



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101713833 A

(43) 申请公布日 2010.05.26

(21) 申请号 200910177630.5

(22) 申请日 2009.09.27

(30) 优先权数据

2008-255080 2008.09.30 JP

(71) 申请人 佳能株式会社

地址 日本东京

(72) 发明人 中田耕平 远藤宙央 道口健太郎

藤野茂

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王健

(51) Int. Cl.

G02B 1/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 1 页

(54) 发明名称

光学材料和光学元件

(57) 摘要

本发明提供光学元件,其通过将陶瓷颗粒的成型体真空烧结而形成,该陶瓷颗粒具有 $1\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 的平均颗粒直径并且包括 $\text{Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_{[x+y]\times 1.5}$ (Ln表示稀土元素,x表示 $1\leq x\leq 10$,且y表示 $1\leq y\leq 5$)。Ln优选包括选自La、Gd、Yb和Lu的至少一种。该光学元件优选具有 1.85 - $2.06\mu\text{m}$ 的折射率和 48 - 65 的阿贝数。得到具有高折射率和低色散性的光学特性的光学元件。

1. 光学元件,其包括包含多个陶瓷颗粒的真空烧结体,
其中该陶瓷颗粒均包含 $\text{Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_{[x+y]\times 1.5}$,其中 Ln 表示稀土元素, x 表示 $1 \leq x \leq 10$, 且 y 表示 $1 \leq y \leq 5$, 并且具有 $1 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径。
2. 根据权利要求 1 的光学元件,其中 Ln 包括选自 La、Gd、Yb 和 Lu 的至少一种。
3. 根据权利要求 1 的光学元件,其具有 1.85 - $2.06 \mu\text{m}$ 的折射率和 48 - 65 的阿贝数。
4. 光学元件,其包括包含多个颗粒的真空烧结体,该颗粒的每一个具有包括陶瓷颗粒和涂层的双层结构,其中该陶瓷颗粒包含 $\text{Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_{[x+y]\times 1.5}$,其中 Ln 表示稀土元素, x 表示 $1 \leq x \leq 10$, 且 y 表示 $1 \leq y \leq 5$, 并且具有 $1 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径;并且该涂层包含烧结温度低于该陶瓷颗粒的烧结温度的陶瓷。
5. 根据权利要求 4 的光学元件,其中该涂层包括玻璃。
6. 根据权利要求 4 的光学元件,其中 Ln 包括选自 Y、La、Gd、Yb 和 Lu 中的至少一种。
7. 根据权利要求 4 的光学元件,其具有 1.85 - $2.06 \mu\text{m}$ 的折射率和 48 - 65 的阿贝数。
8. 根据权利要求 4 的光学元件,其中该具有双层结构的颗粒具有球形形状。

光学材料和光学元件

技术领域

[0001] 本发明涉及光学元件,特别是用于透镜等的高精度光学元件。

背景技术

[0002] 近年来,包括数码相机的照相机的生产一直在增长,因此已对具有更高性能的光学透镜有需求。特别地,为了增加照相机等的光学性能,需要具有高折射率和低色散性 (dispersibility) 的光学材料。

[0003] 通过使用晶体材料能够实现常规光学玻璃中不存在的高折射率和低色散性,并且为了使用晶体材料作为具有良好透射率且适合光学用途的材料,已有包括使用单晶材料的方法或包括烧结晶体颗粒和使用其产物的方法。

[0004] 另一方面,存在的问题是,单晶材料极贵,以及难以得到具有大直径且适合光学透镜的材料。即,在包括烧结晶体颗粒的方法中,当颗粒直径大时,在烧结过程中产生大的晶界以使作为光学透镜的透射率降低,并且在将该材料加工为透镜形状时由于晶界而在透镜表面上产生缺陷,因此难以得到良好的光学透镜。

[0005] 在日本专利申请公开 No. H06-056514 中,作为均具有小颗粒直径的晶体颗粒,公开了晶体颗粒直径为 100nm 或更小的光透射性陶瓷的实例。但是,在将均具有 100nm 或更小的直径的晶体颗粒烧结的方法中,在烧结前形成预成型体时由于堆积密度小而使其处理极其困难。另一方面,在具有高折射率和低色散性的光学特性的陶瓷中,存在许多具有高烧结温度因此伴有在烧结工序期间存在困难的物质。

发明内容

[0006] 鉴于上述现有技术的问题而完成了本发明,因此本发明的目的是提供具有高折射率和低色散性的光学特性的光学元件。

[0007] 用于解决上述问题的第一光学元件通过真空烧结陶瓷颗粒的成型体而形成,该陶瓷颗粒具有 $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径并且包括 $\text{Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_{[x+y]\times 1.5}$ (Ln 表示稀土元素, x 表示 $1 \leq x \leq 10$, 且 y 表示 $1 \leq y \leq 5$)。

[0008] 用于解决上述问题的第二光学元件通过真空烧结具有两层结构的颗粒的成型体而形成,该颗粒通过在陶瓷颗粒的表面上涂覆涂层而形成,该陶瓷颗粒具有 $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径并且包括 $\text{Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_{[x+y]\times 1.5}$ (Ln 表示稀土元素, x 表示 $1 \leq x \leq 10$, 且 y 表示 $1 \leq y \leq 5$), 该涂层包括具有比该陶瓷颗粒的烧结温度低的烧结温度的陶瓷。

[0009] 由以下参照附图对示例性实施方案的说明,本发明进一步的特点将变得明了。

附图说明

[0010] 附图是例示根据本发明的光学元件的截面图。

具体实施方式

[0011] 本发明的光学元件通过使用特定的陶瓷颗粒,通过在比一般烧结工艺期间的温度低的温度下真空烧结晶体颗粒而形成,并且具有高折射率和低色散性的光学特性而无任何缺陷。本发明的光学元件能够应用于用于各种光学系统的透镜和棱镜。

[0012] (第一实施方案)

[0013] 根据本发明的实施例 1 的光学元件通过真空烧结陶瓷颗粒的成型体而形成,该陶瓷颗粒具有 $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径并且包括 $\text{Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_{[x+y]\times 1.5}$ (Ln 表示稀土元素, x 表示 $1 \leq x \leq 10$, 且 y 表示 $1 \leq y \leq 5$)。

[0014] 上述 Ln 包括稀土元素,并且其具体实例包括 Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 和 Lu。这些稀土元素中,特别优选 Ln 是选自 La、Gd、Yb 和 Lu 中的至少一种或多种。

[0015] 此外,陶瓷颗粒的平均颗粒直径优选为 $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 。当平均颗粒直径小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 时,颗粒太细并且发生部分附聚,因此难以在加压时充分使颗粒密实,并且烧结后光学元件残留气泡,因此得到的元件不适合用作光学元件。当平均颗粒直径超过 $10\ \mu\text{m}$ 时,在加压时容易形成空隙并且在烧结后得到的晶体中容易产生晶界,因此在抛光过程中发生颗粒的脱离,以致不能得到具有令人满意的表面的光学元件。

[0016] 陶瓷颗粒的形状优选为球形。由于颗粒由球形变为不规则形状,在加压时更容易形成空隙并且在烧结后得到的晶体中更容易产生晶界,因此不能得到令人满意的光学元件。顺便提及,球形优选具有以下关系:球体的截面形状的纵向直径/球体的截面形状的横向直径 = 1 ± 0.1 。此外,光学元件优选具有 1.8 或更大的折射率并且具有透射性。

[0017] 制备本发明的光学元件的方法如下所述。首先,具有 $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径的球形陶瓷颗粒通过方法例如等离子熔融(plasma melting)制备。其次,对球形陶瓷颗粒进行浇铸、干法成型或湿法成型以由此制备预成型体。此外,在真空下将该预成型体烧结,然后进行研磨和抛光工序,结果得到用于光学透镜等的光学元件。

[0018] 将陶瓷颗粒的成型体真空烧结时,能够将陶瓷颗粒之间的空隙中存在的气泡除去并且能够维持光学元件的质量,因此该光学元件是优选模式。特别地,本发明中,在比一般烧结工艺期间的温度低的温度下对晶体颗粒进行真空烧结,因此能够得到具有高折射率和低色散性的光学特性而无任何缺陷的光学元件。真空烧结中的真空度优选为 0.1Pa 或更小。

[0019] (实施例 1)

[0020] 首先,准备作为氧化物原料的 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Al_2O_3 ,均具有 99.9% 或更高的纯度。以能够形成具有表 1 中样品 No. 1-8 中所示的化合物的陶瓷颗粒的方式对每个原料的比例进行调节,并且将氧化物原料混合。

[0021] 将原料引入热等离子,通过用于得到细颗粒的热等离子法进行加热和熔融,然后冷却,结果得到具有 $1\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径的球形颗粒。此时,将加热温度设定在 $1,500^\circ\text{C}$ - $3,200^\circ\text{C}$ 。当加热温度低于 $1,500^\circ\text{C}$ 时,无法充分地进行熔融并且无法得到球形颗粒。当加热温度超过 $3,200^\circ\text{C}$ 时,发生原料的挥发,并且只得到均具有小颗粒直径的球形颗粒。

[0022] 在 $9,800,000\text{Pa}$ (100kgf)- $196,000,000\text{Pa}$ ($2,000\text{kgf}$) 的压力下对球形颗粒进行干法成型,结果得到具有 20mm 的直径和 2mm 的厚度的预成型体。在 10^{-1}Pa 或更低的真空下

在下表中所示的 1, 100°C -1, 500°C 的温度范围下将该预成型体烧结。顺便提及, 将烧结所用时间设定为 6 小时 -24 小时。将得到的烧结体研磨并抛光, 由此得到附图中所示的具有 1mm 厚度的光学元件。

[0023] 表 1 示出得到的光学元件的折射率和阿贝数的测定结果。顺便提及, 阿贝数是表示色散性的值。每个光学元件均具有高折射率和低色散性的光学特性。此外, 用光学显微镜观察其表面时, 不存在抛光步骤中产生的表面颗粒的脱离或表面上的瑕疵, 因此得到令人满意的光学元件。

[0024] (测定方法)

[0025] (1) 折射率

[0026] 由通过使用 Pulfrich refractometer (商品名“KPR-2000”; 由 Shimadzu Device Corporation 制造) 测定波长 587nm 下的折射率而确定的值 (nd) 来表示折射率。

[0027] (2) 阿贝数

[0028] 由通过使用 Pulfrich refractometer 在波长 587nm、486nm 和 656nm 下测定折射率 nd、nF 和 nC, 然后使用方程式: $v_d = (nd-1)/(nF-nC)$ 进行计算所确定的值来表示阿贝数 v d。

[0029] 表 1

[0030]

样品	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
陶瓷颗粒	LaAlO ₃	La _{0.5} Gd _{0.5} AlO ₃	GdAlO ₃	Yb ₃ Al ₅ O ₁₂
折射率	2.06	2.03	2.02	2.00
阿贝数	56	52	50	48
烧结温度	1, 200°C	1, 150°C	1, 100°C	1, 350°C

[0031]

[0032]

样品	No. 5	No. 6	No. 7
陶瓷颗粒	Lu ₃ Al ₅ O ₁₂	La ₃ Al ₅ O ₁₂	La ₁₀ Al ₄ O ₂₁
折射率	1.94	1.85	2.08
阿贝数	65	58	54
烧结温度	1, 150°C	1, 250°C	1, 200°C

[0033] (实施例 2)

[0034] 准备作为氧化物原料的 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Al_2O_3 ，均具有 99.9% 或更高的纯度。以能够形成具有表 1 中样品 No. 1-9 中所示的化合物的陶瓷颗粒的方式对每个原料的比例进行调节，并且将氧化物原料混合。

[0035] 将原料引入热等离子，通过用于得到细颗粒的热等离子法进行加热和熔融，然后冷却，结果得到具有 $3\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径的球形颗粒。此时，将加热温度设定在 $1,500^\circ\text{C}$ - $3,000^\circ\text{C}$ 。当加热温度低于 $1,500^\circ\text{C}$ 时，无法充分地进行熔融并且无法得到球形颗粒。当加热温度超过 $3,000^\circ\text{C}$ 时，发生原料的挥发，并且只得到均具有小颗粒直径的球形颗粒。

[0036] 以与实施例 1 中相同的方式通过真空下的干法成型而将球形颗粒烧结，并且将得到的烧结体研磨和抛光，由此得到具有 1mm 厚度的样品。

[0037] 光学上测定得到的光学元件的折射率和阿贝数。结果与表 1 中所示的那些相同，并且该光学元件具有高折射率和低色散性的光学特性。此外，用光学显微镜观察其表面时，不存在抛光步骤中产生的表面颗粒的脱离或表面上的瑕疵，因此得到令人满意的光学元件。

[0038] (实施例 3)

[0039] 准备作为氧化物原料的 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Al_2O_3 ，均具有 99.9% 或更高的纯度。以能够形成具有表 1 中样品 No. 1-9 中所示的化合物的陶瓷颗粒的方式对每个原料的比例进行调节，并且将氧化物原料混合。

[0040] 将原料引入热等离子，通过用于得到细颗粒的热等离子法进行加热和熔融，然后冷却，结果得到具有 $10\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径的球形颗粒。此时，将加热温度设定在 $1,500^\circ\text{C}$ - $3,000^\circ\text{C}$ 。当加热温度低于 $1,500^\circ\text{C}$ 时，无法充分地进行熔融并且无法得到球形颗粒。当加热温度超过 $3,000^\circ\text{C}$ 时，发生原料的挥发，并且只得到均具有小颗粒直径的球形颗粒。

[0041] 以与实施例 1 中相同的方式通过真空下的干法成型而将球形颗粒烧结，并且将得到的烧结体研磨和抛光，由此得到具有 1mm 厚度的样品。

[0042] 光学上测定得到的光学元件的折射率和阿贝数。结果与表 1 中所示的那些相同，并且该光学元件具有高折射率和低色散性的光学特性。此外，用光学显微镜观察其表面时，不存在抛光步骤中产生的表面颗粒的脱离或表面上的瑕疵，因此得到令人满意的光学元件。

[0043] (比较例 1)

[0044] 准备作为氧化物原料的 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Al_2O_3 ，均具有 99.9% 或更高的纯度。以能够形成具有表 1 中样品 No. 1-8 中所示的化合物的方式对每个原料的比例进行调节，并且将氧化物原料混合。

[0045] 将原料引入热等离子，通过用于得到细颗粒的热等离子法进行加热和熔融，然后冷却，结果得到具有 $0.1\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径的球形颗粒。此时，将加热温度设定在 $3,500^\circ\text{C}$ 或更高。

[0046] 在 $9,800,000\text{Pa}$ (100kgf) - $196,000,000\text{Pa}$ ($2,000\text{kgf}$) 的压力下对球形颗粒进行干法成型，结果得到具有 20mm 的直径和 2mm 的厚度的预成型体。在 10^{-1}Pa 或更低的真空下在下表中所示的 $1,100^\circ\text{C}$ - $1,500^\circ\text{C}$ 的温度范围下将该预成型体烧结。顺便提及，将烧结所

用时间设定为 6 小时 -24 小时。将得到的烧结体研磨并抛光,由此得到具有 1mm 厚度的样品。

[0047] 用光学显微镜观察得到的光学元件时,存在大量在该元件中形成的气泡,因此得到的光学元件不适合用作光学元件。

[0048] (比较例 2)

[0049] 准备作为氧化物原料的 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Al_2O_3 ,均具有 99.9% 或更高的纯度。以能够形成具有表 1 中样品 No. 1-7 中所示的化合物的方式对每个原料的比例进行调节,并且将氧化物原料混合。

[0050] 将原料引入热等离子,通过用于得到细颗粒的热等离子法进行加热和熔融,然后冷却,结果得到具有 $100\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径的球形颗粒。此时,将加热温度设定在 $1,500^\circ\text{C}$ - $3,200^\circ\text{C}$ 。

[0051] 在 $9,800,000\text{Pa}$ (100kgf) - $196,000,000\text{Pa}$ ($2,000\text{kgf}$) 的压力下对球形颗粒进行干法成型,结果得到具有 20mm 的直径和 2mm 的厚度的预成型体。在 10^{-1}Pa 或更低的真空下在下表中所示的 $1,100^\circ\text{C}$ - $1,500^\circ\text{C}$ 的温度范围下将该预成型体烧结。顺便提及,将烧结所用时间设定为 6 小时 -24 小时。将得到的烧结体研磨并抛光,由此得到具有 1mm 厚度的样品。

[0052] 用光学显微镜观察得到的光学元件时,存在大量在抛光步骤中产生的表面颗粒的脱离和表面上的瑕疵,因此得到的光学元件不适合用作光学元件。

[0053] (第二实施方案)

[0054] 根据本发明的实施例 2 的光学元件通过真空烧结均具有两层结构的颗粒的成型体而形成,该颗粒通过用涂层涂覆陶瓷颗粒的表面而形成,该陶瓷颗粒具有 $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径并且包括 $\text{Ln}_x\text{Al}_y\text{O}_{[x+y]\times 1.5}$ (Ln 表示稀土元素, x 表示 $1 \leq x \leq 10$, 且 y 表示 $1 \leq y \leq 5$), 该涂层包括具有比该陶瓷颗粒的烧结温度低的烧结温度的陶瓷。

[0055] 根据本发明的实施例 2 的光学元件具有如下特征:使用均具有两层结构的颗粒,该两层结构通过用具有比陶瓷颗粒的烧结温度低的烧结温度的陶瓷形成的层涂覆陶瓷颗粒的表面而形成。这里使用的陶瓷颗粒与用于第一光学元件的陶瓷颗粒相同。

[0056] 优选具有比陶瓷颗粒的烧结温度低的烧结温度的陶瓷是晶体或玻璃。

[0057] 此外,优选所述具有双层结构的颗粒具有球形形状。此外,优选涂覆具有比陶瓷颗粒的烧结温度低的烧结温度的陶瓷形成的层的涂层具有 $0.1\ \mu\text{m}$ - $1\ \mu\text{m}$ 的厚度。此外,作为在陶瓷颗粒的表面形成涂层的方法,使用等离子熔融法。

[0058] 制备本发明的光学元件的方法如下所述。首先,通过方法例如等离子熔融制备具有 $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径的球形陶瓷颗粒。其次,对球形陶瓷颗粒进行浇铸、干法成型或湿法成型以由此制备预成型体。

[0059] 其次,通过方法例如等离子熔融制备均具有双层结构和球形形状的颗粒,其中用涂层涂覆具有 $1\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 的平均颗粒直径的球形陶瓷颗粒的表面。进而,对均具有双层结构的颗粒进行浇铸、干法成型或湿法成型以由此制备预成型体。

[0060] 最后,在真空下将该预成型体烧结,然后进行研磨和抛光步骤,结果得到光学元件例如光学透镜。顺便提及,这里使用的真空烧结法与对于第一光学元件使用的真空烧结法相同。

[0061] (实施例 4)

[0062] 准备作为氧化物原料的 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Al_2O_3 ，均具有 99.9% 的纯度。以能够形成具有表 2 中样品 No. 11-19 中所示的化合物的陶瓷颗粒的方式对每个原料的比例进行调节，并且将氧化物原料混合。

[0063] 将该原料引入热等离子的中央部，并且将 Gd_2O_3 和 Al_2O_3 的 1 : 1 混合物引入其外周部，同时通过用于得到细颗粒的热等离子法将它们加热和熔融，然后冷却以由此得到具有 $1 \mu m$ 的平均颗粒直径和平均厚度 $0.1 \mu m$ 的 $GdAlO_3$ 作为涂层的球形颗粒。此时，将加热温度设定在 $1,500^\circ C - 3,200^\circ C$ 。当加热温度低于 $1,500^\circ C$ 时，无法充分地进行熔融并且无法得到球形颗粒。当加热温度超过 $3,200^\circ C$ 时，产生原料的挥发，并且只得到均具有小颗粒直径的球形颗粒。

[0064] 在 $9,800,000 Pa (100 kgf) - 196,000,000 Pa (2,000 kgf)$ 的压力下对球形颗粒进行干法成型，结果得到具有 $20 mm$ 的直径和 $2 mm$ 的厚度的预成型体。在 $10^{-1} Pa$ 或更低的真空下在 $1,100^\circ C$ 下将该预成型体烧结。顺便提及，烧结温度为 $1,100^\circ C$ 并且将烧结所用时间设定为 6 小时 - 24 小时。将得到的烧结体研磨并抛光，由此得到具有 $1 mm$ 厚度的光学元件。

[0065] 表 2 示出得到的光学元件的折射率和阿贝数的测定结果。每个光学元件均具有高折射率和低色散性的光学特性。此外，用光学显微镜观察其表面时，不存在抛光步骤中产生的表面颗粒的脱离或表面上的瑕疵，因此得到令人满意的光学元件。

[0066] 如表 2 中所示，在烧结温度均为 $1,150^\circ C - 1,500^\circ C$ 的 $LaAlO_3$ 、 $La_{0.5}Gd_{0.5}AlO_3$ 、 $Yb_3Al_5O_{12}$ 、 $Lu_3Al_5O_{12}$ 、 $La_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 和 $La_{10}Al_4O_{21}$ 的陶瓷颗粒的每一个的外周上设置具有 $1,100^\circ C$ 的烧结温度的 $GdAlO_3$ 作为涂层时，每一个双层颗粒的烧结温度可降低到 $1,100^\circ C$ 。

[0067] 表 2

[0068]

样品	No. 11	No. 12	No. 13	No. 14	No. 15
陶瓷颗粒	$Y_3Al_5O_{12}$	$LaAlO_3$	$La_{0.5}Gd_{0.5}AlO_3$	$GdAlO_3$	$Yb_3Al_5O_{12}$
涂层	$GdAlO_3$	$GdAlO_3$	$GdAlO_3$	$GdAlO_3$	$GdAlO_3$
折射率	1.83	2.06	2.03	2.02	2.00
阿贝数	56	56	52	50	48
烧结温度	$1,500^\circ C$	$1,200^\circ C$	$1,150^\circ C$	$1,100^\circ C$	$1,350^\circ C$

[0069]

样品	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19
陶瓷颗粒	$Lu_3Al_5O_{12}$	$La_3Al_5O_{12}$	$Y_4Al_2O_9$	$La_{10}Al_4O_{21}$

样品	No. 16	No. 17	No. 18	No. 19
涂层	GdAlO ₃	GdAlO ₃	GdAlO ₃	GdAlO ₃
折射率	1.94	1.85	1.93	2.08
阿贝数	65	58	54	54
烧结温度	1, 150°C	1, 250°C	1, 500°C	1, 200°C

[0070] 上表中所示的样品的烧结温度均为 1, 100°C。

[0071] (实施例 5)

[0072] 准备作为氧化物原料的 Y₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃ 和 Al₂O₃, 均具有 99.9% 的纯度。以能够形成具有表 2 中样品 No. 11-19 中所示的化合物的陶瓷颗粒的方式对每个原料的比例进行调节, 并且将氧化物原料混合。

[0073] 将该原料引入热等离子的中央部, 并且将 Gd₂O₃ 和 Al₂O₃ 的 1 : 1 混合物引入其外周部, 同时通过用于得到细颗粒的热等离子法将它们加热和熔融, 然后冷却以由此得到具有 3 μm 的平均颗粒直径和平均厚度 0.3 μm 的 GdAlO₃ 作为涂层的球形颗粒。此时, 将加热温度设定在 1, 500°C - 3, 000°C。当加热温度低于 1, 500°C 时, 无法充分地进行熔融并且无法得到球形颗粒。当加热温度超过 3, 000°C 时, 发生原料的挥发, 并且只得到均具有小颗粒直径的球形颗粒。

[0074] 在 9, 800, 000Pa (100kgf) - 196, 000, 000Pa (2, 000kgf) 的压力下对球形颗粒进行干法成型, 结果得到具有 20mm 的直径和 2mm 的厚度的预成型体。在 10⁻¹Pa 或更低的真空下在 1, 100°C 下将该预成型体烧结。顺便提及, 将烧结所用时间设定为 6 小时 - 24 小时。将得到的烧结体研磨并抛光, 由此得到具有 1mm 厚度的光学元件。

[0075] 以与表 2 中所示结果相同的方式对得到的光学元件的折射率和阿贝数进行光学测定, 该光学元件具有高折射率和低色散性的光学特性。此外, 用光学显微镜观察其表面时, 不存在抛光步骤中产生的表面颗粒的脱离或表面上的瑕疵, 因此得到令人满意的光学元件。

[0076] 在烧结温度均为 1, 150°C - 1, 500°C 的 Y₃Al₅O₁₂、LaAlO₃、La_{0.5}Gd_{0.5}AlO₃、Yb₃Al₅O₁₂、Lu₃Al₅O₁₂、La₃Al₅O₁₂、Y₄Al₂O₉ 和 La₁₀Al₄O₂₁ 的每一个的外周上设置具有 1, 100°C 的烧结温度的 GdAlO₃ 作为涂层时, 每一个双层颗粒的烧结温度可降低到 1, 100°C。

[0077] (实施例 6)

[0078] 准备作为氧化物原料的 Y₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃ 和 Al₂O₃, 均具有 99.9% 的纯度。以能够形成具有表 2 中样品 No. 11-19 中所示的化合物的陶瓷颗粒的方式对每个原料的比例进行调节, 并且将氧化物原料混合。

[0079] 将该原料引入热等离子的中央部, 并且将 Gd₂O₃ 和 Al₂O₃ 的 1 : 1 混合物引入其外周部, 同时通过用于得到细颗粒的热等离子法将它们加热和熔融, 然后冷却, 以由此得到具有 10 μm 的平均颗粒直径和平均厚度 1 μm 的 GdAlO₃ 作为涂层的球形颗粒。此时, 将加热温度设定在 1, 500°C - 3, 000°C。当加热温度低于 1, 500°C 时, 无法充分地进行熔融并且无法

得到球形颗粒。当加热温度超过 3,000°C 时,发生原料的挥发,并且只得到均具有小颗粒直径的球形颗粒。

[0080] 在 9,800,000Pa(100kgf)-196,000,000Pa(2,000kgf) 的压力下对球形颗粒进行干法成型,结果得到具有 20mm 的直径和 2mm 的厚度的预成型体。在 10^{-1} Pa 或更低的真空下在 1,100°C 下将该预成型体烧结。顺便提及,将烧结所用时间设定为 6 小时-24 小时。将得到的烧结体研磨并抛光,由此得到具有 1mm 厚度的光学元件。

[0081] 以与表 2 中所示结果相同的方式对得到的光学元件的折射率和阿贝数进行光学测定,该光学元件具有高折射率和低色散性的光学特性。此外,用光学显微镜观察其表面时,不存在抛光步骤中产生的表面颗粒的脱离或表面上的瑕疵,因此得到令人满意的光学元件。

[0082] 在烧结温度均为 1,150°C -1,500°C 的 $Y_3Al_5O_{12}$ 、 $LaAlO_3$ 、 $La_{0.5}Gd_{0.5}AlO_3$ 、 $Yb_3Al_5O_{12}$ 、 $Lu_3Al_5O_{12}$ 、 $La_3Al_5O_{12}$ 、 $Y_4Al_2O_9$ 和 $La_{10}Al_4O_{21}$ 的每一个的外周上设置具有 1,100°C 的烧结温度的 $GdAlO_3$ 作为涂层时,每一个双层颗粒的烧结温度可降低到 1,100°C。

[0083] (实施例 7)

[0084] 准备作为氧化物原料的 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Lu_2O_3 和 Al_2O_3 ,均具有 99.9% 的纯度。以能够形成具有表 2 中样品 No. 11-19 中所示的化合物的陶瓷颗粒的方式对每个原料的比例进行调节,并且将氧化物原料混合。

[0085] 此外,准备具有表 3 中所示组成和表 4 中所示特性的玻璃作为涂层。该原料引入热等离子体的中央部,并且将具有表 3 中所示组成和表 4 中所示特性的玻璃引入外周部,同时通过用于得到细颗粒的热等离子法将它们加热和熔融,然后冷却,以由此得到具有 10 μ m 的平均颗粒直径和平均厚度 1 μ m 的玻璃作为涂层的球形颗粒。此时,将加热温度设定在 1,500°C -3,000°C。当加热温度低于 1,500°C 时,无法充分地进行熔融并且无法得到球形颗粒。当加热温度超过 3,000°C 时,发生原料的挥发,并且只得到均具有小颗粒直径的球形颗粒。

[0086] 在 9,800,000Pa(100kgf)-196,000,000Pa(2,000kgf) 的压力下对球形颗粒进行干法成型,结果得到具有 20mm 的直径和 5mm 的厚度的预成型体。

[0087] 在 10^{-1} Pa 或更低的真空下在 750°C 或更高的温度下将该预成型体烧结。将烧结所用时间设定为 1 小时-4 小时。将得到的烧结体研磨并抛光,由此得到具有 3mm 厚度的样品。

[0088] 以与表 2 中所示结果相同的方式对得到的光学元件的折射率和阿贝数进行光学测定,该光学元件具有高折射率和低色散性的光学特性。此外,用光学显微镜观察其表面时,不存在抛光步骤中产生的表面颗粒的脱离或表面上的瑕疵,因此得到令人满意的光学元件。

[0089] 在具有高烧结温度的陶瓷的外周上设置具有 600°C 的玻璃化转变温度的玻璃作为涂层时,每一个双层颗粒的烧结温度可降低到 750°C。

[0090] 表 3

[0091] 玻璃组成(重量%)

[0092]

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

[0093] 表 4

[0094]

折射率	阿贝数	玻璃化转变温度
1.843	40.7	600

[0095] (比较例 3)

[0096] 准备作为氧化物原料的 Y₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃ 和 Al₂O₃，均具有 99.9% 或更高的纯度。以能够形成具有表 2 中样品 No. 11-19 中所示的化合物的陶瓷颗粒的方式对每个原料的比例进行调节，并且将氧化物原料混合。

[0097] 将该原料引入热等离子的中央部，并且将 Gd₂O₃ 和 Al₂O₃ 的 1 : 1 混合物引入外周部，同时通过用于得到细颗粒的热等离子法将它们加热和熔融，然后冷却，以由此得到具有 0.1 μm 的平均颗粒直径和平均厚度 0.01 μm 的 GdAlO₃ 作为涂层的球形颗粒。此时，将加热温度设定在 3,500°C 或更高。

[0098] 在 9,800,000Pa (100kgf) - 196,000,000Pa (2,000kgf) 的压力下对球形颗粒进行干法成型，结果得到具有 20mm 的直径和 2mm 的厚度的预成型体。在 10⁻¹Pa 或更低的真空下在下表中所示的 1,100°C - 1,500°C 的温度下将该预成型体烧结。顺便提及，将烧结所用时间设定为 6 小时 - 24 小时。将得到的烧结体研磨并抛光，由此得到具有 1mm 厚度的样品。

[0099] 用光学显微镜观察得到的光学元件时，存在大量在该元件中形成的气泡，因此得到的光学元件不适合用作光学元件。

[0100] (比较例 4)

[0101] 准备作为氧化物原料的 Y₂O₃、La₂O₃、Gd₂O₃、Yb₂O₃、Lu₂O₃ 和 Al₂O₃，均具有 99.9% 或更高的纯度。以能够形成具有表 2 中样品 No. 11-19 中所示的化合物的陶瓷颗粒的方式对每个原料的比例进行调节，并且将氧化物原料混合。

[0102] 将该原料引入热等离子的中央部，并且将具有表 3 中所示组成和表 4 中所示特性的玻璃引入外周部，同时通过用于得到细颗粒的热等离子法将它们加热和熔融，然后冷却以由此得到具有 100 μm 的平均颗粒直径和平均厚度 10 μm 的玻璃作为涂层的球形颗粒。

[0103] 在 9,800,000Pa (100kgf) - 196,000,000Pa (2,000kgf) 的压力下对球形颗粒进行干法成型，结果得到具有 20mm 的直径和 5mm 的厚度的预成型体。

[0104] 在 10⁻¹Pa 或更低的真空下在 750°C 或更高的温度下将该预成型体烧结。将烧结所用时间设定为 1 小时 - 4 小时。将得到的烧结体研磨并抛光，由此得到具有 3mm 厚度的样品。

[0105] 用光学显微镜观察得到的光学元件的表面，存在大量在抛光步骤中产生的表面颗粒的脱离和表面上的瑕疵，因此得到的光学元件不适合用作光学元件。

[0106] 本发明中，尽管中央部的光学物性不同于涂层的光学物性，但该涂层的厚度是颗粒的直径的十分之一且截面面积比为 1 : 100，因此得到的光学元件的光学物性与中央陶瓷的光学物性大体相同。

[0107] 本发明并不限于上述实施例。例如,作为原料,可以使用复合氧化物例如 $\text{La}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, 并且除了氧化物以外,还可以使用碳酸盐和硝酸盐。也可以通过浇铸或湿法成型来进行该预成型体的制备。在该制备中,可以向其添加少量的有机粘结剂。

[0108] 作为使用的稀土元素,除了 Y、La、Gd、Yb 和 Lu 以外,还能使用 Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er 和 Tm。

[0109] 此外,代替干法成型和真空加热的两阶段工艺,可进行热等静压 (hot isostatic pressing, HIP) 以由此将加热所用的时间缩短到 3-24 小时。

[0110] 也能制备均具有 20mm 或更大的直径和 2mm 或更大的厚度的预成型体和烧结体。此外,能够制备均具有 20mm 或更大的直径和 5mm 或更大的厚度的尺寸的预成型体和烧结体。此外,作为涂层,还能够使用具有本发明实施例的组成以外的组成的玻璃。

[0111] 尽管已参照示例性实施方案对本发明进行了说明,但应理解本发明并不限于公开的示例性实施方案。以下权利要求的范围应给予最宽泛的解释以包括所有这样的变形和等的结构和功能。

