

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012年9月27日(27.09.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/128385 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/547 (2006.01) **G02B 3/00** (2006.01)
G02B 1/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/057758
- (22) 国際出願日: 2012年3月26日(26.03.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-066118 2011年3月24日(24.03.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友電気工業株式会社(SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒5410041 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 下司 慶一郎(GESHI, Keiichiro) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP). 上野 友之(UENO, Tomoyuki) [JP/JP]; 〒6640016 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友電気工業株式会社 伊丹製作所内 Hyogo (JP). 長谷川 幹人(HASEGAWA, Masato) [JP/JP]; 〒5540024 大阪府大

阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社 大阪製作所内 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人深見特許事務所(Fukami Patent Office, p.c.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島二丁目2番7号 中之島セントラルタワー Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

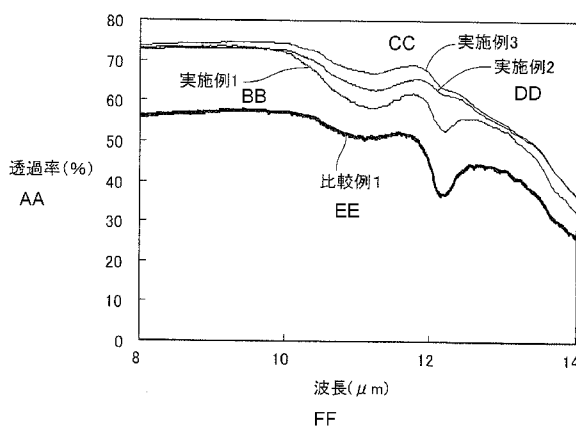
(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: SINTERED ZINC SULFIDE MATERIAL AND OPTICAL MEMBER, AND PROCESSES FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 硫化亜鉛焼結体および光学部材、ならびにその製造方法

[図4]



AA Permeability (%)
BB Example 1
CC Example 3
DD Example 2
EE Comparative example 1
FF Wavelength (μm)

(57) Abstract: Provided is a sintered zinc sulfide material which has a high permeability of infrared ray having a wavelength of 8 to 14 μm inclusive. The present invention is a sintered zinc sulfide material which is produced by sintering a zinc sulfide raw material powder, and which has such a property that, when the sintered zinc sulfide material has a thickness of 3 mm and each of opposed both surfaces of the sintered zinc sulfide material has a center line average roughness (Ra) of 20 nm or less, the sintered zinc sulfide material has a permeability of infrared ray that enters through one surface of the sintered zinc sulfide material and exits through the other surface of the sintered zinc sulfide material and that has a wavelength of 11.5 to 12.5 μm inclusive of 50% or more.

(57) 要約: 波長 8 μm 以上 14 μm 以下の赤外線に対する高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体を提供する。本発明は、硫化亜鉛の原料粉末を焼結してなる硫化亜鉛焼結体であって、厚さが 3 mm で、対向する両表面の中心線平均粗さ (Ra) が 20 nm 以下の前記硫化亜鉛焼結体について、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長 11.5 μm 以上 12.5 μm 以下の赤外線の透過率が 50% 以上である、硫化亜鉛焼結体である。

WO 2012/128385 A1

WO 2012/128385 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：

硫化亜鉛焼結体および光学部材、ならびにその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、硫化亜鉛焼結体および光学部材、ならびにその製造方法に関し、特に、高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体および光学部材、ならびにその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年の赤外線を利用したセンサー技術の進展等に伴い、赤外線に対して用いられるレンズ、ウィンドウなどの光学部材の開発が進められており、このような光学部材の素材として、硫化亜鉛からなる硫化亜鉛焼結体が注目されている。一般的に、光学部材の基材となる硫化亜鉛焼結体は、硫化亜鉛粉末を所定の形状に成形した後、これを加圧焼結することによって製造される（たとえば、特許文献１）。

[0003] 現在、硫化亜鉛焼結体の光学特性の向上や製造コストの低減、製造効率の向上を目的として、様々な検討がなされている。たとえば、特許文献２には、硫化亜鉛粉末を成形して焼結した後、形成された焼結体を変形させることによって、目的の形状を有する硫化亜鉛焼結体を製造する方法が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特公昭４１－４１２号公報

特許文献２：国際公開第２００３／０５５８２６号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、いずれの製造方法においても、複数の製造工程を含むため、硫化亜鉛焼結体は、不純物の混入が起こり易い傾向にある。特に、硫化亜

鉛焼結体は、波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の光を透過させることができるが、硫化亜鉛焼結体にわずかに不純物が混入しただけでも、透過率が低下したり、上記波長領域における各波長での透過率がばらついたりする傾向にある。このため、優れた光学特性を有する硫化亜鉛焼結体を歩留まりよく製造するのは困難であるのが実情である。

[0006] したがって、本発明の目的は、波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線を透過する際に、高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体および光学部材、ならびにその製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、硫化亜鉛焼結体における波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線の透過率を観察したところ、 $12\ \mu\text{m}$ 近傍において、透過率が大きく低下する波長領域があることを知見した。そして、この波長近傍における赤外線の透過率を所定値以上とすることにより、波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線に対して、透過率のばらつきが少なく、高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体を提供しうることを見出し、これに基づいて本発明の完成に至った。

[0008] すなわち、本発明は、硫化亜鉛の原料粉末を焼結してなる硫化亜鉛焼結体であって、厚さが $3\ \text{mm}$ で、対向する両表面の中心線平均粗さ (R_a) が $20\ \text{nm}$ 以下の前記硫化亜鉛焼結体について、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長 $11.5\ \mu\text{m}$ 以上 $12.5\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線の透過率が 50% 以上である、硫化亜鉛焼結体を提供する。本発明において、硫化亜鉛焼結体は、好ましくは、硫化亜鉛粉末を成形した成形体を予備焼結することにより得られる予備焼結体を、対向する一対の押圧部材で加圧焼結することにより得られる。

[0009] 本発明の一態様においては、硫化亜鉛焼結体の酸素含有量を $200\ \text{ppm}$ 以下とする。本発明者らは、亜鉛酸化物が波長 $11.5\ \mu\text{m}$ 以上 $12.5\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線の透過率を低下させる大きな要因として作用していることを見出した。そして、酸素含有量を $200\ \text{ppm}$ 以下とすることにより、波長 $11.5\ \mu\text{m}$ 以上 $12.5\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線の透過率を 50% 以上とするこ

とができた。本発明の上記硫化亜鉛焼結体は、珪素含有量が2 ppm以下であることが好ましい。

[0010] 本発明の上記硫化亜鉛焼結体は、多結晶体であり、平均粒径が0.1 μm ~ 10 μm であることが好ましい。また、本発明の上記硫化亜鉛焼結体は、相対密度が98%以上99.8%以下であることが好ましい。本発明の上記硫化亜鉛焼結体は、原料粉末を加圧焼結して形成することができる。

[0011] また、本発明は、硫化亜鉛粉末が焼結してなり、厚さ3 mmで、対向する両表面の中心線平均粗さ(Ra)が20 nm以下であり、且つ、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長11.5 μm 以上12.5 μm 以下の赤外線透過率が50%以上である硫化亜鉛焼結体を含む、赤外線を透過する光学部材を提供する。本発明は、厚さ3 mmで、対向する両表面の中心線平均粗さ(Ra)が20 nm以下の光学部材について、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長11.5 μm 以上12.5 μm 以下の赤外線の透過率が60%以上である光学部材であることが好ましい。上記硫化亜鉛焼結体の赤外線が入射または出射される表面の少なくとも一方に反射防止膜を有してもよい。光学部材は、単体の上記硫化亜鉛焼結体から構成されても良いし、複数の上記硫化亜鉛焼結体を組み合わせて構成されても良い。

[0012] また、本発明は、厚さが3 mmで、対向する両表面の中心線平均粗さ(Ra)が20 nm以下の前記硫化亜鉛焼結体について、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長11.5 μm 以上12.5 μm 以下の赤外線の透過率が50%以上である硫化亜鉛焼結体の製造方法であって、硫化亜鉛粉末を成形して成形体を作製する成形工程と、成形体を非酸化性雰囲気です予備焼結して予備焼結体を作製する工程と、予備焼結体を加圧焼結して硫化亜鉛焼結体を得る工程とを有する。

[0013] 上記製造方法において、予備焼結体の相対密度が50%以上98%以下であることが好ましい。上記製造方法において、上記予備焼結体を対向する一対の押圧部材で加圧焼結することにより上記硫化亜鉛焼結体を得ることが好

ましく、上記対向する一对の押圧部材の上記予備焼結体と接触する面の少なくとも一部が平面および曲率を有する面の少なくとも一方から構成されることがより好ましい。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線を透過する際に、高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体および光学部材を提供することができ、さらに本発明の製造方法によりこのような硫化亜鉛焼結体を製造することができる。

図面の簡単な説明

[0015] [図1]実施の形態1における硫化亜鉛焼結体の一例を模式的に示す断面図である。

[図2]実施の形態1における硫化亜鉛焼結体の他の一例を模式的に示す断面図である。

[図3]実施の形態2における硫化亜鉛焼結体の製造方法を示すフローチャートである。

[図4]実施例1～3および比較例1で製造された各硫化亜鉛焼結体の波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線に対する透過率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0016] 以下、図面に基づいて本発明の実施の形態を説明する。なお、以下の図面において同一または相当する部分には、同一の参照符号を付し、その説明は繰り返さない。

[0017] <実施の形態1：硫化亜鉛焼結体>

以下に、図1を参照して、実施の形態1における硫化亜鉛焼結体について説明する。

[0018] 図1を参照し、硫化亜鉛焼結体は、第1主面11と第2主面12とを含む両凸形状を有している。第1主面11は、凸形状を有し、光、特に、波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線が入射または出射するための光学機能面であり、第1主面11の反対側に形成される第2主面12も、第1主面11と同

様に、凸形状を有し、上記赤外線が入射または出射するための光学機能面である。

[0019] 図1の硫化亜鉛焼結体は、厚さが3mmで、対向する両表面の中心線平均粗さ(Ra)が20nm以下の試料を作製した場合に、その試料について、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長11.5μm以上12.5μm以下の赤外線の透過率が50%以上となる硫化亜鉛焼結体からなる。

[0020] 本実施の形態1の硫化亜鉛焼結体は、硫化亜鉛粉末を焼結してなる焼結体であり、硫化亜鉛粉末を成形した成形体を予備焼結（後述の実施の形態3参照）することにより得られる予備焼結体を、対向する一对の押圧部材で加圧焼結することにより得られたものであることが好ましい。加圧焼結によって形成された変形追従性を有さない焼結体が切削処理などによって加工されることによって所定の最終形状に形成された硫化亜鉛焼結体を加工焼結体という。本実施の形態1の硫化亜鉛焼結体と加工焼結体とは、上記のようにその製造過程が異なっている。そのため、たとえば、切削痕の有無によって、本実施の形態1の硫化亜鉛焼結体および加工焼結体のいずれであることを識別することができる。

[0021] 本実施の形態1において、硫化亜鉛焼結体の酸素含有量は200ppm以下であることが好ましく、160ppm以下さらには110ppm以下がより好ましく、とくに、100ppm以下が好ましい。本発明者らは、硫化亜鉛焼結体中に亜鉛酸化物が存在することによって、12μm近傍において透過率の大きな低下がみられることを知見し、亜鉛酸化物の含有量の低減された硫化亜鉛焼結体であれば、波長11.5μm以上12.5μm以下の赤外線の透過率が50%以上となる硫化亜鉛焼結体を容易に構成することができ、波長8μm以上14μm以下の光に対する高い透過率の実現されることを見出した。硫化亜鉛焼結体の酸素含有量が200ppm以下であることにより、12μm近傍において透過率が大きく低下する要因である亜鉛酸化物の含有量を十分に低いものとすることができ、結果的に、波長11.5μm以

上 12.5 μm 以下の赤外線透過率が 50% 以上となるように構成でき、波長 8 μm 以上 14 μm 以下の赤外線に対する透過率を向上させることができる。

[0022] 従来、硫化亜鉛焼結体中の気孔に含まれている酸素分子 (O_2) や水分子 (H_2O) を低減させることについては検討されていたが、本発明のように、硫化亜鉛焼結体中の亜鉛酸化物の含有量について検証されたことはなく、硫化亜鉛焼結体中の亜鉛酸化物の含有量を低減させる観点から硫化亜鉛焼結体中の酸素含有量を規定することについては、本発明者らによって初めてなされたものである。

[0023] 本発明において、酸素含有量は不活性ガス融解－熱伝導度法によって測定される値とする。酸素分子 (O_2) や水分子 (H_2O) が含まれる場合には、酸素含有量の測定値には、亜鉛酸化物由来の酸素のみでなく、酸素分子や水分子に由来する酸素も含まれる。本明細書において規定する酸素含有量の上限値は、亜鉛酸化物の含有量の上限値を間接的かつ簡便に規定するものである。したがって、硫化亜鉛焼結体について、不活性ガス融解－熱伝導法によって測定される酸素含有量が上限値を超える場合であっても、酸素分子や水分子を極力取り除く処理を行なった後に、不活性ガス融解－熱伝導度法によって測定される酸素含有量が上限値以下となる場合には、酸素含有量は上限値以下であるとする。硫化亜鉛焼結体に含まれる酸素分子や水分子を除去するための処理としては、硫化亜鉛焼結体を 100℃ 以上 200℃ 以下の低温で加熱処理する方法が挙げられる。酸素含有量は、例えば株式会社堀場製作所製 EMGA-930 を用いて測定することが出来る。

[0024] 本実施の形態 1 の硫化亜鉛焼結体は、厚さが 3 mm で、対向する両表面の中心線平均粗さ (R_a) が 20 nm 以下の試料を作製した場合に、その試料について、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長 11.5 μm 以上 12.5 μm 以下の赤外線透過率が 50% 以上、好ましくは 60% 以上となる硫化亜鉛焼結体からなる。上述の通り、酸素の含有率を 200 ppm 以下とすることにより、上述の透過率が 50% 以上の硫化亜鉛焼結体を

容易に構成することができる。酸素含有量を100ppm以下とすることにより、上述の透過率が60%以上の硫化亜鉛焼結体を容易に構成することができる。

[0025] また、硫化亜鉛焼結体は多結晶体であり、平均粒径が $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒径は、大径粒子による機械的強度の低下を抑制するために、 $10\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、さらには $5\mu\text{m}$ 以下がより好ましい。この場合、硫化亜鉛焼結体の機械的強度は高く、レンズまたは窓材などの光学部材として、屋外または振動もしくは衝撃の多い環境下で使用しても、表面に傷がつきにくく、耐久性が高い。一方、平均粒径は、原料コストを抑える観点から、 $0.1\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1\mu\text{m}$ 以上がより好ましい。硫化亜鉛焼結体の平均粒径は、走査型電子顕微鏡を用いて倍率5000倍で硫化亜鉛焼結体を撮影し、撮影した写真を用いて、任意の $20\mu\text{m}$ の線分上にある結晶の個数を数え、各5本の線分について、粒径の平均値を算出することによって知ることができる。

[0026] また、硫化亜鉛焼結体の相対密度は、焼結体内の気孔などの透過光を散乱する因子を除去することによって光透過率を高める点で、98%以上であることが好ましい。この場合、硫化亜鉛焼結体は、透過光の散乱原因となる気孔が低減された緻密な焼結体であるため、赤外線直線透過率が高い。なお、相対密度とは、アルキメデス法により測定される密度であり、硫化亜鉛焼結体の相対密度は、硫化亜鉛の真密度に対する硫化亜鉛焼結体のみかけ密度の百分率を示している。相対密度の上限も規定すれば、99.8%以下が望ましい。たとえば気相合成法(CVD)や長時間をかけて粒成長を伴う焼結法で、硫化亜鉛焼結体の相対密度を99.8%よりも大きくすることができる。しかし、時間とコストとが嵩むため、硫化亜鉛焼結体の相対密度を99.8%よりも大きくすることは工業的には望ましくない。従って、硫化亜鉛焼結体の実用的な相対密度は、99.8%以下となる。

[0027] また、同様に、光散乱因子を除外して光透過率を高める点で、平均気孔径は、 $0.1\mu\text{m}$ 以下であり、 $0.05\mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $0.03\mu\text{m}$ 以

下がより好ましい。平均気孔径は、鏡面仕上げした表面を走査型電子顕微鏡を用いて倍率5000倍で観察し、試料の表面を写真撮影し、得られた写真に基づき20 μ m四方における気孔径を測定し、この測定結果から平均値を算出することによって知ることができる。

[0028] また、本発明者らは、硫化亜鉛焼結体に珪素が含まれている場合が多く、この場合に、硫化亜鉛焼結体の波長8 μ m以上14 μ m以下の光に対する透過率が低下すること、この珪素の含有量を低減させることによって、硫化亜鉛焼結体の透過率を向上できることを見出した。より具体的には、硫化亜鉛焼結体中の珪素の含有量が2ppm以下であることにより透過率の低下を抑制することができ、もって、硫化亜鉛焼結体は高い透過率を有することができることを見出した。

[0029] したがって、本実施の形態において、硫化亜鉛焼結体は、酸素含有量が200ppm以下であり、さらに珪素含有量が2ppm以下であることが好ましい。また、当然に、珪素含有量が2ppm以下である硫化亜鉛焼結体であっても、従来の硫化亜鉛焼結体と比較して高い透過率を有することができる。また、本実施の形態において、珪素含有量が1ppm以下であることがより好ましく、これにより、さらに高い透過率を有することができる。

[0030] 硫化亜鉛焼結体中の珪素の含有量は、誘導結合プラズマ（ICP）発光分析によって測定することができる。また、硫化亜鉛焼結体中の珪素の含有量の低さは、硫化亜鉛焼結体の波長10 μ m以上11.5 μ m以下の波長領域における透過率が低下する程度によっても知ることができる。波長10 μ m以上11.5 μ m以下の波長領域における透過率の低下は、シロキサン系化合物に起因するものと考えられる。

[0031] 本実施の形態において、硫化亜鉛焼結体は加圧焼結体であることが好ましく、さらには硫化亜鉛粉末を成形した成形体を予備焼結することにより得られる予備焼結体を、対向する一对の押圧部材で加圧焼結することにより得られた焼結体であることが好ましい。予備焼結体を対向する一对の押圧部材で加圧焼結することにより硫化亜鉛焼結体を製造すれば、高い透過率を有する

硫化亜鉛焼結体を安価に提供することができる。また、後述する製造方法によって硫化亜鉛焼結体を製造することによって、酸素含有量が200ppm以下および／または珪素含有量が2ppm以下であって、高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体を歩留まりよく、効率的に製造することができる。さらには、後述する製造方法によって、酸素含有量が100ppm以下の硫化亜鉛焼結体を歩留まりよく、効率的に製造することができる。このため、本実施の形態において、硫化亜鉛焼結体が、硫化亜鉛粉末を成形した成形体を予備焼結することにより得られる予備焼結体を、対向する一对の押圧部材で加圧焼結することにより得られた硫化亜鉛焼結体である場合に、硫化亜鉛焼結体の品質は一律に十分に保たれることができ、結果的に、優れた製品として提供され得る。

[0032] 上記一对の押圧部材の形状は特に限定されず、製造される硫化亜鉛焼結体の形状に合わせて適宜設定されることが好ましい。たとえば、上記一对の押圧部材のうち予備焼結体と接触する面の少なくとも一部は、平面および曲率を有する面の少なくとも一方から構成されることが好ましい。このことは、後述の実施の形態3においても言える。

[0033] 以上説明した本実施の形態では、図1に示す両凸形状の硫化亜鉛焼結体について説明したが、たとえば、図2に示すような両凹形状の硫化亜鉛焼結体であってもよく、その構造は特に制限されない。

[0034] <実施の形態2：光学部材>

以下に、実施の形態2における、赤外線を透過する光学部材について説明する。

[0035] 本実施の形態において、光学部材は上述の硫化亜鉛焼結体を有する。たとえば、光学部材が硫化亜鉛焼結体そのものであってもよく、また、硫化亜鉛焼結体の赤外線が入射または出射される表面の少なくとも一方に反射防止膜を設けた構造であってもよい。反射防止膜としては、たとえば、酸化物薄膜、フッ化物薄膜など、公知の薄膜を用いることができる。さらには、光学部材は、複数の硫化亜鉛焼結体を組み合わせて（たとえば貼り合わせて）構成

されたものであっても良い。

[0036] 本実施の形態の光学部材によれば、波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の光に対する高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体を光学部材の基材とすることができるため、優れた光学特性を有することができる。本実施の形態の光学部材は、厚さが $3\ \text{mm}$ で、対向する両表面の中心線平均粗さ (R_a) が $20\ \text{nm}$ 以下の光学部材について、波長 $11.5\ \mu\text{m}$ 以上 $12.5\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線の透過率が 50% 以上であることが好ましく、 60% 以上であることがさらに好ましい。

[0037] 実施の形態 2 における赤外線を透過する光学部材の用途としては、物体の表面温度を非接触で測定する表面温度計、地球上の資源分布を上空から検知する資源探査システム、暗視野中で物体を検知する装置、人体検知用センサー、人体検知用センサーとして利用したセキュリティーシステム、ガス分析装置等に組み込まれる光学的な機能を果たす部材、たとえば、窓材、レンズ等の種々の光学部材として利用することができる。

[0038] <実施の形態 3：硫化亜鉛焼結体の製造方法>

以下に、図 3 を参照して、実施の形態 3 における硫化亜鉛焼結体の製造方法を説明する。

[0039] (原料粉末準備工程)

まず、図 3 のステップ S 1 において、硫化亜鉛焼結体の原料粉末を準備する。原料粉末は硫化亜鉛粉末であり、その平均粒径は、粉末の嵩が小さく、緻密化しやすい点、および原料単価が安い点から、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $1\ \mu\text{m}$ 以上がより好ましい。一方、硫化亜鉛焼結体 1 における結晶の平均粒径を $10\ \mu\text{m}$ 以下として焼結体の機械的強度を高く維持する点で、原料粉末の平均粒径は、 $5\ \mu\text{m}$ 以下が好ましく、 $2\ \mu\text{m}$ 以下がより好ましい。原料粉末の平均粒径は、BET 法により測定して算出することができる。また、硫化亜鉛焼結体において、焼結する硫化亜鉛の純度は 98% 以上が好ましい。これにより、母材である硫化亜鉛と異なる屈折率の異相が含まれることによって透過光が散乱して透過効率が低下することを抑制することができる。

。

[0040] また、本工程において、市販の硫化亜鉛粉末や作製した硫化亜鉛粉末などをふるいにかけて、原料粉末の平均粒径が上記範囲となるように調整することが好ましい。

[0041] (成形工程)

次に、図3のステップS2において、準備した原料粉末を成形して成形体を作製する。成形体の作製に使用する金型の材質は超硬、工具鋼、セラミクス等から適宜選択することが出来る。また、成形体を作製するプレス機は1軸であってもよく複数軸を有した複雑形状を作製可能な機械であっても良い。前記プレス機を用いて硫化亜鉛粉末をプレス成形して所定の形状に成形する。ここでいう所定の形状とは、円柱、角柱、球といった単純形状のものや、上下面が平面の他に曲率を有する部位を含む円柱または角柱であっても良い。

[0042] (予備焼結工程)

次に、図3のステップS3において、成形体を非酸化性雰囲気で予備焼結して予備焼結体を作製する。たとえば、焼結炉内に成形体を収容し、該焼結炉内の雰囲気を非酸化性雰囲気に設定して、焼結炉内の成形体を加熱する。

[0043] 非酸化性雰囲気下とは、非酸化性ガスの雰囲気下を意味する。たとえば、成形体を収容した焼結炉内に、ヘリウム、アルゴン、窒素などの不活性ガスを導入して焼結炉内を不活性ガスで満たすことによって、成形体を非酸化性雰囲気下に配置することができる。なお、焼結炉内の雰囲気は、ZnとSの組成比が変化しない雰囲気であることが好ましい。焼結炉内の雰囲気を非酸化性雰囲気とすることに加えて、大気圧下とすることで、ZnとSとが反応しうる成分が除去されやすく、簡便にZnとSの組成比が変化しない雰囲気とすることができる。ZnとSの組成比が変化しない場合、亜鉛酸化物が新たに形成されることがなく好ましい。また、大気圧下で反応させることにより、既に存在する亜鉛酸化物が除去されやすくなる。

[0044] 本明細書において、大気圧とは、圧力範囲が80kPa以上120kPa

以下にある場合を意味する。なお、真空圧とは、圧力範囲が15 Pa以下にある場合を意味する。

[0045] 本工程において、変形追随性を有する予備焼結体を作製する点で、上記加熱温度は1000℃以下であることが好ましく、さらに、硫化亜鉛の昇華を抑制する観点から900℃以下がより好ましい。また、成形体の内部まで十分に焼結し、成形体中に残存する酸素分子(O_2)や水分子(H_2O)を十分に除去するために、上記加熱温度は500℃以上が好ましく、600℃以上がより好ましい。

[0046] また、本工程を大気圧下で行なう場合は、予備焼結を十分に行なうためには、2時間以上加熱することが好ましく、製造効率の点で、12時間以下であることが好ましい。真空環境下で行なう場合は、加熱時間を短縮することができる。

[0047] 本工程で作成された予備焼結体の相対密度は50%以上98%以下であり、予備焼結体中の気孔（閉気孔）の存在により変形追随性を有する。予備焼結体の強度、変形速度の観点から、本工程における圧力、加熱温度、加熱時間の調節によって、予備焼結体の相対密度を55%以上80%以下とすることが好ましい。なお、予備焼結体の相対密度は、硫化亜鉛の真密度に対する予備焼結体のみかけ密度の百分率を示している。また、相対密度は、たとえば水中法により測定することが可能である。

[0048] また、本工程は、焼結炉に非酸化性ガスの導入部と排出部を設け、導入部から該焼結炉内に向けて非酸化性ガスを導入するとともに排出部から導入した非酸化性ガスを排出させることによって、成形体の周囲の非酸化性ガスをフロー置換させながら行なうことが好ましい。この場合、成形体から脱離した酸素分子(O_2)や水分子(H_2O)を成形体の周囲から排出することができるため、脱離した酸素分子(O_2)や水分子(H_2O)が再び成形体に付着するのを抑制することができ、予備焼結体中の酸素濃度をより低減させることができる。また、非酸化性ガスをフロー置換させる代わりに炉内を十分な量の非酸化性ガスで満たすだけでも本効果を得ることが可能となる。

[0049] (加圧焼結工程)

次に、図3のステップS4において、予備焼結体を加圧焼結して硫化亜鉛焼結体を作製する。たとえば、成形型内に予備焼結体および対向する1対の型（上型および下型）を配置し、1対の型を用いて予備焼結体を加熱しながら加圧する。加圧焼結により、型の間に配置された予備焼結体は、型の間に形成される形状、すなわち最終形状へと変形を伴いながら焼結されることになり、所望の形状の硫化亜鉛焼結体を作製される。

[0050] 本工程において、予備焼結体を変形させるとともに気孔を十分に消失させて硫化亜鉛焼結体の強度を高める点で、加圧圧力は10MPa以上が好ましく、20MPa以上がより好ましい。また、加圧中に予備焼結体が破損するのを抑制する点で、加圧圧力は300MPa以下が好ましく、200MPa以下がより好ましい。

[0051] また、本工程は、大気圧下で行なうことが好ましい。これにより、硫化亜鉛焼結体中の亜鉛酸化物の含有量をさらに低減することができる。

[0052] 本工程において、加熱温度は550℃以上が好ましい。これにより、予備焼結体を硫化亜鉛の融点の30%以上に加熱して所望の形状に変形させることができるため、変形中に予備焼結体に亀裂が発生するのを抑制することができる。さらに、加熱温度を650℃以上とすることにより、予備焼結体を硫化亜鉛の融点の35%以上に加熱して変形速度を大きくすることができるため、製造効率を高めることができる。また、加熱温度は1200℃以下が好ましく、これにより、硫化亜鉛の昇華を抑制することができる。さらに、加熱温度を1100℃以下とすることにより、硫化亜鉛の粒成長を抑制することができ、硫化亜鉛焼結体の強度を高めることができる。加圧焼結時の加熱温度は、予備焼結時の加熱温度よりも高いことが好ましい。これにより、予備焼結体を硫化亜鉛焼結体へとより素早く変化させることができ、さらに、緻密な硫化亜鉛焼結体を製造することができる。

[0053] また、たとえば、予備焼結体を下型の上にセットし、上型または下型のどちらか一方を他方に向けて稼動させて予備焼結体を加圧する場合、上型また

は下型の稼働の速度、すなわち、予備焼結体の加圧速度は0.1 mm/分以上が好ましく、0.2 mm/分以下がより好ましい。加圧速度を0.1 mm/分以上とすることにより、予備焼結体の変形速度を大きくすることができるため、製造効率を高めることができ、さらに、0.2 mm/分以上とすることにより、変形中における硫化亜鉛の粒成長の抑制効果を高めることができる。また、予備焼結体の加圧速度は10 mm/分以下が好ましく、5 mm/分以下がより好ましい。加圧速度を10 mm/分以下とすることにより、変形中における予備焼結体の破損を抑制することができ、さらに、5 mm/分以下とすることにより、予備焼結体中の気孔の除去効率を高めることができ、硫化亜鉛焼結体の強度をさらに高めることができる。なお、予備焼結体を加圧する加圧力が所定の圧力に到達するとともに加熱温度が所定の温度に到達した後、その状態で予備焼結体を1分間以上保持することによって、所定の光学特性を有する硫化亜鉛焼結体を緻密化することができ、また、歩留まりよく製造することができる。

[0054] 予備焼結体を硫化亜鉛焼結体へと変形させるための1対の型の材質は、ガラス状カーボン、黒鉛、超硬合金、SiC、B₄C、C、Si₃N₄、cBN、ダイヤモンドなどの高温強度に優れた材質であることが好ましい。また、硫化亜鉛焼結体と型との離型性を向上させる点で、各材質をダイヤモンド状カーボン、CrNやTaCなどでコーティングした材質であってもよい。

[0055] 以上の工程を経て製造された硫化亜鉛焼結体は、様々な窓やレンズ形状といった最終形状に形成され、且つ、硫化亜鉛粉末を成形した成形体を予備焼結することにより得られる予備焼結体を、対向する一対の押圧部材で加圧焼結を行うことにより得られた硫化亜鉛焼結体であるため、これをそのまま光学部材とすることができる。また、製造された硫化亜鉛焼結体に仕上げ加工を行なって、光学部材としても良い。仕上げ加工として、たとえば、硫化亜鉛焼結体の表面に反射防止膜を形成することができる。また、硫化亜鉛焼結体の外周部に機械加工を施しても良い。複数のレンズ形状を1枚の板上に形成した場合は適宜切断を行っても良い。

- [0056] 上記製造方法によれば、硫化亜鉛焼結体中での亜鉛酸化物の生成を抑制することができ、波長 $11.5\ \mu\text{m}$ 以上 $12.5\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線に対する透過率が 50% 以上の Zn 焼結体を形成することができる。たとえば、硫化亜鉛焼結体中の酸素含有量を $200\ \text{ppm}$ 以下、より好ましくは $100\ \text{ppm}$ とすることができる。また、珪素混入防止対策をとることによって、酸素含有量とともに珪素含有量を低下させることができるため、より透過率の高い、光学特性に優れた硫化亜鉛焼結体を製造することができる。
- [0057] 従来、硫化亜鉛粉末からなる成形体を真空環境下で加熱することによって成形体中の酸素分子 (O_2) などの異物が除去され、純度の高い硫化亜鉛焼結体を得られるという技術常識から、硫化亜鉛焼結体の作製には真空圧下で成形体を焼結する過程が含まれていた。しかしながら、本発明者らは、成形体を真空圧下で焼結することによって、硫化亜鉛焼結体中に亜鉛酸化物が生成されやすいことを知見した。この知見は本発明者らによって始めて明らかにされたことである。換言すれば、従来の硫化亜鉛焼結体の製造方法によれば、亜鉛酸化物の存在について何ら検討されておらず、当然に、硫化亜鉛焼結体中の亜鉛酸化物は十分に除去されていなかった。
- [0058] 上記知見に基づき、本実施の形態では、好ましくは、成形体を非酸化性雰囲気の大気圧下で予備焼結し、さらに、作製された予備焼結体を加圧焼結することによって硫化亜鉛焼結体を作製する。このように、真空圧状態を経ないように予備焼結体を作製する予備焼結工程を経て硫化亜鉛焼結体を製造することにより、亜鉛酸化物の含有量を低減させることができ、得られた硫化亜鉛焼結体における $12\ \mu\text{m}$ 付近での透過率の低下が抑制され、もって、波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線に対する高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体を製造することができる。より具体的には、波長 $11.5\ \mu\text{m}$ 以上 $12.5\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線に対する透過率が 50% 以上である硫化亜鉛焼結体を容易に製造することができる。
- [0059] また、真空圧下で焼結する際の各種条件のぶれによって、硫化亜鉛焼結体の光学特性がばらつく場合があったが、真空圧状態を経ないように予備焼結

体を作製することにより、製造される硫化亜鉛焼結体間での透過率のばらつきを抑制することができるため、優れた光学特性を有する硫化亜鉛焼結体を歩留まりよく製造することができる。原料粉末準備工程から加圧焼結工程において、保管用ケース、袋、搬送用トレイやふるいなどから珪素の混入を低減すべく珪素を使用しない材料を用いるのが好ましい。

実施例

[0060] 以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

[0061] (実施例1)

酸素含有量および珪素含有量を十分に低く調節した硫化亜鉛粉末（酸素含有量：2質量%、珪素含有量：1ppm）を作製し、さらに、酸素含有量および珪素含有量に十分に注意しながら、一般的に用いられる、保管ケース、ふるいを用いて、平均粒径が $1.5\mu\text{m}$ の硫化亜鉛粉末を準備した。なお、分粒処理前の硫化亜鉛粉末の酸素含有量は、不活性ガス融解－熱伝導度法を用いて測定し、珪素含有量は、プラズマ発光分光分析を用いて測定した。そして、一軸式金型プレス（冷間プレス）により準備した硫化亜鉛粉末に98MPaの圧力を加圧し、直径20mm、厚さ5mmの円板形状の成形体を12個作製した。

[0062] 次に、作製した12個の成形体を焼結炉内に配置し、焼結炉内を減圧して真空圧（15Pa以下）に制御した後、成形体を700℃で3時間予備焼結した。予備焼結体の一部をサンプルとして採取して寸法密度測定を行ったところ、その相対密度は55%であった。

[0063] 次に、超硬合金にダイヤモンド状カーボンがコーティングされた素材からなり、鏡面研磨された拘束面を有する1対の型（上型および下型）の間であって下型の表面上に作製した予備焼結体を配置した。そして、予備焼結体が1000℃となるように加熱しながら上型を押し下げて予備焼結体を加圧し、予備焼結体の温度が1000℃となり、予備焼結体に加えられる圧力が35MPaとなってから、その状態で5分間保持した。以上のプロセスにより

、直径 20 mm、厚さ 3 mm の硫化亜鉛焼結体を 12 個作製した。得られた硫化亜鉛焼結体の対向する両表面の中心線平均粗さ (Ra) は、全て 20 nm 以下であった。得られた焼結体の相対密度は 99.7% であった。

[0064] 本実施例 1 では、通常の工場に求められる環境よりもさらにクリーンな環境下で、また、処理工程中に硫化亜鉛焼結体に酸素や珪素が混入しないように細心の注意を払った上で作業が行なわれた。

[0065] (比較例 1)

これまで用いられていた、平均粒径 1.5 μm の硫化亜鉛粉末 (酸素含有量: 4 質量%、珪素含有量: 2 ppm) を用いた以外は、実施例 1 と同様の方法により、直径 20 mm、厚さ 3 mm の硫化亜鉛焼結体を作製した。ただし、比較例 1 においては、実施例 1 のような注意を払わず、通常の作業に必要な注意を持って、また、通常程度のクリーン環境下で作業を行なった。なお、作製した硫化亜鉛焼結体の数は 13 個であった。得られた硫化亜鉛焼結体の対向する両表面の中心線平均粗さ (Ra) は、全て 20 nm 以下であった。

[0066] (特性評価)

実施例 1 および比較例 1 で得られた硫化亜鉛焼結体について、それぞれの一部をサンプルとして採取し、各サンプルを低温 (100℃以上 200℃以下の真空条件下) で加熱処理してから、不活性ガス融解-熱伝導度法によって酸素含有量を測定し、実施例 1 および比較例 1 おける平均値を算出した。また、各硫化亜鉛焼結体から採取した各サンプルに塩酸および硝酸を加え、180℃で 12 時間圧力溶解させた後、ICP 発光分析によって珪素含有量を測定し、実施例 1 および比較例 1 における平均値を算出した。各結果を表 1 に示す。

[0067] また、日本分光株式会社製の FT-IR を用いて、各硫化亜鉛焼結体の厚み方向に波長 8 μm 以上 14 μm 以下の赤外線照射して、各波長の赤外線の透過率を測定して各波長の赤外線の透過率を算出した。この結果を図 4 に示す。さらに、波長 8 μm 以上 14 μm 以下の赤外線に対する透過率を波長

0. $2\ \mu\text{m}$ ピッチで平均して平均透過率を算出した。また、実施例1および比較例1において、硫化亜鉛焼結体毎の平均透過率のばらつき（標準偏差）を算出した。各結果を表1に示す。

[0068] [表1]

	酸素含有量 (ppm)	珪素含有量 (ppm)	平均透過率 (%)	ばらつき (σ)
実施例1	200	2	60.6	1.63
比較例1	300	7	48.2	4.59

[0069] 図4を参照するとわかるように、実施例1の硫化亜鉛焼結体は、波長 $11.5\ \mu\text{m}$ 以上 $12.5\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線透過率の最小値が50%を超えているのに対して、比較例1の硫化亜鉛焼結体は、波長 $11.5\ \mu\text{m}$ 以上 $12.5\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線透過率の最小値が50%未満であった。また、表1を参照して、実施例1の硫化亜鉛焼結体における酸素含有量および珪素含有量はそれぞれ200 ppmおよび2 ppmであったのに対し、比較例1における酸素含有量および珪素含有量は300 ppmおよび7 ppmであった。

[0070] 図4を参照するとわかるように、実施例1の硫化亜鉛焼結体は、比較例1の硫化亜鉛焼結体よりも、波長 $8\ \mu\text{m}$ 以上 $14\ \mu\text{m}$ 以下の赤外線に対して高い透過率を有しており、表1に示されるように、この波長領域における平均透過率も高く、実施例1の硫化亜鉛焼結体は、比較例1の硫化亜鉛焼結体よりも優れた光学特性を有するものであった。また、各硫化亜鉛焼結体間の光学特性のばらつきも、実施例1の方が比較例1よりも小さかった。

[0071] (実施例2)

実施例1と同様の硫化亜鉛粉末（酸素含有量：2質量%、珪素含有量：1 ppm）を作製し、素材に珪素を含むふるいを用いて平均粒径が $1.5\ \mu\text{m}$ の硫化亜鉛粉末を準備した。そして、一軸式金型プレス（冷間プレス）により準備した硫化亜鉛粉末に98 MPaの圧力を加圧し、直径20 mm、厚さ5 mmの円板形状の成形体を30個作製した。

[0072] 次に、作製した30個の成形体を焼結炉内に配置し、焼結炉内に窒素ガスを導入して焼結炉内を非酸化性雰囲気とし、焼結炉内の圧力を大気圧（10

0 k P a) にした状態で、成形体を 8 0 0 °C で 5 時間予備焼結した。予備焼結体の一部をサンプルとして採取して分析寸法密度測定を行ったところ、その相対密度は 6 0 % であった。

[0073] 次に、ガラス状カーボン素材からなり、鏡面研磨された拘束面を有する 1 対の型（上型および下型）の間であって下型の表面上に作製した予備焼結体を配置した。そして、予備焼結体が 1 0 0 0 °C となるように加熱しながら上型を押し下げて予備焼結体を加圧し、予備焼結体の温度が 1 0 0 0 °C となり、予備焼結体に加えられる圧力が 3 5 M P a となってから、その状態で 4 0 0 秒間保持した。以上のプロセスにより、直径 2 0 m m、厚さ 3 m m の硫化亜鉛焼結体を 3 0 個作製した。得られた硫化亜鉛焼結体の対向する両表面の中心線平均粗さ（R a）は、全て 2 0 n m 以下であった。得られた焼結体の相対密度は 9 9 . 8 % であった。

[0074] （実施例 3）

酸素含有量および珪素含有量を十分に低く調節した硫化亜鉛粉末（酸素含有量：2 重量%、珪素含有量：1 p p m）を作製し、さらに、酸素含有量および珪素含有量に十分に注意しながら、素材に珪素を含まない保管ケースやふるいを用いて平均粒径が 1 . 5 μ m の硫化亜鉛粉末を準備した以外は、実施例 2 と同様の方法により、直径 2 0 m m、厚さ 3 m m の硫化亜鉛焼結体を作製した。なお、作製した硫化亜鉛焼結体の数は 3 4 個であった。得られた硫化亜鉛焼結体の対向する両表面の中心線平均粗さ（R a）は、全て 2 0 n m 以下であった。得られた焼結体の相対密度は 9 9 . 8 % であった。

[0075] （特性評価）

実施例 2 および 3 における硫化亜鉛焼結体の製造方法によって製造された硫化亜鉛焼結体について、一部をサンプルとして採取し、実施例 1 と同様の方法により、酸素含有量、珪素含有量を測定し、また、波長 8 μ m 以上 1 4 μ m 以下の光の透過率を測定した。各種結果を表 2 および図 4 に示す。

[0076]

[表2]

	酸素含有量 (ppm)	珪素含有量 (ppm)	平均透過率 (%)	ばらつき (σ)
実施例 2	100	2	64.9	0.84
実施例 3	100	1	66.5	0.38

[0077] 図4からわかるように、実施例2および3において製造された硫化亜鉛焼結体において、波長1.5 μm 以上12.5 μm 以下の赤外線に対する透過率の最小値は60%以上であった。また、表2からわかるように、実施例2および3において製造された硫化亜鉛焼結体の酸素含有量は100 ppmであった。結果的に、図4からわかるように、実施例1よりも波長8 μm 以上14 μm 以下の赤外線に対する透過率が高く、表2に示されるように、この波長領域における平均透過率も高く、実施例2、3の硫化亜鉛焼結体は、実施例1の硫化亜鉛焼結体よりも優れた光学特性を有するものであった。これは、実施例2および3の硫化亜鉛焼結体の製造方法において、成形体を常圧で予備焼結したことにより、硫化亜鉛焼結体中の亜鉛酸化物の含有量が低下し、光学特性の優れた硫化亜鉛焼結体を製造することができたものと考えられる。

[0078] また実施例2および3において製造された複数の硫化亜鉛焼結体間でのばらつきは、実施例1の硫化亜鉛焼結体間でのばらつきよりも小さいことがわかった。これは、真空圧下での予備焼結を行わず、大気圧下での予備焼結を行なったことにより、亜鉛酸化物の生成が抑制され、製造された予備焼結体間での光学特性のばらつきが少なくなったためと考えられる。

[0079] また、表2を参照し、実施例2で製造された硫化亜鉛焼結体における珪素含有量が2 ppmであるのに対し、実施例3で製造された硫化亜鉛焼結体における珪素含有量は1 ppmであった。これは、実施例3の分粒処理において、素材に珪素を含まないふるいを用いたためと考えられる。

[0080] 以上の実施例1～3を参照し、実施例2では、予備焼結を大気圧下で行なうことによって、さらに高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体を製造することができ、実施例3では、さらに素材に珪素を含まないふるいを用いて分粒処

理を行なうことによって、さらに高い透過率を有する硫化亜鉛焼結体を製造できることがわかった。すなわち、実施例 2 および 3 において、簡便に、高い歩留まりで、高品質、かつ品質が均一な硫化亜鉛焼結体を製造できることが理解された。

[0081] (実施例 4 および 5)

加圧焼結において、実施例 2 および 3 で用いた 1 対の型とは異なる形状の型を用いた以外は、実施例 2 および 3 のそれぞれと同様の方法により、硫化亜鉛焼結体を製造した。製造された硫化亜鉛焼結体は、外径 20.3 mm、最大厚み 4.3 mm、および曲率半径 21.4 mm の両凸形状を有していた。

[0082] 実施例 4 および 5 の硫化亜鉛焼結体において、波長 8 μ m 以上 14 μ m 以下の光に対する波長の透過率を測定したところ、実施例 2 および 3 と同様の傾向を示した。また、実施例 2 および 3 の各硫化亜鉛焼結体に反射防止膜をコートしても、その傾向に変化はなかった。

[0083] (比較例 2)

予備焼結体に加えられる圧力が 35 MPa となってから、その状態で 10 秒間保持した以外は実施例 3 と同様の方法により、直径 20 mm、厚さ 3 mm の硫化亜鉛焼結体を作製した。なお、作製した硫化亜鉛焼結体の数は 30 個であった。得られた硫化亜鉛焼結体の対向する両表面の中心線平均粗さ (R_a) は、全て 20 nm 以下であった。得られた焼結体の平均粒径は 0.08 μ m、相対密度は 98.0%、機械的強度は 85 MPa であった。波長 11.5 μ m 以上 12.5 μ m 以下の赤外線透過率の最小値は 40% であった。なお、予備焼結体の一部をサンプルとして採取して寸法密度測定を行ったところ、その相対密度は 60% であった。

[0084] (実施例 6)

予備焼結体に加えられる圧力が 35 MPa となってから、その状態で 60 秒間保持した以外は実施例 3 と同様の方法により、直径 20 mm、厚さ 3 mm の硫化亜鉛焼結体を作製した。なお、作製した硫化亜鉛焼結体の数は 30

個であった。得られた硫化亜鉛焼結体の対向する両表面の中心線平均粗さ (R_a)は、全て20 nm以下であった。得られた焼結体の平均粒径は1 μ m、相対密度は99.0%、機械的強度は90 MPaであった。波長11.5 μ m以上12.5 μ m以下の赤外線透過率の最小値は60%であった。なお、予備焼結体の一部をサンプルとして採取して寸法密度測定を行ったところ、その相対密度は60%であった。

[0085] (実施例7)

予備焼結体に加えられる圧力が35 MPaとなってから、その状態で60秒間保持した以外は実施例3と同様の方法により、直径20 mm、厚さ3 mmの硫化亜鉛焼結体を作製した。なお、作製した硫化亜鉛焼結体の数は30個であった。得られた硫化亜鉛焼結体の対向する両表面の中心線平均粗さ (R_a)は、全て20 nm以下であった。得られた焼結体の平均粒径は3 μ m、相対密度は99.7%、機械的強度は95 MPaであった。波長11.5 μ m以上12.5 μ m以下の赤外線透過率の最小値は66.9%であった。なお、予備焼結体の一部をサンプルとして採取して寸法密度測定を行ったところ、その相対密度は60%であった。

[0086] (実施例8)

予備焼結体に加えられる圧力が35 MPaとなってから、その状態で15分間保持した以外は実施例3と同様の方法により、直径20 mm、厚さ3 mmの硫化亜鉛焼結体を作製した。なお、作製した硫化亜鉛焼結体の数は30個であった。得られた硫化亜鉛焼結体の対向する両表面の中心線平均粗さ (R_a)は、全て20 nm以下であった。得られた焼結体の平均粒径は5 μ m、相対密度は99.8%、機械的強度は95 MPaであった。波長11.5 μ m以上12.5 μ m以下の赤外線透過率の最小値は66.8%であった。なお、予備焼結体の一部をサンプルとして採取して寸法密度測定を行ったところ、その相対密度は60%であった。

[0087] (実施例9)

予備焼結体に加えられる圧力が35 MPaとなってから、その状態で60

分間保持した以外は実施例3と同様の方法により、直径20mm、厚さ3mmの硫化亜鉛焼結体を作製した。なお、作製した硫化亜鉛焼結体の数は30個であった。得られた硫化亜鉛焼結体の対向する両表面の中心線平均粗さ(Ra)は、全て20nm以下であった。得られた焼結体の平均粒径は12 μ m、相対密度は100%、機械的強度は70MPaであった。波長11.5 μ m以上12.5 μ m以下の赤外線透過率の最小値は66.7%であった。なお、予備焼結体の一部をサンプルとして採取して寸法密度測定を行ったところ、その相対密度は60%であった。

[0088] 今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって、制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて請求の範囲によって示され、請求の範囲と均等の意味、および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

産業上の利用可能性

[0089] 本発明の硫化亜鉛焼結体および光学部材、ならびにその製造方法は、高い透過率が求められる硫化亜鉛焼結体および光学部材、ならびにその製造方法に好適に用いられる。

符号の説明

[0090] 11, 21 第1主面、12, 22 第2主面。

請求の範囲

- [請求項1] 硫化亜鉛粉末を焼結してなる硫化亜鉛焼結体であって、
厚さ3 mmで、対向する両表面の中心線平均粗さ（R a）が20 nm以下の前記硫化亜鉛焼結体について、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長11.5 μ m以上12.5 μ m以下の赤外線透過率が50%以上である、硫化亜鉛焼結体。
- [請求項2] 前記硫化亜鉛粉末を成形した成形体を予備焼結することにより得られた予備焼結体を、対向する一对の押圧部材で加圧焼結することにより得られた、請求項1に記載の硫化亜鉛焼結体。
- [請求項3] 前記対向する一对の押圧部材の前記予備焼結体と接触する面の少なくとも一部が、平面および曲率を有する面の少なくとも一方から構成される請求項2に記載の硫化亜鉛焼結体。
- [請求項4] 酸素含有量が200 ppm以下である、請求項1～3のいずれかに記載の硫化亜鉛焼結体。
- [請求項5] 珪素含有量が2 ppm以下である、請求項1～4のいずれかに記載の硫化亜鉛焼結体。
- [請求項6] 多結晶体であり、平均粒径が0.1 μ m～10 μ mである、請求項1～5のいずれかに記載の硫化亜鉛焼結体。
- [請求項7] 相対密度が98%以上である、請求項1～6のいずれかに記載の硫化亜鉛焼結体。
- [請求項8] 硫化亜鉛粉末が焼結してなり、厚さ3 mmで、対向する両表面の中心線平均粗さ（R a）が20 nm以下であり、且つ、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長11.5 μ m以上12.5 μ m以下の赤外線の透過率が50%以上である硫化亜鉛焼結体を含む、赤外線を透過する光学部材。
- [請求項9] 厚さ3 mmで、対向する両表面の中心線平均粗さ（R a）が20 nm以下の光学部材について、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長11.5 μ m以上12.5 μ m以下の赤外線の透過率が

60%以上である、請求項8に記載の光学部材。

[請求項10] 前記硫化亜鉛焼結体の赤外線が入射または出射される表面の少なくとも一方に反射防止膜を有する、請求項8または9に記載の光学部材。

[請求項11] 単体の前記硫化亜鉛焼結体から構成された、または、複数の前記硫化亜鉛焼結体を組み合わせて構成された請求項8または9に記載の光学部材。

[請求項12] 硫化亜鉛粉末を加圧成形して成形体を作製する成形工程と、
前記成形体を非酸化性雰囲気中で予備焼結して予備焼結体を作製する工程と、
前記予備焼結体を加圧焼結して硫化亜鉛焼結体を得る工程とを有し、

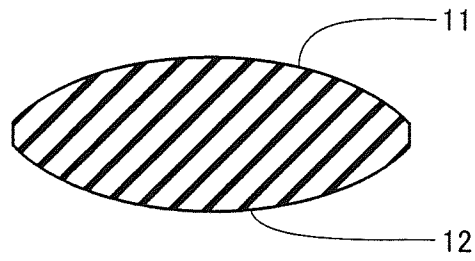
厚さ3mmで、対向する両表面の中心線平均粗さ(Ra)が20nm以下の前記硫化亜鉛焼結体について、一方の表面から入射して他方の表面から出射する波長11.5μm以上12.5μm以下の赤外線の透過率が50%以上である、硫化亜鉛焼結体の製造方法。

[請求項13] 前記予備焼結体の相対密度が50%以上98%以下である、請求項12に記載の硫化亜鉛焼結体の製造方法。

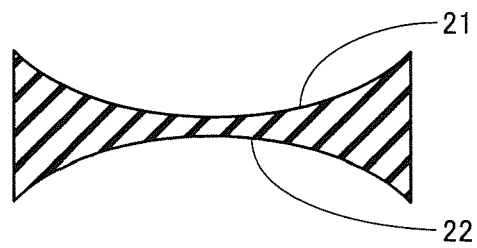
[請求項14] 前記予備焼結体を対向する一对の押圧部材で加圧焼結することにより前記硫化亜鉛焼結体を得る、請求項12に記載の硫化亜鉛焼結体の製造方法。

[請求項15] 前記対向する一对の押圧部材の前記予備焼結体と接触する面の少なくとも一部が、平面および曲率を有する面の少なくとも一方から構成される請求項14に記載の硫化亜鉛焼結体の製造方法。

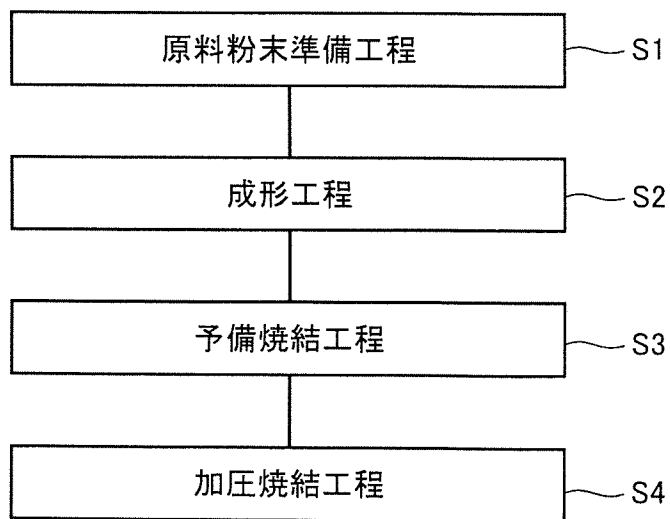
[図1]



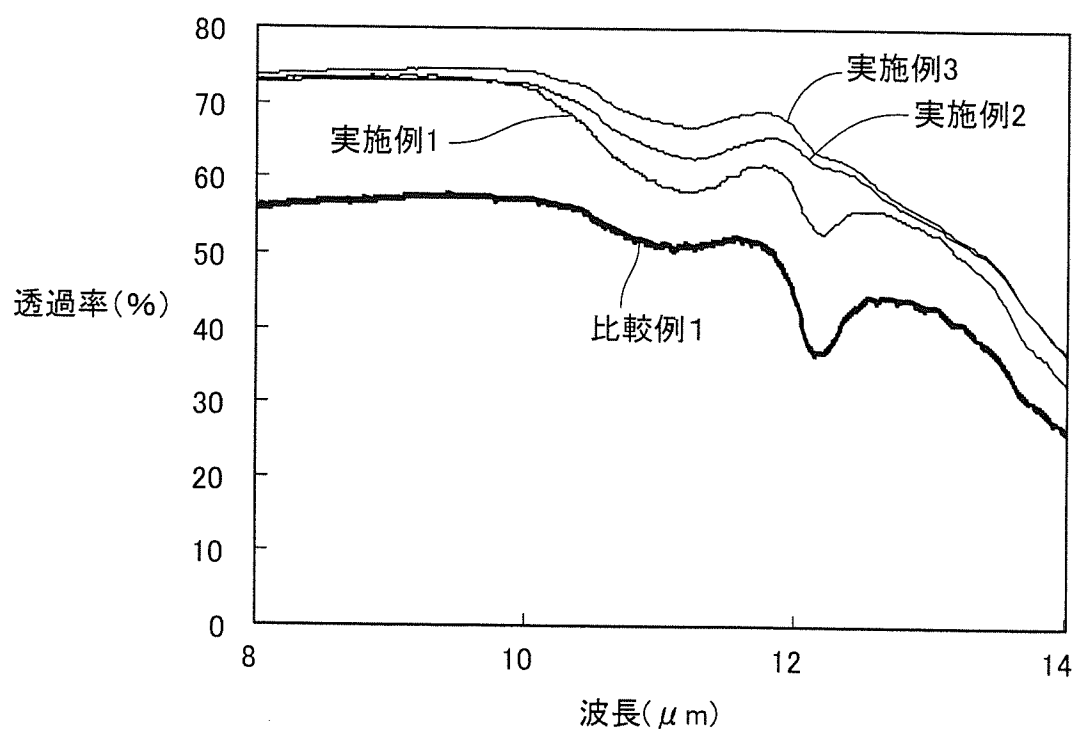
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/547(2006.01)i, G02B1/02(2006.01)i, G02B3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/547, G02B1/02, G02B3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	Tomoyuki UENO et al., "Development of ZnS lenses for FIR cameras", SEI Technical Review, 2009.07, no.175, pages 50 to 52, 55	1-11 2-4, 6, 12-15
Y	JP 2008-127236 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 05 June 2008 (05.06.2008), claim 1; paragraphs [0014], [0016] (Family: none)	4, 6
Y	JP 2010-222219 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 07 October 2010 (07.10.2010), paragraphs [0027] to [0030]; fig. 2 (Family: none)	2, 3, 12-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
13 June, 2012 (13.06.12)

Date of mailing of the international search report
26 June, 2012 (26.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/057758

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention described in claim 1 is disclosed in document 1. Therefore, the invention is not novel, has no special technical feature, and lacks unity of invention (*a posteriori*).

Document 1: Tomoyuki UENO et al., "Development of ZnS lenses for FIR cameras", SEI Technical Review, 2009.07, no.175, pages 50 to 52, 55

The inventions described in the claims mentioned below are the main group of inventions.

• Claims 1-7

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☒ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/547 (2006.01)i, G02B1/02 (2006.01)i, G02B3/00 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C04B35/547, G02B1/02, G02B3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JSTPlus/JST7580 (JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	上野友之 他, 遠赤外線カメラ用途の Z n S レンズの開発, S E I テクニカルレビュー, 2009.07, 第 1 7 5 号, 第 5 0 ~ 5 2 頁、第 5 5 頁	1-11 2-4, 6, 12-15
Y	JP 2008-127236 A (住友電気工業株式会社) 2008.06.05, 請求項 1、 【0 0 1 4】、【0 0 1 6】（ファミリーなし）	4, 6
Y	JP 2010-222219 A (住友電気工業株式会社) 2010.10.07, 【0 0 2 7】 ~ 【0 0 3 0】、図 2（ファミリーなし）	2, 3, 12-15

C 欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 3 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

武石 卓

4 T

3 7 6 7

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 6 5

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明は、文献1に記載されているから、新規性が無く、特別な技術的特徴を有さず、事後的に単一性の要件を満足しない。

・文献1：上野友之 他，遠赤外線カメラ用途のZnSレンズの開発，SEIテクニカルレビュー，2009.07，第175号，第50～52頁、第55頁

次に示す請求項に係る発明が、主発明である。

・請求項1～7

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☒ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。