



(10) **DE 11 2006 003 154 B4** 2014.07.10

(12)

## Patentschrift

(21) Deutsches Aktenzeichen: **11 2006 003 154.6**  
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/JP2006/321833**  
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2007/060816**  
(86) PCT-Anmeldetag: **01.11.2006**  
(87) PCT-Veröffentlichungstag: **31.05.2007**  
(43) Veröffentlichungstag der PCT Anmeldung  
in deutscher Übersetzung: **23.10.2008**  
(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **10.07.2014**

(51) Int Cl.: **C04B 35/50** (2006.01)  
**G02B 1/02** (2006.01)  
**G11B 7/135** (2006.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
**2005-339678**      **25.11.2005**      **JP**

(73) Patentinhaber:  
**Murata Manufacturing Co., Ltd., Nagaokakyo-shi,  
Kyoto-fu, JP**

(74) Vertreter:  
**Lorenz Seidler Gossel Rechtsanwälte  
Patentanwälte Partnerschaft mbB, 80538,  
München, DE**

(72) Erfinder:  
**Hayashi, Takeshi, Nagaokakyo-shi, Kyoto, JP**

(56) Ermittelter Stand der Technik:

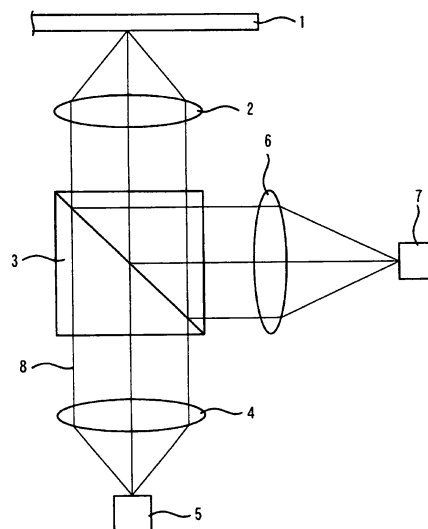
DE	42 18 288	A1
DE	697 19 701	T2
US	2005 / 0 137 076	A1
JP	09-0 71 420	A
JP	08-1 33 728	A

**Y. Ji u.a.: Fabrication of transparent La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>  
ceramics form combustion synthesized powders.  
In: Materials Research Bulletin, 40, 8. März 2005,  
3, 553-559. - ISSN 0025-5408**

(54) Bezeichnung: **Durchscheinende Keramik, Verfahren zum Herstellen derselben, optisches Bauelement und optisches Gerät**

(57) Hauptanspruch: Durchscheinende Keramik, die eine durch die allgemeine Formel  $A_xB_yO_w$  dargestellte Pyrochlorverbindung als Hauptbestandteil umfasst, wobei  $1,00 \leq x/y \leq 1,10$  gilt und w eine Elektroneutralität wahrende positive Zahl darstellt, wobei der Hauptbestandteil ein kubisches Kristallsystem aufweist, wobei A La ist oder La und Y ist, wobei B Zr ist oder Zr und Sn ist, wobei die durchscheinende Keramik einen hohen linearen Transmissionsgrad von 20% oder mehr bei einer Wellenlänge sichtbaren Lichts von 633 nm bei einer Probe mit einer Dicke von 0,4 mm aufweist und wobei die durchscheinende Keramik polykristallin ist.

9



**Beschreibung**

## Technisches Gebiet

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine durchscheinende Keramik, die für optische Bauelemente, zum Beispiel Linsen, geeignet ist, und ein Verfahren zum Herstellen derselben sowie ein optisches Bauelement und ein optisches Gerät, das dieses verwendet.

## Stand der Technik

**[0002]** Optische Bauelemente wie Linsen, die in optischen Aufnehmern und anderen optischen Geräten verwendet werden, bestehen herkömmlicherweise aus Glas, Kunststoff oder einem Einkristall aus Lithiumniobat ( $\text{LiNbO}_3$ ) oder dergleichen, wie zum Beispiel in den Patentschriften 1 (JP 05 - 127 078 A (alle Seiten, **Fig. 1**)) und 2 (JP 07 - 244 865 A (Anspruch 6. Absatz [0024]) offenbart wird.

**[0003]** Glas und Kunststoff haben hohe Lichttransmissionsgrade und lassen sich mühelos zu einer gewünschten Form ausbilden. Demgemäß werden diese Materialien vorrangig für optische Bauelemente, beispielsweise Linsen, verwendet.  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristall wird vorrangig für optische Bauelemente, beispielsweise Lichtwellenleiter, auf der Grundlage der elektro-optischen Eigenschaften oder Doppelbrechung des  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristalls verwendet. Optische Aufnehmer und andere optische Geräte, die solche optische Bauelemente umfassen, müssen weiter miniaturisiert werden oder müssen dünner sein.

**[0004]** Die Brechzahlen herkömmlicherweise verwendeten Glases und herkömmlicherweise verwendeter Kunststoffe liegen leider bei 2,00 oder darunter. Daher ist es schwierig, die optischen Bauelemente und optischen Geräte unter Verwendung eines solchen Materials zu miniaturisieren und ihre Dicke zu reduzieren. Kunststoffe weisen weiterhin nachteiligerweise eine geringe Feuchtebeständigkeit auf und können daneben eine Doppelbrechung bewirken. Demgemäß ist es bei Kunststoffen schwierig, auftreffendes Licht durchzulassen und zu bündeln.

**[0005]** Ein  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristall weist dagegen eine hohe Brechzahl von 2,3 auf, kann aber Doppelbrechung erzeugen.  $\text{LiNbO}_3$ -Einkristall ist daher für optische Bauelemente wie Linsen ungeeignet und ist in seiner Verwendung beschränkt.

**[0006]** Patentschrift 3 (WO 02/49 984 A1 (alle Seiten, alle Figuren)) offenbart zum Beispiel durchscheinende  $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ - und  $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ -Keramiken als Materialien, die keine Doppelbrechung erzeugen und ausgezeichnete optischen Eigenschaften aufweisen. Diese Keramiken haben Brechzahlen (nachstehend, sofern nicht anders angegeben, als Brechzahlen bei einer Wellenlänge von 633 nm bezeichnet) von 2,01 oder mehr.

**[0007]** Heutzutage kann es erwünscht sein, dass die anomale Dispersion  $\Delta\theta_{g,F}$ , die eine der optischen Eigenschaften ist, hoch ist. Anomale Dispersionen zu haben, bedeutet, eine Wellenlängendispersierbarkeit zu haben, die sich von normalem optischen Glas unterscheidet, wie eigens nachstehend beschrieben wird. Eine hohe anomale Dispersion  $\Delta\theta_{g,F}$  ist bei der Korrektur von chromatischer Abberation vorteilhaft. Die hierin verwendete anomale Dispersion wird durch eine negative Zahl dargestellt, und eine hohe anomale Dispersion bedeutet, dass ihr absoluter Wert hoch ist.

**[0008]** Patentschrift 3 (WO 02/49 984 A1 (alle Seiten, alle Figuren)) offenbart durchscheinende  $\text{Ba}(\text{Mg}, \text{Ta})\text{O}_3$ - und  $\text{Ba}(\text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ -Keramiken mit Perowskit-Strukturen, die durch die allgemeine Formel  $\text{ABO}_3$  dargestellt werden. Insbesondere die B-Stelle der Struktur besteht aus mindestens zwei Elementen, und diese durchscheinenden Keramiken haben komplexe Perowskit-Strukturen. Im Einzelnen kann die Elektroneutralität im Wesentlichen durch Steuern des Molverhältnisses eines bivalenten Metallelements/bivalenter Metallelemente, die hauptsächlich aus Mg und/oder Zn bestehen, zu einem oder mehreren pentavalenten Metallelementen von Ta und/oder Nb hin zu etwa 1:2 gewahrt werden. Ferner können die optischen Eigenschaften, beispielsweise Brechzahl und Abbe'sche Zahl, durch Substituieren eines tetravalenten Elements wie Sn oder Zr für die B-Stellen-Elemente Mg, Ta und/oder Zn geändert werden.

**[0009]** Die in Patentschrift 3 offenbarten durchscheinenden Keramiken haben aber nachteiligerweise eine niedrige anomale Dispersion  $\Delta\theta_{g,F}$ . Zum Beispiel hat eine  $\text{Ba}\{(\text{Sn}, \text{Zr})\text{Mg}, \text{Ta}\}\text{O}_3$ -Keramik einen Wert  $\Delta\theta_{g,F}$  von -0,013; eine  $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Zn}, \text{Ta})\text{O}_3$ -Keramik hat einen Wert  $\Delta\theta_{g,F}$  von -0,006; eine  $\text{Ba}\{(\text{Sn}, \text{Zr})\text{Mg}, \text{Nb}\}\text{O}_3$ -Keramik hat einen  $\Delta\theta_{g,F}$  von -0,000.

**[0010]** Aus der DE 697 19 701 T2 ist ein keramisches Material mit einer kubischen Pyrochlor-Struktur bekannt, das die Formel  $A_2B_2O_7$  besitzt, wobei A Gd oder ein Gemisch von Gd mit La und/oder Y bedeutet und B aus der Gruppe Hf, Ti, und Zr und deren Gemischen ausgewählt ist.

**[0011]** Die DE 42 18 288 A1 offenbart eine transparente Keramik, zu deren Herstellung  $Y_2Ti_2O_7$  als Ausgangsrohstoff verwendet wird.

**[0012]** Aus der Vorveröffentlichung PAJ-Abstract zu JP 08-071 420 A geht eine transparente Pyrochlorverbindung der Zusammensetzung  $M_{2-y}Sb_2O_7$  hervor.

**[0013]** Aus der Vorveröffentlichung PAJ-Abstract zu JP 08-133728 A ist ein Material mit ausgezeichneter Transparenz bekannt, das die Zusammensetzung  $In_2Sn_xO_{3+2x-d}$  besitzt mit  $1,2 \leq x < 2$ .

**[0014]** Aus der Veröffentlichung Y. Ji u. a.: Fabrication of transparent  $La_2Hf_2O_7$  ceramics from combustion synthesized powders. In: Materials Research Bulletin, Vol. 40, No. 3, 8 März 2005, S 553–559. ISSN: 0025-5408 sind transparente Keramiken der Zusammensetzung  $La_2Hf_2O_7$  bekannt, die eine kubische Pyrochlorstruktur besitzen.

#### Offenbarung der Erfindung

##### Durch die Erfindung zu lösende Probleme

**[0015]** Die vorliegende Erfindung erfolgte im Hinblick auf die vorstehenden Umstände, und eine Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine durchscheinende Keramik mit einem hohen linearen Transmissionsgrad und einer hohen Brechzahl an die Hand zu geben, die im Wesentlichen keine Doppelbrechung verursacht und zudem eine hohe anomale Dispersion aufweist, und ein Verfahren zum Herstellen derselben vorzusehen.

**[0016]** Eine andere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein optisches Miniatur-Bauelement, das erwünschte optische Eigenschaften aufweisen kann, sowie weiterhin ein das optische Bauelement umfassendes optisches Gerät vorzusehen..

##### Mittel zum Lösen der Probleme

**[0017]** Die Aufgaben der Erfindung werden durch eine durchscheinende Keramik mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Die durchscheinende Keramik der Erfindung umfasst als Hauptbestandteil eine

**[0018]** Pyrochlor-Verbindung, die durch die allgemeine Formel  $A_xB_yO_w$  (wobei  $1,00 \leq x/y \leq 1,10$  gilt und W eine positive Zahl darstellt, die Elektroneutralität hält) dargestellt wird. Der Hauptbestandteil hat ein kubisches Kristallsystem. Beachtenswert ist, dass die durchscheinende Keramik der Erfindung eine Pyrochlor-Struktur hat und dass die Keramik für Lichttransmission ein kubisches Kristallsystem hat.

**[0019]** Ob das Kristallsystem ein kubisches Kristallsystem hat oder nicht, hängt von den die A- und B-Stellen bildenden Elementen ab, wobei A La ist oder La und Y ist und wobei B Zr ist oder Zr und Sn ist.

**[0020]** Erfindungsgemäß weist die durchscheinende Keramik einen hohen linearen Transmissionsgrad von 20% oder mehr bei einer Wellenlänge sichtbaren Lichts von 633 nm (linearer Transmissionsgrad bei einer Wellenlänge sichtbaren Lichts von 633 nm wird hier nachstehend einfach als "linearer Transmissionsgrad" bezeichnet) bei einer Probe mit einer Dicke von 0,4 mm auf.

**[0021]** Erfindungsgemäß ist die durchscheinende Keramik im Hinblick auf das Verringern der Doppelbrechung polykristallin.

**[0022]** Die Erfindung ist ferner auf ein Verfahren zum Herstellen der durchscheinenden Keramik gerichtet.

**[0023]** Gemäß einer ersten Ausführungsform umfasst das Verfahren zum Herstellen der durchscheinenden Keramik folgende Schritte: Erzeugen eines keramischen Grünlings durch Ausbilden eines keramischen Rohmaterialpulvers zu einer vorbestimmten Form; und Brennen des keramischen Grünlings in einer Atmosphäre, die mindestens 98 Vol.-% Sauerstoff enthält.

**[0024]** Nach einer zweiten Ausführungsform umfasst das Verfahren zum Herstellen der durchscheinenden Keramik die folgenden Schritte: Erzeugen eines keramischen Grünlings durch Ausbilden eines keramischen Rohmaterialpulvers zu einer vorbestimmten Form; Erzeugen einer Co-firing-Zusammensetzung (Co-firing = gemeinsames Brennen), die im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie das keramische Rohmaterialpulver hat, und Brennen des keramischen Grünlings in einer Atmosphäre, die mindestens 90 Vol.-% Sauerstoff enthält, mit der Co-firing-Zusammensetzung in Kontakt mit dem keramischen Grünling.

**[0025]** Bei dem Vergleich zwischen der ersten und der zweiten Ausführungsform verwendet die erste Ausführungsform nicht die Co-firing-Zusammensetzung, sondern erfordert eine höhere Sauerstoffkonzentration von mindestens 98 Vol.-% für die Brennatmosfera. Die zweite Ausführungsform verwendet dagegen die Co-firing-Zusammensetzung und führt den Schritt des Brennens mit der Co-firing-Zusammensetzung in Kontakt mit dem keramischen Grünling aus. In diesem Fall kann der untere Grenzwert der Sauerstoffkonzentration der Brennatmosfera auf 90 Vol.-% reduziert werden. Nach dem Vergleich zwischen den durchscheinenden Keramiken beider Ausführungsformen kann der lineare Transmissionsgrad durch Verwenden des Verfahrens der zweiten Ausführungsform stärker angehoben werden.

**[0026]** Wenn das Verfahren der zweiten Ausführungsform verwendet wird, befindet sich die Co-firing-Zusammensetzung bevorzugt in einem Pulverzustand und der Brennschritt wird mit dem keramischen Grünling in der Co-firing-Zusammensetzung eingebettet ausgeführt.

**[0027]** Die vorliegende Erfindung ist auch auf ein optisches Bauelement aus durchscheinender Keramik und ein das optische Bauelement enthaltendes optisches Gerät gerichtet.

#### Vorteile

**[0028]** Die vorliegende Erfindung kann eine durchscheinende Keramik mit einem hohen linearen Transmissionsgrad und einer hohen Brechzahl an die Hand geben, die im Wesentlichen keine Doppelbrechung hervorruft und zudem eine hohe anomale Dispersion aufweist. Demgemäß kann die Erfindung ein optisches Miniatur-Bauelement vorsehen, das erwünschte optische Eigenschaften aufweist und zum Korrigieren der chromatischen Abberation weißer optischer Systeme, beispielsweise einer Kamera, geeignet ist.

#### Kurzbildbeschreibung der Zeichnungen

**[0029]** Fig. 1 ist eine Schnittansicht einer doppelt konvexen Linse **10** als erste Ausführungsform eines optischen Bauelements, das aus einer erfindungsgemäßen durchscheinenden Keramik besteht.

**[0030]** Fig. 2 ist eine Schnittansicht einer doppelt konkaven Linse **11** als zweite Ausführungsform des optischen Bauelements, das aus der erfindungsgemäßen durchscheinenden Keramik besteht.

**[0031]** Fig. 3 ist eine Schnittansicht einer Meniskuslinse **12** als dritte Ausführungsform des optischen Bauelements, das aus der erfindungsgemäßen durchscheinenden Keramik besteht.

**[0032]** Fig. 4 ist eine Schnittansicht einer Platte **13** zur Verstellung der optischen Weglänge als vierte Ausführungsform des optischen Bauelements, das aus der erfindungsgemäßen durchscheinenden Keramik besteht.

**[0033]** Fig. 5 ist eine Schnittansicht einer sphärischen Linse **14** als fünfte Ausführungsform des optischen Bauelements, das aus der erfindungsgemäßen durchscheinenden Keramik besteht.

**[0034]** Fig. 6 ist eine schematische Vorderansicht eines optischen Aufnehmers **9** als Ausführungsform eines optischen Geräts, das ein aus der erfindungsgemäßen durchscheinenden Keramik hergestelltes optisches Bauelement umfasst.

**[0035]** Fig. 7 ist ein Diagramm, das die Wellenlängenabhängigkeit des linearen Transmissionsgrads einer durchscheinenden Keramik zeigt, die als experimentelles Beispiel innerhalb des Schutzbereichs der Erfindung erzeugt wurde, zeigt.

## Bezugszeichenliste

1	Aufzeichnungsmedium
2	Objektivlinse
3	halbdurchlässiger Spiegel
4	Kollimatorlinse
5	Halbleiterlaser
6	Kondensator
7	Licht aufnehmendes Element
8	Laserstrahl
9	optischer Aufnehmer
10	doppelt konvexe Linse
11	doppelt konkave Linse
12	Meniskuslinse
13	Platte zur Verstellung der optischen Weglänge
14	sphärische Linse

## Beste Methoden zur Durchführung der Erfindung

**[0036]** Eine erfindungsgemäße durchscheinende Keramik umfasst hauptsächlich eine Pyrochlor-Verbindung, die durch die allgemeine Formel  $A_xB_yO_w$  (wobei  $1,00 \leq x/y \leq 1,10$  gilt und W eine positive Zahl darstellt, die Elektroneutralität wahrt) dargestellt wird. Die Pyrochlor-Keramik kann durchscheinend sein, wenn die Keramik ein kubisches Kristallsystem aufweist.

**[0037]** Die erfindungsgemäße durchscheinende Keramik verursacht im Wesentlichen keine Doppelbrechung und kann einen hohen linearen Transmissionsgrad und eine hohe Brechzahl aufweisen. Zudem kann die durchscheinende Keramik eine höhere anomale Dispersion aufweisen als zum Beispiel die in Patentschrift 3 offenbarte durchscheinende Keramik.

**[0038]** Nun wird die anomale Dispersion beschrieben. Optisches Glas weist im Allgemeinen eine im Wesentlichen lineare Beziehung zwischen dem Teildispersionsverhältnis  $\theta_{g,F}$  und der Abbe'schen Zahl  $v$  auf. Diese Art von Glas wird als normales Teildispersionsglas (normales Glas) bezeichnet. Die andere Art von Glas wird abgesehen von der linearen Beziehung als anomales Teildispersionsglas (anomales Glas) bezeichnet. Die Größenordnung der anomalen Dispersion wird durch die Abweichung des Teildispersionsverhältnisses dargestellt, das aus einer zwischen K7 und F2 gebildeten Standardlinie erhalten wird, welche Referenzen eines normalen Glases sind.

**[0039]** Das Teildispersionsverhältnis  $\theta_{g,F}$  wird durch Gleichung 1 dargestellt.

$$\theta_{g,F} = (n_g - n_F)/(n_F - n_C) \quad 1$$

(In der Gleichung stellt  $n$  die Brechzahl dar und die Tieferstellungen stellen die Wellenlängen einfallenden Lichts dar, wobei die Wellenlänge der g-Linie 435,83 nm beträgt, die Wellenlänge der F-Linie 486,13 nm beträgt und die Wellenlänge der C-Linie 656,27 nm beträgt.)

**[0040]** Die Abbe'sche Zahl  $v_d$  wird durch Gleichung 2 dargestellt.

$$v_d = (n_d - 1)/(n_F - n_C) \quad 2$$

(In der Gleichung stellt  $n$  die Brechzahl dar und die Tieferstellungen stellen die Wellenlängen einfallenden Lichts dar, wobei die Wellenlänge der d-Linie 587,56 nm beträgt.)

**[0041]** Dass ein Material eine hohe anomale Dispersion aufweist, bedeutet, dass das Material gegenüber normalem Glas eine andere Wellenlängendispersion der Brechzahl hat und dass das Material zum Korrigieren der chromatischen Abberation optischer Systeme brauchbar ist.

**[0042]** Die erfindungsgemäße durchscheinende Keramik weist eine negative anomale Dispersion  $\Delta\theta_{g,F}$  auf und ist gemäß dem experimentellen Beispiel  $-0,026$  bis  $-0,017$  groß. Die erfindungsgemäße durchscheinende Keramik ist somit für optische Systeme geeignet, bei denen die Korrektur der chromatischen Abberation wichtig ist.

**[0043]** Bei der allgemeinen Formel  $A_xB_yO_w$ , die die Pyrochlor-Verbindung als Hauptbestandteil der erfindungsgemäßen durchscheinenden Keramik darstellt, ist die Beziehung  $1,00 \leq x/y \leq 1,10$  eine Voraussetzung für Lichttransmission. Wenn der Wert  $x/y$  außerhalb dieses Bereichs liegt, wird der lineare Transmissionsgrad auf unter 20% gesenkt.

**[0044]** Die erfindungsgemäße durchscheinende Keramik erfordert, dass der Hauptbestandteil ein kubisches Kristallsystem für Lichttransmission aufweist. Ob das Material in einem kubischen System ist oder nicht, hängt von den die A- und B-Stellen von  $A_xB_yO_w$  bildenden Elementen ab. Bevorzugt ist das A ein trivalentes Metallelement und das B ist ein tetravalentes Metallelement. Bevorzugter besteht das A aus mindestens einem Element gewählt aus der Gruppe bestehend aus La, Y, Gd, Yb und Lu, und das B ist mindestens ein Element gewählt aus der Gruppe bestehend aus Ti, Sn, Zn und Hf. Zudem ist die durchscheinende Keramik der vorliegenden Erfindung bevorzugt polykristallin.

**[0045]** Die erfindungsgemäße durchscheinende Keramik kann unvermeidliche Verunreinigungen innerhalb eines Bereichs umfassen, der die Verwirklichung der Aufgaben der Erfindung nicht behindert. Zum Beispiel in als Rohmaterial verwendeten Oxiden oder Hydroxiden enthaltene Verunreinigungen oder Verunreinigungen, die das Rohmaterial während der Herstellung verunreinigen können, umfassen  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $B_2O_5$ ,  $Al_2O_3$ ,  $W_2O_5$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Sb_2O_5$  und  $CuO$ .

**[0046]** Das Verfahren zum Herstellen der erfindungsgemäßen durchscheinenden Keramik wird nun beschrieben. Die durchscheinende Keramik kann typischerweise durch eine der beiden folgenden Ausführungsformen hergestellt werden.

**[0047]** In einer ersten Ausführungsform zum Herstellen der durchscheinenden Keramik wird ein keramischer Grünling durch Ausbilden eines keramischen Rohmaterialpulvers zu einer vorbestimmten Form erzeugt. Dann wird der keramische Grünling in einer mindestens 98 Vol.-% Sauerstoff enthaltenden Atmosphäre gebrannt.

**[0048]** In einer zweiten Ausführungsform zum Herstellen der durchscheinenden Keramik wird ein keramischer Grünling durch Ausbilden eines keramischen Rohmaterialpulvers zu einer vorbestimmten Form erzeugt, und eine Co-firing-Zusammensetzung mit der im Wesentlichen gleichen Zusammensetzung wie das keramische Rohmaterialpulver wird erzeugt. Dann wird der keramische Grünling in einer Atmosphäre gebrannt, die mindestens 90 Vol.-% Sauerstoff enthält, mit der Co-firing-Zusammensetzung in Kontakt mit dem keramischen Grünling.

**[0049]** Bei dem vorstehenden Herstellungsverfahren kann die Co-firing-Zusammensetzung ein Pulver sein, das zum Beispiel durch Kalzinieren eines so erzeugten Rohmaterials, dass es die gleiche Zusammensetzung wie der vorstehend beschriebene keramische Pressling hat, gefolgt von Pulverisieren erzeugt werden. Die Co-firing-Zusammensetzung kann ein Verdampfen des flüchtigen Bestandteils in dem keramischen Pressling verhindern. Daher wird der Schritt des Brennens bevorzugt mit dem in die Co-firing-Zusammensetzung eingebetteten keramischen Grünling ausgeführt. Die Form der Co-firing-Zusammensetzung ist nicht auf Pulver beschränkt und kann ein Pressling oder ein gesinterter Pressling sein.

**[0050]** Die Co-firing-Zusammensetzung weist bevorzugt die gleiche Zusammensetzung wie das keramische Rohmaterialpulver für den vorstehenden keramischen Pressling auf, kann aber im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Dass die Co-firing-Zusammensetzung im Wesentlichen die gleiche Zusammensetzung wie das keramische Rohmaterialpulver für den keramischen Grünling hat, bedeutet, dass die Co-firing-Zusammensetzung aus den gleichen Elementen gebildet ist, aber vom Verhältnis her nicht vollständig gleich sein muss. Ferner muss die Co-firing-Zusammensetzung nicht unbedingt eine Lichttransmission ermöglichende Zusammensetzung aufweisen.

**[0051]** Bei dem Vergleich zwischen der ersten und der zweiten Ausführungsform erfordert die erste Ausführungsform nicht die Verwendung der Co-firing-Zusammensetzung, muss aber die Sauerstoffkonzentration der Brennatmosphäre auf 98 Vol.-% oder mehr erhöhen. Die zweite Ausführungsform kann dagegen durch Verwendung der Co-firing-Zusammensetzung den unteren Grenzwert der Sauerstoffkonzentration auf 90 Vol.-% senken. Weiterhin kann die zweite Ausführungsform den linearen Transmissionsgrad der sich ergebenden durchscheinenden Keramik auf einen Wert über dem der ersten Ausführungsform anheben.

**[0052]** Der Brennschritt kann sowohl in der ersten als auch der zweiten Ausführungsform bei Atmosphärendruck oder darunter ausgeführt werden. Es ist nicht erforderlich, den Brennschritt bei einer druckbeaufschlagten Atmosphäre, zum Beispiel in einer HIP (isostatische Heisspresse), auszuführen.

**[0053]** Die erfindungsgemäße durchscheinende Keramik weist einen hohen linearen Transmissionsgrad auf, und der lineare Transmissionsgrad kann weiterhin durch Bilden einer Antireflexionsschicht (AR-Schicht) an der Oberfläche verbessert werden. Die Antireflexionsschicht besteht bevorzugt aus einem dielektrischen Material, beispielsweise MgO. Wenn zum Beispiel der lineare Transmissionsgrad 75,2% beträgt und die Brechzahl 2,0868 beträgt, liegt der maximale theoretische lineare Transmissionsgrad nach dem Fresnelschen Gesetz bei 77,9%. In diesem Fall beträgt der relative Transmissionsgrad 96,5% zum theoretischen Wert. Dies bedeutet, dass es in der Probe kaum zu Transmissionsverlust kommt. Somit kann der lineare Transmissionsgrad durch Bilden einer Antireflexschicht über der Oberfläche der Probe auf nahezu den theoretischen Wert angehoben werden.

**[0054]** Die durchscheinende Keramik der Erfindung kann für optische Bauelemente wie Linsen verwendet werden. Zum Beispiel kann die durchscheinende Keramik für eine doppelt konvexe Linse **10**, eine doppelt konkave Linse **11**, eine Meniskuslinse **12**, eine Platte **13** zur Verstellung der optischen Weglänge oder eine sphärische Linse verwendet werden, wie jeweils in **Fig. 1** bis **Fig. 5** gezeigt wird.

**[0055]** Ein optisches Gerät, das ein solches optisches Bauelement umfasst, wird nun unter Verwenden eines optischen Aufnehmers als Beispiel beschrieben.

**[0056]** Wie in **Fig. 6** gezeigt strahlt der optische Aufnehmer **9** kohärentes Laserlicht **8** auf ein Aufzeichnungsmedium **1**, beispielsweise eine Compact Disk oder eine Mini Disk, und reproduziert die auf dem Aufzeichnungsmedium **1** aufgezeichneten Informationen mit der Reflexion des Laserlichts.

**[0057]** Der optische Aufnehmer **9** umfasst einen Halbleiterlaser **5** als Lichtquelle, eine Kollimatorlinse **4**, die das Laserlicht **8** von dem Halbleiterlaser **5** in paralleles Licht umwandelt, und einen halbdurchlässigen Spiegel **3** an dem optischen Weg des parallelen Lichts. Der halbdurchlässige Spiegel **3** lässt ein Fortbewegen von Licht von der Kollimatorlinse **4** in einer geraden Linie zu und reflektiert reflektiertes Licht von dem Aufzeichnungsmedium **1**, um das Licht um 90 Grad abzulenken.

**[0058]** Der optische Aufnehmer **9** weist weiterhin eine Objektivlinse **2** auf, die Licht von dem halbdurchlässigen Spiegel **3** auf der Aufzeichnungsfläche des Aufzeichnungsmediums **1** bündelt. Die Objektivlinse **2** soll das von dem Aufzeichnungsmedium **1** reflektierte Licht effizient zu dem halbdurchlässigen Spiegel übertragen. Der halbdurchlässige Spiegel **3**, der das reflektierte Licht aufnimmt, reflektiert das Licht, um die Phase zu ändern, wodurch die Laufrichtung des reflektierten Lichts abgelenkt wird.

**[0059]** Der optische Aufnehmer **9** weist weiterhin einen Kondensator **6**, der das abgelenkte reflektierte Licht bündelt, und ein Licht aufnehmendes Element **7** zum Reproduzieren der Informationen aus dem reflektierten Licht an einer Position, an der das reflektierte Licht gebündelt wird, auf.

**[0060]** Die durchscheinende Keramik der Erfindung kann als Material der Objektivlinse **2** des optischen Aufnehmers **9** verwendet werden. Da die durchscheinende Keramik der Erfindung eine hohe Brechzahl hat, kann der optische Aufnehmer **9** in der Größe und Dicke verringert werden.

**[0061]** Die durchscheinende Keramik der Erfindung wird unter Bezug auf die experimentellen Beispiele weiter beschrieben.

#### Experimentelles Beispiel 1

**[0062]** Als Rohmaterialien wurden hochreine Pulver von  $\text{La}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  und  $\text{HfO}_2$  hergestellt. Die Rohmaterialien wurden abgewogen, um die durch die in Tabelle 1 gezeigte allgemeine Formel  $\text{A}_x\text{B}_y\text{O}_w$  ( $w$  stellt eine positive Zahl dar, die die Elektroneutralität wahrt) dargestellten Proben zu erzeugen, und wurden dann in einer Kugelmühle 20 Stunden lang nass gemischt. Die sich ergebenden Mischungen wurden getrocknet und dann bei  $1.300^\circ\text{C}$  3 Stunden lang kalziniert, um kalzinierte Pulver zu erzeugen. Der Wert  $w$  nach dem Kalzinieren lag bei etwa 7.

**[0063]** In der Spalte „B-Stellen-Element und Gehalt“ in Tabelle 1 ist der Gehalt der gleiche wie der Wert  $y$ , wenn die B-Stelle aus einem einzelnen Element besteht, und die Summe der Gehalte stellt den Wert  $y$  dar, wenn die B-Stelle aus zwei Elementen besteht.

**[0064]** Dann wurden das kalzinierte Pulver und ein organisches Bindemittel in eine Kugelmühle gegeben und 12 Stunden lang nass pulverisiert. Das organische Bindemittel war Ethylcellulose. Es kann ein anderes Bin-

demittel als Ethylcellulose verwendet werden, solange es als Bindemittel für den keramischen Pressling funktioniert und mit Sauerstoff in der Luft reagiert, um sich bei etwa 500°C zu Gas, beispielsweise Kohlendioxid oder Dampf, zu verwandeln, wodurch es in dem Brennschritt verschwindet, bevor die Temperatur die Sintertemperatur erreicht. Ein solches Bindemittel kann Polyvinylalkohol sein.

**[0065]** Nach dem Trocknen wurde das pulverisierte Material durch ein Sieb mit der Siebnummer 50 granuliert. Das sich ergebende Pulver wurde bei 196 MPa gepresst, um einen scheibenförmigen keramischen Grünling von 30 mm Durchmesser und 2 mm Dicke zu bilden.

**[0066]** Dann wurde der keramische Grünling in der Luft in einem Brennofen erhitzt, um das Bindemittel zu entfernen. Anschließend wurde Sauerstoff in den Brennofen eingeleitet, während die Temperatur angehoben wurde, und die Sauerstoffkonzentration in der Brennatmosphäre wurde in dem maximalen Temperaturbereich von 1.600 bis 1.700°C auf etwa 98 Vol.-% angehoben. Als maximale Temperatur wurde eine optimale Temperatur gemäß der Zusammensetzung des Materials eingestellt. Die maximale Temperatur für Probe 6 lag zum Beispiel bei 1.675°C. Der Pressling wurde 20 Stunden lang gebrannt, wobei die Brenntemperatur gebrannt und die Sauerstoffkonzentration gehalten wurden, wodurch ein gesinterter Pressling hergestellt wurde. Der Gesamtdruck während des Brennens betrug 1 Atmosphärendruck.

**[0067]** Der so hergestellte gesinterte Pressling wurde zu einer Scheibe von 0,4 mm Dicke hochglanzpoliert und als Probe der durchscheinenden Keramik verwendet.

**[0068]** Der lineare Durchlässigkeitsgrad jeder Probe wurde bei einer Wellenlänge  $\lambda$  von 633 nm mit einem von Shimadzu Corporation hergestellten Spektrophotometer (UV-2500) gemessen. Der lineare Solltransmissionsgrad der vorliegenden Erfindung lag bei 20% oder mehr.

**[0069]** Die Brechzahlen wurden bei Wellenlängen  $\lambda$  von 409 nm, 532 nm und 833 nm mit einem von Metricon hergestellten Prismenkoppler (MODEL2010) gemessen, und die Konstanten a, b und c wurden aus Gleichung 3, die die Beziehung zwischen der Wellenlänge und der Brechzahl (Cauchy-Gleichung) darstellt, unter Verwendung der Brechzahlen bei den drei Wellenlängen (409 nm, 532 nm und 833 nm) berechnet. Somit wurde eine Beziehung zwischen der Wellenlänge und der Brechzahl erhalten.

$n = a/\lambda^4 + b/\lambda^2 + c$  (n stellt die Brechzahl dar,  $\lambda$  stellt die Wellenlänge dar, a, b und c sind Konstanten) 3

**[0070]** Aus dieser Gleichung wurden Brechzahlen bei drei Wellenlängen (F-Linie: 486,13 nm, d-Linie: 587,56 nm, C-Linie: 656,27 nm), die zum Berechnen der Abbe'schen Zahl ( $-v_d$ ) erforderlich sind, erhalten, und die Abbe'sche Zahl wurde aus der vorstehenden Gleichung 2, die die Abbe'sche Zahl definiert, berechnet.

**[0071]** Weiterhin wurde die Brechzahl  $n_g$  bei der g-Linie (435,83 nm) aus Gleichung 3 erhalten, und das Teildispersionsverhältnis  $\theta_{g,F}$  wurde aus Gleichung 1 berechnet.

**[0072]** Die anomale Dispersion  $\Delta\theta_{g,F}$  wurde durch das dem Fachmann bekannte folgende Verfahren ermittelt. Unter Verwenden von K7 und F2 als Bezugsgläser wurde die Differenz zwischen einer die Punkte dieser beiden Gläsern verbindenden geraden Linie und  $\theta_{g,F}$  der Probe in einem  $\theta_{g,F}$ -v-Diagramm als  $\Delta\theta_{g,F}$  ermittelt.

**[0073]** Tabelle 1 zeigt den linearen Transmissionsgrad bei 633 nm, die Brechzahl  $n_d$  an der d-Linie, die Abbe'sche Zahl v und die anomale Dispersion  $\Delta\theta_{g,F}$  der Probe.



Tabelle 1

Probe Nr.	A-Stellen-Element und Gehalt	B-Stellen-Element und Gehalt	x	y	x/y	Linearer Transmissions-grad (%), 633 nm	Brechzahl $n_d$	Abbe'sche Zahl $v_d$	Anomale Dispersion $\Delta\theta_{g,F}$
*1	La: 1,800	Zr: 2,000	1,800	2,000	0,900	0,3	2,0854	32,5	-0,023
*2	La: 1,850	Zr: 2,000	1,850	2,000	0,925	0,4	2,0861	32,5	-0,023
*3	La: 1,900	Zr: 2,000	1,900	2,000	0,950	0,4	2,0866	32,4	-0,024
*4	La: 1,950	Zr: 2,000	1,950	2,000	0,975	0,2	2,0870	32,4	-0,024
5	La: 2,000	Zr: 2,000	2,000	2,000	1,000	67,2	2,0878	32,5	-0,025
6	La: 2,050	Zr: 2,000	2,050	2,000	1,025	75,2	2,0868	32,4	-0,025
7	La: 2,100	Zr: 2,000	2,100	2,000	1,050	61,1	2,0867	32,2	-0,026
8	La: 2,200	Zr: 2,000	2,200	2,000	1,100	43,2	2,0867	32,4	-0,026
*9	La: 2,400	Zr: 2,000	2,400	2,000	1,200	11,8	2,0868	32,3	-0,026
10	La: 2,000	Sn: 2,000	2,000	2,000	1,000	48,9	2,0408	32,3	-0,017
*11	La: 2,000	Ti: 2,000	2,000	2,000	1,000	22,7	2,2487	27,1	-0,023
*12	La: 2,000	Hf: 2,000	2,000	2,000	1,000	51,3	2,0349	32,5	-0,025
13	La: 2,000	Zr: 1,6, Sn: 0,4	2,000	2,000	1,000	61,4	2,0759	32,8	-0,023
14	La: 2,000	Zr: 1,2, Sn: 0,8	2,000	2,000	1,000	56,8	2,0657	32,9	-0,022
15	La: 1,6, Y: 0,4	Zr: 2,000	2,000	2,000	1,000	54,7	2,0813	33,2	-0,025
16	La: 1,2, Y: 0,8	Zr: 2,000	2,000	2,000	1,000	52,2	2,0766	32,9	-0,025
*17	Y: 2,000	Zr: 2,000	2,000	2,000	1,000	21,4	2,0612	34,6	-0,027
*18	La: 1,6, Gd: 0,4	Zr: 2,000	2,000	2,000	1,000	45,8	2,1110	31,4	-0,023
*19	La: 1,2, Gd: 0,8	Zr: 2,000	2,000	2,000	1,000	36,3	2,1050	30,4	-0,023
*20	Gd: 2,000	Zr: 2,000	2,000	2,000	1,000	30,4	2,0699	27,1	-0,021
*21	La: 1,6, Yb: 0,4	Zr: 2,000	2,000	2,000	1,000	38,1	2,0804	30,1	-0,023
*22	La: 1,6, Lu: 0,4	Zr: 2,000	2,000	2,000	1,000	35,8	2,0792	28,9	-0,023

**[0074]** In Tabelle 1 liegen mit einem Sternchen markierte Proben außerhalb des Schutzzumfangs der Erfindung.

**[0075]** All die Proben innerhalb des Schutzzumfangs der vorliegenden Erfindung wiesen lineare Transmissionsgrade von 20% oder mehr und Brechzahlen von 2,03 oder mehr auf, und die anomale Dispersion war – 0,026 bis –0,017 groß.

**[0076]** Die Proben 1 bis 4 und 9 dagegen, die außerhalb des Schutzzumfangs der Erfindung waren und bei denen der Wert  $x/y$  außerhalb des Bereichs von  $1,00 \leq x/y \leq 1,10$  lag, wiesen niedrige lineare Transmissionsgrade von unter 20% auf.

**[0077]** Probe 6, die den höchsten linearen Transmissionsgrad der in Tabelle 1 gezeigten Proben aufwies, wurde auf die Wellenlängenabhängigkeit des linearen Transmissionsgrads in dem Bereich von Wellenlängen sichtbaren Lichts ( $\lambda = 350$  bis  $900$  nm) beurteilt. Die Ergebnisse werden in **Fig. 7** gezeigt.

**[0078]** Probe 6 wies bei 633 nm einen höchsten linearen Transmissionsgrad von 75,2% sowie eine Brechzahl von 2,0868 auf, wie in Tabelle 1 gezeigt wird. Bei der Messung des linearen Transmissionsgrads fällt Licht aus der Luft im Allgemeinen senkrecht in die Probe und wird von den Vorder- und Rückflächen der Probe (an den Grenzflächen zwischen Probe und Luft) reflektiert. Wenn die Brechzahl 2,0868 beträgt, beträgt der maximale theoretische lineare Transmissionsgrad, der durch Subtrahieren der Reflexion an der Rückfläche der Probe berechnet wird, 77,9%. Probe 6, deren gemessener linearer Transmissionsgrad 75,2 betrug, hat einen relativen Transmissionsgrad von 96,5% zum theoretischen Wert. Dies bedeutet, dass es in der Probe kaum zu Transmissionsverlust kommt. Demgemäß wird durch Ausbilden einer Antireflexionsschicht über der Fläche von Probe 6 der lineare Transmissionsgrad auf im Wesentlichen den theoretischen Wert angehoben.

#### Experimentelles Beispiel 2

**[0079]** Gesinterte Presslinge mit der gleichen Zusammensetzung wie Probe 6, die in dem experimentellen Beispiel 1 erzeugt wurde, wurden bei jeweiligen Brenntemperaturen von 1.625°C und 1700°C hergestellt. Diese Proben wurden mit Ausnahme der Brenntemperatur unter den gleichen Bedingungen wie bei der Erzeugung von Probe 6 in dem experimentellen Beispiel 1 erzeugt.

**[0080]** Die bei verschiedenen Brenntemperaturen erzeugten Proben wurden in gleicher Weise wie in dem experimentellen Beispiel 1 auf den linearen Transmissionsgrad, die Brechzahl und die Abbe'sche Zahl hin beurteilt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 2 gezeigt. Tabelle 2 zeigt auch die Auswertungsergebnisse der in dem experimentellen Beispiel 1 (bei einer Brenntemperatur von 1.675°C) erzeugten Probe 6.

Tabelle 2

Brenntemperatur	Linearer Transmissionsgrad (%) 633 nm	Brechzahl $n_d$	Abbe'sche Zahl $v_d$
1625°C	73.4	2.0866	32.4
1675°C	75.2	2.0866	32.4
1700°C	63.9	2.0866	32.4

**[0081]** Wie aus Tabelle 2 klar ist, sind die linearen Transmissionsgrade der bei 1.625°C oder 1.700°C gebrannten Proben etwas schlechter als die der bei 1.675°C gebrannten Probe, erreichten aber 20% oder mehr. Die Brechzahl und die Abbe'sche Zahl waren im Wesentlichen gleich, auch wenn die Brenntemperatur verändert wurde. Dies legt nahe, dass die Brenntemperatur für die durchscheinende Keramik der Erfindung verändert werden kann.

#### Experimentelles Beispiel 3

**[0082]** Ein gesintertes Pressling mit der gleichen Zusammensetzung wie die in dem experimentellen Beispiel 1 erzeugten Probe 6 wurde unter den gleichen Bedingungen wie Probe 6 in dem experimentellen Beispiel 1 erzeugt, es wurde lediglich Brennen ausgeführt, während der keramische Grünling in einem Pulver aus einer Co-firing-Zusammensetzung mit der gleichen Zusammensetzung wie der keramische Pressling eingebettet war.

**[0083]** Die mit Hilfe der Co-firing-Zusammensetzung gebrannte Probe wurde in gleicher Weise wie in dem experimentellen Beispiel 1 auf den linearen Transmissionsgrad hin ausgewertet. Das Ergebnis wird in Tabelle 3 gezeigt. Tabelle 3 zeigt auch den linearen Transmissionsgrad der (ohne Verwenden der Co-firing-Zusammensetzung) in dem experimentellen Beispiel 1 hergestellten Probe 6.

Tabelle 3

Co-firing-Zusammensetzung	Linearer Transmissionsgrad (%) 633 nm
Verwendet	77,0
Nicht verwendet	75,2

**[0084]** Tabelle 3 zeigt, dass die mit Hilfe der Co-firing-Zusammensetzung hergestellte Probe einen höheren linearen Transmissionsgrad als die ohne Verwendung der Co-firing-Zusammensetzung hergestellte Probe hat.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

**[0085]** Die durchscheinende Keramik der Erfindung hat einen hohen linearen Transmissionsgrad und eine hohe Brechzahl. Die Brechzahl und die Abbe'sche Zahl können in einem breiten Bereich angepasst werden, und Doppelbrechung tritt im Wesentlichen nicht auf. Weiterhin ist die anomale Dispersion hoch. Demgemäß kann die durchscheinende Keramik der Erfindung insbesondere für optische Systeme, bei denen die Korrektur der chromatischen Abberation wichtig ist, vorteilhaft verwendet werden.

#### Patentansprüche

1. Durchscheinende Keramik, die eine durch die allgemeine Formel  $A_xB_yO_w$  dargestellte Pyrochlorverbindung als Hauptbestandteil umfasst,  
wobei  $1,00 \leq x/y \leq 1,10$  gilt und w eine Elektroneutralität wahrende positive Zahl darstellt,  
wobei der Hauptbestandteil ein kubisches Kristallsystem aufweist,  
wobei A La ist oder La und Y ist,  
wobei B Zr ist oder Zr und Sn ist,  
wobei die durchscheinende Keramik einen hohen linearen Transmissionsgrad von 20% oder mehr bei einer Wellenlänge sichtbaren Lichts von 633 nm bei einer Probe mit einer Dicke von 0,4 mm aufweist und  
wobei die durchscheinende Keramik polykristallin ist.

2. Verfahren zum Herstellen der durchscheinenden Keramik nach Anspruch 1, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:  
Erzeugen eines keramischen Grünlings durch Ausbilden eines keramischen Rohmaterialpulvers zu einer vorbestimmten Form; und  
Brennen des keramischen Grünlings in einer Atmosphäre, die mindestens 98 Vol.-% Sauerstoff enthält.

3. Verfahren zum Herstellen der durchscheinenden Keramik nach Anspruch 1, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:  
Erzeugen eines keramischen Grünlings durch Ausbilden eines keramischen Rohmaterialpulvers zu einer vorbestimmten Form;  
Erzeugen einer Co-firing-Zusammensetzung mit im Wesentlichen der gleichen Zusammensetzung wie das keramische Rohmaterialpulver; und  
Brennen des keramischen Grünlings in einer Atmosphäre, die mindestens 90 Vol.-% Sauerstoff enthält, mit der Co-firing-Zusammensetzung in Kontakt mit dem keramischen Grünling.

4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Co-firing-Zusammensetzung sich in einem Pulverzustand befindet und der Schritt des Brennens erfolgt, während der keramische Grünling in der Co-firing-Zusammensetzung eingebettet ist.

5. Optisches Bauelement, das die durchscheinende Keramik nach Anspruch 1 umfasst.

6. Optisches Gerät, das das optische Bauelement nach Anspruch 5 umfasst.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

10

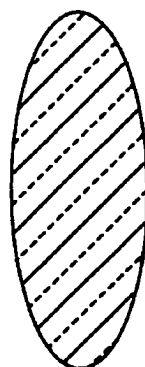


FIG. 2

11



FIG. 3

12



FIG. 4

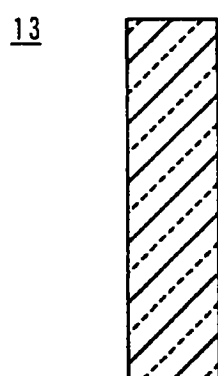


FIG. 5

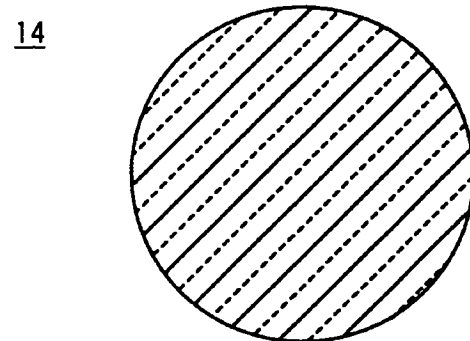


FIG. 6

9

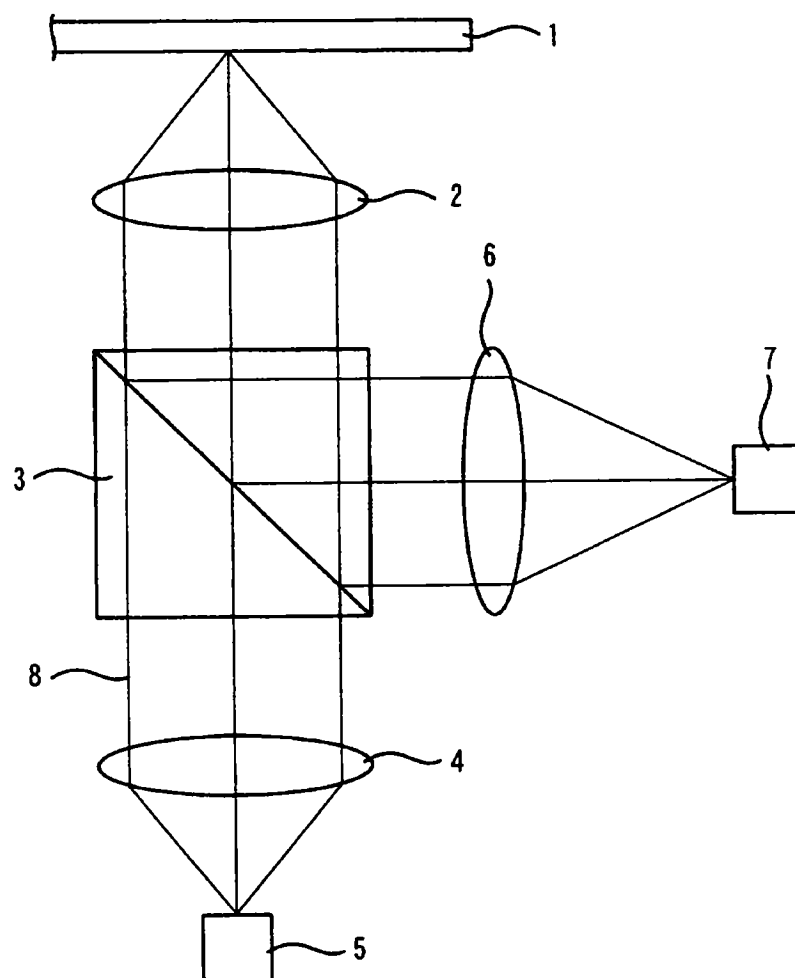


FIG. 7

