 따른 광학 소자는, 세라믹 입자의 표면에, 상기 세라믹 입자의 소결 온도보다도 낮은 소결 온도를 갖는 세라믹으로 이루어진 층을 피복한 2층 구조를 갖는 입자를 사용하는 것을 특징으로 한다. 세라믹 입자는 제1 광학 소자에 사용된 세라믹 입자와 동일한 것이 사용된다.
- [0053] 상기 세라믹 입자의 소결 온도보다도 낮은 소결 온도를 갖는 세라믹은, 결정 또는 글래스인 것이 바람직하다.
- [0054] 또한, 상기 2층 구조를 갖는 입자는 구형인 것이 바람직하다. 또한, 세라믹 입자의 소결 온도보다도 낮은 소결 온도를 갖는 세라믹으로 이루어진 층을 피복한 피복층의 두께는 $0.1\mu\text{m}$ 이상 $1\mu\text{m}$ 이하가 바람직하다. 또한, 세라믹 입자의 표면에 피복층을 형성하는 방법으로서 플라즈마 용융법이 채택된다.
- [0055] 본 발명의 광학 소자를 제조하는 방법은 다음과 같다. 우선, 플라즈마 용융 등의 방법에 의해, 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하인 구형의 세라믹 입자를 제작한다. 그 다음으로, 이 구형 세라믹 입자를, 주입 성형, 건식 성형, 또는 습식 성형에 의해 예비 성형체를 제작한다.
- [0056] 그 다음으로, 플라즈마 용융 등의 방법에 의해, 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하인 구형의 세라믹 입자의 표면에 피복층이 피복된 2층 구조의 구형의 입자를 제작한다. 또한, 이 2층 구조의 입자를, 주입 성형, 건식 성형, 또는 습식 성형에 의해 예비 성형체를 제작한다.
- [0057] 마지막으로, 이 예비 성형체를 진공 중에서 소결시키고, 그 후에 연삭, 연마 공정을 거쳐 광학 렌즈 등의 광학 소자를 얻는다. 또한, 진공 소결 방법은, 제1 광학 소자를 위해 사용된 진공 소결 방법과 같다.
- [0058] (실시예 4)
- [0059] 순도 99.9%의 Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 및 Al_2O_3 의 산화물 원료를 준비했다. 표 2의 시료 No. 11 내지 19에 나타내는 화합물의 세라믹 입자가 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.
- [0060] 이 원료를 열 플라즈마 중에 중앙부에 도입하고, 그 주변부에는 Gd_2O_3 과 Al_2O_3 의 1:1 혼합물을 도입하여 동시에 가열, 용융시킨 후에 냉각함으로써 미립자를 얻는 열플라즈마법으로, 평균 입자 직경이 $1\mu\text{m}$ 이고, 피복층인 GdAlO_3 의 평균 두께가 $0.1\mu\text{m}$ 인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 $1,500^\circ\text{C}$ 이상 $3,200^\circ\text{C}$ 이하로 설정했다. 가열 온도가 $1,500^\circ\text{C}$ 미만일 때는, 용융이 충분히 이루어지지 않아 구형의 입자를 얻을 수 없었다. 가열 온도가 $3,200^\circ\text{C}$ 를 넘을 때는, 원료의 휘발이 발생하여 입자 직경이 작은 구형 입자밖에 얻어지지 않았다.
- [0061] 이 구형 입자를 $9,800,000\text{Pa}(100\text{kgf})$ 내지 $196,000,000\text{Pa}(2,000\text{kgf})$ 의 압력에서 건식 성형하여, 직경 20mm, 두

께 2mm인 예비 성형체를 얻었다. 예비 성형체를 1,100℃로 10⁻¹Pa 이하의 진공 중에서 소결시켰다. 또한, 소결 온도는 1,100℃이고, 소결 시간은 6시간 이상 24시간 이하로 설정했다. 얻어진 소결체를 연삭, 연마해서 두께 1mm인 광학 소자를 얻었다.

[0062] 얻어진 광학 소자의 굴절률 및 아베수를 측정된 결과를 표 2에 나타낸다. 각각의 광학 소자는 고 굴절률이고 저 분산성의 광학 특성을 갖고 있었다. 또한, 그의 표면을 광학 현미경으로 관찰했을 때, 연마 공정에서 발생하는 표면 입자의 탈락이나 표면의 상처가 없는 양호한 광학 소자가 얻어졌다.

[0063] 소결 온도가, 표 2에 나타낸 바와 같이, 1,150℃ 내지 1,500℃인 LaAlO₃, La_{0.5}Gd_{0.5}AlO₃, Yb₃Al₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂, La₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉, 및 La₁₀Al₄O₂₁의 각각의 세라믹 입자 주위에, 소결 온도가 1,100℃인 GdAlO₃을 피복층으로서 형성함으로써, 각각의 2층 구조의 입자의 소결 온도를 1,100℃로 내릴 수 있었다.

표 2

[0064]

시료	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15
세라믹 입자	Y ₃ Al ₅ O ₁₂	LaAlO ₃	La _{0.5} Gd _{0.5} AlO ₃	GdAlO ₃	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂
피복층	GdAlO ₃	GdAlO ₃	GdAlO ₃	GdAlO ₃	GdAlO ₃
굴절률	1.83	2.06	2.03	2.02	2.00
아베수	56	56	52	50	48
소결 온도	1,500℃	1,200℃	1,150℃	1,100℃	1,350℃

[0065]

시료	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19
세라믹 입자	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	La ₃ Al ₅ O ₁₂	Y ₄ Al ₂ O ₉	La ₁₀ Al ₄ O ₂₁
피복층	GdAlO ₃	GdAlO ₃	GdAlO ₃	GdAlO ₃
굴절률	1.94	1.85	1.93	2.08
아베수	65	58	54	54
소결 온도	1,150℃	1,250℃	1,500℃	1,200℃

[0066] 상기의 표 2의 시료의 소결 온도는 모두 1,100℃로 한다.

[0067] (실시예 5)

[0068] 순도 99.9%의 Y₂O₃, La₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃ 및 Al₂O₃의 산화물 원료를 준비했다. 표 2의 시료 No. 11 내지 19에 나타내는 화합물의 세라믹 입자가 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.

[0069] 이 원료를 열 플라즈마 중에 중앙부에 도입하고, 주변부에는 Gd₂O₃와 Al₂O₃의 1:1 혼합물을 도입하여 동시에 가열, 용융시킨 후에 냉각함으로써 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로 평균 입자 직경이 3μm이고, 피복층인 GdAlO₃의 평균 두께가 0.3μm인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 1,500℃ 이상 3,000℃ 이하로 설정했다. 가열 온도가 1,500℃ 미만일 때에는, 용융이 충분히 이루어지지 않아 구형의 입자가 얻어지지 않았다. 가열 온도가 3,000℃를 넘을 때에는, 원료의 휘발이 발생하여 입자 직경이 작은 구형 입자밖에 얻어지지 않았다.

[0070] 이 구형 입자를 9,800,000Pa(100kgf) 내지 196,000,000Pa(2,000kgf)인 압력에서 건식 성형하여 직경 20mm, 두께 2mm인 예비 성형체를 얻었다. 예비 성형체를 1,100℃로 10⁻¹Pa 이하의 진공 중에서 소결시켰다. 또한, 소결 시간은 6시간 이상 24시간 이하로 설정했다. 얻어진 소결체를 연삭, 연마하여 두께 1mm인 광학 소자를 얻었다.

[0071] 얻어진 광학 소자의 굴절률 및 아베수를 광학적으로 측정된 바, 표 2에 나타내는 결과와 마찬가지로, 광학 소자는 고 굴절률 및 저 분산성의 광학 특성을 갖고 있었다. 또한, 그의 표면을 광학 현미경으로 관찰했을 때, 연마 공정에서 발생하는 표면 입자의 탈락이나 표면의 상처가 없는 양호한 광학 소자가 얻어졌다.

[0072] 소결 온도가 1,150℃ 내지 1,500℃인 Y₃Al₅O₁₂, LaAlO₃, La_{0.5}Gd_{0.5}AlO₃, Yb₃Al₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂, La₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉,

La₁₀Al₄O₂₁의 각각의 주위에, 소결 온도가 1,100℃인 GdAlO₃를 피복층으로서 형성함으로써, 2층 구조의 입자 각각의 소결 온도를 1,100℃로 내릴 수 있었다.

- [0073] (실시예 6)
- [0074] 순도 99.9%의 Y₂O₃, La₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃ 및 Al₂O₃의 산화물 원료를 준비했다. 표 2의 시료 No. 11 내지 19에 나타내는 화합물의 세라믹 입자가 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.
- [0075] 이 원료를 열 플라즈마 중에 중앙부에 도입하고, 주변부에는 Gd₂O₃와 Al₂O₃의 1:1 혼합물을 도입하여 동시에 가열, 용융시킨 후에 냉각함으로써 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로 평균 입자 직경이 10 μ m이고, 피복층인 GdAlO₃의 평균 두께가 1 μ m인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 1,500℃ 이상 3,000℃ 이하로 설정했다. 가열 온도가 1,500℃ 미만일 때에는, 용융이 충분히 이루어지지 않아 구형의 입자가 얻어지지 않았다. 가열 온도가 3,000℃를 넘을 때는, 원료의 휘발이 발생하여 입자 직경이 작은 구형 입자밖에 얻어지지 않았다.
- [0076] 이 구형 입자를 9,800,000Pa(100kgf) 내지 196,000,000Pa(2,000kgf)인 압력에서 건식 성형하여 직경 20mm, 두께 2mm인 예비 성형체를 얻었다. 예비 성형체를 1,100℃로 10⁻¹Pa 이하의 진공 중에서 소결시켰다. 또한, 소결 시간은 6시간 이상 24시간 이하로 설정했다. 얻어진 소결체를 연삭, 연마하여 두께 1mm인 광학 소자를 얻었다.
- [0077] 얻어진 광학 소자의 굴절률 및 아베수를 광학적으로 측정한 바, 표 2에 나타내는 결과와 마찬가지로, 광학 소자는 고 굴절률 및 저 분산성의 광학 특성을 갖고 있었다. 또한, 그의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 바, 연마 공정에 있어서 발생하는 표면 입자의 탈락이나 표면의 상처가 없는 양호한 광학 소자가 얻어졌다.
- [0078] 소결 온도가 1,150℃ 내지 1,500℃인 Y₃Al₅O₁₂, LaAlO₃, La_{0.5}Gd_{0.5}AlO₃, Yb₃Al₅O₁₂, Lu₃Al₅O₁₂, La₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉, 및 La₁₀Al₄O₂₁의 각각의 주위에, 소결 온도가 1,100℃인 GdAlO₃를 피복층으로서 형성함으로써, 2층 구조의 입자 각각의 소결 온도를 1,100℃로 내릴 수 있었다.
- [0079] (실시예 7)
- [0080] 순도 99.9%의 Y₂O₃, La₂O₃, Gd₂O₃, Yb₂O₃, Lu₂O₃ 및 Al₂O₃의 산화물 원료를 준비했다. 표 2의 시료 No. 11 내지 19에 나타내는 화합물의 세라믹 입자가 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.
- [0081] 또한, 피복층으로서, 표 3의 조성으로 표 4의 특성을 갖는 글래스를 준비했다. 이 원료를 열 플라즈마 중에 중앙부에 도입하고, 주변부에는 표 3에 나타내는 조성으로 표 4에 나타내는 특성을 갖는 글래스를 도입하여 동시에 가열, 용융시킨 후에 냉각함으로써 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로 평균 입자 직경이 10 μ m이고, 피복층인 글래스의 평균 두께가 1 μ m인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 1,500℃ 이상 3,000℃ 이하로 설정했다. 가열 온도가 1,500℃ 미만일 때에는, 용융이 충분히 이루어지지 않아 구형의 입자가 얻어지지 않았다. 가열 온도가 3,000℃를 넘을 때에는, 원료의 휘발이 발생하여 입자 직경이 작은 구형 입자밖에 얻어지지 않았다.
- [0082] 이 구형 입자를 9,800,000Pa(100kgf) 내지 196,000,000Pa(2,000kgf)인 압력에서 건식 성형하여 직경 20mm, 두께 5mm인 예비 성형체를 얻었다.
- [0083] 이 예비 성형체를 750℃ 이상의 온도로 10⁻¹Pa 이하의 진공 중에서 소결시켰다. 소결 시간은 1시간 이상 4시간 이하로 설정했다. 얻어진 소결체를 연삭, 연마해서 두께 3mm인 시료를 얻었다.
- [0084] 얻어진 광학 소자의 굴절률 및 아베수를 광학적으로 측정한 바, 표 2에 나타낸 결과와 마찬가지로, 광학 소자는 고 굴절률 및 저 분산성의 광학 특성을 갖고 있었다. 또한, 그의 표면을 광학 현미경으로 관찰했을 때, 연마 공정에서 발생하는 표면 입자의 탈락이나 표면의 상처가 없는 양호한 광학 소자가 얻어졌다.
- [0085] 소결 온도가 고온인 세라믹의 주위에, 글래스 전이 온도가 600℃인 글래스를 피복층으로서 형성함으로써, 2층 구조의 입자 각각의 소결 온도를 750℃로 내릴 수 있었다.

표 3

[0086] 글래스의 조성 (중량%)

B ₂ O ₃	Ga ₂ O ₃	Gd ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Li ₂ O	Nb ₂ O ₅	WO ₃	SiO ₂	Ta ₂ O ₅	ZnO	ZrO ₂
15.0	6.0	7.0	35.0	1.0	2.0	1.5	5.0	17.0	5.0	5.5

표 4

[0087]

굴절률	아베수	글래스 전이점
1.843	40.7	600

[0088]

(비교예 3)

[0089]

순도 99.9% 이상의 Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 및 Al_2O_3 의 산화물 원료를 준비했다. 표 2의 시료 No. 11 내지 19에 나타난 화합물의 세라믹 입자가 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.

[0090]

이 원료를 열 플라즈마 중에 중앙부에 도입하고, 주변부에는 Gd_2O_3 와 Al_2O_3 의 1:1 혼합물을 도입하여 동시에 가열, 용융시킨 후에 냉각함으로써 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로 평균 입자 직경이 $0.1\mu m$ 이고, 피복층인 $GdAlO_3$ 의 평균 두께가 $0.01\mu m$ 인 구형 입자를 얻었다. 이때, 가열 온도는 $3,500^\circ C$ 이상으로 설정했다.

[0091]

이 구형 입자를 $9,800,000Pa(100kgf)$ 내지 $196,000,000Pa(2,000kgf)$ 인 압력에서 건식 성형하여 직경 20mm, 두께 2mm인 예비 성형체를 얻었다. 예비 성형체를 $1,100^\circ C$ 이상 $1,500^\circ C$ 이하의 하기의 표에 나타난 온도로 $10^{-1}Pa$ 이하의 진공 중에서 소결시켰다. 또한, 소결 시간은 6시간 이상 24시간 이하로 설정했다. 얻어진 소결체를 연삭, 연마하여 두께 1mm인 시료를 얻었다.

[0092]

얻어진 광학 소자를 광학 현미경으로 관찰한 바, 소자 중에 거품이 다수 관찰되어 광학 소자로서의 사용에는 부적절하였다.

[0093]

(비교예 4)

[0094]

순도 99.9% 이상의 Y_2O_3 , La_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 및 Al_2O_3 의 산화물 원료를 준비했다. 표 2의 시료 No. 11 내지 19에 나타난 화합물의 세라믹 입자가 될 수 있는 비율로 원료를 조정하여 혼합했다.

[0095]

이 원료를 열 플라즈마 중에 중앙부에 도입하고, 그 주변부에는 표 3에 나타난 조성으로 표 4에 나타난 특성을 갖는 글래스를 도입하여, 동시에 가열, 용융시킨 후에 냉각함으로써 미립자를 얻는 열 플라즈마법으로 평균 입자 직경이 $100\mu m$ 이고, 피복층인 글래스의 평균 두께가 $10\mu m$ 인 구형 입자를 얻었다.

[0096]

이 구형 입자를 $9,800,000Pa(100kgf)$ 내지 $196,000,000Pa(2,000kgf)$ 인 압력에서 건식 성형하여 직경 20mm, 두께 5mm인 예비 성형체를 얻었다.

[0097]

이 예비 성형체를 $750^\circ C$ 이상의 온도로 $10^{-1}Pa$ 이하의 진공 중에서 소결시켰다. 소결 시간은 1시간 이상 4시간 이하로 설정했다. 얻어진 소결체를 연삭, 연마하여 두께 3mm인 시료를 얻었다.

[0098]

얻어진 광학 소자의 표면을 광학 현미경으로 관찰한 바, 연마 공정에서 발생하는 표면 입자의 탈락이나 표면의 상처가 다수 존재하여 광학 소자로서의 사용에는 부적절하였다.

[0099]

본 발명에 있어서, 중앙 부분과 피복층의 광학 물성은 다르지만, 피복층의 두께가 입자 직경의 10분의 1이고, 단면적 비가 1:100이기 때문에, 얻어진 광학 소자의 광학 물성은 중앙의 세라믹의 광학 물성과 거의 같다.

[0100]

본 발명은 상기 실시예에 한정되는 것이 아니다. 원료로서, 예를 들어, $La_3Al_5O_{12}$ 와 같은 복합 산화물을 사용해도 좋고, 산화물 이외에 탄산염, 질산염도 사용할 수 있다. 예비 성형체의 제작은 주입 성형, 습식 성형으로도 가능하다. 제작 중에 소량의 유기 바인더를 첨가할 수도 있다.

[0101]

사용하는 희토류족 원소는 Y, La, Gd, Yb, 및 Lu 이외에도, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, 및 Tm을 사용하는 것도 가능하다.

[0102]

또한, 건식 성형, 진공 가열의 2단계의 공정 대신에, HIP(hot isostatic pressing: 열간 정수압 성형)에 의해 가열 시간을 3 내지 24 시간으로 단축하는 것이 가능하다.

[0103]

예비 성형체와 소결체 각각의 직경은 20mm 이상, 두께는 2mm 이상으로 제작하는 것도 가능하다. 또한, 예비 성

형체와 소결체 각각의 크기는 직경이 20mm 이상, 두께는 5mm 이상으로 제작하는 것도 가능했다. 또한, 피복층으로서, 본 발명의 실시예 이외의 다른 조성을 갖는 글래스의 사용도 가능하다.

[0104] 본 발명은 예시적인 실시예를 참조하여 설명되었지만, 본 발명은 개시된 예시적인 실시예로 한정되는 것이 아니다. 하기의 청구항들의 범위는 그러한 모든 변형들과 등가의 구조 및 기능을 포괄하도록 최광의로 해석되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0105] 도 1은 본 발명에 따른 광학 소자를 도시하는 단면도.

도면

도면1

